

**Positronen-Annihilations-Spektroskopie an photovoltaischen
Cu(In_xGa_{1-x})Se₂-Schichten**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II

Chemie, Physik und Mathematik

der MARTIN-LUTHER-Universität

Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn AYHAM DALLA

geb. am 21. Juli 1985 in Tartous-Zerrieh, Syrien

1. Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Krause-Rehberg

2. Gutachter: Prof. Dr. Roland Scheer

3. Gutachter: PD Dr. Torsten Staab

Tag der Verteidigung: 27.10.2016

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
-------------------------	----------

1 Grundlagen

1.1 Erzeugung von Positronen	3
1.2 Grundlagen der Positronen-Annihilation	4
1.2.1 Thermalisierung	4
1.2.2 Eindringtiefe der Positronen in Materie	4
1.2.3 Diffusion der Positronen	6
1.2.4 Trapping und Annihilation	7
1.3 Diffusion	10
1.3.1 Diffusionsmechanismen	11
1.3.1.1 Der direkt interstitielle Mechanismus	11
1.3.1.2 Der indirekt interstitielle Mechanismus	12
1.3.1.3 Der einfache Leerstellen-Mechanismus (Vacancy-Mechanismus) ...	13
1.3.1.4 Der Doppelleerstellen-Mechanismus (Divacancy-Mechanismus)	14
1.4 Messtechniken der Positronen-Spektroskopie	15
1.4.1 Digitale Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie	16
1.4.2 Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie	18
1.5 Monoenergetisches Positronen-Strahlensystem (positron beam)	23
1.5.1 Einführung in das monoenergetische Positronen-Strahlensystem	23
1.5.2 Moderation der Positronen	23
1.5.3 Führungssysteme des Positronen-Strahls	25
1.5.4 Positronen- Dopplerkoinzidenzmessung	27
1.5.5 Mono-energetic Positron Spectroscopy (MEPS-System) im HZDR	28
1.6 Einfangen (Trapping) von Positronen durch Defekte	30
1.6.1 Einfangen des Positrons durch eine Art von Defekten	30

1.6.2 Einfangen der Positronen durch Leerstellen und ihre Temperaturabhängigkeit	34
1.6.3 Einfangen des Positrons durch zwei unterschiedliche Defekte	39
1.7 Andere Methoden	40
1.7.1 ATSUP	40
1.7.2 Raman-Spektroskopie	40
2 Defektphysik von Chalkopyriten	
2.1 Defektphysik von Cu(In,Ga)Se ₂ (CIGS)	43
2.2 Aufbau einer Cu(In _x Ga _{1-x})Se ₂ -Dünnschichtsolarzelle	45
2.3 Struktureigenschaften einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle	47
2.4 Raman-Spektroskopie an Chalkopyriten	49
3 Beschreibung der verwendeten Proben	
3.1 CIGS mit unterschiedlichem Ga-Gehalt (Ga/III)	52
3.1.1 Serie 1	52
3.1.2 Serie 2	53
3.1.3 Serie 3	54
3.2 CIGS mit gleichem Ga-Gehalt	54
3.2.1 CIGS mit unterschiedlichem Cu-Gehalt	54
3.2.2 CIGS mit unterschiedlichen Se/Metall-Verhältnissen	55
4 Messungen und Ergebnisse	
4.1 CIGS mit unterschiedlichem Ga-Gehalt	57
4.1.1 Ergebnisse von Serie 1	57
4.1.1.1 Raman-Messungen	57
4.1.1.2 Doppler-Messungen	59
4.1.1.3 Lebensdauer-Messungen	64
4.1.2 Ergebnisse von Serie 2	66
4.1.2.1 Doppler-Messungen	66

4.1.3 Ergebnisse von Serie 3	70
4.1.3.1 Doppler-Messungen	70
4.1.3.2 Lebensdauer-Messungen	74
4.1.3.3 Dopplerkoinzidenzmessungen	76
4.2 CIGS mit unterschiedlichem Cu-Gehalt	77
4.2.1 Raman-Messungen	77
4.2.2 Doppler-Messungen	79
4.3 CIGS mit unterschiedlichem Se/Metall-Verhältnis	83
4.3.1 Raman-Messungen	83
4.3.2 Doppler-Messungen	85
4.4 Der Vergleich aller Serien	88
4.5 Die optische Umladung des ($V_{Cu}-V_{Se}$)-Leerstellen-Komplexes	90
5 Zusammenfassung und Ausblick	
5 Zusammenfassung	108
Literaturverzeichnis	111
Dankesagung	116
Lebenslauf	117
Eidesstattliche Erklärung	118

Einleitung

Der Weltenergiebedarf steigt derzeit stark an. Hauptgrund ist, dass die Weltbevölkerung wächst und die Menschen immer mehr Wohlstand " Autos, elektrische Geräte " wollen. Mit dem Wachstum der Weltbevölkerung muss man Alternativen zu den endlichen, fossilen Brennstoffen wie Erdgas und Steinkohle suchen. Die Herstellung von Solarzellen hat dafür eine große Bedeutung. Mit dem Ziel, diese immer kleiner und kostengünstiger zu machen, wurden die in den letzten Jahren viel geforscht und entwickelt. Ein großer Vorteil der dünnen Schichten ist, im Vergleich zu dicken kristallinen Schichten, die massive Materialersparnis. $\text{Cu}(\text{In}_x, \text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ (kurz CIGS) ist ein vielversprechendes Absorbermaterial für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen. Ein Grund dafür ist, dass die Korngrenzen des Materials elektrisch kaum aktiv sind und außerdem ist die Behinderung des elektrischen Transports durch die Gitterdefekte gering [1, 2]. CIGS-Solarzellen weisen den höchsten Wirkungsgrad der Dünnschichtsolarzellen auf. Zurzeit wird mit einer CIGS-Solarzelle im Labor ein Wirkungsgrad von 22.3% erreicht [3].

Defekte entstehen im CIGS-Halbleiter während der Präparation des Absorbers. Sie spielen eine große Rolle beim Verständnis der Materialeigenschaften. Die Positronen-Spektroskopie wurde seit den 1960er Jahren als ein zerstörungsfreies und sensitives Verfahren zur Untersuchung von Kristalldefekten in Metallen und Halbleitern anerkannt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen CIGS-Dünnschichtsolarzellen auf die Veränderung von Defektarten und Defektkonzentrationen bezüglich ihres unterschiedlichen Ga-, Cu-Gehalts und Se/Metall-Verhältnisses untersucht werden. Weiterhin soll die Umladung des Kupfer-Selen-Leerstellen-Komplexes mit Hilfe der Positronen-Spektroskopie unter Belichtung nachgewiesen werden. Die theoretische Idee zeigt einen Umwandlungsprozess von einer Donator-Konfiguration zu einer Akzeptor-Konfiguration dieses Komplexes an.

Die Arbeit wird in 5 Kapitel unterteilt. Im 1. Kapitel werden die Grundlagen der Annihilations-Spektroskopie und der experimentellen Techniken erläutert. Außerdem werden die Wechselwirkungen der Positronen mit Materie erklärt. In Kapitel 2 werden die in Chalkopyriten entstehenden Defektarten beschrieben. Im 3. Kapitel wird die Herstellung der genutzten Proben gezeigt und ein Teil ihrer technischen Daten angegeben. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit präsentiert und diskutiert. Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefasst.

Kapitel 1

Grundlagen

1.1 Erzeugung von Positronen

Das Positron als Antiteilchen des Elektrons hat Dirac im Jahr 1928 vorhergesagt. Im Jahr 1932 wurde von Anderson ein unbekanntes positives Teilchen in einer Nebelkammer bemerkt. Dieses wurde durch die kosmische Strahlung generiert [4]. Es wurde später Positron genannt, was das erste Antiteilchen in der Physik gewesen ist. Eine hohe Ausbeute von Positronen ist wichtig für die Materialuntersuchung mit Hilfe der Positronen-Annihilations-Spektroskopie, damit man die Messungszeit verringern kann. Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten, um Positronen in einer ausreichenden Zahl zu erzeugen. Die erste Möglichkeit ist, die Erzeugung der Positronen durch die Verwendung eines β^+ Zerfalls radioaktiver Isotope. Es wird am häufigsten das künstliche Isotop ^{22}Na nach der Zerfallsreaktion $^{22}\text{Na} \rightarrow ^{22}\text{Ne} + \beta^+ + \nu_e + \gamma$ benutzt. Das Zerfallsschema ist in der Abbildung 1.1 dargestellt.

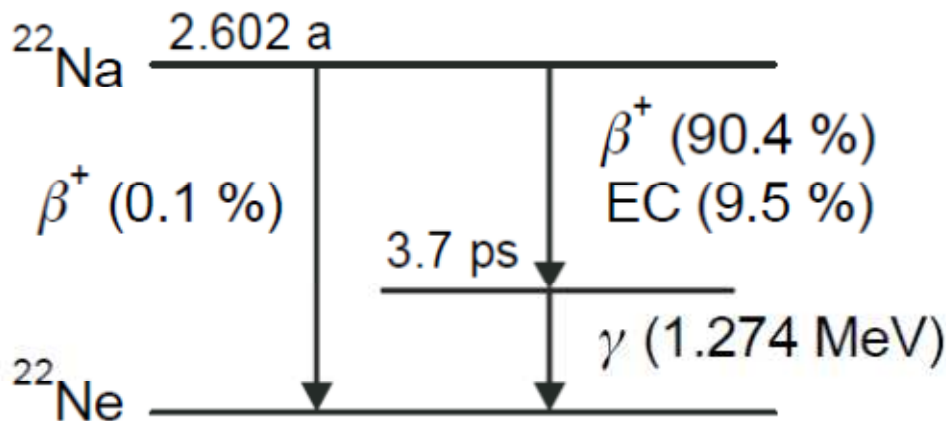


Abbildung 1.1: Zerfallsschema des ^{22}Na -Isotops. 90.4 % des ^{22}Na -Isotops zerfällt unter Aussendung eines Positrons und eines Elektronen-Neutrinos in einem angeregten Zustand von ^{22}Ne . Der Grundzustand ist in 3.7 ps durch Emission von 1.274 MeV γ -Quant erreicht [5].

Die Halbwertszeit dieses Materials beträgt 2.6 Jahre, außerdem sind die Herstellungskosten dieses Materials sehr günstig, deshalb ist das Isotop die geeignete Materialquelle in der Positronen-Forschung. Die biologische Halbwertszeit beträgt nur einige Tage, deshalb besteht durch dieses Material eine geringe Gefährdung für das Laborpersonal. 90.4 % des ^{22}Na -Isotops zerfällt unter Aussendung eines Positrons und eines Elektronen-Neutrinos in einem angeregten Zustand von ^{22}Ne . Der Grundzustand ist in 3.7 ps durch Emission eines 1.274 MeV γ -Quanten erreicht. Weitere mögliche Zerfallsprozesse sind die direkte Umwandlung in den ^{22}Ne Grundzustand unter Aussendung von 0.1 Prozent von Positronen und der sogenannte Elektroneneinfang (EC, engl. electron capture). Zusätzlich zu ^{22}Na können andere Isotope (z.B.

^{64}Cu , ^{58}Co , usw.) benutzt werden. Die zweite Möglichkeit, Positronen zu erzeugen, wird im Forschungszentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) verwendet. Dort wird der Effekt der Paarbildung genutzt. Die Elektron-Positron-Paarbildung wird mit Hilfe der Bremsstrahlung von einem hochenergetischen Elektronenstrahl auf einen Wolframtarget erzeugt. Die Elektron-Positron-Bildung ist ab einer Energie von 1.022 MeV möglich. Die erzeugten Positronen werden als gepulster Positronenstrahl weitergeleitet. Diese Pulse können als Startsignal einer Lebensdauerermessung genutzt werden.

1.2 Grundlagen der Positronen-Annihilation

1.2.1 Thermalisierung

Die Positronen, die von der Quelle erzeugt werden, werden mit kinetischen Energien von 0 bis 540 keV emittiert. Wenn die Positronen auf eine Festkörperoberfläche treffen, werden sie entweder zurückgestreut oder sie dringen in die Probe ein. Beim Eindringen in die Probe werden die Energien der Positronen im Vergleich zur thermischen Energie des Atomgitters über die Anregung von Phononen und Plasmonen, Anregung von Core- und Valenzelektronen, Ionisation und der Elektron-Loch Paarbildung abgegeben. Dieser Energieabbau wird als Thermalisierung (Thermalization) bezeichnet.

1.2.2 Eindringtiefe der Positronen in Materie

In der Abbildung 1.2.1 ist das Eindringtiefeprofil (auch Makhov-Profil $P(z,E)$) für Silizium bei einigen Energien dargestellt. Das Makhov-Profil der monoenergetischen Positronen ist durch die Gleichung (1.2.1) gegeben [6, 7]:

$$P(z,E) = \frac{mz^{m-1}}{z_0^m} \exp\left[-\left(\frac{z}{z_0}\right)^m\right], \text{ mit } z_0 = \frac{AE^r}{\rho\Gamma\left(1+\frac{1}{m}\right)}. \quad (1.2.1)$$

Dabei sind A , m und r empirische Parameter. ρ und Γ beschreiben die Massendichte der untersuchten Probe und Gammafunktion.

Die mittlere Eindringtiefe der monoenergetischen Positronen wird mit der Gleichung (1.2.2) beschrieben [7]:

$$\bar{z} = A \frac{E^r}{\rho} \quad (1.2.2)$$

Dabei beschreibt E die kinetische Energie der Positronen, ρ ist die Dichte der untersuchten Probe. A und r sind empirische Parameter. Die genutzten Werte sind häufig $A = 4 \mu\text{g cm}^{-2} \text{keV}^{-r}$ und $r = 1.6$. Diese Werte wurden experimentell durch Gebauer et al. [8] bestimmt.

Es ist auf den ersten Blick klar, dass die Eindringtiefe der Positronen in den Materialien von der Dichte des Materials und der Energie der emittierten Positronen abhängt. Aus diesem Grund können die Tiefenmessungen nur mit den monoenergetischen Positronen durchgeführt werden. Die Positronen, welche von der Quelle erzeugt werden, werden mit den kinetischen Energien von 0 bis 540 keV emittiert. Deshalb ist die Tiefenmessungen nur unter Benutzung eines Moderators möglich. Mit den konventionellen Quellen können die Positronen nicht als monoenergetisch beobachtet werden, deshalb muss die Energieverteilung berücksichtigt werden.

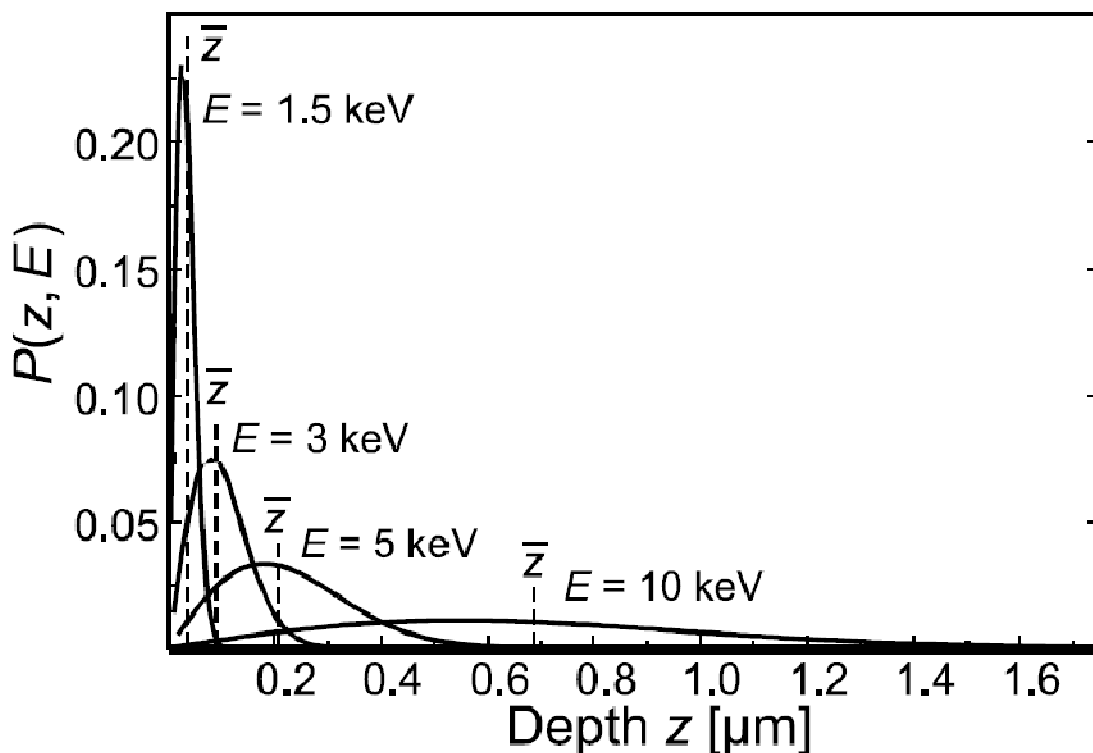


Abbildung 1.2.1: Makhov-Profile $P(z, E)$ für Silizium bei vier Positronenenergien mit $A=4.0 \mu\text{g cm}^{-2} \text{keV}^r$, $m=2$ und $r=1.6$. Die gestrichelte Linie entspricht der mittleren Eindringtiefe [5].

Die Profilparameter können theoretisch aus der Monte-Carlo-Simulation berechnet werden [9]. Aus der Abbildung 1.2.1 kann man sehen, dass die Halbwertsbreite FWHM (engl. Full

width at the half maximum) bei niedrigen Energien klein ist, was ein Hinweis für eine geringere mittlere Eindringtiefe ist, wie auch die Gleichung (1.2.1) zeigt. Mit der Steigerung der Energie der Positronen erhöht sich die Eindringtiefe und auch die Halbwertsbreite FWHM. Die Spitzen der Kurven flachen bei hohen Energien ab, was die Wahrscheinlichkeit erhöht, die Positronen in unterschiedlichen Tiefen zu finden. Außerdem muss man berücksichtigen, dass die Schichten unter $5 \mu\text{m}$ nicht mit der konventionellen Lebensdauerermessung untersucht werden können. Für solche Proben müssen monoenergetische Positronen angewendet werden. Die mittleren und die maximalen Eindringtiefen von Positronen für verschiedene Halbleitern sind in der Abbildung 1.2.2 zu sehen.

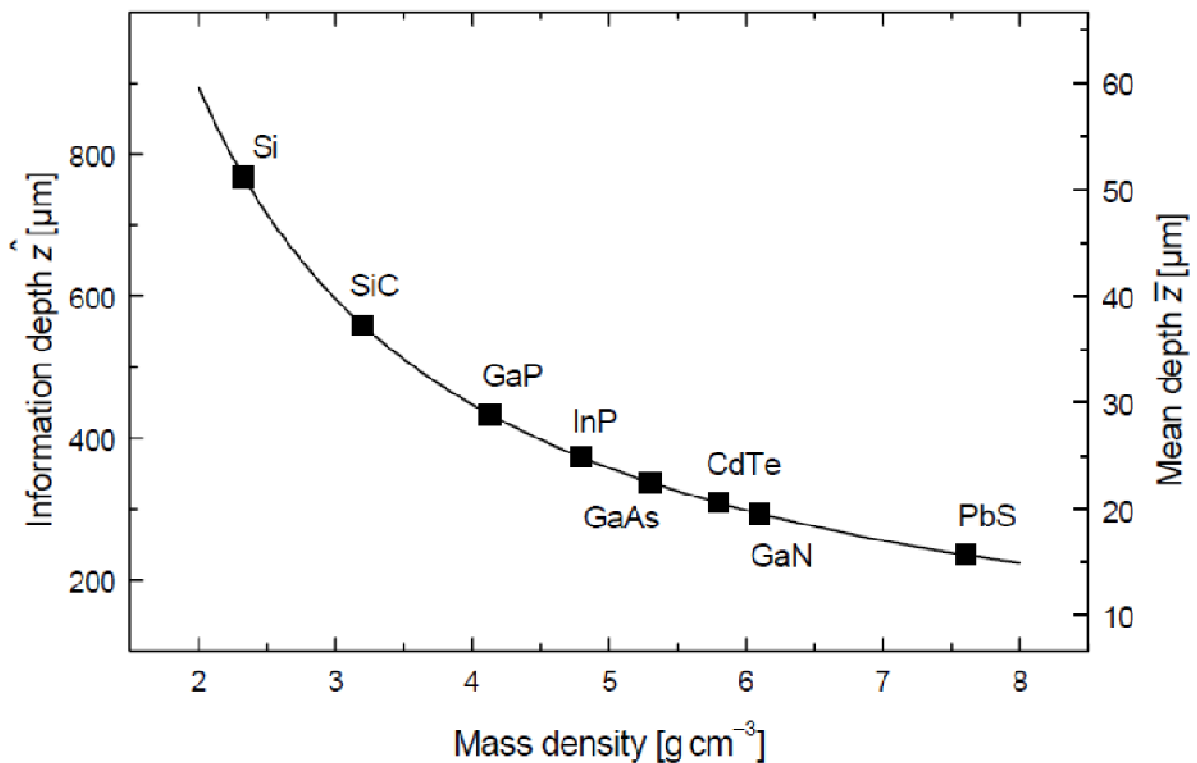


Abbildung 1.2.2: Eindringtiefe der Positronen für verschiedene Halbleitern als Funktion ihrer Dichte. Es wurde angenommen, dass die Energie der Positronen $E_{max} = 450 \text{ keV}$. [5]

1.2.3 Diffusion der Positronen

Nachdem die Positronen thermalisiert sind, d.h auf die thermische Energie abgebremst wurden, bewegen sie durch das Gitter und verhalten sie sich wie geladene Teilchen. Aufgrund ihrer positiven geladenen Ladung werden die Positronen von den positiven geladenen Atomrümpfen abgestoßen. Die Positronen haben deshalb ihre größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Zwischengitterbereichen. Man kann die Positronen-Diffusion mit

der dreidimensionalen Random-Walk-Theorie erklären. Die Diffusionslänge des Positrons L_+ ist durch die Lebensdauer des defektfreien Materials limitiert [5]:

$$L_+ = \sqrt{\tau_b D_+}, \text{ mit } D_+ = \tau_r \frac{k_B T}{m^*}. \quad (1.2.3)$$

Dabei ist τ_b die Lebensdauer in einem defektfreien Material, D_+ ist die Diffusionskonstante und τ_r ist die Relaxationszeit für die dominierten Streuprozesse. Die effektive Positronenmasse m^* ist größer als die Masse des freien Positrons m_0 . Ein Grund dafür ist die Streuung durch Phononen, der Einfluss des periodischen Gitters und die Abschirmung von Positronen durch Elektronen. $m^* = 1.7 m_0$. Typischerweise diffundieren die Positronen circa 100 bis 200 nm in 100 bis 500 ps durch den Kristall [10].

Im Halbleiter ist der wichtigste Prozess die Streuung durch longitudinal akustische Phononen, die zur Temperaturabhängigkeit der Positron-Diffusionskonstante durch $D_+ \propto T^{-\frac{1}{2}}$ führt. Bei hohen Temperaturen muss die Streuung durch optische Phononen durch $D_+ \propto T^{-\frac{3}{2}}$ berücksichtigt werden.

1.2.4 Trapping und Annihilation

Nach der Diffusion in der Probe annihilieren die Positronen in Halbleitern und Metallen mit Valenz- oder Rumpfelektronen, wenn es keine Defekte in dem Material gibt. In einem gestörten Gitter ändert sich diese Situation, so dass die Positronen in den negativen Potentialen von Leerstellen, Leerstellen-Komplexen oder Versetzungen eingefangen werden können. Dieser Vorgang wird als Einfangen (Trapping) bezeichnet. Die Wechselwirkung von Positronen mit einer Materie ist in der Abbildung 1.2.3 dargestellt.

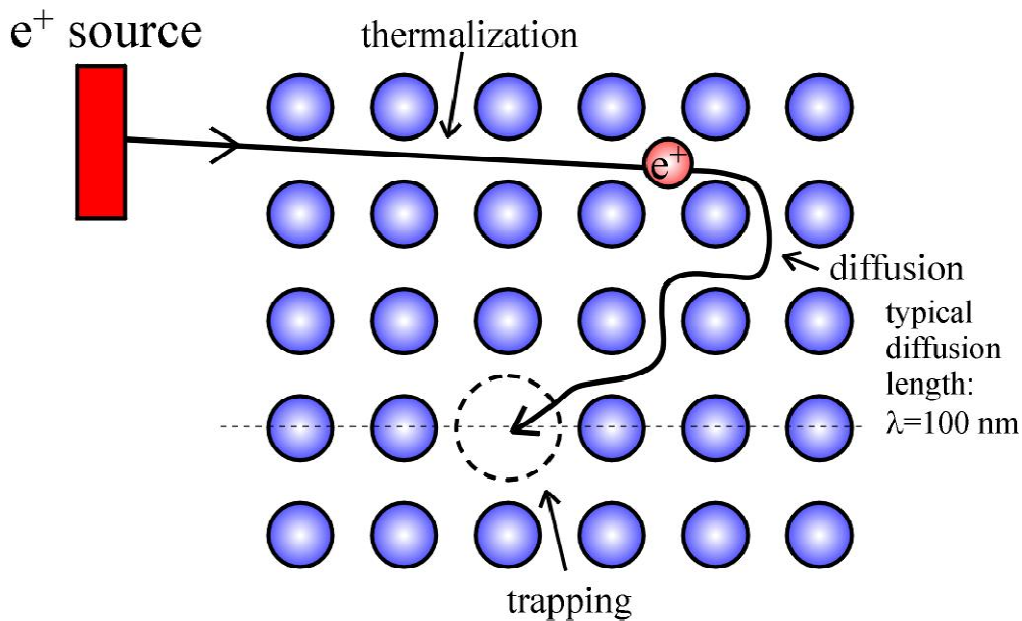


Abbildung 1.2.3: Schematische Darstellung des Positrons von der Entstehung aus einer Quelle zur Annihilation mit einem Elektron. Nach der Thermalisierung diffundiert es zu einem Defekt (z.B. Leerstelle) [10].

Die Trappingrate (auch Einfangrate) wird durch die Fermi Regel gegeben [5]:

$$\kappa = \frac{2\pi}{\hbar} \sum P_i M_{i,f}^2 \delta(E_i - E_f) \cdot \quad (1.2.4)$$

Dabei ist P_i die Besetzungswahrscheinlichkeit des Anfangszustands (Blochzustand des Positrons) i , $M_{i,f}$ ist die Übergangsmatrix zwischen den Anfangs- und Endzustand i und f , und E_i, E_f sind die jeweiligen Energien. Der Endzustand entspricht dem Zustand, wo das Positron in einem Defekt eingefangen ist. In den meisten Fällen wird der Trappingprozess (Einfangprozess) entweder durch die Diffusion von Positronen zu den Defekten oder durch den Übergang (eng. transition) von Positronen zu den tief gebundenen Zuständen, die von den Defekten abhängen, bestimmt. Diese beiden Prozesse werden als Diffusions-Trapping und Übergangs-Trapping (engl. transition-Trapping) bezeichnet (Abbildung 1.2.4). Die Trappingrate des Positrons κ ist proportional zu den Defektkonzentrationen C in diesen beiden Fällen (Gleichungen (1.2.5 und 1.2.6)) [5]:

$$\kappa_{\text{tl}} = \mu C \quad (1.2.5)$$

$$\kappa_{\text{dl}} = 4\pi r_{\text{d}} D_+ C \cdot \quad (1.2.6)$$

Dabei sind κ_{tl} , κ_{dl} die Übergangs-Trappingrate und Diffusions-Trappingrate, C ist die Defektkonzentration und μ ist der Trappingkoeffizient (Einfangkoeffizient) des Positrons und er hängt dabei vom jeweiligen Defekt, von dem zu untersuchenden Material und von der Ladung des Defekts ab. Der Faktor $4\pi r_d$ ist mit dem erweiterten Defekt sphärischer Form mit einem Radius r_d verbunden. Im Allgemeinen, wird die gesamte Trappingrate des Positrons κ als die Überlagerung von Übergangs- und Diffusions-Trappingrate gegeben:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_{tl}} + \frac{1}{\kappa_{dl}} \quad (1.2.7)$$

Da das Einfangen des positiv geladenen Teilchens bei positiven Defekten praktisch unmöglich ist, können bisher keine positiv geladenen Leerstellen nachgewiesen werden.

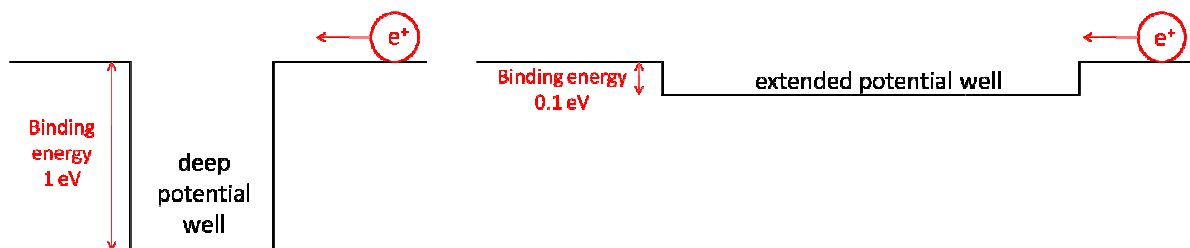


Abbildung 1.2.4: Schematische Darstellung des Übergangs-Trappings (links) und des Diffusions-Trappings (rechts)

Bei Stoffen, die keine freien Elektronen besitzen, kann ein Positron mit einem Elektron annihilieren oder es bildet ein sogenanntes Positronium (Positron-Elektron-Paar). Solche Stoffe sind z.B. poröse Gläser, Flüssigkeiten, Gasen und außerdem Polymere. Experimentell wurde das Positronium im Jahr 1951 nachgewiesen. Es kann als ein Wasserstoffatom behandelt werden. Dies ist daran erkennbar, da die Schrödingergleichungen der beiden identisch sind, aber die Masse der Elektronen für Positronium halb so groß ist, wie für Wasserstoff [11]. Deshalb liegt die Bindungsenergie bei der Hälfte und beträgt -6.8 eV. Je nach Spinorientierung gibt es zwei Sorten von Positronium. Wenn das Elektron und das Positron eine antiparallele Spinorientierung haben, dann entsteht ein sogenanntes para-Positronium (para-Ps). Seine Lebensdauer beträgt im Vakuum 125 ps und zerstrahlt danach unter Aussendung von zwei γ -Quanten mit einer Energie von je 511 keV (Abbildung 1.2.5). Sind die beiden Spins parallel zueinander, dann bildet das Elektron-Positron-Paar ein sogenanntes ortho-Positronium (ortho-Ps). In diesem Fall werden aufgrund der Spinerhaltung

im Vakuum drei γ -Quanten innerhalb von 142 ns erzeugt. Normalerweise formiert ein Positron mit einem Elektron ein Positronium, und das Positron annihiliert dann mit einem anderen, in der Nähe befindlichen Elektron. Als Ergebnis entstehen zwei γ -Quanten. Das wird als pick-off-Zerstrahlung bezeichnet.

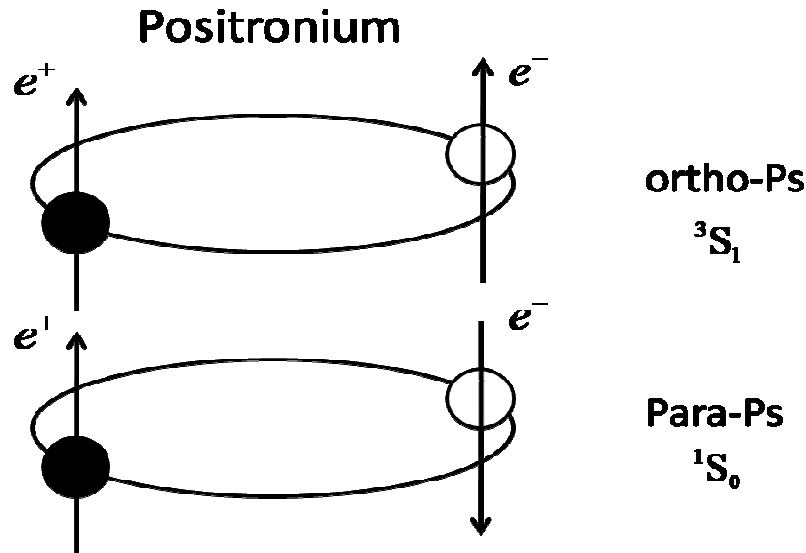


Abbildung 1.2.5: Positroniumbildung, oben: ortho-Positronium, unten: para-Positronium.

1.3 Diffusion

Die Diffusion ist ein natürlicher physikalischer Prozess, der zur Durchmischung mehrerer Stoffe führt. Es kann sich bei den Stoffen um Gase und Flüssigkeiten handeln, wobei Atome, Moleküle aber auch Ladungsträger diffundieren können. Der erste Versuch der Diffusion in Gasen wurde durch Thomas Graham und dann durch Robert Brown 1827 durchgeführt [12]. Die mathematische Formulierung der Brownschen Bewegung wurde von Albert Einstein in Jahre 1905 und 1906 durchgeführt [13]. Das Verständnis der Diffusionsphänomene in Halbleitern ist wichtig, da die elektrischen Eigenschaften der Halbleiterbauteile von der thermischen Stabilität des p-n-Übergangs abhängen. Die Diffusion kann also als ein Dotiermittel in Halbleiter beobachtet werden. Die mathematischen Grundlagen der Diffusion wurde durch Fick gelegt, nach seinem ersten Gesetz (erstes Fick'sches Gesetz) ist die Teilchenstromdichte (Fluss J ($m^{-2}s^{-1}$)) proportional zum Konzentrationsgradient $\frac{\partial C}{\partial x}$:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.2.8)$$

Die Konzentration C hängt von der Distanz x und von der Zeit t ab. D (m^2s^{-1}) ist die Diffusionskonstante (auch Diffusionskoeffizient). Das negative Vorzeichen zeigt, dass die Konzentration mit der Vergrößerung des Abstands abnimmt. Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung $\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$ kann man aus dem ersten Fick'schen Gesetz die Diffusionsgleichung bestimmen:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (1.2.9)$$

Wenn der Diffusionskoeffizient konstant ist, ergibt sich:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (1.2.10)$$

Diese Gleichung wird zweites Fick'schen Gesetz genannt. Sie zeigt eine Beziehung zwischen den zeitlichen und örtlichen Konzentrationsunterschieden. Außerdem ist diese Gleichung identisch mit der Wärmeleitungsgleichung. Die Lösung dieser Gleichung erlaubt die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten D durch die Messungen der Konzentrationsverteilung als Funktion von Position und Zeit.

1.3.1 Diffusionsmechanismen

Im Allgemein schwingen die Atome im Kristall um ihre Gleichgewichtsposition. Unter bestimmten Bedingungen werden diese Schwingungen größer, so dass die Position eines Atoms im Kristall geändert wird. Es gibt verschiedene Mechanismen, die zur Diffusion von Atomen führen. Die prominentesten Mechanismen sind der Leerstellenmechanismus und der direkt interstitielle Mechanismus.

1.3.1.1 Der direkt interstitielle Mechanismus

Interstitielle Fremdatome, die kleine Ionenradien besitzen, können durch einen Sprung von einem Zwischengitterplatz zum anderen diffundieren (siehe Abbildung 1.3.1). Bei diesem Mechanismus, der im Jahr 1933 entdeckt wurde, sind keine Punktdefekte beteiligt. Deshalb wird dieser Mechanismus als direkt interstitieller Mechanismus bezeichnet. Ein Beispiel für diesen Mechanismus ist die Diffusion von Cu und Fe in Si.

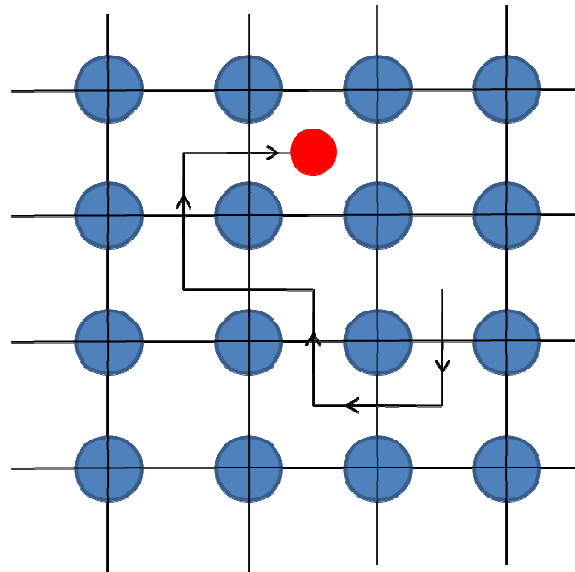


Abbildung 1.3.1: Diffusion ohne Mitwirkung des interstitiellen Fremdatoms (direkt interstitieller Mechanismus). Das rote Atom ist das interstitielle Atom.

1.3.1.2 Der indirekt interstitielle Mechanismus

In diesem Fall bewegt sich das interstitielle Fremdatom nicht ausschließlich auf Zwischengitterplätze, sondern es drückt ein Gitteratom in eine interstitielle Position und nimmt seinen Platz in dem Gitter ein. Dieser Mechanismus braucht eine Beteiligung von Fremdatomen. Es gibt zwei Formen von dieser Umschaltung (siehe Abbildung 1.3.2). Die erste ist der Frank-Turnbull Mechanismus [14]:



Dabei ist A die Gesamtzahl von Fremdatome, A_i ist die Zahl der Fremdatome in der Interstitiellen-Plätze und A_s die Zahl der Fremdatome in der der Substitutions-Plätze. Die zweite ist der sogenannte kick-out Mechanismus und wurde durch:



beschrieben. Dabei beschreibt I selbst interstitielle Atome (Gitteratome in den interstitiellen Plätzen). Normalerweise wird das Frank-Turnbull Modell als ein dissoziatives Modell beschrieben. Ein Beispiel für das Frank-Turnbull Modell ist die Diffusion von Cu in Ge [15]. Au, Zn und Pt diffundieren ganz schnell in Si über diesen Mechanismus.

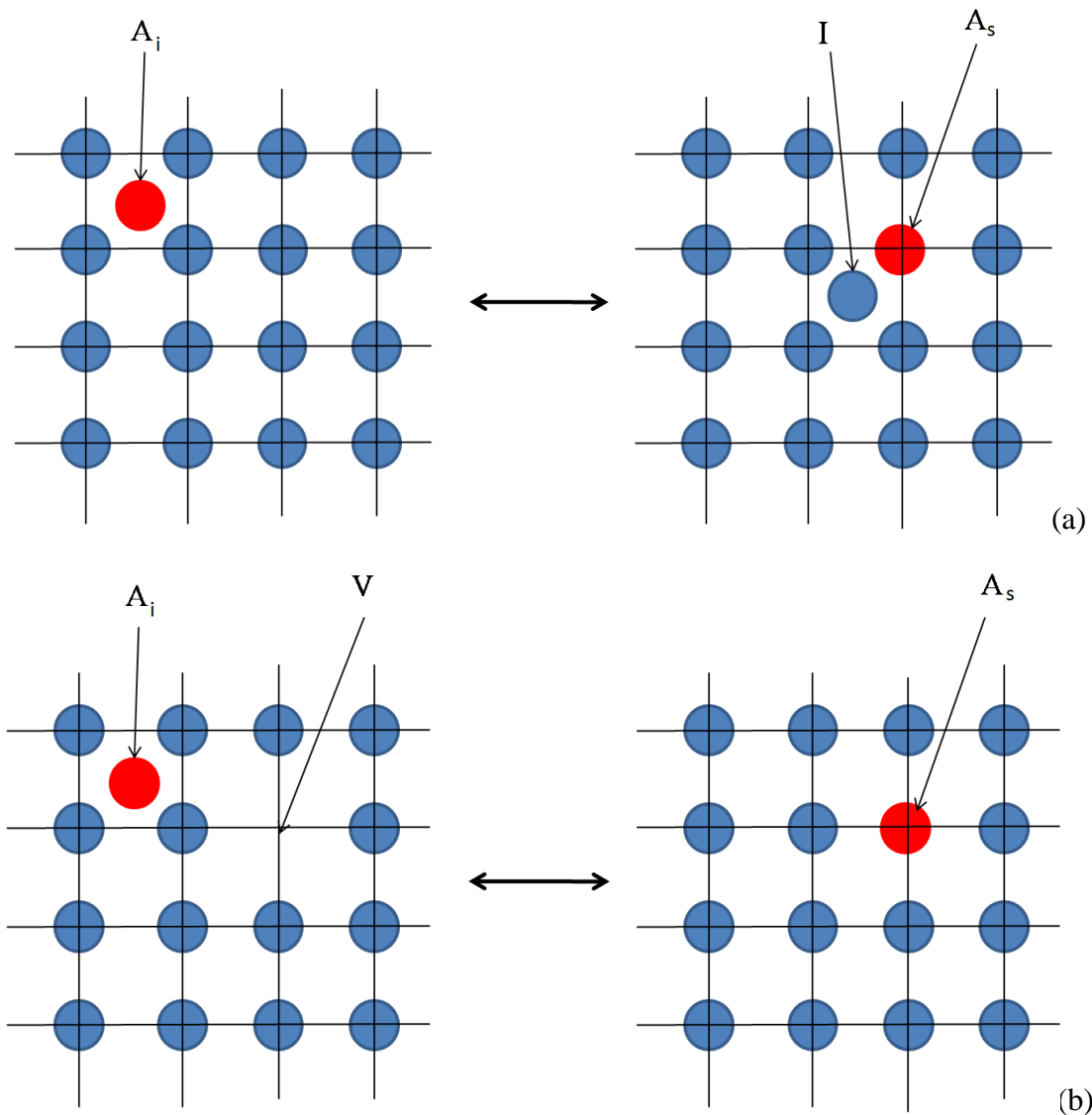


Abbildung 1.3.2: Schematische Darstellung der indirekt interstitiellen Mechanismen. (a) der kick-out Mechanismus und (b) der Frank-Turnbull Mechanismus.

1.3.1.3 Der einfache Leerstellen-Mechanismus (Vacancy-Mechanismus)

Jeder Kristall besitzt, bei einer Temperatur größer als 0 K, eine bestimmte Anzahl an Leerstellen. Diese Leerstellen bieten einen einfachen Weg zur Diffusion der Atome, was bedeutet, dass die Atome in die benachbarten Leerstellen springen können (Abbildung 1.3.3). Als Ergebnis bewegt sich das Atom, während eine neue Leerstelle erzeugt wird, weil das Atom seine Position mit der Leerstelle tauscht. Aufgrund der Existenz von Leerstellen können die Atome aus unterschiedlichen Komponenten mit den unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegen, was zum ersten Mal im Jahr 1947 gezeigt wurde [16].

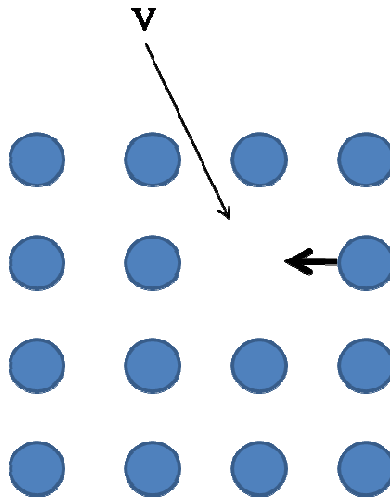


Abbildung 1.3.3: Schematische Darstellung von Diffusion einer Leerstelle in Kristall.

1.3.1.4 Der Doppelleerstellen-Mechanismus (Divacancy-Mechanismus)

Fremdatome oder dotierte Atome können über gebundene Leerstellenpaare (auch Doppelleerstellen, engl. Divacancy) diffundieren (siehe Abbildung 1.3.4). Unter bestimmten Bedingungen können einzelne Leerstellen miteinander kombinieren und sogenannte Doppelleerstellen (Divacancy) bilden [17]:



Die Konzentration der Doppelleerstellen hängt von den Konzentrationen der einzelnen Leerstellen ab und kann nach dem Massenwirkungsgesetz bestimmt werden:

$$C_{2V} = KC_V \cdot \quad (1.3.4)$$

Dabei beschreibt C_{2V} die Konzentration der Doppelleerstellen, C_V ist die Konzentration der einzelnen Leerstellen und K ist die Massenwirkungskonstante. Bei den hohen Temperaturen werden die Konzentrationen der Doppelleerstellen wichtiger, da sich die Anzahl der einzelnen Leerstellen mit dem Steigen der Temperatur erhöht. In einem kubisch flächenzentrierten Gitter haben die Doppelleerstellen eine größere Mobilität als die einzelnen Leerstellen [18], was zu einem Beitrag von Doppelleerstellen neben den einzelnen Leerstellen führt.

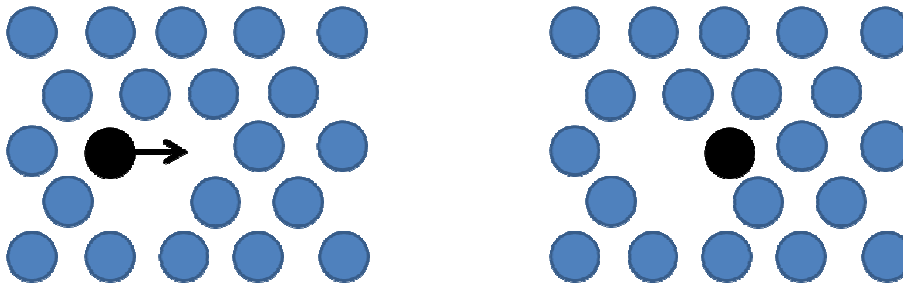


Abbildung 1.3.4: Doppelleerstellen-Mechanismus (Divacancy Mechanismus)

1.4 Messtechniken der Positronen-Spektroskopie

Die Prinzipien der verschiedenen Positronen-Spektroskopie-Techniken sind in der Abbildung 1.4.1 zu sehen. Sie können in zwei Gruppen klassifiziert werden. Die erste Gruppe trifft Aussagen über die Elektronendichte (Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie). Und die zweite Gruppe trifft Aussagen über die Elektronenimpulsverteilung in der Probe (Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie und Winkelkorrelations-Spektroskopie). Die Elektronendichte und Elektronenimpulsverteilung am Ort des Defekts ändern sich im Vergleich zum defektfreien Kristall, weshalb aus der Analyse der Annihilationsparameter die Art und die Konzentrationen der Defekte bestimmt werden können.

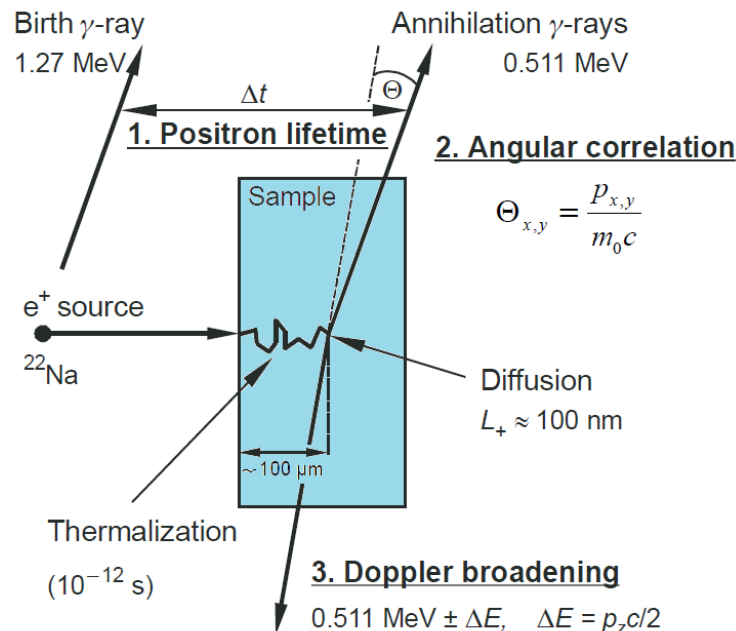


Abbildung 1.4.1: Schematische Darstellung der experimentellen Messtechniken in der Positronen-Spektroskopie [5]. Die Positronenlebensdauer kann als die Zeitdifferenz Δt zwischen der Emission von 1.27 MeV und der 0.511 MeV γ -Quanten bestimmt. Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie untersucht die Verbreiterung der 0.511 MeV Annihilationslinie in einer energiedispersiven Spektroskopie. Die Winkelabweichung θ von Kollinearität wird durch das Winkelkorrelations-Spektroskopie-Verfahren gemessen.

1.4.1 Digitale Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie

Die Aussagen über die Defektkonzentrationen können mit Hilfe der digitalen Positronen-Lebensdauer-Spektroskopie (engl. digital positron annihilation lifetime spectroscopy) gemacht werden. Außerdem können Rückschlüsse auf die Art der Defekte getätigt werden. Da die Elektronendichte in einem Defekt geringer ist, als die auf den Zwischengitterplätzen im defektfreien Kristall, verringert sich die Annihilationswahrscheinlichkeit des Positron-Elektron-Paares und die mittlere Lebensdauer des Positrons steigt. Als Quelle wird normalerweise ^{22}Na benutzt. Dieses Isotop zeichnet sich durch eine hohe Positronenausbeute und die gleichzeitige Aussendung von 1.27 MeV γ -Quanten bei der Entstehung des Positrons aus, die als Startsignal für die Bestimmung der Lebensdauer verwendet werden (siehe Abbildung 1.1). Als Stoppsignal werden die 0.511 MeV γ -Quanten benutzt. Aus der Zeitdifferenz zwischen diesen beiden Signalen kann die Lebensdauer des Positrons ermittelt werden. Die Zeit der Thermalization des Positrons beträgt wenige Pikosekunden und die ist klein im Vergleich zur Lebensdauer des Positrons, deshalb kann diese vernachlässigt werden. Die experimentelle Anordnung des Laboraufbaus der digitalen Positronen-Lebensdauer-Spektroskopie ist in der Abbildung 1.4.2 zu sehen.

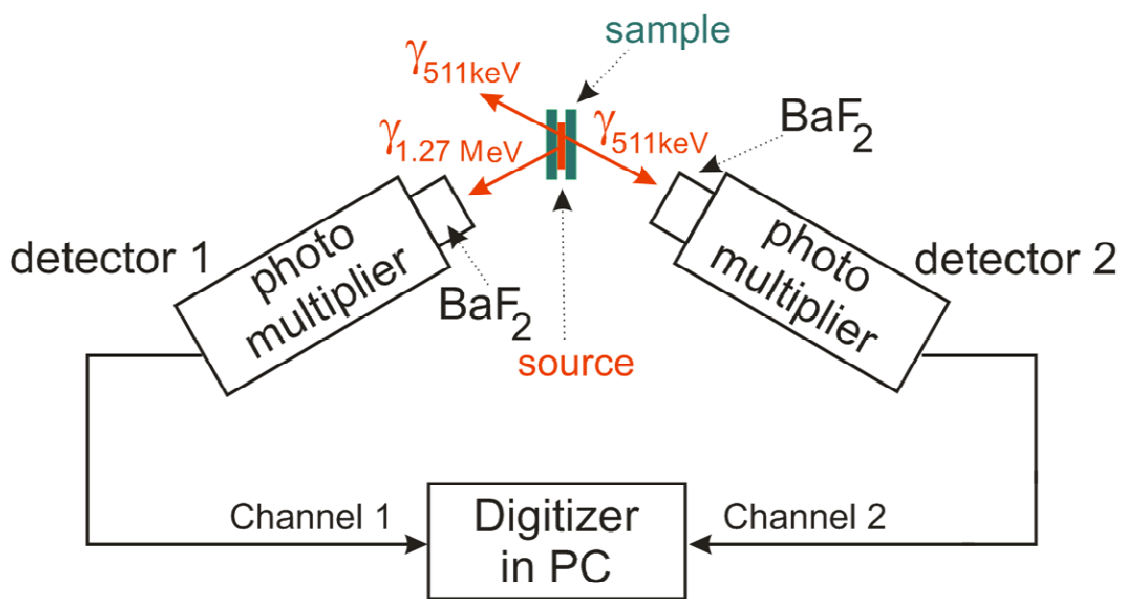


Abbildung 1.4.2: Schematische Darstellung des Positronen-Lebensdauer-Experiments. Die Lebensdauer wird als die Zeitdifferenz zwischen dem Start- und Stoppsignal bestimmt.

Die γ -Quanten werden durch Szintillatoren in Lichtimpulse umgewandelt. Photovervielfacher (engl. Photomultiplier) wandeln dann diese Impulse in elektrische Impulse um. Diese werden dann zu einem Digitalisierer geleitet. Nun wird das Signal als Lebensdauerspektrum

gespeichert. Die Aktivität der Quelle ist hierbei so zu wählen, dass sich im Mittel nur ein Positron in der gesuchten Probe befindet.

Analyse der Lebensdauerspektren

Die Annihilationsrate λ ist durch den Überlapp der Positronendichte $n_+(r) = |\psi^+(r)|^2$ und der Elektronendichte $n_-(r)$ gegeben [19]. Die Positronenlebensdauer τ (der reziproke Wert der Annihilationsrate) ist eine Funktion der Elektronendichte am Annihilationsort.

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi r_0^2 c \int |\psi^+(r)|^2 n_-(r) \gamma dr. \quad (1.4.1)$$

Dabei ist r_0 der Elektronenradius, c ist die Lichtgeschwindigkeit und r ist der Positionsvektor. Der Faktor γ beschreibt die Steigerung der Elektronendichte $n_-(r)$ durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen einem Elektron und einem Positron. Dieser Effekt wird Enhancement genannt.

Das Zerfallsspektrum des Positrons in der Probe $D(t)$ wird durch die folgende Gleichung gegeben:

$$D(t) = \sum_{i=1}^{k+1} I_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right). \quad (1.4.2)$$

Dabei beschreibt k die Anzahl der Defektarten, die zum Einfangen der Positronen führt. Die Anzahl der Komponenten $k+1$ wird im Spektrum mit den Lebensdauern τ_i und ihren entsprechenden Intensitäten I_i beteiligt. Im Fall, dass kein Positron eingefangen ist ($k = 0$), wird $D(t)$ durch $D(t) = I_b \exp\left(-\frac{t}{\tau_b}\right)$ gegeben. τ_b ist die bulk-Lebensdauer und I_b ist ihre entsprechende Intensität.

Das Positronenlebensdauerspektrum lässt sich durch die folgende Gleichung beschreiben:

$$N(t) = \sum_{i=1}^{k+1} \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right). \quad (1.4.3)$$

Die Analyse der Positronenlebensdauerspektren wird mit Hilfe von Computerprogrammen, die auf Gauß-Newton-Anpassung basieren, verwirklicht. Aus der Anpassung, die über die nichtlineare Methode der kleinsten Quadrate erfolgt, können die Lebensdauern und ihre Intensitäten bestimmt werden. Für die

Auswertung der Positronenlebensdauerspektren wird das Programm LT 10 benutzt [20, 21]. Ein anderes Programm ist MELT Programm [22], das die Verteilung der Lebensdauer und die Zahl der Komponenten angibt.

In der Abbildung 1.4.3 ist ein Positronenlebensdauerspektrum für defektfreies und plastisch deformiertes Silizium zu sehen. Nur eine Lebensdauerkomponente kann in dem defektfreien Silizium gefunden werden. Das plastisch deformierte Silizium besitzt zwei Arten von Defekten, deshalb erscheinen drei Lebensdauerkomponenten in dem Spektrum.

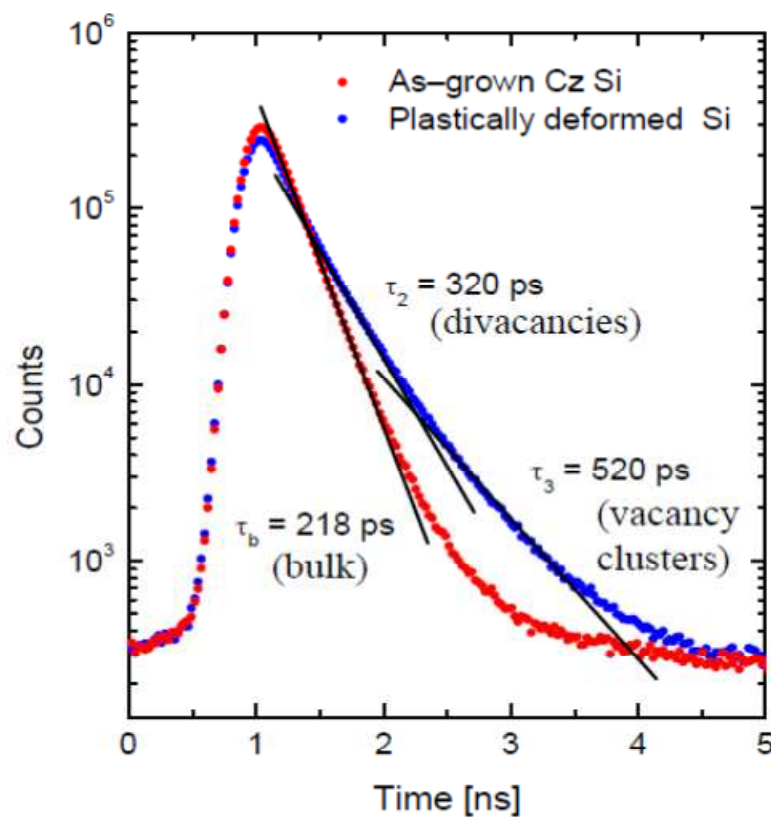


Abbildung 1.4.3: Positronenlebensdauerspektrum für defektfreies Silizium (rot) und für plastisch deformiertes Silizium (blau) [23].

1.4.2 Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie

Bei der Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie wird die Impulserhaltung benutzt. Die Annihilationsstrahlung enthält Informationen über die Elektronenimpulsverteilung am Annihilationsort. Die Impulserhaltung gilt bei der Annihilation eines Positrons mit einem Elektron, so dass der Impuls vom Elektron-Positron-Paar bei der Annihilation auf die zwei entstehenden γ -Quanten übertragen wird. Die Impulskomponente p_z in der Ausbreitungsrichtung verursacht eine Dopplerverschiebung δE der Energie von $E_0 = m_0 c^2$ auf:

$$E = E_0 \pm \delta E, \quad \text{mit } \delta E = \frac{1}{2} p_z c. \quad (1.4.4)$$

Da es nötig ist, viele Annihilationsereignisse für ein Dopplerspektrum zu messen, geschieht diese Verschiebung der 511 keV Linie sowohl in positiver als auch in negativer Ausbreitungsrichtung. Um die Doppler-Verbreiterung messen zu können, wird ein Germaniumdetektor benutzt, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird (siehe Abbildung 1.4.4). Die Betriebstemperatur dieses Detektors beträgt 77 K, bei der sich in der intrinsischen Schicht keine Ladungsträger befinden. Durch die Quanten der Annihilation werden Ladungsträger erzeugt. Unter einer angelegten Hochspannung werden die Ladungsträger abgezogen. Das erzeugt einen elektrischen Impuls in dem Vorverstärker, der an einen Spektroskopieverstärker weitergeleitet wird. Dieser Verstärker liefert die elektrischen Impulse an einen Analog-Digital-Wandler (engl. Analog-Digital-Converter, ADC). Diese Impulse werden als Annihilationsereignisse in einem Vielkanalanalysator (engl. Multi-Channel-Analyzer, MCA) gespeichert.

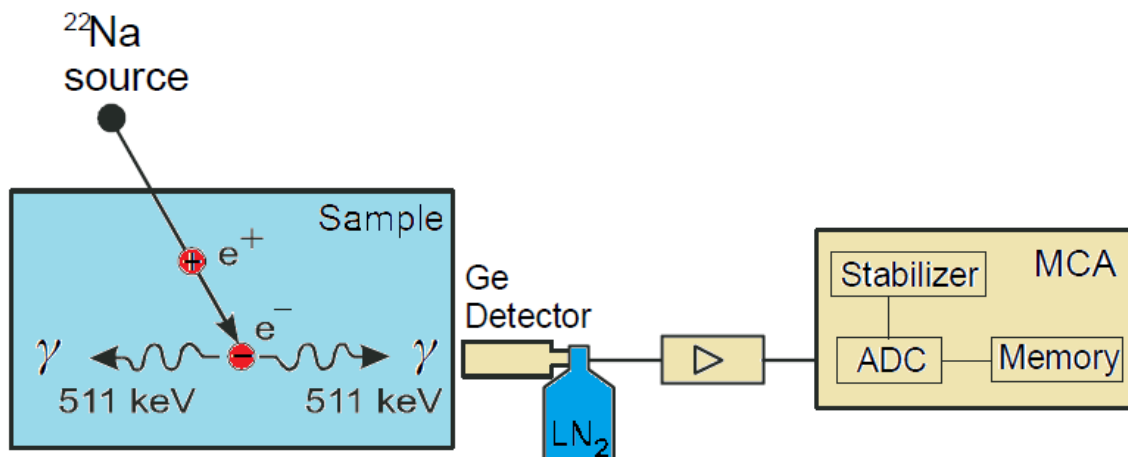


Abbildung 1.4.4: Schematische Darstellung des Experiments der Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie. Ein Germaniumdetektor wird zur Messung der Energieverteilung der Annihilationsstrahlung verwendet. Das Signal des Detektors wird vorverstärkt und an einen Spektroskopieverstärker weitergeleitet. Sein Ausgangssignal wird in einem Vielkanalanalysator gespeichert [5].

Analyse der Annihilationsereignisse

Die eingefangenen Positronen in Defekten haben eine klare Wirkung in dem Doppler-Verbreiterungsspektrum. Es gibt zwei Parameter zur Beschreibung der Doppler-Verbreiterung der Annihilationsstrahlung (siehe Abbildung 1.4.5). Der erste ist der S-Parameter (engl. shape-parameter), der als das Verhältnis der zentralen Fläche A_S unter der Kurve zum Betrag der durch das ganze Spektrum eingeschlossenen Fläche A_0 definiert ist.

$$S = \frac{A_S}{A_0}, A_S = \int_{E_0-E_S}^{E_0+E_S} N_D dE. \quad (1.4.5)$$

Der S-Parameter enthält Informationen von Elektronen, die einen geringen Impulsübertrag in der Ausbreitungsrichtung leisten. Das sind die Valenzelektronen.

Der zweite Parameter ist W-Parameter (engl. wing-parameter), der den Betrag der größeren Impulsbereiche der Dopplerkurve beschreibt. Er ist als Verhältnis der Flächen A_W zu A_0 definiert:

$$W = \frac{A_W}{A_0}, A_W = \int_{E_1}^{E_2} N_D dE. \quad (1.4.6)$$

Die Rumpfelektronen leisten einen größeren Impulsübertrag in der Ausbreitungsrichtung. Deshalb beschreibt der W-Parameter gut die chemische Umgebung am Ort der Annihilation [24, 25]. S- und W-Parameter sind von der Art und Konzentration des Defekts abhängig.

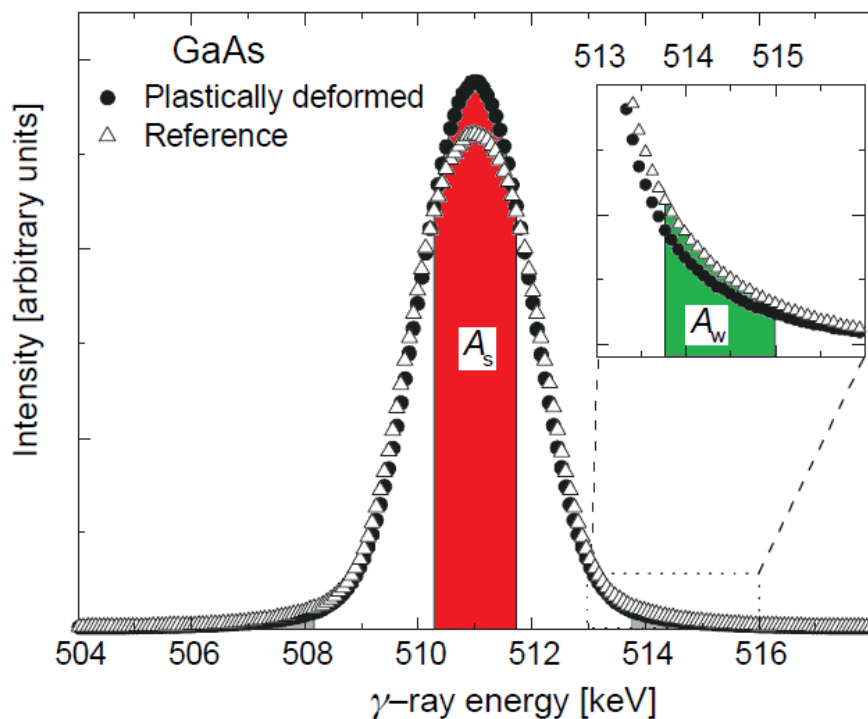


Abbildung 1.4.5: Doppler-Verbreiterungs-Spektrum von zwei Proben: defektfreie GaAs Probe (leere Dreiecke) und plastisch verformte GaAs Probe (gefüllte Kreise). Beide Spektren werden auf die gleiche Fläche normiert. S- und W-Parameter werden durch die dargestellten Flächen zu der Fläche unter der gesamten Kurve ausgewertet [5].

Der S-Parameter wird so berechnet, dass die Intervallgrenze E_S um das Zentrum der Annihilationskurve (bei der Energie $E_0 = 511$ keV) gewählt wird. Die Grenzen in der Gleichung des W-Parameters (E_1 und E_2) müssen weit vom Zentrum gewählt werden, so dass

es keinen Einfluss der Valenzelektronen mehr gibt. In der Abbildung 1.4.5 wurde die Schnittpunkte der beiden Kurven der defektfreien- und plastisch verformten GaAs Probe als Intervallgrenzen zur Auswertung des S-Parameters gewählt. Häufig werden diese Grenzen gewählt, so dass der S-Parameter 0.5 für eine defektfreie Probe beträgt. In der Abbildung werden die Kurven der defektfreien und plastisch verformten GaAs Probe auf gleiche Flächeninhalte normiert. Es ist klar, dass die Kurve der deformierten Probe schmaler ist, so dass die Defektkonzentration höher ist. Ein Grund dafür ist der erhöhte Beitrag der Annihilationen mit den Valenzelektronen, die einen kleineren Impuls, im Vergleich zu den Rumpfelektronen, besitzen [5]. S- und W-Parameter werden normalerweise auf ihre entsprechenden Werte der defektfreien Probe (S_b und W_b) normiert. Dies gilt nur für die Spektren, welche mit dem gleichen Spektrometer aufgenommen wurden, weil der normierte S-Parameter von der Energieauflösung des Systems abhängt.

Der S(W)-Plot

Es gibt noch einen sogenannten R-Parameter, der nur von der Art des Defekts aber nicht von der Defektkonzentration abhängig ist [26]. Er ist definiert als:

$$R = \left| \frac{S - S_b}{W - W_b} \right| = \left| \frac{S_d - S_b}{W_d - W_b} \right|. \quad (1.4.7)$$

S_d und W_d entsprechen der gesamten Annihilation in dem Defekt (gesättigter Einfang). Diese Gleichung kann zum Definieren einer Geraden mit der Steigung von R verwendet werden. So ein S(W)-Plot kann zur Identifizierung des Defekts benutzt werden. In der Abbildung 1.4.6 wird der S-Parameter vom defektfreien Silizium und vom mit Bor dotierten Silizium als Funktion der Positronenenergie (die linke Grafik) dargestellt. Außerdem wird der S(W)-Plot (die rechte Grafik) dargestellt. Die Kurve des dotierten Siliziums (Abbildung 1.4.6, a) steigt mit der Erhöhung der Positronenenergie bis circa 1.04 aufgrund der Existenz von Defekten und verringert sich dann wieder und bleibt konstant wenn die Positronenenergie bei circa 20 keV ist (bulk-Zustand). In dem S(W)-Plot existieren zwei geraden Linien (Abbildung 1.4.6, b). Die erste Linie ist zwischen der Oberfläche der Probe und der Defektposition. Die zweite ist zwischen dem Defektzustand und dem bulk-Zustand der untersuchten Probe. Mit der Steigerung der Positronenenergie läuft die S(W)-Kurve im Uhrzeigersinn durch verschiedene Zustände.

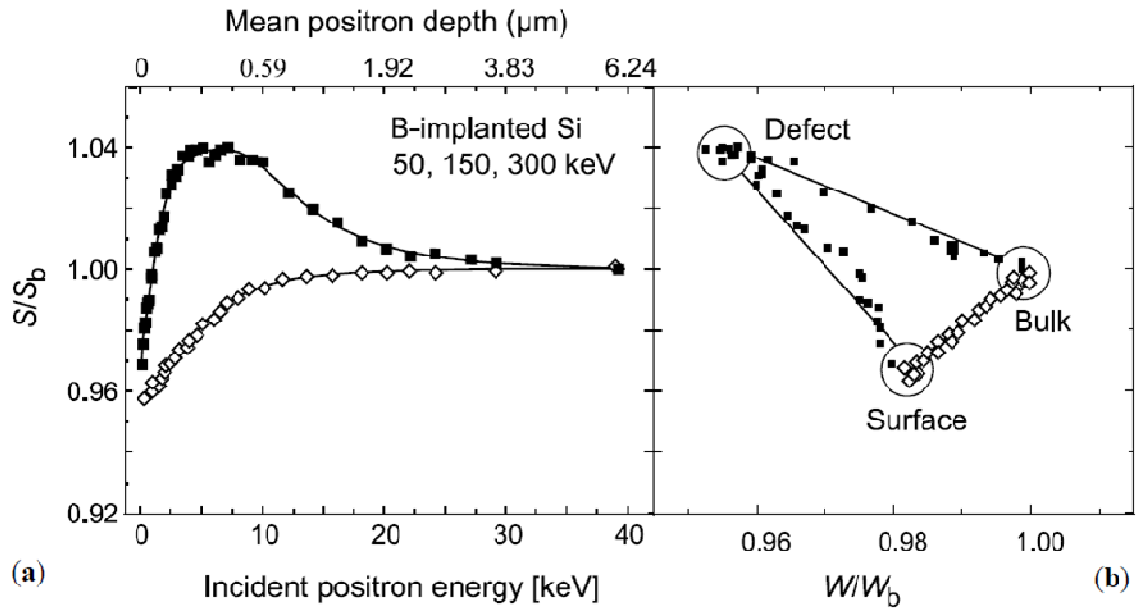


Abbildung 1.4.6: a) S-Parameter als Funktion der Positronenenergie für defektfreies Silizium (leere Symbole) und für mit Bor dotiertes Silizium (gefüllte Symbole), b) Der $S(W)$ -Plot. Mit der Steigerung der Positronenenergie läuft die $S(W)$ -Kurve im Uhrzeigersinn durch verschiedene Zustände (von der Oberfläche zum Defektzustand und am Ende zum bulk-Zustand) [5].

VEPFIT

VEPFIT-Programm (engl. variable energy positron fit) ist ein Programm, das zur Anpassung der Doppler-Verbreiterungs-Kurven unter Variierung vom A- und r-Parameter des Eindringtiefenprofils (Makhov Profil) verwendet wird [38]. In den numerischen Programmen sollte die Probe in Schichten aufgeteilt werden. Die $S(E)$ -Kurve wird durch: $S(E) = S_s F_s(E) + \sum S_i F_i(E)$ angepasst. Dabei sind $F_s(E)$ und $F_i(E)$ die Anteile der thermalisierten Positronen, die an der Oberfläche und in der i-Schicht annihilieren. S_s und S_i sind die S-Parameter für die Positronenannihilation an der Oberfläche und in der i-Schicht.

Die Anpassung der gemessenen Annihilationsparameter als Funktion der Energie wird normalerweise mit Hilfe der nicht-linearen Methode durchgeführt. VEPFIT ist eines der meisten verwendeten Computerprogrammen zur Anpassung der Daten des Positronenstrahlensystems [39]. Eine Gauß-Funktion oder eine Stufenfunktion muss als Defektprofil gewählt werden. Manchmal ist es schwierig zu entscheiden, welche Funktion gewählt werden muss, die am besten die reale Defektfunktion imitiert. Ein Grund ist das breite Eindringtiefenprofil der Positronen, das von den Defektkonzentrationen abhängt.

1.5 Monoenergetisches Positronen-Strahlensystem (positron beam)

1.5.1 Einführung in das monoenergetische Positronen-Strahlensystem

Die aus der ^{22}Na Quelle emittierten Positronen weisen eine Energieverteilung bis zu 540 keV auf. Mit diesen Energien beträgt die Eindringtiefe der Positronen in die untersuchte Probe bis circa $500\ \mu\text{m}$, und deshalb annihilieren sie nicht in einer dünnen Probe, sondern durchqueren diese. In Halbleitern sind die Untersuchungen der dünnen Schichten und ihrer Defekte an den Oberflächen und Grenzflächen sehr wichtig. Diese Untersuchungen wurden durch das langsame (monoenergetische) Positronen-Strahlensystem zugänglich. Um die langsamen Positronen eine geringere Eindringtiefe zu erreichen, wird ein Linearbeschleuniger verwendet. Diese Methode wird als Monoenergetisches Positronen-Strahlensystem bezeichnet.

1.5.2 Moderation der Positronen

Um für emittierten Positronen Eindringtiefen von wenigem Mikrometer zu erreichen, müssen diese abgebremst werden und dann in einem Bereich zwischen wenigen eV und einigen keV beschleunigt werden. In der Abbildung 1.5.1 ist ein Energiespektrum der aus der ^{22}Na Quelle emittierten Positronen zu sehen.

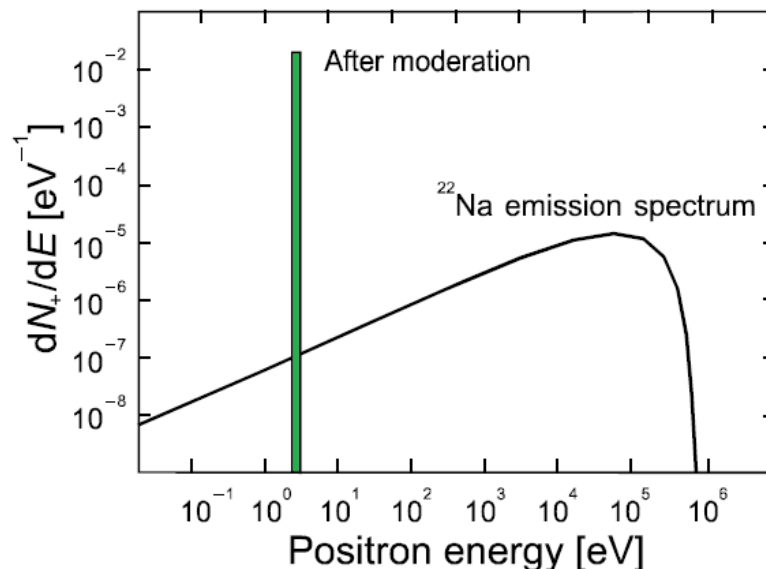


Abbildung 1.5.1: Schematische Darstellung des Spektrums der Positronenemission einer ^{22}Na Quelle (schwarze Kurve). $\frac{dN_+}{dE}$ ist die Zahl der Positronen pro Energiekanal E . Die schmale Kurve (grüne Kurve) zeigt die Energieverteilung nach der Moderation der Positronen [5].

Meist wird eine dünne Moderatorfolie direkt vor der Positronenquelle verwendet. Die Moderation basiert auf der materialabhängigen negativen Austrittsarbeit. Wolfram wird meistens zu diesem Zweck benutzt. Die Dicke der Moderatorfolie muss sehr viel kleiner sein, als die mittlere Positroneneindringtiefe. Als Ergebnis dringt die Mehrheit der Positronen in die Folie mit hoher Energie ein. Ein geringer Anteil der Positronen (13 %) thermalisiert und annihiliert in der Folie. Nur 0.05 % der Positronen thermalisieren und diffundieren bis zur Oberfläche. Wenn ein thermalisiertes Positron die Oberfläche des Moderators erreichen kann, wird es mit der negativen Austrittsarbeit emittiert. In der Abbildung 1.5.2 wird die schematische Darstellung der Moderation der Positronen mit Hilfe einer (110)-Wolframfolie dargestellt.

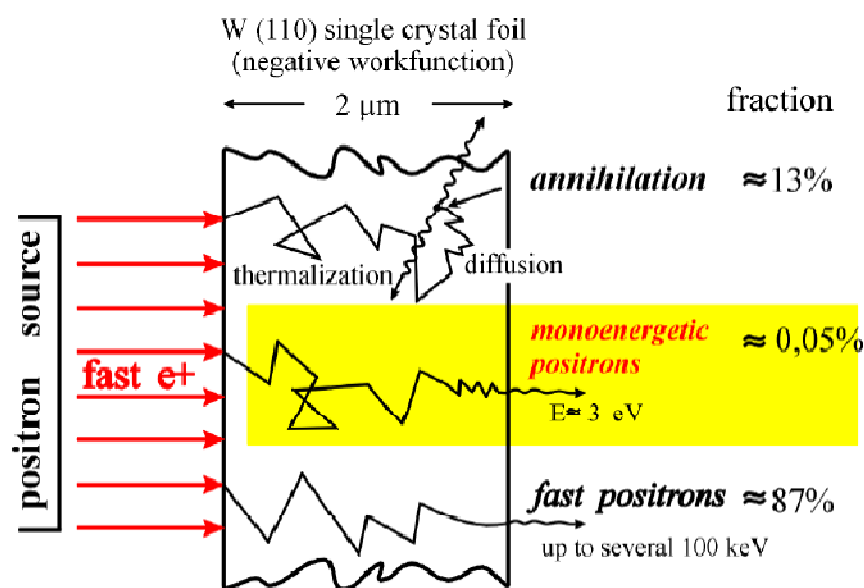


Abbildung 1.5.2: Schematische Darstellung der Moderation der Positronen mit Hilfe einer (001) Wolframfolie. Die Mehrheit der Positronen dringt in die Folie mit hoher Energie ein. Ein kleiner Teil der Positronen kann die Oberfläche des Moderators mit kleiner Energie erreichen [5].

Vehanen et al. [27] bestimmten die Austrittsarbeit einer Einkristall-Wolframfolie in der (001)-Orientierung. Die beträgt 3 eV mit einer Moderationseffizienz von circa 10^{-4} . Die Effizienz eines Moderators ist als das Verhältnis von moderierten zur gesamten in der Moderatorfolie emittierten Positronen definiert. Ein Festkörper-Edelgas-Moderator wird durch die Beschichtung von Edelgas z.B. Neon auf einer Folie hergestellt [28]. Die Effizienz der Moderatoren ist sehr klein, deshalb muss eine starke Quelle in dem Positronen-Strahlensystem benutzt werden. Die Flugzeit der Positronen von der Quelle durch das entsprechende System zur Probe ist größer als die Lebensdauer der Positronen, deshalb kann die Lebensdauer-

messung nicht gemacht werden. Weiterhin können die Start- und Stop- Quanten nicht in Korrelation miteinander eingestellt werden. Eigentlich eignet sich das monoenergetische Positronen-Strahlsystem nur zur Untersuchung von Dopplerspektren.

1.5.3 Führungssysteme des Positronen-Strahls

Bevor die monoenergetischen (moderierten) Positronen in der Untersuchung von dünnen Schichten verwendet werden können, müssen diese von den unmoderierten Positronen separiert werden. Der schematische Aufbau des Positronen-Strahlsystems POSSY an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg ist in der Abbildung 1.5.3 zu sehen [29]. Die Separation der moderierten Positronen von den Unmoderierten wird mit Hilfe eines, mit Magnetspulen umwickelten, bogenförmigen Strahlgangs, verwirklicht. Für den Betrieb ist ein Hochvakuum von 10^{-8} bar nötig. Das Vakuum kann durch eine Membran- und eine Turbopumpe sichergestellt werden. Die Quelle und der eingestellte Moderator werden weit von dem bogenförmigen Strahlgang platziert. Die Positronen werden dann durch einen Beschleuniger auf eine gewünschte Energie beschleunigt. Wie die Abbildung 1.5.3 zeigt, sind die Positronen gezwungen, einen schraubenförmigen Weg zu durchlaufen, aufgrund des longitudinalen magnetischen Feldes, was durch ein System von Spulen erzeugt wird. Diese Führungsspulen korrigieren leichte energieabhängige Auslenkungen des Positronenstrahls.

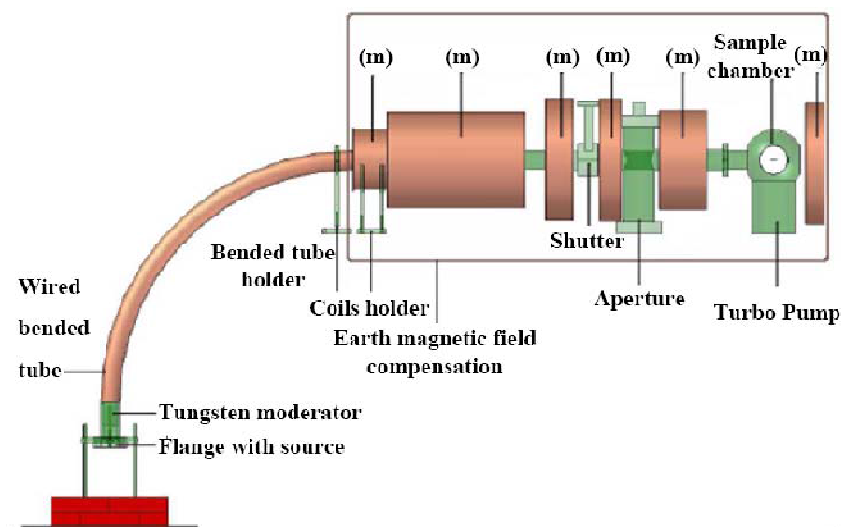


Abbildung 1.5.3: Schematische Darstellung des Positronen-Strahlsystems POSSY an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg [29].

Da sich die Probe weit weg von der Quelle befindet, entsteht kein Beitrag der Quelle in dem erhaltenen Spektrum. Das führt zu einem besseren Dopplerspektrum.

Damit die Positronen die Probe erreichen können, werden Steerer-Spulen zwischen der Blende (engl. aperture) und dem Probenhalter verwendet. Die Ströme der Steerer-Spulen sollen durch die X-Y-Kalibrierung (X-Y-Scan) eingestellt werden. Der Scan wird durch das Variieren des Stroms der Spulen durchgeführt. Eine Messung jedes Punktes für 2 Sekunden während des Scans, ergibt ein deutliches Bild, von dem man die Position der Probe bestimmen kann. In der Abbildung 1.5.5 ist ein Beispiel des Zählrate-Konturdiagramms. Aus dem Konturdiagramm können X und Y Koordinaten bestimmt werden, die zur Kalibrierung des Positronen-Strahlsystems benutzt werden. Aus der Abbildung 1.5.5 kann man sehen, dass sich die Probe in der Mitte dieses Konturdiagramms befindet. X-Y Werte bei einer Positronenenergie $E = 3 \text{ keV}$ sind 10.3 - 11.2.

X und Y Werte sollen für alle Energien tabelliert werden und dann werden sie als eine Input-Datei für einen Versuch benutzt.

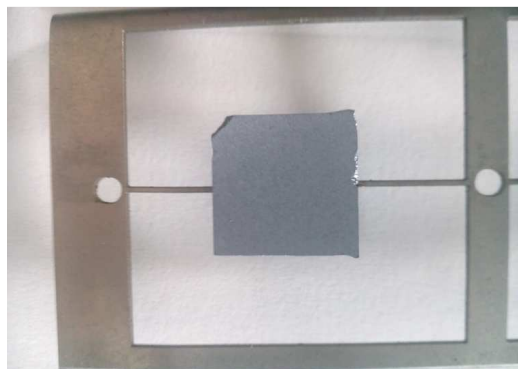


Abbildung 1.5.4: Foto von der Si Probe auf dem Probenhalter.

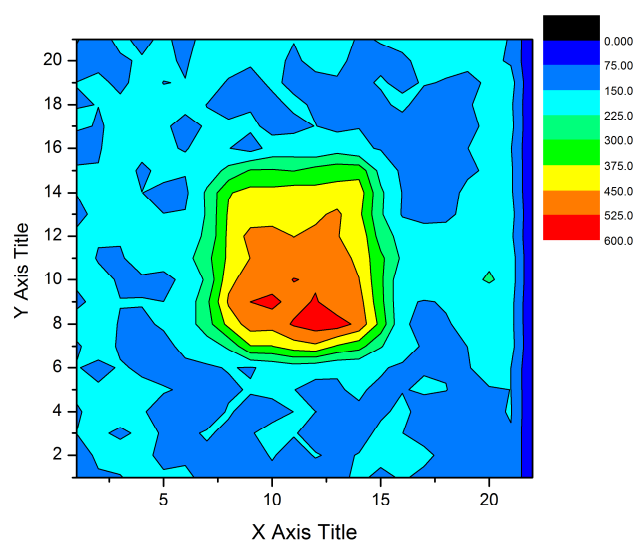


Abbildung 1.5.5: Konturdiagramm, das durch die X-Y-Kalibrierung der Steerer-Spulen bei der 3 keV erhalten wurde. Die Probe befindet sich in der Mittel dieses Konturdiagramms.

Wenn man die Abbildung 1.5.4 mit der Abbildung 1.5.5 vergleicht, kann sofort darauf geschlossen werden, dass die Probenform sehr gut ihrem Konturdiagramm entspricht.

1.5.4 Positronen- Dopplerkoinzidenzmessung

Der hochenergetische Teil des Doppler-Spektrums, der mit einem einzelnen Ge-Detektor gemessen wird, zeigt einen hohen Untergrund. Aus diesem Grund wird das für die Analyse der Annihilation der Kernelektronen (Core-Elektronen) nicht verwendet. Der schlechte Untergrund stammt aus dem Peak-zu-Untergrund-Verhältnis in dem Ge-Detektor und aus der Compton-Streuung der 1.274 MeV γ -Quanten. Die Koinzidenz beider Annihilations- γ -Quanten (engl. coincidence Doppler broadening spectroscopy, CDBS) reduziert den Untergrund und ermöglicht eindeutig die Bestimmung der Hochimpuls-Komponenten des Spektrums [24, 30]. Bei der Koinzidenz-Doppler-Spektroskopie werden zwei Detektoren verwendet, die beide 511 keV γ -Quanten registrieren (siehe Abbildung 1.5.6).

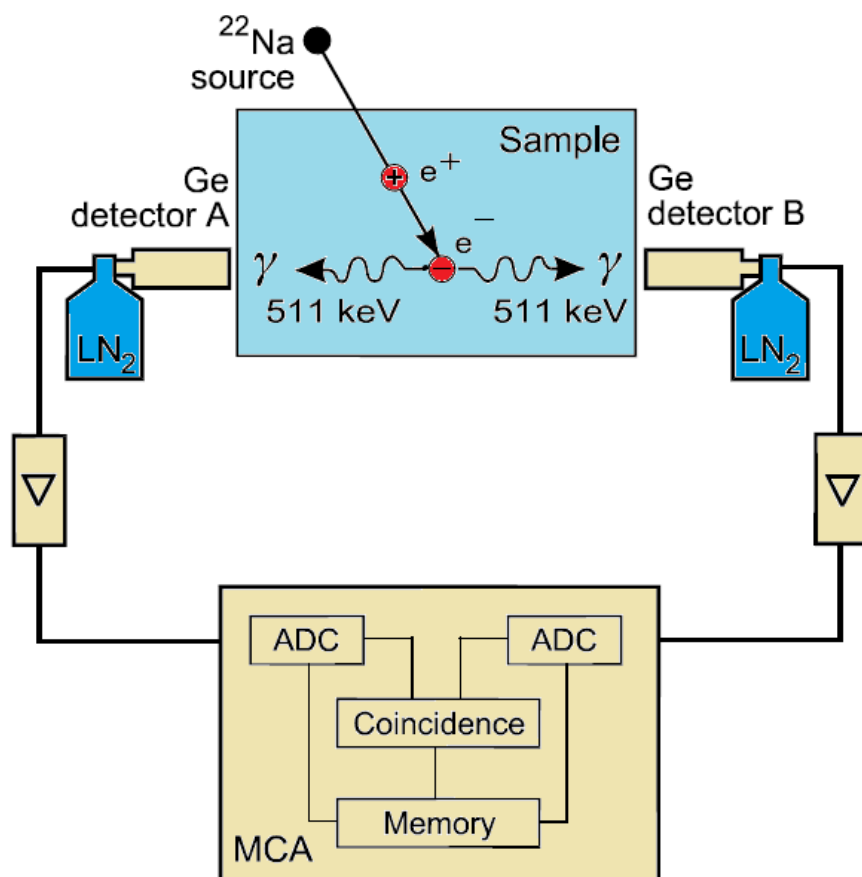


Abbildung 1.5.6: Aufbau der Koinzidenz-Doppler-Spektroskopie (CDBS). Zwei Ge-Detektoren registrieren die beiden 511 keV γ -Quanten [5].

In der Abbildung 1.5.7 sind zwei Doppler-Spektren zu sehen. Das erste Spektrum wurde mit Hilfe eines Ge-Detektors gemessen. Das zweite wurde mit Hilfe zweier Detektoren gemessen. Die Reduzierung des Untergrunds ist deutlich in der Abbildung zu erkennen.

Die in den Defekten (z.B. Leerstellen) lokalisierten Positronen annihilieren mit den Elektronen der Nachbaratome. Daher ermöglicht die Analyse des oberen Impulsteils des Doppler-Spektrums die Identifizierung von Leerstellen und Leerstellen-Komplexe in Halbleitern [24, 25].

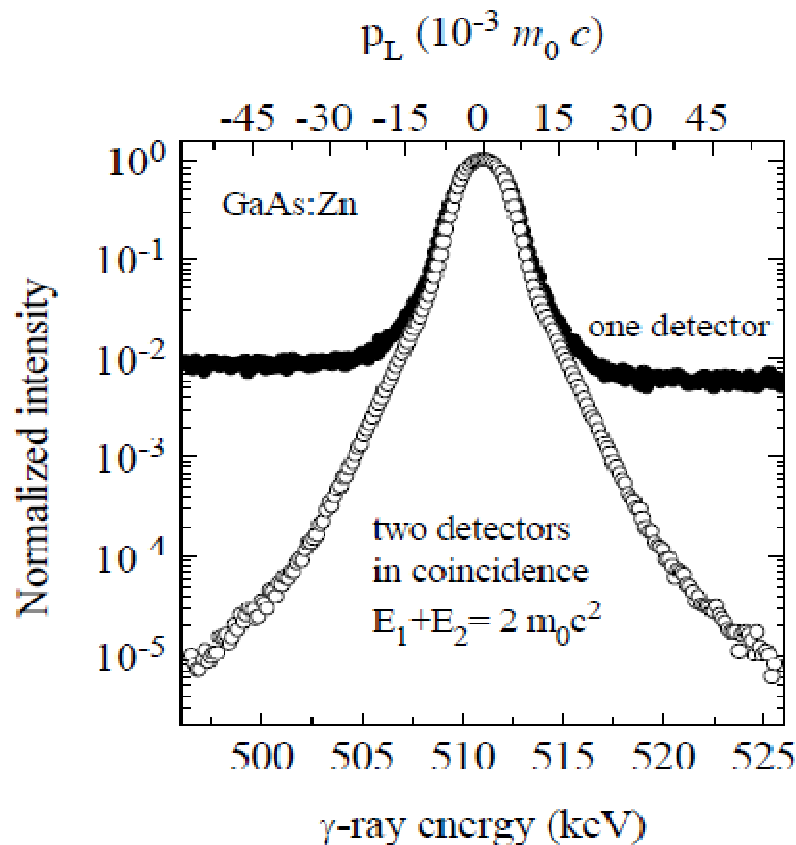


Abbildung 1.5.7: Zwei Doppler-Spektren der GaAs:Zn-Probe. Die erste Kurve wurde mit Hilfe eines Ge-Detektors gemessen (schwarz gefüllte Punkte). Die zweite Kurve wurde mit Hilfe von zwei Detektoren gemessen (leere Kreise) [29].

Die Analyse des Doppler-Spektrums ist bei der Nutzung von Verhältniskurven auch möglich. Diese Verhältniskurven können durch Division der gemessenen Spektren zum Spektrum der defektfreien Probe erhalten werden.

1.5.5 Mono-energetic Positron Spectroscopy (MEPS-System) im HZDR

Wie in dem Abschnitt 1.1 geschrieben wurde, gibt es eine Möglichkeit zur Erzeugung von Positronen, die die Ausnutzung des Paarbildungseffekts ist. In dem MEPS-System wurde

diese Methode benutzt, um Positronen zu erzeugen. Das Herzstück des Systems ist der sogenannte Hochfrequenzelektronenbeschleuniger ELBE (Elektronen Linearbeschleuniger für Strahlen hoher Brillanz und niedriger Emittanz). In der Abbildung 1.5.8 ist das MEPS-System, das im Forschungszentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) zu sehen. Die Bewegungsenergie eines Elektronenstrahls wird in einem Konverter abgebremst und in eine Bremsstrahlung umgewandelt.

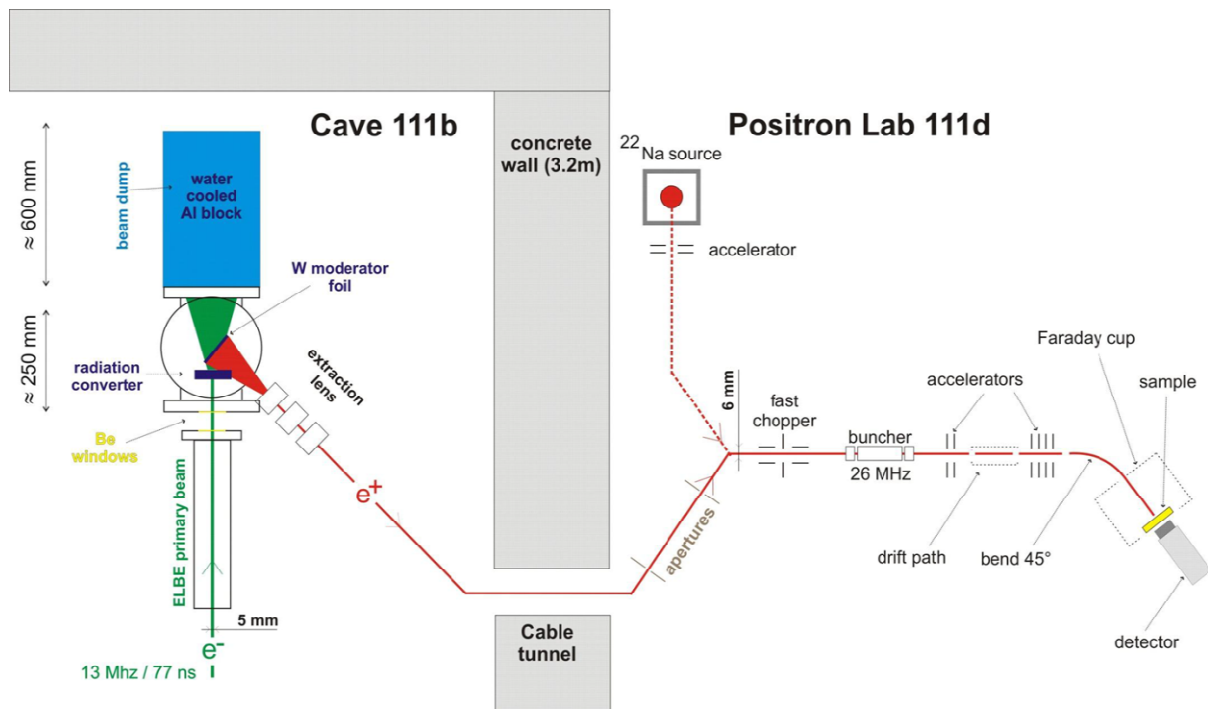


Abbildung 1.5.8: Schematische Darstellung des MEPS-Systems im HZDR [31].

Eine Bildung eines Elektron-Positron-Paars kann durch Wechselwirkung eines Photons mit dem elektrischen Feld eines Atomkerns oder eines Hüllenelektrons stattfinden. Eine Wolframfolie wird zur Moderation der erzeugten Positronen verwendet. Mit Hilfe einer Extraktionslinse wird der Positronenstrahl fokussiert. Damit die Positronen die Probe treffen, werden sie in einem magnetischen Feld geführt. Mit Hilfe eines Choppers und eines Bunchers wird ein Zeitfenster verwirklicht und außerdem wird der Positronenstrahl zeitlich komprimiert. Die Positronen werden dann in einem Beschleuniger bis 30 keV beschleunigt. Die reflektierten Positronen werden abgeschirmt, damit sie nicht wieder auf die Probe beschleunigt werden. Im MEPS-System werden ein Lebensdauerdetektor und ein Germaniumdetektor benutzt. Mit Hilfe zweier Germaniumdetektoren kann das Koinzidenz-Doppler-Spektrum gemessen werden. Dieses MEPS-System steht nicht zu allen Zeiten zur Verfügung, deshalb wird geplant, oft mit einer ^{22}Na -Quelle zu messen.

1.6 Einfangen (Trapping) von Positronen durch Defekte

1.6.1 Einfangen des Positrons durch eine Art von Defekten

Um das einfachste Trapping-Modell zu demonstrieren, wird als Trapping des Positrons nur eine Defektart, wie eine Leerstelle, betrachtet. In der Abbildung 1.6.1 ist eine schematische Darstellung dieses Modells zu sehen.

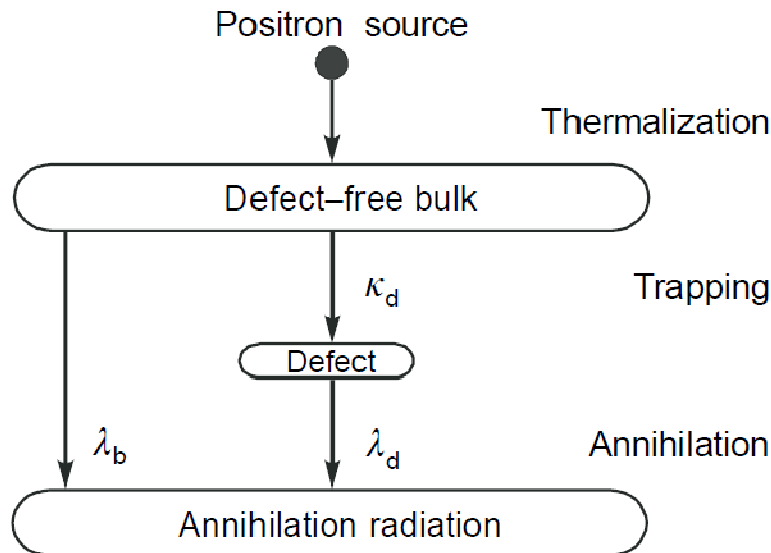


Abbildung 1.6.1: Schematische Darstellung des Trapping-Modells mit einer Defektart. Das thermalisierte Positron wird entweder in dem defektfreien Volumen mit einem Elektron annihilieren (λ_b ist die Annihilationsrate) oder es wird in einem Defekt eingefangen (κ_d ist die Trappingrate) und zerstrahlt dann mit einem Elektron (λ_d ist die kleine Annihilationsrate) [5].

Das thermalisierte Positron annihiliert entweder in dem defektfreien Volumen mit einem Elektron (mit der Annihilationsrate aus dem bulk-Zustand λ_b) oder es wird in einem Defekt eingefangen (mit der Trappingrate κ_d). Das thermische Entweichen des Positrons aus diesem tiefen Zustand der Leerstelle wird in diesem Modell nicht berücksichtigt. Dann wird das Positron mit einem Elektron mit der kleinen Annihilationsrate λ_d zerstrahlt. Aufgrund der kleineren Elektronendichte in dem Defektzustand wird das Positron, das in diesem Defekt eingefangen ist, mit einem Elektron mit einer Lebensdauer τ_d größer als die bulk-Lebensdauer τ_b annihilieren. Die Ratengleichungen sind [5]:

$$\frac{dn_b(t)}{dt} = -(\lambda_b + \kappa_d) n_b(t) \cdot \quad (1.6.1)$$

$$\frac{dn_d(t)}{dt} = -\lambda_d n_d(t) + \kappa_d n_b(t). \quad (1.6.2)$$

Dabei ist n_b die Anzahl der Positronen in dem bulk-Volumen, n_d ist die Anzahl der Positronen in dem Defekt in der Zeit t , λ_d die Annihilationsrate aus dem Defekt-Zustand und κ_d ist die Trappingrate der Positronen in dem Defekt. Die Anfangsbedingungen, dass die Positronen nur nach dem Erreichen der thermischen Energie eingefangen werden können, sind: $n_b(0) = N_0$ und $n_d(0) = 0$. Dabei ist N_0 die gesamte Zahl der Positronen. Nach der Lösung der Gleichungen (1.6.1 und 1.6.2) wird das Annihilationsspektrum der Positronen erhalten.

$$D(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right). \quad (1.6.3)$$

Diese Gleichung ist gleich der Gleichung (1.4.2) wenn die Defektanzahl $k = 1$ ist. Aus dem Spektrum $D(t)$ können die Lebensdauerkomponenten τ_1 und τ_2 berechnet werden [5]:

$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda_b + \kappa_d}, \quad \tau_2 = \frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda_d}, \quad (1.6.4)$$

und Intensitäten:

$$I_1 = 1 - I_2, \quad I_2 = \frac{\kappa_d}{\lambda_b - \lambda_d + \kappa_d}. \quad (1.6.5)$$

Aus den Gleichungen (1.6.4) und (1.6.5) ist zu entnehmen, dass τ_1 , I_1 und I_2 im Gegensatz zu τ_2 von der Trappingrate κ_d und deshalb von der Defektkonzentration abhängig sind. Normalerweise wird τ_1 als die reduzierte bulk-Lebensdauer bezeichnet. τ_2 ist gleich τ_d und beschreibt die Messung der Reduzierung der Elektronendichte in einem Defekt. Diese Lebensdauer ist deshalb größer als die bulk-Lebensdauer. Es ist klar, dass die Lebensdauer τ_d nicht von der Defektkonzentration abhängt, und deshalb kann diese den Kennwert der Defektgröße darstellen. Das Verhältnis $\frac{\tau_d}{\tau_b}$ der Einzelleerstelle (auch einzelne Leerstelle, engl. monovacancy) beträgt 1.25 in Silizium und steigt auf 2.6 für Leerstellencluster [5]. Nach den Gleichungen (1.6.3) und (1.4.3) kann das Lebensdauerspektrum geschrieben werden:

$$N(t) = \left| \frac{dD(t)}{dt} \right| = \frac{I_1}{\tau_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \frac{I_2}{\tau_2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right). \quad (1.6.6)$$

Die Übergangs-Trappingrate (Gleichung 1.2.5) kann durch die Verwendung des Lebensdauerspektrums (Verwendung von I_i und τ_i) erhalten werden:

$$\kappa_d = \mu C = I_2 \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) = \frac{I_2}{I_1} \left(\frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_d} \right). \quad (1.6.7)$$

Die gemittelte Lebensdauer τ_{av} kann experimentell mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Diese wird durch folgende Gleichung definiert:

$$\tau_{av} = \sum_{i=1}^{k+1} I_i \tau_i. \quad (1.6.8)$$

In vielen Fällen wird die Trappingrate κ_d in Abhängigkeit von der gemittelten Lebensdauer geschrieben:

$$\kappa_d = \frac{1}{\tau_b} \frac{\tau_{av} - \tau_b}{\tau_d - \tau_{av}} = \frac{\eta}{\tau_b(1-\eta)}. \quad (1.6.9)$$

η wird Fraktion der angefangenen Positronen genannt und ist durch folgende Gleichung definiert:

$$\eta = \int_0^{\infty} n_d(t) dt = \frac{\kappa_d}{\lambda_b + \kappa_d}. \quad (1.6.10)$$

Flache Positronen-Fallen (shallow positron traps)

Die Existenz der flachen Positronen-Fallen wurde in Halbleitern durch Saarinen et al. [35] mit dem Positronen-Strahlexperiment mit undotiertem GaAs gefunden. Shallow trap bedeutet keine flache energetische Lage des Defekts in der Bandlücke, sondern es bezieht sich auf den kleinen Wert der Bindungsenergie des Positrons. Es wurde herausgefunden, dass die Diffusionskonstante des Positrons mit der Verringerung der Temperatur unter 200 K absinkt, trotz der umgekehrten Abhängigkeit zwischen dieser Diffusionskonstante und der Temperatur (siehe Abschnitt 1.2.3). Es wurde geschlossen, dass die negativ geladenen Defekte (Defekte ohne offenes Volumen) als flache Positronen-Fallen wirken. Solche Defekte sind ionisierte Akzeptoren, interstitielle Defekte [33]. Die Positronen, die durch flache Positronen-Fallen eingefangen werden, besitzen Annihilationsparameter wie die Lebensdauer oder einen S-

Parameter sehr nahe an denen von bulk. Ein Grund dafür ist, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Positronen in der Nähe der flachen Positronen-Fallen (in dem bulk) erweitert ist [5]. Neben den Defekten ohne offenes Volumen eignen sich auch die kleinen Defekte mit offenem Volumen als Shallow traps. Ein Beispiel dafür ist das A-Zentrum im Silizium und die ungestörte Versetzung. Im Fall der negativ geladenen Defekte ohne offenes Volumen werden die Positronen in den flachen Rydberg-Zustände eingefangen, die durch die langreichweitige Wechselwirkung des Coulomb-Potentials verursacht werden. Das attraktive Potential der negativen Ionen überlagert sich mit dem starken abstoßenden Potential des Kerns. Die kleine Bindungsenergie der Positronen in den Rydberg-Zuständen führt zu einer deutlichen Temperaturabhängigkeit von Positroneneinfang durch das Eintreten des thermisch induzierten Detrappings (Gegenteil von Trapping). Das Detrapping des Positrons kann durch die Detrappingrate δ beschrieben werden [34]:

$$\delta = \frac{\kappa_{st}}{\rho_{st}} \left(\frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{st}}{k_B T}\right). \quad (1.6.11)$$

Dabei ist κ_{st} die Trappingrate der Positronen in den flachen Positronen-Fallen, ρ_{st} ist die Konzentrationen der flachen Positronen-Fallen und E_{st} beschreibt die Bindungsenergie der Positronen in einer flachen Positronen-Falle. Ein direkterer Weg zur Detektion der flachen Positronen-Fallen ist die Messung der Diffusionslänge L^+ mit Hilfe des Rückdiffusion-Experiments, so dass die Abnahme der Diffusionslänge bei den niedrigen Temperaturen die Existenz der flachen Positronen-Fallen zeigen kann. Obwohl, die gemittelte Lebensdauer und der S-Parameter keine Existenz eines Defekts mit dem offenen Volumen zeigen kann, wird die Abnahme von L^+ in dem niedrigen Temperaturbereich durch die Anwesenheit der flachen Positronen-Fallen erklärt [35]. In der Abbildung 1.6.2 ist die Temperaturabhängigkeit der gemittelten Positronenlebensdauer für neutrale, negativ geladene Leerstellen (V^0 und V^-) und shallow traps dargestellt.

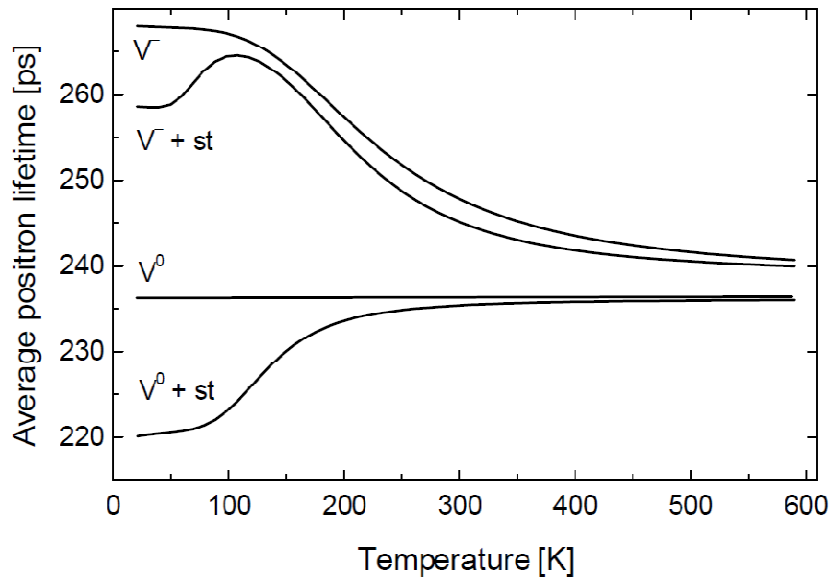


Abbildung 1.6.2: Temperaturabhängigkeit der gemittelten Positronenlebensdauer für neutrale, negativ geladene Leerstellen (V^0 und V^-) und shallow traps [5].

Der Einfang in einer negativ geladenen Leerstelle und in einer flachen Positronen-Falle gibt eine komplexere Temperaturabhängigkeit der gemittelten Positronenlebensdauer (siehe Abbildung 1.6.2). Die gemittelte Lebensdauer τ_{av} steigt mit dem Abfallen der Temperatur bis 100 K an und verringert sich dann mit weiterem Sinken der Temperatur T . Dieser Abfall der gemittelten Lebensdauer bei den niedrigen Temperaturen ist der direkte Nachweis für eine Existenz der flachen Positronen-Fallen.

1.6.2 Einfangen der Positronen durch Leerstellen und ihre Temperaturabhängigkeit

Die Annihilationsparameter, wie die Lebensdauer, ändern sich, wenn die Positronen in den Leerstellen eingefangen werden. Der Einfangprozess basiert auf dem attraktiven Potential des Defekts, das aus dem fehlenden abstoßenden Potential des Kernes stammt. Theoretisch haben Puska et al. [36] das Einfangen der Positronen durch Leerstellen und ihre Temperaturabhängigkeit beschrieben. Sie haben ein Modell des Potentials für den Positroneneinfang durch verschiedene neutrale und geladene Leerstellen angenommen. Das einfachste Modell zur Beschreibung einer neutralen Leerstelle V_0 wurde als ein Kastenpotential dargestellt (siehe Abbildung 1.6.3). Das führt zu einer Temperatur-Unabhängigkeit des Trappingkoeffizienten.

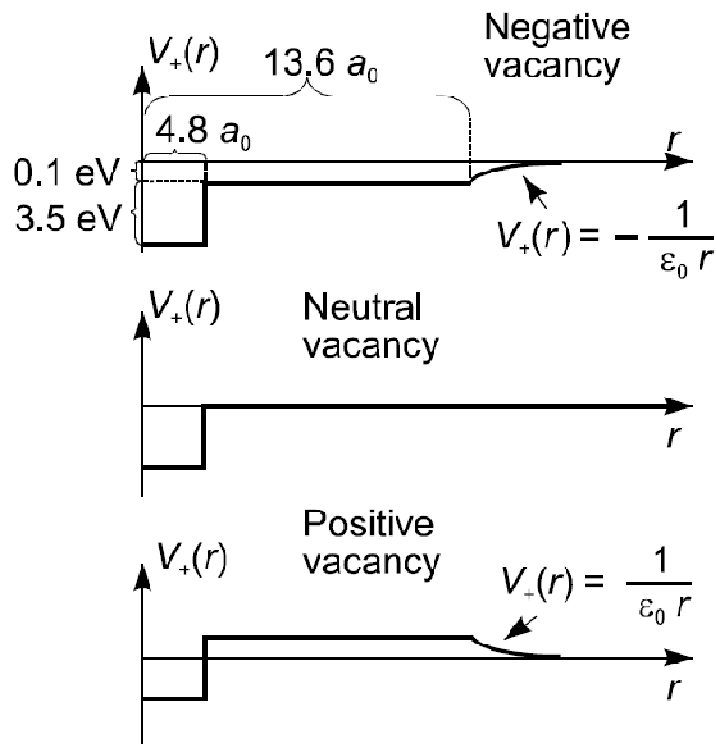


Abbildung 1.6.3: Schematische Darstellung des Potentials der Positronen $V_+(r)$ für negativ, neutral und positiv geladene Leerstelle im Silizium. a_0 ist der Bohrradius. Dem tiefen Potential der Leerstelle (3,5 eV) ist im Fall der geladenen Leerstelle das Coulomb-Potential $V_+(r) = \pm \frac{1}{\epsilon_0 r}$ überlagert. Das Ende des Coulomb-Potentials ist bei $r = 13.6 a_0$ aufgrund der relativ delokalisierten Ladung abgeschnitten. ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante.

Die Ladung der Leerstelle wird durch die Überlagerung des Kastenpotentials auf das Coulomb-Potential erhalten. Auf Grund der relativ delokalisierten Ladung werden die Coulombpotentiale bei einem Radius von $r = 13.6 a_0$ abgeschnitten. Das Potential verschiebt sich um den Wert $Q \times 0.1$ eV in der Nähe der Leerstelle. Q beschreibt den Ladungszustand der Leerstelle und 0.1 ist der Wert des Coulombpotentials von dem abgeschnittenen Zustand. Zusätzlich zu den tief gebundenen Zuständen des Kastenpotentials, wird eine Reihe von Rydberg-Zuständen induziert. Bei den niedrigen Temperaturen führt die repulsive Wirkung des Coulombpotentials einer positiv geladenen Leerstelle auf ein Positron, zu einem kleinen Trappingkoeffizient. Deshalb kann das Einfangen des Positrons durch diese positiv geladenen Leerstellen bei diesen Temperaturen vernachlässigt werden. Bei hohen Temperaturen kann eine thermische Anregung über die Potentialbarriere induziert werden, so dass der Trappingkoeffizient der positiv geladenen Leerstelle nur eine Größenordnung kleiner ist, als der der neutralen Leerstelle (siehe Abbildung 1.6.4). Nach diesen theoretischen Betrachtungen soll das Trapping der Positronen durch eine positiv geladene Leerstelle bei

Raumtemperatur möglich sein. Eigentlich wird die positiv geladene Leerstelle experimentell durch die Positronen-Annihilations-Spektroskopie nicht beobachtet. Ein Grund dafür ist, dass die Positronen nicht genug Zeit haben, um sie die Barriere des repulsiven Coulomb-Potentials zu überschreiten.

Das Coulomb-Potential der negativ geladenen Leerstelle V^- ist effektiv bei tiefen Temperaturen (siehe Abbildung 1.6.4), so dass eine Steigerung des Trappingkoeffizienten in diesem Temperaturbereich beobachtet werden kann.

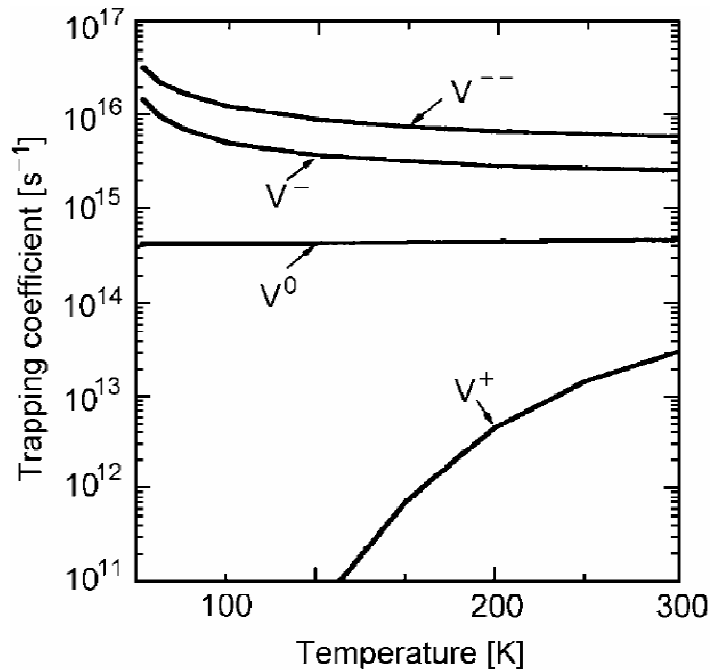


Abbildung 1.6.4: Temperaturabhängigkeit des Trappingkoeffizienten des Positrons für eine neutral, negativ und positiv geladene Leerstelle im Silizium [5].

Der physikalische Grund dafür ist das Auftreten der Rydberg-Zustände, die durch das Coulomb-Potential induziert werden [5].

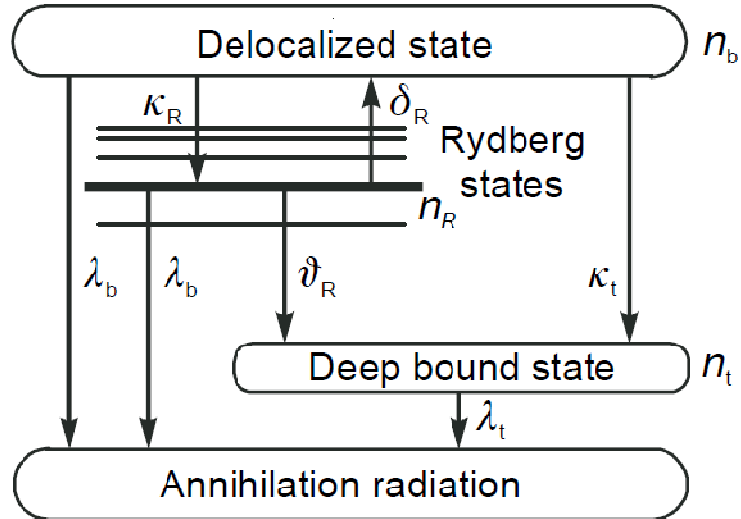


Abbildung 1.6.5: Schematische Darstellung der zwei Trappingstufe der negativ geladenen Leerstelle. Zur Vereinfachung werden die Rydberg-Zustände durch einen Zustand ersetzt [5].

Aus dem freien delokalisierten Zustand können die Positronen durch die Rydberg-Zustände mit einer hohen Übergangsrate eingefangen werden. Trotzdem wird der tiefe Einfang-Zustand des Potentials der Leerstelle durch die Positronen sehr schnell erreicht. Das Einfangen wird durch diesen zweistufigen Prozess effizienter und der gesamte Trappingkoeffizient wird größer als der für eine neutrale Leerstelle. Die Bindungsenergie der Positronen an den Rydberg-Zuständen beträgt circa 10 meV [5]. Somit verringert sich der Trappingkoeffizient mit der Steigerung der Temperatur für negativ geladene Leerstellen. Es gibt zwei Möglichkeiten zum Einfangen der Positronen durch diesen zweistufigen Prozess. Die Erste ist, dass die Positronen in dem Rydberg-Zustand mit die Trappingrate κ_R eingefangen werden (Abbildung 1.6.5). Die Zweite ist, dass die Positronen direkt in dem tiefen Grundzustand der Leerstelle mit der Trappingrate κ_t eingefangen werden. Im Gegensatz zum Grundzustand der Leerstelle kann das Positron thermisch aus dem Rydberg-Zustand mit der Detrappingrate δ_R angeregt werden. Die Positronen können aber auch in den tiefen Zustand mit der Übergangsrate ϑ_R übergehen oder mit der Annihilationsrate λ_b annihilieren. δ_R wurde durch Manninen und Nieminen gerechnet [34] (siehe Gleichung 1.6.12).

$$\delta_R = \frac{\kappa_R}{\rho_v} \left(\frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_R}{k_B T}\right). \quad (1.6.12)$$

λ_t ist die Annihilationsrate in der Leerstelle. Die Positronen, die aus den Rydberg-Zuständen annihilieren werden, spüren die Elektronendichte des bulk-Zustands. Deshalb soll die Annihilationsrate in den Rydberg-Zuständen die gleiche Annihilationsrate des bulk-Zustands aufweisen. ρ_v ist die Konzentration der Leerstellen und E_R ist die Bindungsenergie der Positronen in den Rydberg-Zuständen. Die resultierte Trappingrate dieses zweistufigen Prozesses, dass die Positronen am Anfang in den Rydberg-Zuständen und dann in dem Grundzustand der Leerstelle eingefangen werden, wurde durch Puska et al. beschrieben [36]:

$$\kappa = \frac{\kappa_R \vartheta_R}{\vartheta_R + \delta_R}. \quad (1.6.13)$$

Einfangen der Positronen durch eine negativ geladene Leerstelle

Wie geschrieben wurde, wird die gesamte Trappingrate κ als die Summe der zwei Prozesse erhalten: ein direkt einstufiger Prozess und ein indirekt zweistufiger Prozess. Die Positronen können in dem Rydberg-Zustand mit der Trappingrate κ_R eingefangen werden. Sie können aber auch thermisch aus dem Rydberg-Zustand mit der Detrappingrate δ_R angeregt werden. Dann werden die Positronen in den tiefen Zustand mit der Übergangsrate ϑ_R übergehen oder annihilieren (mit Elektronen) mit der Annihilationsrate λ_b (siehe Abbildung 1.6.6). Das direkt Einfangen (direkt einstufiger Prozess) in dem Grundzustand der Leerstelle tritt bei einer Rate $\kappa_V = \mu_V C_V$ auf. Der effektive Zustand, der sich die Reihe von den Rydberg-Zuständen nähert, besitzt eine Bindungsenergie E_R .

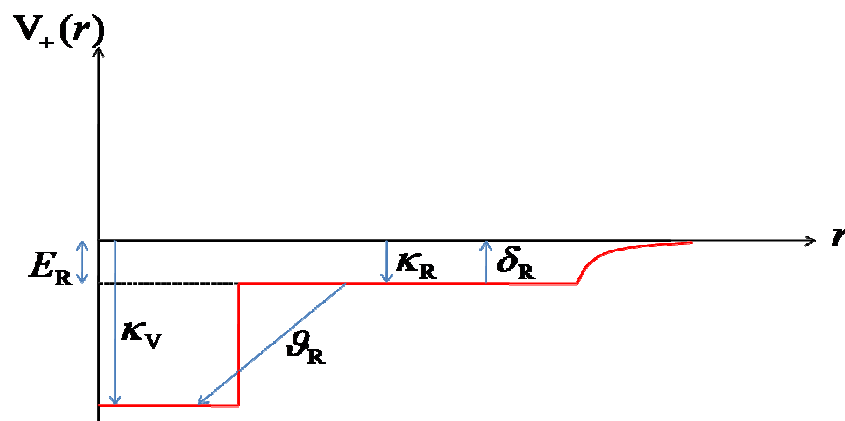


Abbildung 1.6.6: Schematische Darstellung des Einfangs des Positrons zu einer negativ geladenen Leerstelle [29].

Mit der Trappingrate des zweistufigen Prozesses, die durch die Gleichung (1.6.13) gegeben wird, kann die gesamte Trappingrate beschrieben werden:

$$\kappa = \kappa_{\text{direkt}} + \kappa_{\text{indirekt}} = \kappa_{\text{V}} + \frac{\kappa_{\text{R}}}{1 + \frac{\mu_{\text{R}}}{N \vartheta_{\text{R}}} \left(\frac{m^* k_{\text{B}} T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{\text{R}}}{k_{\text{B}} T}\right)} \quad (1.6.14)$$

Dabei beschreibt N die Atomdichte in dem defektfreien Kristall und μ_{R} ist der Trappingkoeffizient der Positronen in den Rydberg-Zuständen, so dass $\kappa_{\text{R}} = \mu_{\text{R}} \frac{C}{N} \cdot C$ ist die Defektdichte.

1.6.3 Einfangen des Positrons durch zwei unterschiedliche Defekte

Der einfachste Fall von zwei verschiedenen Defekten ist eine Leerstelle mit einer flachen Positronen-falle (shallow trap). Wenn sich diese beiden in dem Kristall befinden, muss das Zwei-Defekt-Einfangmodell verwendet werden. In der Abbildung 1.6.7 wird die schematische Darstellung dieses Modells (zwei Arten von Defekten) dargestellt. Das thermalisierte Positron kann durch eine negativ geladene Leerstelle mit einer Trappingrate κ_{d} oder durch shallow trap mit einer Trappingrate κ_{st} eingefangen werden. Das Positron, das durch shallow trap eingefangen wird, kann entweder mit einem Elektron mit einer Annihilationsrate $\lambda_{\text{st}} = \lambda_{\text{b}}$ annihilieren oder mit einer Detrappingrate δ_{st} in den delokalisierten Zustand zurückgehen.

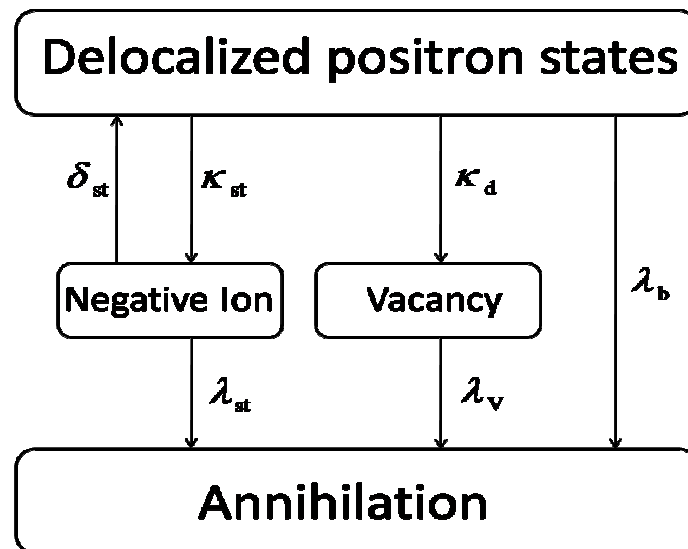


Abbildung 1.6.7: Schematische Darstellung von Einfangen der Positronen durch zwei Einfangarten (shallow trap und negativ geladene Leerstelle).

Die gemittelte Lebensdauer τ_{av} wird in diesem Fall durch die Gleichung bestimmt [37]:

$$\tau_{\text{av}} = \tau_{\text{d}} \frac{(\lambda_{\text{d}} + \kappa_{\text{d}}) \left[\frac{\lambda_{\text{st}}}{\kappa_{\text{st}}} + \frac{\delta_{\text{st}}}{\kappa_{\text{st}}} \right] + \lambda_{\text{d}}}{(\lambda_{\text{b}} + \kappa_{\text{b}}) \left[\frac{\lambda_{\text{st}}}{\kappa_{\text{st}}} + \frac{\delta_{\text{st}}}{\kappa_{\text{st}}} \right] + \lambda_{\text{st}}} \quad (1.6.15)$$

Dabei beschreibt λ_{st} die Annihilationsrate in dem shallow trap und λ_{d} ist die Annihilationsrate in der Leerstelle.

1.7 Andere Methoden

1.7.1 ATSUP

ATSUP (ATomic SUPerposition approximation) ist ein häufig benutztes Programm zur Simulation der Dopplermessungen und zur Bestimmung der Positronenzustände. Die Idee dieses Programmes ist die Abbildung eines dreidimensionalen Positronen-Potentials auf den Gitterpunkten des Realraums. Abhängig von der Struktur des Materials wird die Dichte des Gitters zwischen einem und drei Punkten pro Atomeinheit in jeder Richtung variiert. Die Lösung der Schrödingergleichung dieses Positrons an dieser Position ermöglicht die Bestimmung der Energieeigenwerte ϵ^+ und der Positronenwellenfunktion und damit die Berechnung der Annihilationscharakteristik. Das spürbare Potential des Positrons $V_+(r)$ wird durch Zugabe vom Coulomb-Potential $V_c(r)$ auf die Positron-Elektron-Korrelationsenergie $V_{\text{corr}}(n_-(r))$ erhalten [40].

$$V_+(r) = V_c(r) + V_{\text{corr}}(n_-(r)) \cdot \quad (1.7.1)$$

Dabei ist $n_-(r)$ die Elektronendichte. Die Annäherung der Ladungsdichte und des Coulomb-Potentials wird durch die Bildung des Kristalls mittels Superposition der Einheitszelle verwirklicht. Dieses Programm gibt uns die Werte der Positronenlebensdauer in Metallen und Halbleitern. Außerdem kann man mit Hilfe von ATSUP die Ergebnisse der Doppler-Koinzidenz erhalten.

1.7.2 Raman-Spektroskopie

Dabei wird die untersuchte Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt. Die Streuung dieses Lichts an Atomen oder Molekülen wird als Raman-Streuung bezeichnet. Die Frequenz der Streustrahlung ändert sich nicht gegenüber der Frequenz des abgegebenen Lichts, weil das Photon elastisch gestreut wird. In diesem Fall entsteht eine sogenannte Rayleigh-Streuung.

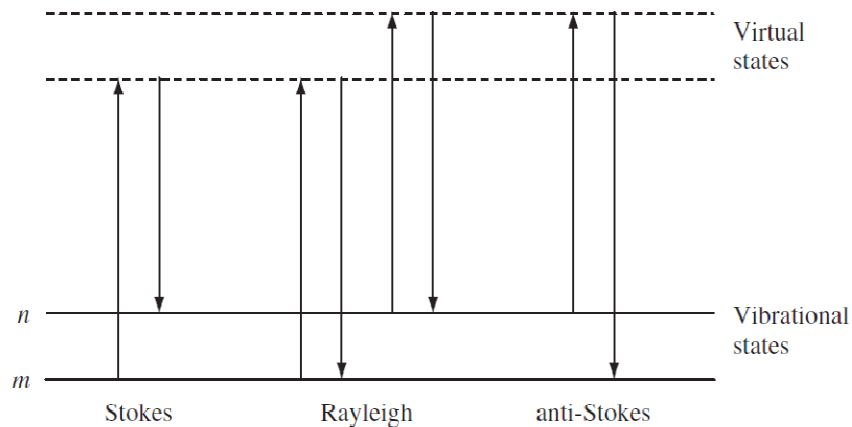


Abbildung 1.7.1: Schematische Darstellung der Stokes-, Rayleigh- und Anti-Stokes-Raman-Streuung [41].

Wenn eine Wechselwirkung zwischen einem anregenden Photon und einem Molekül entsteht, dann gibt es eine Möglichkeit zur Energieübertragung zwischen dem anregenden Photon und dem angeregten Molekül, so dass die Schwingungsenergie im Kristallgitter geändert werden kann. Es gibt deshalb zwei Streueffekte, die die Raman-Streuung erklären. Die erste ist die Stokes-Raman-Streuung, bei der die Energie vom anregenden Photon auf das streuende angeregte Molekül übertragen wird. Deshalb ist in diesem Fall die Frequenz des emittierten Photons geringer als die Frequenz des anregenden Photons. Zum anderen, die Anti-Stokes-Raman-Streuung, bei der die Energie vom streuenden angeregten Molekül auf das anregende Photon übertragen wird. Deshalb ist die Frequenz des emittierten Photons größer als die des anregenden Photons. Die drei Streueffekte sind in der Abbildung 1.7.1 zu sehen.

Kapitel 2

**Defektphysik von
Chalkopyriten**

2.1 Defektphysik von Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)

Die intrinsischen Defekte (Fehler im Kristallgitter) und die extrinsischen Defekte (Verunreinigungen z.B. Dotierung) spielen eine große Rolle für die elektronischen Eigenschaften von Halbleitern, so dass sie direkt den Wirkungsgrad von Halbleiter beeinflussen. Um die Wirkungsgrade der Solarzellen zu optimieren, ist es wichtig, die entstehenden Defekte zu detektieren und ihre physikalische Ursache zu finden. In den Tabellen 1 und 2 sind die bisher gefundenen Werte der intrinsischen Defekte und ihre Bildungsenergien für CuInSe₂ (CIS) und CuGaSe₂ (CGS) zu sehen. Dabei steht V für eine Leerstelle, i steht für ein Zwischengitteratom, und Cu_{Ga} steht beispielweise für ein Kupferatom auf einem Galliumplatz. Im Jahr 1975 haben Migliorato et al. [42] gefunden, dass der Cu-reiche Werkstoff mit einem Se-Defizit n-leitend ist. Außerdem ist der Cu-arme Werkstoff p-leitend. Deshalb soll die Se-Leerstelle (V_{Se}) zur n-Dotierung und die Cu-Leerstelle (V_{Cu}) zur p-Dotierung beitragen. Aus den Tabellen 1 und 2 erkennt man, dass die Bildungsenergien für manche Defekte sehr gering sind. Aus dieser Tatsache kann gesagt werden, dass sich diese Defekte im thermischen Gleichgewicht formieren können. Außerdem wurde es durch Zhang et al. [1], 1998 beobachtet, dass die Defektkomplexe, z.B. (2V_{Cu},In_{Cu}) geringere Bildungsenergien als die Einzeldefekte besitzen. Interessant ist, dass z.B. aus (2V_{Cu},In_{Cu}) durch regelmäßige Anordnung dieser Defektpaare die Defektphasen CuIn₃Se₅ oder CuIn₅Se₈ ausgebildet werden können, die geordnete Defektverbindungen (engl. ODC-ordered defect compound) genannt werden. In den CIGS-Proben können zusätzliche Defekte als ein Mischsystem von CIS und CGS entstehen.

Tabelle 1: Die intrinsischen Defekte von CIS und ihre Bildungsenergien ΔE und Übergangsenergien (Abstand des Leitungsbandes oder Valenzbands zum Donatorzustand oder Akzeptorzustand). n_{Cu} und n_{In} sind die Anzahl der Cu und In Atomen. q ist die Anzahl der überschüssigen Elektronen, die von dem defektfreien-Kristall zu dem Reservoir übertragen werden, um einen Defekt zu formieren [1, 43, 44].

Defekt	ΔE (eV)	n_{Cu}	n_{In}	q
V_{Cu}^0	0.60	+1	0	0
V_{Cu}^-	0.63	+1	0	-1
Defekt Übergangsenergie: $(-/0) = E_{\text{V}} + 0.03$ eV				
V_{In}^0	3.04	0	+1	0
V_{In}^-	3.21	0	+1	-1
$\text{V}_{\text{In}}^{2-}$	3.62	0	+1	-2
$\text{V}_{\text{In}}^{3-}$	4.29	0	+1	-3
Defekt Übergangsenergie: $(-/0) = E_{\text{V}} + 0.17$ eV; $(2-/-) = E_{\text{V}} + 0.41$ eV; $(3-/2-) = E_{\text{V}} + 0.67$ eV				
Cu_{In}^0	1.54	-1	+1	0
Cu_{In}^-	1.83	-1	+1	-1
$\text{Cu}_{\text{In}}^{2-}$	2.41	-1	+1	-2
Defekt Übergangsenergie: $(-/0) = E_{\text{V}} + 0.29$ eV; $(2-/-) = E_{\text{V}} + 0.58$ eV				
$\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$	1.85	+1	-1	+2
In_{Cu}^+	2.55	+1	-1	+1
In_{Cu}^0	3.34	+1	-1	0
Defekt Übergangsenergie: $(0/+) = E_{\text{C}} - 0.25$ eV; $(+/2+) = E_{\text{C}} - 0.34$ eV				
Cu_{i}^+	2.04	-1	0	+1
Cu_{i}^0	2.88	-1	0	0
Defekt Übergangsenergie: $(0/+) = E_{\text{C}} - 0.20$ eV				

Tabelle 2: Die intrinsischen Defekte von CGS und ihre Bildungsenergien ΔE und Übergangsenergien (Abstand des Leitungsbandes oder Valenzbands zum Donatorzustand oder Akzeptorzustand). n_{Cu} und n_{Ga} sind die Anzahl der Cu und Ga Atomen. q ist die Anzahl der überschüssigen Elektronen, die von dem defektfreien Kristall zu dem Reservoir übertragen werden, um einen Defekt zu formieren [1, 43, 44].

Defekt	ΔE (eV)	n_{Cu}	n_{Ga}	q
V_{Cu}^0	0.66	+1	0	0
V_{Cu}^-	0.67	+1	0	-1
Defekt Übergangsenergie: $(-/0) = E_V + 0.01$ eV				
V_{Ga}^0	2.83	0	+1	0
V_{Ga}^-	3.02	0	+1	-1
$\text{V}_{\text{Ga}}^{2-}$	3.40	0	+1	-2
$\text{V}_{\text{Ga}}^{3-}$	4.06	0	+1	-3
Defekt Übergangsenergie: $(-/0) = E_V + 0.19$ eV; $(2-/-) = E_V + 0.38$ eV; $(3-/2-) = E_V + 0.66$ eV				
Cu_{Ga}^0	1.41	-1	+1	0
Cu_{Ga}^-	1.70	-1	+1	-1
$\text{Cu}_{\text{Ga}}^{2-}$	2.33	-1	+1	-2
Defekt Übergangsenergie: $(-/0) = E_V + 0.29$ eV; $(2-/-) = E_V + 0.61$ eV				
$\text{Ga}_{\text{Cu}}^{2+}$	2.04	+1	-1	+2
Ga_{Cu}^+	3.03	+1	-1	+1
Ga_{Cu}^0	4.22	+1	-1	0
Defekt Übergangsenergie: $(0/+) = E_C - 0.49$ eV; $(+/2+) = E_C - 0.69$ eV				
Cu_i^+	1.91	-1	0	+1
Cu_i^0	3.38	-1	0	0
Defekt Übergangsenergie: $(0/+) = E_C - 0.21$ eV				

2.2 Aufbau einer $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ -Dünnschichtsolarzelle

Ein großer Vorteil der Dünnschichtsolarzellen ist der geringere Materialverbrauch und die Kosteneinsparungen. Als Substrat wird am häufigsten ein 3 mm Kalknatronglas verwendet. Dieses Glas hat fast den gleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie die CIGS-Schicht, so werden die mechanischen Spannungen unter der Sonnenbestrahlung vermieden [45]. Das gesamte Schichtsystem setzt sich aus einem Molybdän-Rückkontakt, der CIGS-

Absorberschicht, einer CdS-Bufferschicht und einer ZnO-Schicht zusammen. Die Molybdän-Schicht wird auf dem Substrat mit einer Dicke von 0.3 bis 0.4 μm über einen Sputter-Prozess aufgetragen. Dieses Material besitzt eine geringe Diffusion in die CIGS-Schicht, außerdem beträgt sein Schmelzpunkt circa 2700 °C. Deshalb wird es häufig als Rückkontakt dieser Art von Dünnschichtsolarzelle verwendet. Eine circa 3 μm p-leitende CIGS-Schicht wird auf das Molybdän durch das Co-Evaporationsverfahren aufgetragen. Eine circa 0.05 μm n-leitende CdS-Schicht wird auf der Absorberschicht über ein chemisches Bad aufgetragen. Darauf wird eine circa 0.1 μm ZnO-Schicht über einen Sputter-Prozess verwendet. Als Frontkontakt wird eine mit Al dotierte ZnO-Schicht aufgesputtert. Eine schematische Darstellung des Aufbaus einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle ist in der Abbildung 2.2.1 zu sehen. Die Herstellung der CIGS-Absorberschichten wurde mittels Co-Evaporationverfahren in einem dreiphasigen Prozess verwirklicht. Die Präparation dieser Absorberschichten hat in der Vakuumkammer BAK600 stattgefunden. Darin befinden sich 4 Verdampferquellen der LUXEL Firma. Aus denen werden die einzelnen Elemente Kupfer, Gallium, Indium und Selen verdampft. Im oberen Teil befindet sich ein rotierender Substrathalter. Zur Regelung der Heiztemperatur wurden Eurotherm-2408-Regler verwendet. Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement gemessen. Die in-situ Charakterisierung wurde mittels Laserlichtstreuung (LLS) verwirklicht, sodass sich auf dem Kamerboden Laser und Detektor befinden (mehr Details in [46]). Jedes Element wurde aus Tiegeln oberhalb seiner Schmelztemperatur aus der flüssigen Phase verdampft. In der ersten Phase wurden Indium, Gallium und Selen verdampft, deshalb konnte ein $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ -Präkursor hergestellt werden. Die Substrattemperatur betrug circa 300 °C [83]. Kupfer wurde in der zweiten Phase bei circa 1250 °C verdampft [47]. Die Schutter der Indium- und Galliumquelle wurden geschlossen. Um die Diffusion des Kupfers zu verbessern, wurde die Temperatur des Substrats von circa 300 °C auf circa 500 °C gesteigert. Die quasiflüssige Phase des Cu_xSe bildet sich oberhalb von circa 490 °C, deshalb ist die hohe Temperatur des Substrats notwendig. Die dritte Phase wurde äquivalent zur ersten Phase durchgeführt. Die Substrattemperatur wurde gleich die Substrattemperatur der zweiten Phase eingestellt.

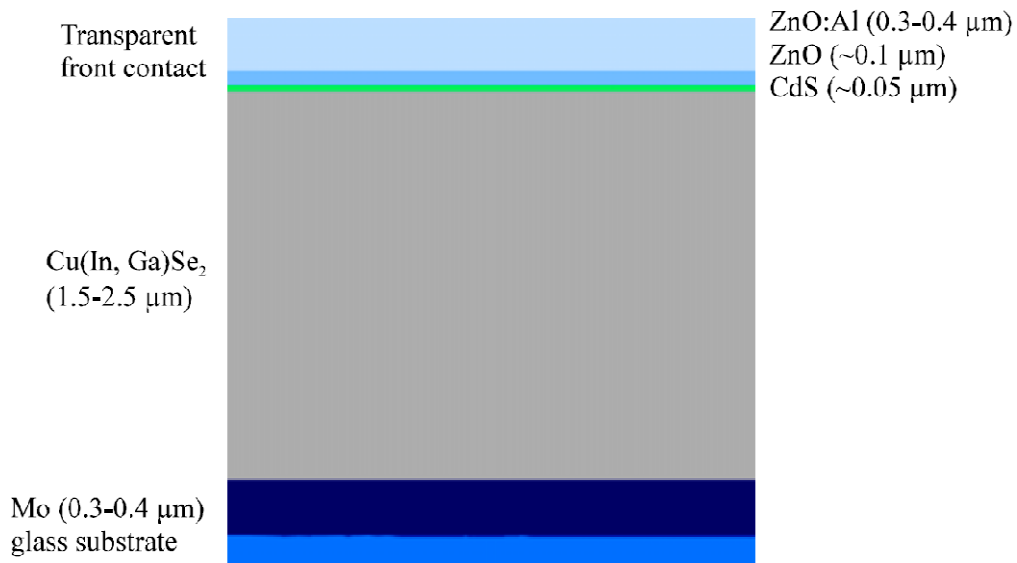


Abbildung 2.2.1: Schematische Darstellung des Aufbaus einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle [47].

2.3 Struktureigenschaften einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle

Abbildung 2.3.1 zeigt die CIS-Einheitszelle mit sechzehn Atomen (4 Kupfer-, 4 Indium-, 8 Selenatome). Diese Chalkopyrit-Verbindung befindet sich in einer tetragonalen Struktur [45]. Grafisch bildet sich diese Struktur durch zwei Zinkblende-Einheitszellen. Wenn Ga Atome in der CIS-Verbindung teilweise die In Atome ersetzen, treten die CIGS-Verbindung auf.

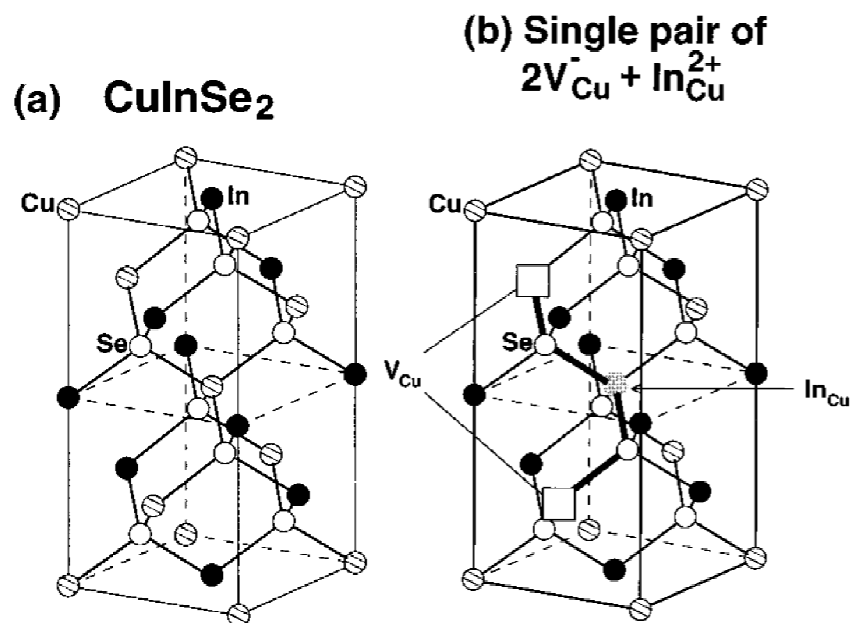


Abbildung 2.3.1: (a) Struktur der CIS-Einheitszelle. (b) Struktur der CIS-Einheitszelle mit $2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ Defekt-Komplex [1].

In der Literatur wird eine Dichte der CIGS-Schichten ρ von etwa 5.7 g/cm^3 angegeben. Durch die Änderung des Gallium-Gehalts in der CIGS-Schicht variiert die Dichte der CIGS-Schichten.

$$\rho = \frac{\text{Atomgewicht } G_A \times \text{Atom in der Einheitszelle } A_{EZ}}{\text{Volumen der Einheitszelle } V_{EZ}}. \quad (2.3.1)$$

Gemäß der tetragonalen Struktur des kristallinen Aufbaus von CIGS lässt sich das Volumen der Einheitszelle durch diese Gleichung bestimmt:

$$V_{EZ} = a^2 c. \quad (2.3.2)$$

Dabei sind a und c die entsprechenden Gitterkonstanten. Für CIS folgendes gilt ($a = 0.56 \text{ nm}$, $c = 1.10 \text{ nm}$). Mit Steigerung des Ga-Gehalts ändern sich die Gitterkonstanten, so dass für CGS ($a = 0.58 \text{ nm}$, $c = 1.15 \text{ nm}$) [48, 49].

Schließlich lässt sich die Dichte über die folgende Formel bestimmt werden:

$$\rho = \frac{4G_{Cu} + 4(G_{In}(x) + G_{Ga}(1-x)) + 8G_{Se}}{\text{Volumen der Einheitszelle } V_{EZ}}. \quad (2.3.3)$$

Tabelle 3: Berechnete Dichten der CIGS-Schicht mit unterschiedlichem Gallium-Gehalt. Ga/III = Ga/(Ga+In).

$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]}$	Ga/III
5.847	0
5.788	0.1
5.729	0.2
5.684	0.3
5.669	0.4
5.645	0.5
5.606	0.6
5.573	0.7
5.556	0,8
5.506	0.9
5.488	1

Durch Änderung des Ga-Gehalts ändert sich außerdem die Bandlücke von $E_g = 1.04$ eV für CIS zu $E_g = 1.7$ eV für CGS [50]. Das Gallium zu (Indium+Gallium)-Verhältnis (Ga/III) zwischen 25% und 30% entspricht der besten Effizienz der CIGS-Solarzelle [51], so dass die Bandlücke in diesem Fall circa 1.2 eV beträgt [52], was der besten Bandlücke von 1.5 eV bei der Beleuchtung mit Sonnenstrahlung Nahe kommt [53].

2.4 Raman-Spektroskopie an Chalkopyriten

Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie kann man Rückschlüsse auf die Zusammensetzung von Chalkopyriten erhalten. Das Schwingungsspektrum in Chalkopyriten enthält unter dem Freiheitsgrad 24 Schwingungsmoden [54].

$$\Gamma_0 = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2 + 7E \cdot \quad (2.3.4)$$

So dass die E-Moden doppelt entartet sind. Es gibt also drei akustische ($\Gamma_{ac} = B_2 + E$) und 21 optische Schwingungsmoden ($\Gamma_{opt} = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$). Dabei sind B und E die Polar-Raman aktiven Moden (longitudinal optisch (LO) und transversal optisch (TO)) [55]. A_1 ist eine Unpolar-Raman aktive Mode. Diese Mode ist mit den gegenphasigen Schwingungen der Anionen im Gitter korrespondiert, während sich die Kationen ruhen. Es wurde beobachtet, dass sich die A_1 -Mode in $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ zu größeren Wellenzahlen mit zunehmendem Gallium-Gehalt verschiebt (173 cm^{-1} für CuInSe_2 , 184 cm^{-1} für CuGaSe_2) [56]. Neben den Hauptphasen ist es möglich, mit Hilfe der Raman-Spektroskopie sekundäre Phasen zu beobachten. Die Untersuchungen an Chalkopyriten zeigen zwei unterschiedliche sekundäre Phasen: Kupferreiche binäre Phasen, die unter den Wachstumsbedingungen des kupferreichen Gehalts stattfinden (z.B. Cu-Se Phase). Zum anderen die sogenannten ODC-Phasen (engl. Ordered Defect Compound), die unter den Wachstumsbedingungen des kupferarmen Gehalts stattfinden. Tabelle 4 zeigt die wichtigsten Moden, die in CIGS auftreten.

Tabelle 4: Die wichtigsten Schwingungsmoden, die in CIGS auftreten [57, 58, 59, 60, 61, 62].

Phase	Wellenzahl des A₁-Peaks (cm⁻¹)
CuInSe ₂	173
CuGaSe ₂	184
CuSe	43
Cu ₃ Se ₂	49
InSe	116, 173, 219
MoSe ₂	169, 240
CuIn ₂ Se _{3,5} (ODC)	156
CuIn ₃ Se ₅ (ODC)	153
CuIn ₅ Se ₈ (ODC)	151

Kapitel 3

**Beschreibung der
verwendeten Proben**

3.1 CIGS mit unterschiedlichem Ga-Gehalt (Ga/III)

Für diese Doktorarbeit wurden verschiedene CIGS-Proben mit Änderung der Ga-Konzentrationen ($\text{Ga/III} = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$) hergestellt. Die meisten dieser Proben wurden im Labor von Herrn Prof. Dr. Roland Scheer und seiner Arbeitsgruppe an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg produziert. Die anderen Proben wurden im Helmholtz-Zentrum-Berlin (HZB), im Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung (ZSW) und an der Nantes-Universität in Frankreich hergestellt.

3.1.1 Serie 1

Diese Serie enthält fünfzehn CIGS-Proben mit unterschiedlichem Ga-Gehalt. Alle Proben dieser Serie wurden im Labor von Herrn Prof. Dr. Roland Scheer und seiner Arbeitsgruppe an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg produziert. Tabelle 5 zeigt die angewendeten Proben dieser Serie und ihre Zusammensetzungen. Das Se/Metall-Verhältnis jeder Probe beträgt circa 5. Außerdem beträgt der Cu-Gehalt (Cu/III) circa 0.88 in jeder Probe.

Tabelle 5: Zusammensetzungen der verwendeten Proben von Serie 1.

Probenbezeichnung	Ga at%	In at%	Cu at%	Se at%	Ga/III
2014-07-04-1	0	25.9	22.79	51.28	0
2014-08-04-1	4.43	20.46	22.76	52.39	0.18
2014-07-03-1	8.07	18.31	21.59	52.05	0.3
2014-07-29-1	8.61	17.32	22.63	51.44	0.33
2014-07-18-1	11.17	13.85	22.56	51.82	0.46
2014-07-07-1	12.4	13.09	22.91	51.6	0.48
2014-07-23-1	13.41	12.26	22.66	51.67	0.52
2014-07-08-1	14.55	11.54	22.03	51.88	0.55
2014-07-24-1	15.17	10.4	22.7	51.7	0.59
2014-07-09-1	15.32	10.21	22.96	51.5	0.6
2014-07-14-1	16	9.5	22.3	51.32	0.62
2014-07-17-1	71.1	8.95	22.02	51.92	0.65
2014-07-16-1	18.3	7.59	22.18	51.93	0.7
2014-08-12-1	19.9	5.58	23.15	51.36	0.78
2014-07-28-1	25.1	0	22.4	52.5	1

In der Abbildung 3.1.1 sind die Vorder- und die Rückseite der Probe 2014-07-03-1 zu sehen. Die Vorderseite zeichnet sich durch die blaue geglänzte Fläche im Gegensatz zur Rückseite (Glas).

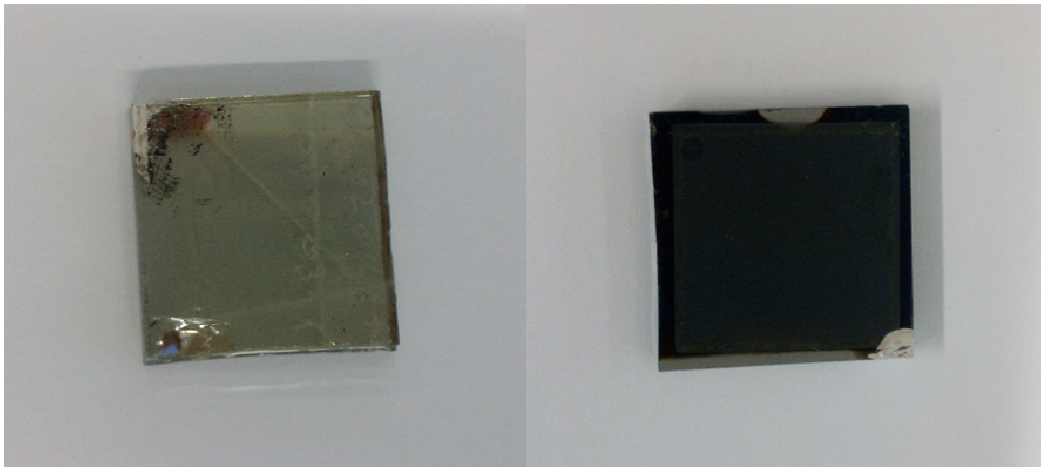


Abbildung 3.1.1: Bild der CIGS-Probe (links: Rückseite und rechts: Vorderseite).

3.1.2 Serie 2

Diese Serie enthält sechs Proben mit unterschiedlichem Ga-Gehalt. Zwei Proben mit $\text{Ga/III} = 0.2$ und 0.8 wurden an der Nantes-Universität in Frankreich hergestellt. Die Breite der Glas-Rückseite jeder Probe beträgt 1 mm. Die anderen vier Proben wurden im Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung (ZSW) gefertigt. Die Glas-Rückseite beträgt 3 mm. Das Se/Metall-Verhältnis jeder Probe dieser Serie beträgt circa 5. Außerdem beträgt der Cu-Gehalt (Cu/III) circa 0.9 in jeder Probe. Tabelle 6 zeigt die verwendeten Proben dieser Serie und ihren unterschiedlichen Ga-Gehalt.

Tabelle 6: Zusammensetzungen der verwendeten Proben von Serie 2.

Probenbezeichnung	Ga/III
ZSW 1	0
Nantes 1	0.2
ZSW 2	0.3
ZSW 3	0.6
Nantes 2	0.8
ZSW 4	1

3.1.3 Serie 3

Nur fünf Proben wurden im Helmholtz-Zentrum-Berlin (HZB) für diese Serie hergestellt. Der Ga-Gehalt ändert sich zwischen 0.2 und 0.37, während das Se/Metall-Verhältnis jeder Probe circa 5 beträgt. Außerdem beträgt der Cu-Gehalt (Cu/III) circa 0.9 in jeder Probe. In der Tabelle 7 sind die verwendeten Proben dieser Serie und ihr unterschiedlicher Ga-Gehalt zu sehen.

Tabelle 7: Zusammensetzungen der verwendeten Proben von Serie 3.

Probenbezeichnung	Ga/III
2571-19-1.3	0.2
2828-1-3.5	0.25
2630-15-3.1	0.28
2832-18-3.1	0.33
3028-11-1.5	0.37

3.2 CIGS mit gleichem Ga-Gehalt

3.2.1 CIGS mit unterschiedlichem Cu-Gehalt

Zur Untersuchung des Einflusses des Cu-Gehalts auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle wurden fünf verschiedene CIGS-Proben mit Änderungen vom Cu-Gehalt ($\text{Cu/III} = \text{Cu}/(\text{Ga}+\text{In})$) im Labor von Herrn Prof. Dr. Roland Scheer und seiner Arbeitsgruppe an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg hergestellt. Tabelle 8 zeigt die verwendeten Proben dieser Serie und ihren unterschiedlichen Cu-Gehalt. Der Ga-Gehalt ist konstant und beträgt circa 0.3 in jeder Probe, während das Se/Metall-Verhältnis circa 5 beträgt.

Tabelle 8: Zusammensetzungen der verwendeten Proben mit unterschiedlichem Cu-Gehalt.

Probenbezeichnung	Cu/III
2015-03-06-1	0.78
2015-03-05-1	0.8
2015-03-03-1	0.81
2015-02-04-1	0.85
2015-03-04-1	0.9

3.2.2 CIGS mit unterschiedlichen Se/Metall-Verhältnissen

Um den Einfluss des Se/Me-Flusses auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle zu untersuchen, wurden vier Proben hergestellt. Dabei wurde der atomare Se/Me-Fluss im Dampf zwischen vier und sieben variiert. Daraus resultieren verschiedene Selen-zu-Metall-Verhältnisse, die durch Röntgenfluoreszenzanalysen bestimmt werden konnten. Die Proben dieser Serie wurden auch im Labor von Herrn Prof. Dr. Roland Scheer und seiner Arbeitsgruppe an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg hergestellt. Tabelle 9 zeigt die verwendeten Proben dieser Serie, die unterschiedliche Se/Metall-Verhältnisse besitzen.

Tabelle 9: Zusammensetzungen der verwendeten Proben mit dem unterschiedlichen Se/Metall-Verhältnis.

Probenbezeichnung	Se/Metall-Verhältnis
2014-11-24-1	4
2014-11-05-1	5
2014-11-18-1	6
2014-11-19-1	7

Zur Untersuchungen aller Proben mit der Positronen-Annihilations-Spektroskopie wurden die Frontkontakt-Schichten (ZnO und Al:ZnO) nicht aufgetragen, so dass nur die Passivierungsschicht CdS auf CIGS geblieben sind. Die Messungen der Proben wurden nicht nur an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg angestellt, sondern auch an der technischen Universität München und an der National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) in Japan gemacht.

Kapitel 4

Messungen und Ergebnisse

4.1 CIGS mit unterschiedlichem Ga-Gehalt

4.1.1 Ergebnisse von Serie 1

4.1.1.1 Raman-Messungen

Um die untersuchten Proben anzuregen, wurde ein Laser der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm benutzt. Die Eindringtiefe dieses Lasers ist circa 100 nm. Die Messung der Frequenzverschiebung wurde mit Hilfe eines Spektrometers (Gitter: 1300 g/mm) und eines Detektors verwirklicht. Um die Spektren zu erhalten, wurde das Laser mit geringer Intensität benutzt, so dass die Proben nicht beschädigt werden.

Abbildung 4.1.1 zeigt die erhaltenen Raman-Spektren für fünf Proben der Serie 1 mit unterschiedlichem Ga-Gehalt (Ga/III).

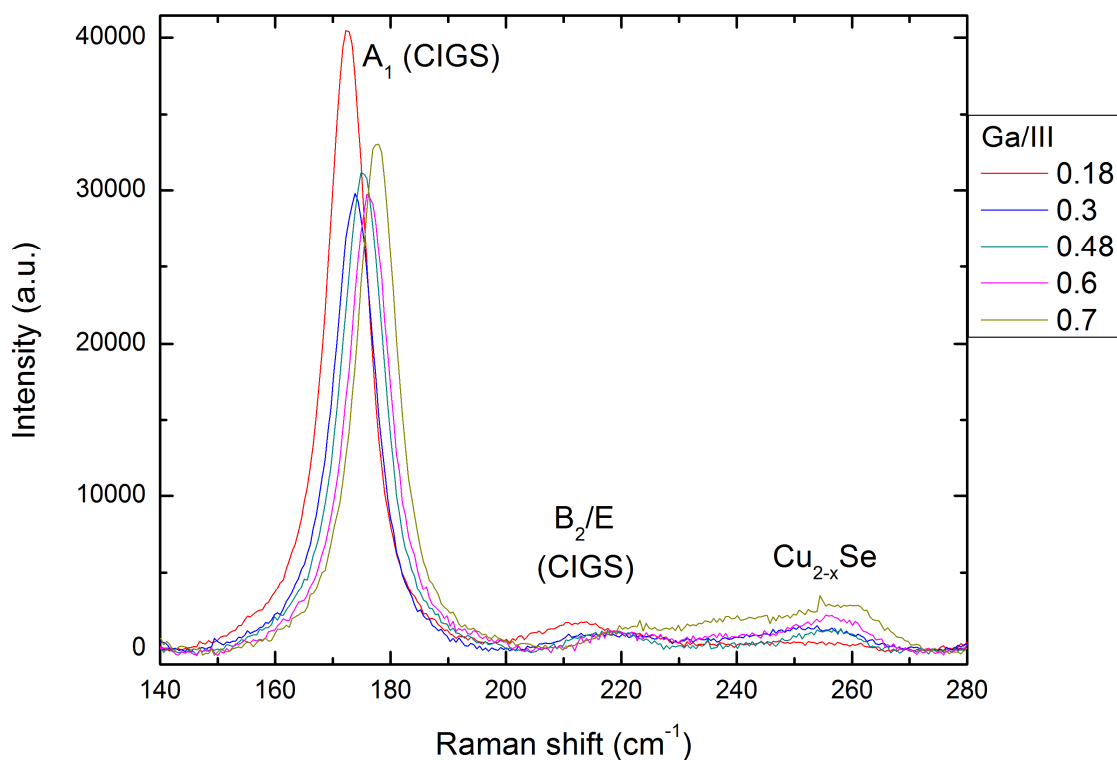


Abbildung 4.1.1: Raman-Spektren der Proben mit $\text{Ga/III} = 0.18, 0.3, 0.48, 0.6$ und 0.7 . Eine deutliche Verschiebung der Position des A_1 -Peaks mit Steigerung von Ga/III ist zu sehen.

Drei Peaks können in den Raman-Spektren beobachtet werden. Der vorherrschende Peak ist der A_1 -Peak der CIGS-Schicht. Überdies wurden die B_2/E - und Cu_{2-x}Se -Peaks bei circa 215

und 258 cm^{-1} beobachtet. Das bedeutet, dass alle untersuchten Proben in der Chalkopyritstruktur existieren [81]. Außerdem bedeutet es, dass Ga/III keinen Einfluss auf die Struktur der Proben hat.

Die Position des A_1 -Peaks aller Spektren wurde mit Hilfe eines Gauß-Fits durchgeführt. Mit Steigerung von Ga/III verschiebt sich der A_1 -Peak zur größeren Wellenzahlen (siehe Abbildung 4.1.2). Das ist eine gute Übereinstimmung mit der Studie von Y. Yan et al. [63] und von A. R Jeong et al. [64]. Diese Verschiebung basiert darauf, dass die Bindungskonstante zwischen den Ga- und Se-Atomen kleiner als die zwischen den In- und Se-Atomen [57, 63, 64] ist. Die Fehler in den A_1 -Verschiebungen sind sehr klein. Deshalb wurden sie in der Abbildung nicht dargestellt.

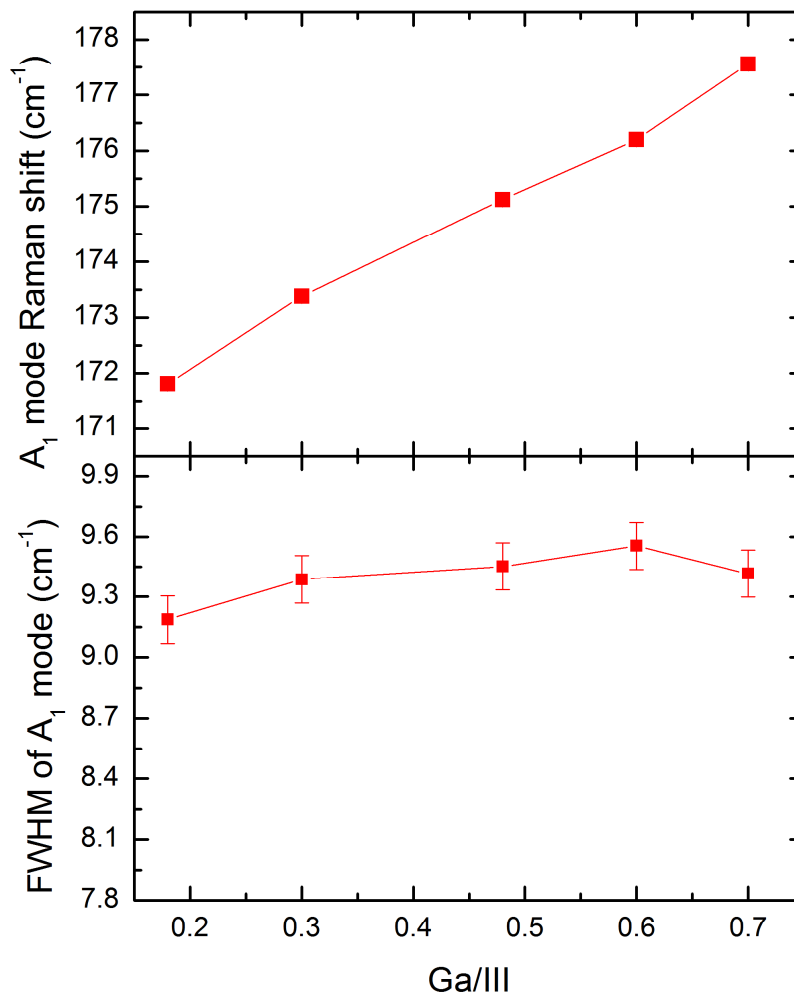


Abbildung 4.1.2: Abhängigkeit zwischen dem Ga-Gehalt und oben: der Position von A_1 -Peak, unten: der Halbwertsbreite dieses A_1 -peaks.

Außerdem wurde die erhaltene Halbwertsbreite (FWHM) des A_1 -Peaks in der Abbildung 4.1.2 gezeigt. FWHM steigt wenig mit Steigerung vom Ga-Gehalt. Das ist ein Nachweis, dass es eine Steigerung der Defektkonzentrationen mit der Steigerung des Ga-Gehalts gibt. Eigentlich haben C.M. Ruiz et al. [65] eine Abhängigkeit zwischen FWHM und den in der CIGS-Schicht entstehenden Defektkonzentrationen gezeigt, so dass mit der Zunahme von FWHM eine Steigerung der Defektkonzentration beobachtet werden müsste. Also, das Raman-Ergebnis zeigt, dass die Konzentration der in der CIGS-Schicht entstehenden Defekte mit Steigerung des Ga-Gehalts steigt.

4.1.1.2 Doppler-Messungen

Die Untersuchung der Defekte aller Proben der Serie 1, die im Kapitel 3.1.1 beschrieben wurden, wurde mittels des Positronenstrahlsystems der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg gemessen. Um die dominanten Defekte und den Einfluss der Ga/III-Variation verstehen zu können, wurden Doppler-Verbreiterungs-Untersuchungen für jede Probe gemacht. Abbildung 4.1.3 zeigt diese Ergebnisse. Die mittlere Dauer der Messung eines Punktes ist von den erhaltenen counts abhängig. Normalerweise müssen mindestens 500000 counts erhalten werden. Mittels des Positronenstrahlsystems POSSY der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg betrug die Messungsdauer circa eine Stunde für jeden Punkt. Für jede Probe wurde der S-Parameter in Abhängigkeit der Positronenenergie E bzw. der mittleren Eindringtiefe der Positronen gemessen. Der Zusammenhang zwischen der mittleren Eindringtiefe und der Positronenenergie ist durch die Gleichungen (1.2.1 und 1.2.2) bestimmt. Zum Vergleich die Proben untereinander wurde der S-Parameter über den S-Parameter einer bulk Silizium-Probe normiert.

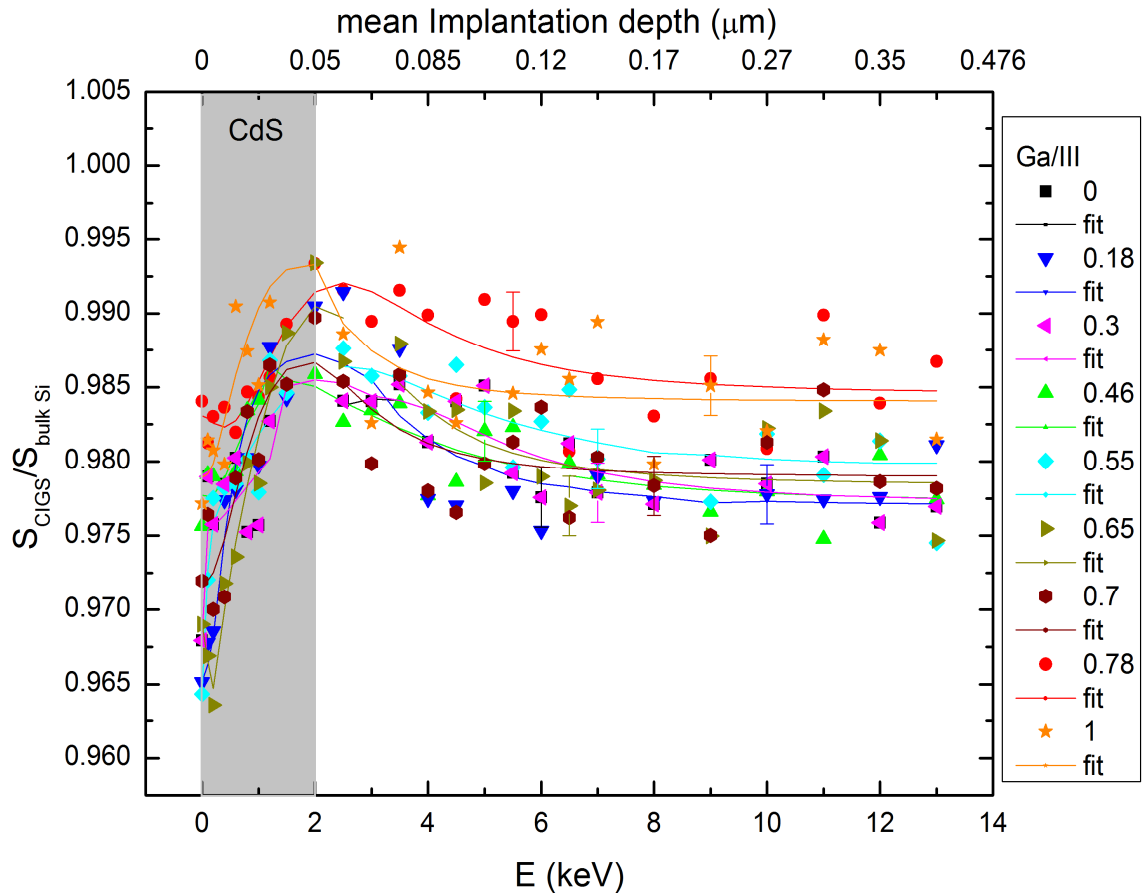


Abbildung 4.1.3: S-Parameterkurven der untersuchten CIGS-Proben der Serie 1 in Abhängigkeit der Positronenenergie E bzw. der mittleren Eindringtiefe der Positronen.

Um die mittlere Eindringtiefe richtig auszurechnen, musste die Passivierungsschicht aus CdS mit ihrer Dichte betrachtet werden.

Die Verläufe des S-Parameters aller Proben ähneln sich und zeigen kleine Unterschiede untereinander. Wenn sich die Positronenenergie erhöht, steigt der S-Parameter zuerst stark an. Ab circa 2 keV nimmt der langsam ab und geht ab circa 8 keV in ein Plateau über. Der Anstieg am Anfang kann für alle Proben beobachtet werden. Ein Grund dafür, ist die Existenz der Passivierungsschicht CdS, die eine Dicke von circa 50 nm aufweist. Ab 8 keV (Eindringtiefe beträgt circa 170 nm) wird ein homogener Bereich beobachtet, der sicher der CIGS-Schicht entspricht. Dieser Bereich dehnt sich bis circa 1500 nm aus. Wenn die Positronenenergie weiter zunimmt, muss sich der S-Parameter verringern. Ein Grund dafür ist, dass die Molybdän-Schicht wirken kann. Dieser Bereich (ab 1500 nm) ist für diese Arbeit nicht wichtig, deshalb wurde er in allen Messungen aller CIGS-Serien nicht betrachtet.

Wegen der Stabilitätsprobleme des S-Parameters im Energiebereich ab 13 keV konnte das Experiment bei höheren Energien nicht durchgeführt werden.

Bei den kleinen Positronenenergien kann für manche Proben z.B. die Probe mit Ga/III = 0.65 ein geringerer S-Parameter gemessen werden. Der Grund dafür konnte bisher nicht geklärt werden. Eine mögliche Erläuterung ist, dass wenige Defekte an der Oberfläche bei der Herstellungsmethode verursacht wurden. Die Kurven wurden mit Hilfe des VEPFIT-Programms angepasst [39]. Aus dem Output dieses Programms kann man den Mittelwert des S-Parameters der CIGS-Schicht für jede Probe erhalten. Dieser Mittelwert kann auch im Bereich zwischen 8 und 13 keV berechnet werden, da sich für alle Proben in diesem Bereich ein Plateau ausbildet, aber er ist genauer aus dem VEPFIT-Programm. Einen kleinen Unterschied zwischen den Werten des S-Parameters aus dem VEPFIT-Programm und den im Bereich von 8 bis 13 keV gerechneten Werten zeigt die Abbildung 4.1.4.

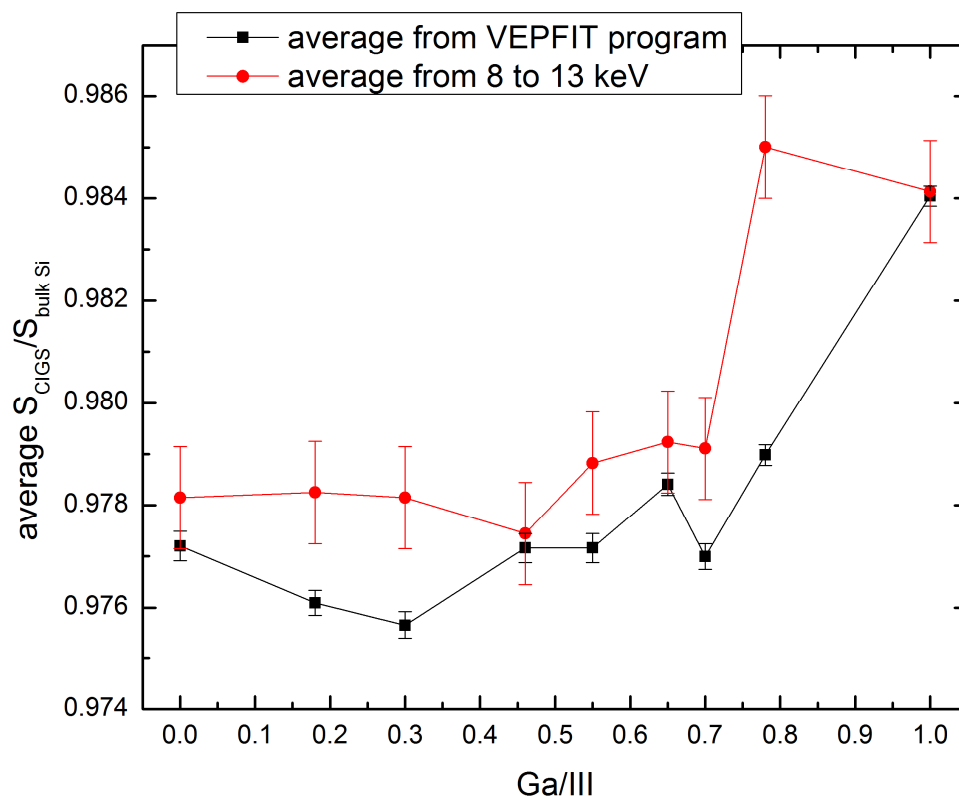


Abbildung 4.1.4: Mittelwert des S-Parameters (schwarz: Mittelwert aus dem VEPFIT-Programm, rot: Mittelwert im Bereich zwischen 8 und 13 keV).

Aus der Abbildung wird beobachtet, dass die Fehler aus dem VEPFIT-Programm kleiner sind. Aus der schwarzen Linie der Abbildung 4.1.4, die die S-Mittelwerte aus VEPFIT-Programm beschreibt, kann man sehen, dass mit Steigerung des Ga-Gehalts bis $Ga/II = 0.3$ der mittlere S-Parameter abfällt. Danach steigt der mittlere S-Parameter mit Steigerung von Ga/III . Die Proben, die einen Ga-Gehalt zwischen 0.18 und 0.3 besitzen, zeigen den kleinsten S-Parameter. Das bedeutet, dass diese Proben die wenigsten Defektkonzentrationen besitzen. Dieser Bereich müsste genauer untersucht werden (Proben der Serie 3). Wenn Ga/III kleiner als 0.18 ist, entsteht in der Probe eine große Anzahl von Defekten. Ab $Ga/III = 0.3$ beginnt die Defektkonzentration nochmal zu steigen, so dass die Probe, die kein Indium besitzt, die höchste Anzahl von Defekten besitzt.

Ziel dieser Arbeit ist es auch zu untersuchen, ob es einen Zusammenhang zwischen den entstehenden Defekten und der elektrischen Charakterisierung der aus diesen CIGS-Schichten hergestellten Solarzellen gibt. Deshalb wurde der Wirkungsgrad (die Effizienz) jeder Probe gemessen. Für die elektrischen Messungen wurde jede Probe durch Ritzungen in einzelne kleine Zellen geteilt. Die Kontaktierungen sind in diesem Fall wichtig, um die elektrischen Messungen machen zu können. Diese elektrischen Messungen wurden im Labor von Herrn Prof. Dr. Roland Scheer und seiner Arbeitsgruppe an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt. Abbildung 4.1.5 zeigt die erhaltenen Wirkungsgrade in Abhängigkeit von Ga/III . Außerdem werden die Wirkungsgrade mit dem gemittelten S-Parameter, der mit Hilfe des VEPFIT-Programms erhalten wurde, verglichen.

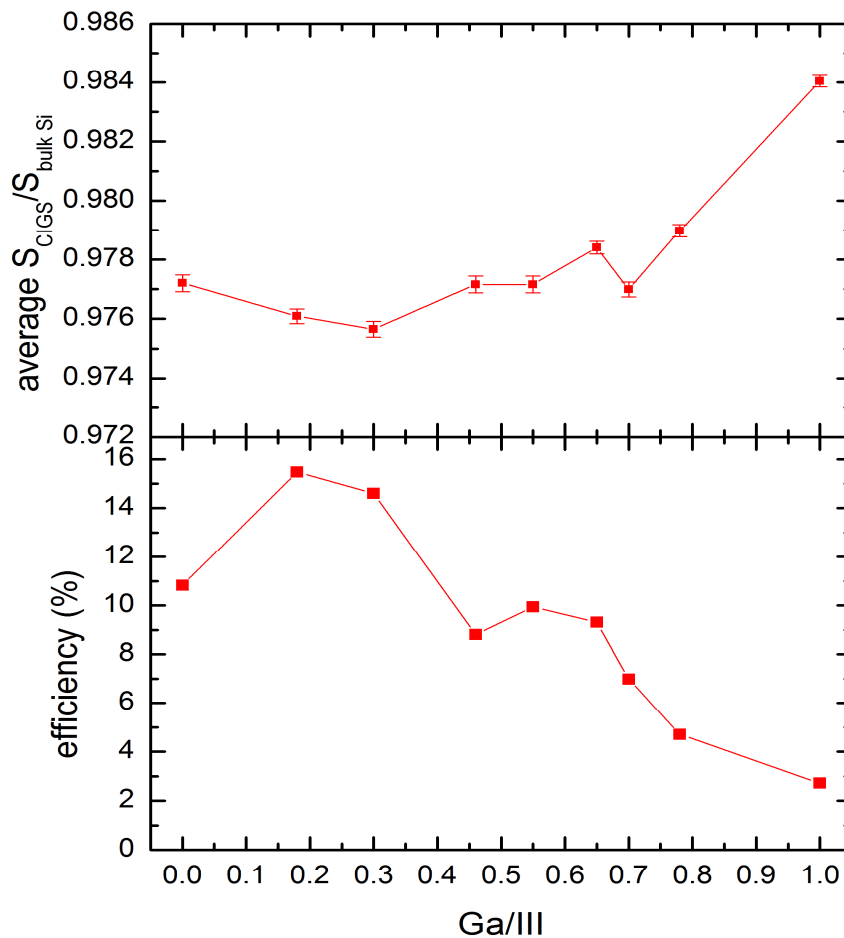


Abbildung 4.1.5: Die Abhängigkeit von Ga/III mit oben: dem gemittelten S-Parameter der CIGS-Schicht, unten: dem Wirkungsgrad der CIGS-Solarzellen.

Der höchste Wirkungsgrad wurde bei einem Ga-Gehalt zwischen 0.2 und 0.3 erreicht, was mit den Rechnungen durch Y. Hamakawa übereinstimmt [51]. Es wurde bestimmt, dass der optimale Ga-Gehalt zwischen 20 und 30 % ist. Eine weitere Steigerung des Ga-Gehalts ab 0.3 führt zu Abnahme des Wirkungsgrads. Ein Zusammenhang zwischen Defektkonzentrationen (S-Parameter) und dem Wirkungsgrad ist in der Abbildung 4.1.5 zu sehen. Mit Steigerung der Defektdichte beginnt sich die Effizienz der Solarzelle zu verringern. Das deutet darauf hin, dass die Defekte als Einfangzonen (engl. trapping centers) der Ladungsträger wirken. Die beste Effizienz wurde bei der Probe, die die wenigste Anzahl von Defekten besitzt, gemessen. Vielleicht hängt die Effizienz der Solarzelle auch mit der Art der in der CIGS-Schicht entstehenden Defekte zusammen, was mittels Doppler-Verbreiterungs-Kurve nicht bestimmt werden kann.

4.1.1.3 Lebensdauer-Messungen

Die Lebensdauern der Positronen für verschiedene Leerstellen und Leerstellen-Komplexe wurden mittels des ATSUP-Programms berechnet. Die Ergebnisse der Lebensdauer-rechnungen sind in der Tabelle 10 zu sehen [5].

Tabelle 10: theoretisch berechnete Lebensdauern für unterschiedliche Leerstellen und Leerstellen-Komplexe in der CIGS-Schicht.

Defekt	Lebensdauer der Positronen (ps)
bulk	240.26
V_{Cu}	271.35
V_{Ga}	278.11
V_{In}	278.92
V_{Se}	276.05
$2V_{Cu}$	285.99
$2V_{In}$	294.76
$2V_{Se}$	291.38
$V_{Cu}-V_{Se}$	338.34
$V_{Cu}-V_{Ga}$	290.44
$V_{Cu}-V_{In}$	291.75
$V_{Ga}-V_{Se}$	346.14
$V_{Se}-V_{In}$	350.65
$V_{Cu}-V_{In}-V_{Se}$	389.47
$V_{Cu}-V_{Ga}-V_{Se}$	384.22
$3V_{Cu}$	289.71
$3V_{Se}$	303.51
$3V_{In}$	299.84
$4V_{Cu}$	290.88
$4V_{Se}$	316.74
$5V_{Se}$	319.23
$V_{Cu}-2V_{Se}$	335.45
$2V_{Cu}-V_{Se}$	375.64
$(V_{Cu}-V_{Se})_2$	373.49
$(V_{Cu}-V_{Se})_3$	404.88

Die Lebensdauern der Positronen in den CIGS-Schichten dieser Serie wurden bei Raumtemperatur durch Positronen-Lebensdauer-Spektroskopie unter Verwendung einer Strahlenergie von 16 keV (entspricht einer Tiefe von 0.59 μm) an der National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) in Japan gemessen. Tabelle 11 zeigt die erhaltenen Lebensdauerkomponenten und ihren Intensitäten für die fünfzehn verwendeten Proben mit unterschiedlichem Ga-Gehalt.

Tabelle 11: Die gemessenen Lebensdauern der Positronen in den CIGS-Proben und ihre abhängige Intensitäten.

Ga/III	Lebensdauern und ihre Intensitäten	
	τ_1/I_1 (ps/%)	τ_2/I_2 (ps/%)
0	301/98.3	890.4/1.69
0,18	295/94.91	588.2/5.08
0,3	298/97.65	695.2/2.34
0,33	294/96.48	673.6/3.52
0,46	296/96.98	652.7/3.02
0,48	302/99.29	761.8/0.71
0,52	300/98.67	962/1.32
0,55	297/98.76	951.4/1.24
0,59	294/95.99	643.8/4.00
0,6	297/99.35	761.8/0.65
0,62	297/98.09	883.3/1.91
0,65	297/96.12	726.9/3.88
0,7	298/97.96	761.8/2.04
0,78	295/96.64	631.5/3.36
1	293/98.39	725.1/1.6

Die Positronenlebensdauern für das defektfreie Volumen und für verschiedene Defektarten wurden theoretisch für CuInSe_2 (CIS) mittels der Superimposed-atom-Methode nach Puska und Niemenen bestimmt [66]. A. Polity et al. [82] haben in ihrer Veröffentlichung die Positronenlebensdauern der einzigen Defekte für CIS geschrieben. Die Positronenlebensdauer für das defektfreie Volumen betrug circa 235 ps. Mit Hilfe des ATSUP-Programms (siehe Abschnitt 1.7.2) konnte die Lebensdauer für das defektfreie Volumen für CIGS berechnet werden. Diese beträgt 240.3 ps.

Die erste Lebensdauerkomponente τ_1 für alle Proben (Tabelle 11) ist größer als die Lebensdauer für das defektfreie Volumen für CIGS, die mit Hilfe des ATSUP-Programms berechnet wurde (siehe Tabelle 10). Diese Lebensdauerkomponente τ_1 zeigt, dass jede Probe Defekte besitzt. Aber ihre Intensität ist viel hoch (circa 98% für jede Probe). Vielleicht wurden alle Positronen in Defekten eingefangen (Sättigungseinfang, auch engl. saturation trapping). Es kann möglich sein, dass alle Proben dieser Serie viele Defekte besitzen [5]. In diesem Fall ändert sich der Annihilationsparameter nicht mehr mit der Änderung der Defektkonzentration, was leider nicht in der Abbildung 4.1.3 beobachtet wurde. Deshalb muss eine andere Serie von CIGS-Proben mit unterschiedlichem Ga-Gehalt untersucht werden. Die zweite Lebensdauerkomponente τ_2 beträgt für einige Proben zwischen 588 und 700 ps. Die mit ihr abhängige Intensität beträgt circa 2.5%. Diese Lebensdauer kann deshalb ein Nachweis von Leerstellenclustern sein. Die Lebensdauer größer als 800 ps für einige Proben kann nur auf die Bildung von Positronium innerhalb der offenen Volumenbereiche in den CIGS-Schichten beschrieben werden [67, 68].

4.1.2 Ergebnisse von Serie 2

4.1.2.1 Doppler-Messungen

Diese Serie enthält sechs Proben, die sich durch Ga/III voneinander unterscheiden (Abschnitt 3.1.2). Die Untersuchungen der Defekte aller Proben dieser Serie wurden mittels des Positronenstrahlensystems POSSY der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt. Abbildung 4.1.6 zeigt die Ergebnisse der Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie.

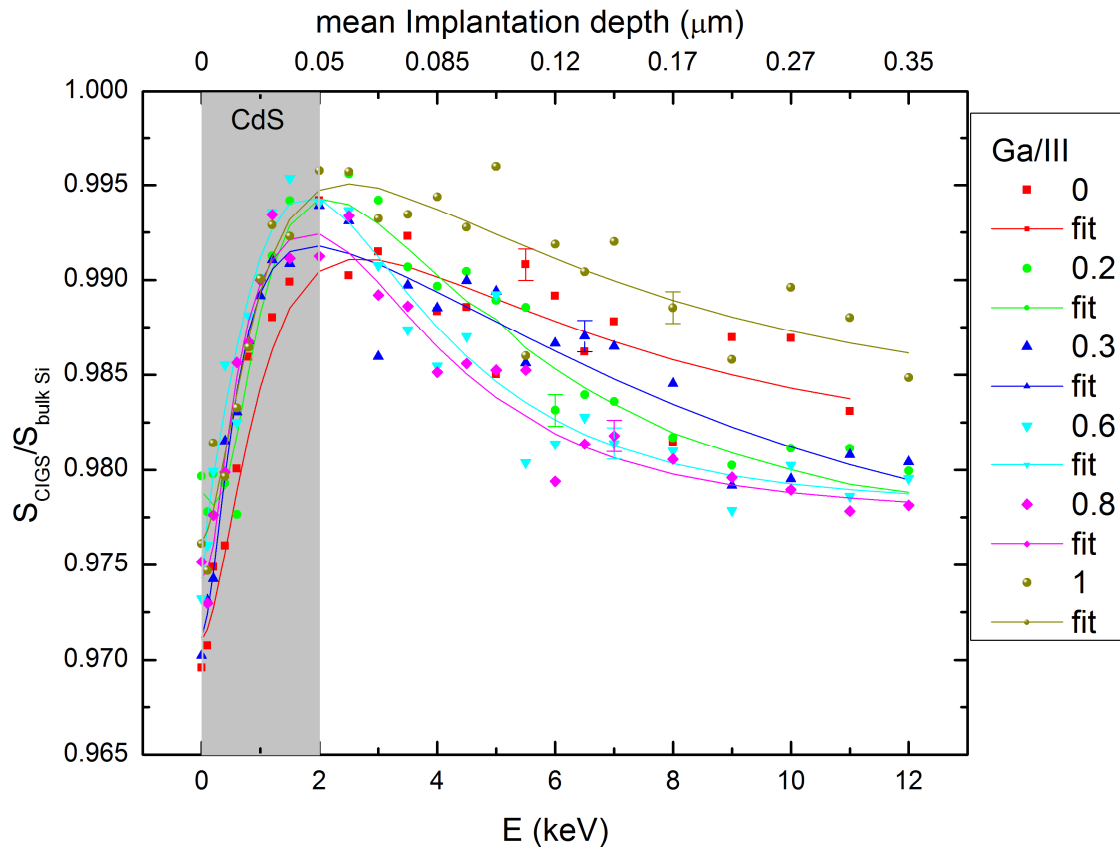


Abbildung 4.1.6: S-Parameterkurven der untersuchten CIGS-Proben der Serie 2 in Abhängigkeit von der Positronenenergie E bzw. von der mittleren Eindringtiefe der Positronen.

Auch hier ähneln sich die Verläufe des S-Parameters aller Proben und zeigen kleine Unterschiede untereinander. Mit Steigerung der Positronenenergie nimmt der S-Parameter zuerst stark zu. Ab circa 3 keV nimmt der langsam ab und geht ab circa 8 keV in ein Plateau über. Wegen der Stabilitätsprobleme des S-Parameters im Energiebereich ab 13 keV konnte das Experiment bei höheren Energien nicht durchgeführt werden. Der höchste S-Parameter entspricht wieder dem der Passivierungsschicht. Ab 8 keV (Eindringtiefe beträgt circa 170 nm) wurde ein homogener Bereich beobachtet, der sicher der CIGS-Schicht entspricht.

Die Kurven des S-Parameters der CIGS-Schichten wurden mit Hilfe des VEPFIT-Programms angepasst. Die erhaltenen Mittelwerte der S-Parameter sind in der Abbildung 4.1.7 zu sehen. Außerdem zeigt diese Abbildung die Effizienz der Solarzelle der Proben, die im Labor von Prof. Scheer und seiner Fachgruppe gemessen wurden, in Abhängigkeit von Ga/III.

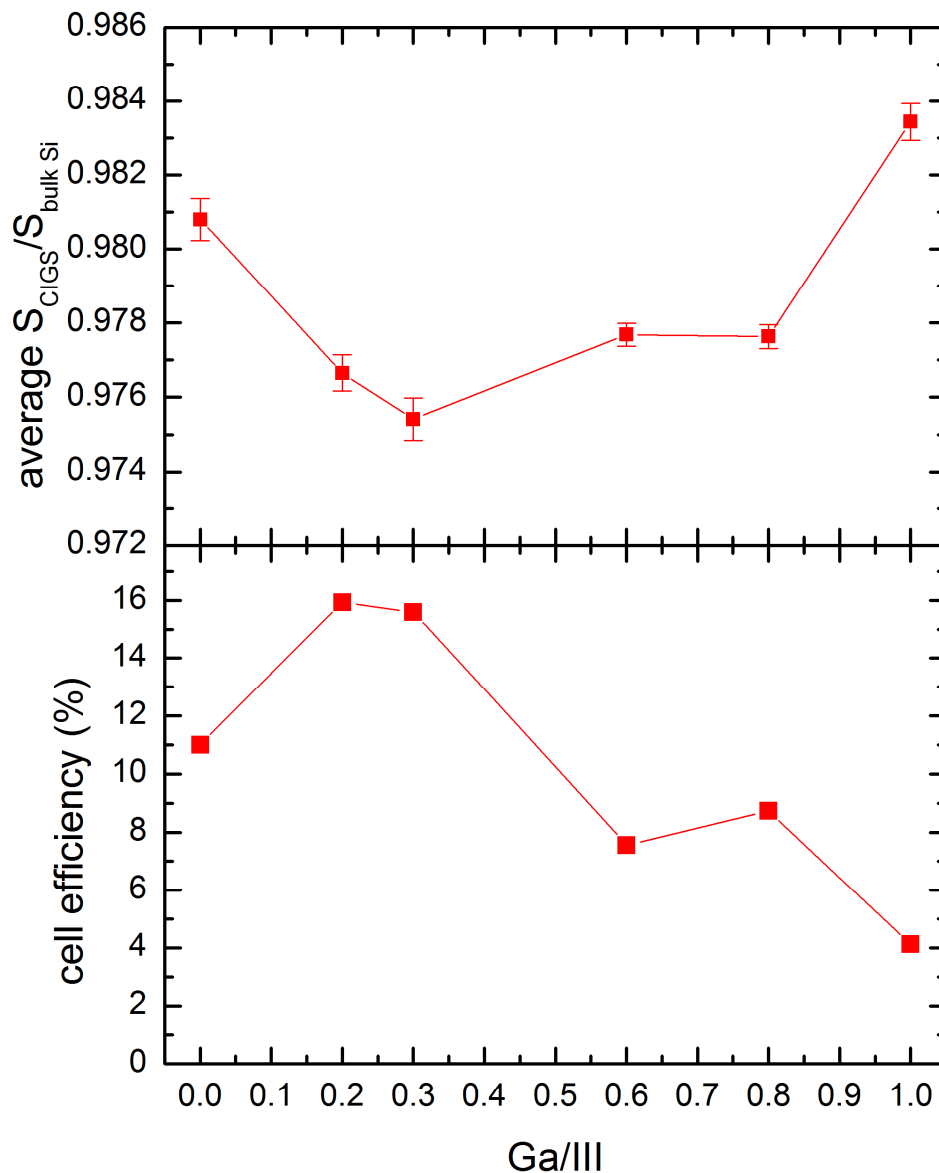


Abbildung 4.1.7: Die Abhängigkeit des Ga-Gehalts mit oben: dem gemittelten S-Parameter der CIGS-Schicht, unten: dem Wirkungsgrad der CIGS-Solarzellen.

Ein Zusammenhang zwischen der Konzentration (S-Parameter) der in der CIGS-Schicht entstehenden Defekte und dem Wirkungsgrad der CIGS-Solarzelle (Effizienz) kann aus der Abbildung 4.1.7 beobachtet werden. Die CIGS-Schichten mit dem höheren S-Parameter zeigen die verringerten Werte der Effizienz der Solarzelle. Das deutet darauf hin, dass die Defekte als Einfangzonen (engl. trapping centers) der Ladungsträger wirken. Das bedeutet,

dass sich die Effizienz der Solarzelle der Proben verringert, wenn die eine höhere Defektkonzentration besitzen. Die beste Effizienz ist für die Proben, die mit einem Ga-Gehalt im Bereich zwischen 0.2 und 0.3 gemessen wurden, was die Ergebnisse der ersten Serie bestätigt (siehe Abbildung 4.1.5). Das stimmt auch gut mit der Studie von Hamakawa, dass das optimale Verhältnis von Ga/III ~ 0.3 ist [51], wobei die Proben mit Ga/III = 0.2 und 0.3 die geringsten Defekt-konzentrationen und die höchsten Effizienzen zeigen. Aus diesen Beobachtungen wird geschlossen, dass die in der CIGS-Schicht entstehenden tiefen Defekte die Leistung der CIGS-Solarzelle beeinflussen können. Es bleibt noch aber die Möglichkeit, dass nicht nur die Defektkonzentrationen sondern auch die Defekttypen einen Einfluss auf die Effizienz der Solarzelle haben. Deshalb müsste der sogenannte W(S)-Plot gezeigt werden (siehe Abbildung 4.1.8).

Die Anzahl der verschiedenen Arten von Leerstellen kann durch die Untersuchung der Linearitäts-Beziehung zwischen dem S- und dem W-Parameter erforscht werden. Dies ist wegen der Tatsache, dass beide S- und W-Parameter auf die Defektart und Defektkonzentration empfindlich sind.

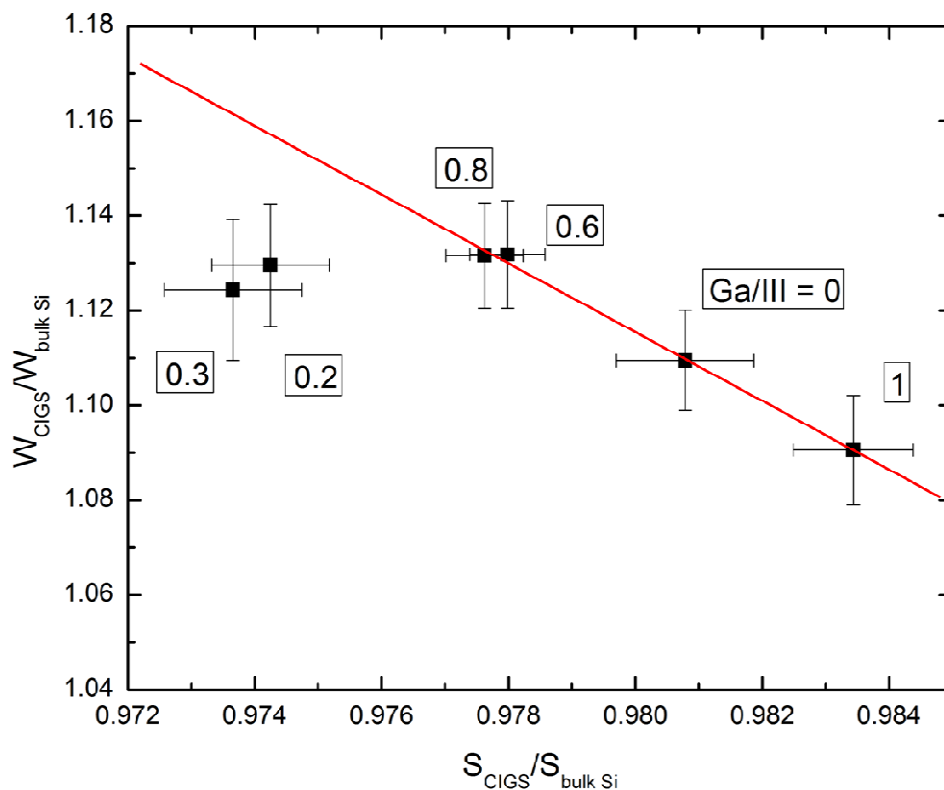


Abbildung 4.1.8: Der W(S)-Plot der CIGS-Schichten, die einen unterschiedlichen Ga-Gehalt besitzen.

Die S- und W-Werte entsprechen dem Bereich der CIGS-Schicht jeder Probe. Die Werte wurden mit Hilfe des VEPFIT-Programms bestimmt. Wie deutlich gezeigt ist, liegen die erhaltenen S- und W-Werte aller Proben nicht auf derselben Linie. Die S- und W-Werte der Proben mit $Ga/III = 0.2$ und 0.3 sind weit von der Linie entfernt. Dies deutet darauf hin, dass die Defekte der untersuchten Proben wahrscheinlich nicht vom gleichen Typ sind. Vielleicht besitzen die Proben mit $Ga/III = 0, 0.6, 0.8$ und 1 eine gleiche Defektart wie die Proben mit $Ga/III = 0.2$ und 0.3 . Aber sie besitzen wahrscheinlich noch zusätzlich eine andere Art von Defekten. Es ist schwierig, die Art der Defekte durch die Doppler-Verbreiterungs-Spektren zu bestimmen. Deshalb müssen die Lebensdauer- und die Dopplerkoinzidenz-Messung durchgeführt werden.

Auf jeden Fall muss eine Serie von Proben, die den Ga/III -Wert zwischen 0.2 und 0.3 besitzt, genauer untersucht werden (Abschnitt 4.1.3).

4.1.3 Ergebnisse von Serie 3

4.1.3.1 Doppler-Messungen

Da die Proben, die einen Ga-Gehalt zwischen 0.2 und 0.3 besitzen, die höchste Effizienz zeigen, müssen diese Proben genauer untersucht werden. Diese Serie enthält fünf Proben, die sich durch den Ga-Gehalt (Ga/III) voneinander unterscheiden (Abschnitt 3.1.3). Die Untersuchungen der Defekte aller Proben dieser Serie wurden an der "Technischen Universität München" (TUM) durchgeführt. Abbildung 4.1.9 zeigt die Ergebnisse der Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie.

Im Gegensatz zu dem S-Parameter der CdS-Schicht der anderen vergangenen Proben ist der S-Parameter der Passivierungsschicht dieser Proben-Serie kleiner, so dass alle Kurven der Proben dieser Serie am Anfang (bis $E = 5$ keV) unterschiedlich verlaufen, im Vergleich zu den Kurven der vergangenen Serien. Die Ursache dafür ist bis jetzt nicht klar. Unter Berücksichtigung, dass diese Serie im HZB hergestellt wurde und die anderen Serien in der MLU hergestellt wurden, kann es aber möglich, dass andere CdS Materialien benutzt werden, so dass die Stöchiometrie der Schicht dieser Serie und der anderen Serien an der Oberfläche unterschiedlich ist. Für einige Proben kann ein hoher S-Parameter in einem Energiebereich von 8 bis 25 keV beobachtet werden. Der entspricht der Annihilation der Positronen in der CIGS-Schicht. Es ist klar, dass die Proben mit $Ga/III = 0.2$ und 0.37 im Vergleich zu den

anderen Proben höhere Werte von S-Parameter zeigen. Das bedeutet, dass diese beiden Proben eine höhere Defektkonzentration besitzen.

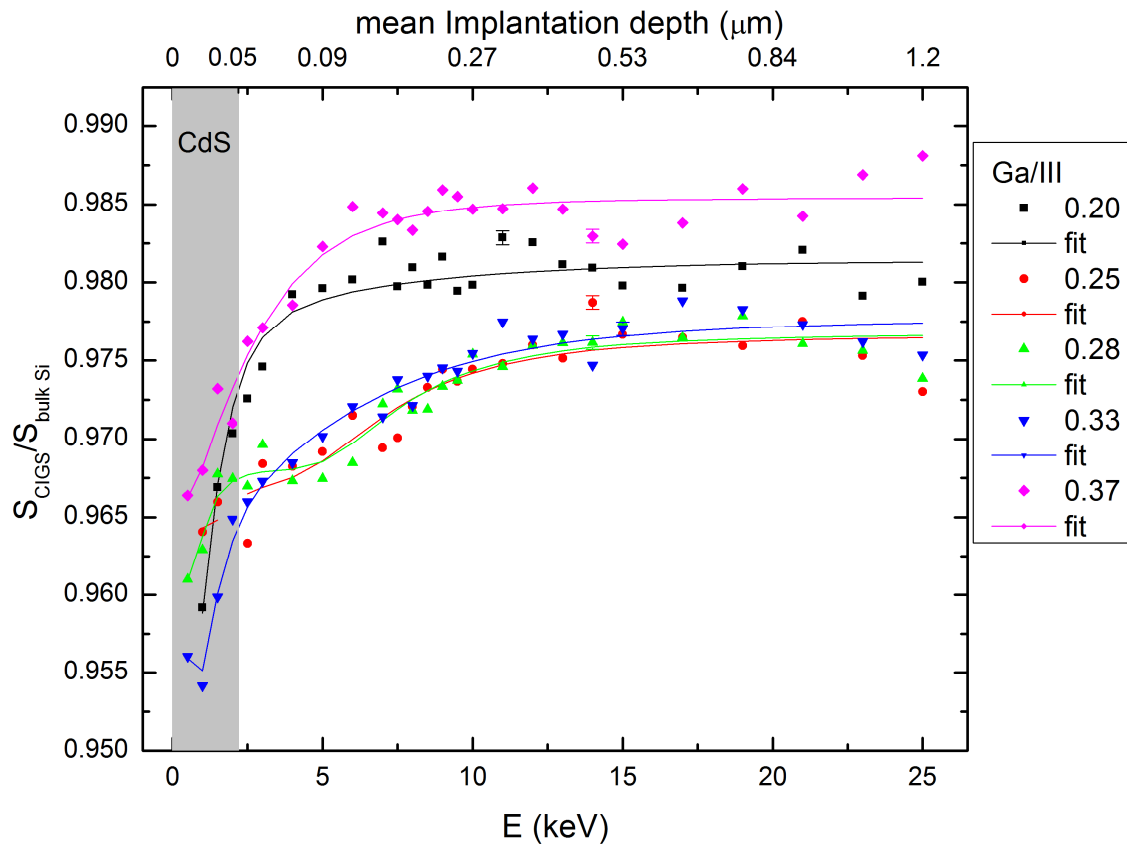


Abbildung 4.1.9: S-Parameterkurven der untersuchten CIGS-Proben der Serie 3 in Abhängigkeit der Positronenenergie E bzw. der mittleren Eindringtiefe der Positronen.

Die theoretischen Untersuchungen [69, 70] zeigten, dass die Ursache der Steigerung des S-Parameters auf die Steigerung der Defekte zurückgeführt wird. Die Art dieser Defekte ist Leerstellen-Komplex, der zwischen V_{Cu} und V_{Se} gebildet ist. Die genaue Struktur dieses Komplexes konnte bis jetzt nicht identifiziert werden.

Die Effizienz aller Proben dieser Serie wurde im Labor von Prof. Scheer und seiner Fachgruppe gemessen. Abbildung 4.1.10 zeigt den S-Parameter und die Effizienz der Solarzelle aller Proben in Abhängigkeit von Ga/III. Die Kurven wurden mit Hilfe des VEPFIT-Programms angepasst, um den mittleren S-Parameter zu bestimmen. Einen Zusammenhang zwischen den Defektkonzentrationen (S-Parameter) und der Effizienz der Solarzelle zeigt diese Abbildung.

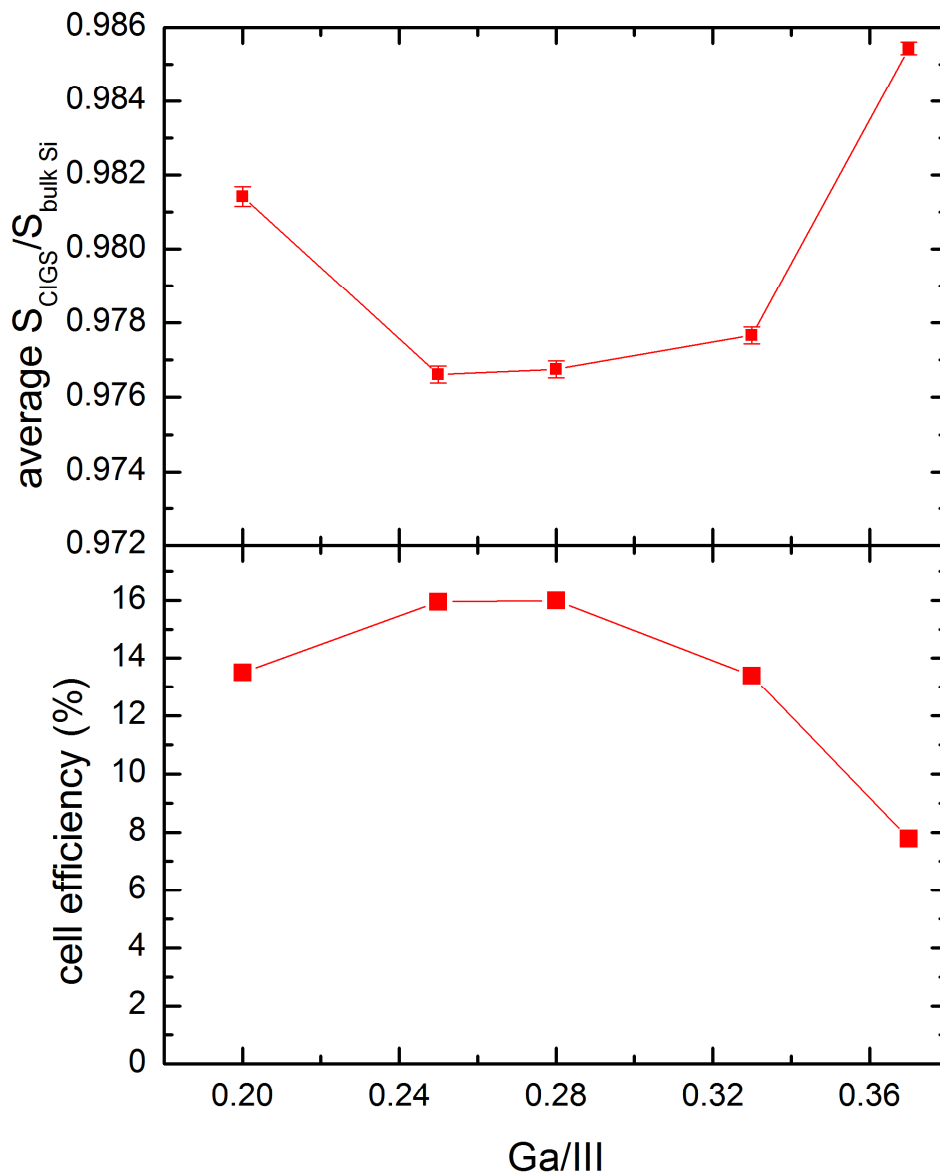


Abbildung 4.1.10: Die Abhängigkeit des Ga-Gehalts mit oben: dem gemittelten S-Parameter der CIGS-Schicht, unten: dem Wirkungsgrad der CIGS-Solarzellen.

Die CIGS-Schichten mit dem höchsten S-Parameter zeigen die geringsten Werte der Effizienz der Solarzelle. Das bedeutet, dass sich die Effizienz der Solarzelle der Proben verringert, wenn die eine hohe Defektkonzentration besitzen. Das stimmt gut mit der Studie von Hamakawa überein [51], wobei die Proben mit $\text{Ga/III} = 0.25$ und 0.28 die geringsten Defektkonzentrationen und die höchste Effizienz zeigen. Darüber hinaus wurde berichtet,

dass die Effizienz der Solarzelle abfällt, wenn der Ga-Gehalt größer als 0.3 wird. Außerdem wurde vorhergesagt, dass die Leistungsverschlechterung der Solarzelle zur durch Defekte entstehenden Belastung zurückgeführt werden kann [71]. Deshalb wird darauf geschlossen, dass die CIGS-Proben mit dem Ga-Gehalt zwischen 0.25 und 0.3 die geringste Defektkonzentration und die höchste Effizienz der Solarzelle besitzen.

Abbildung 4.1.11 zeigt den W(S)-Plot der untersuchten Proben dieser Serie.

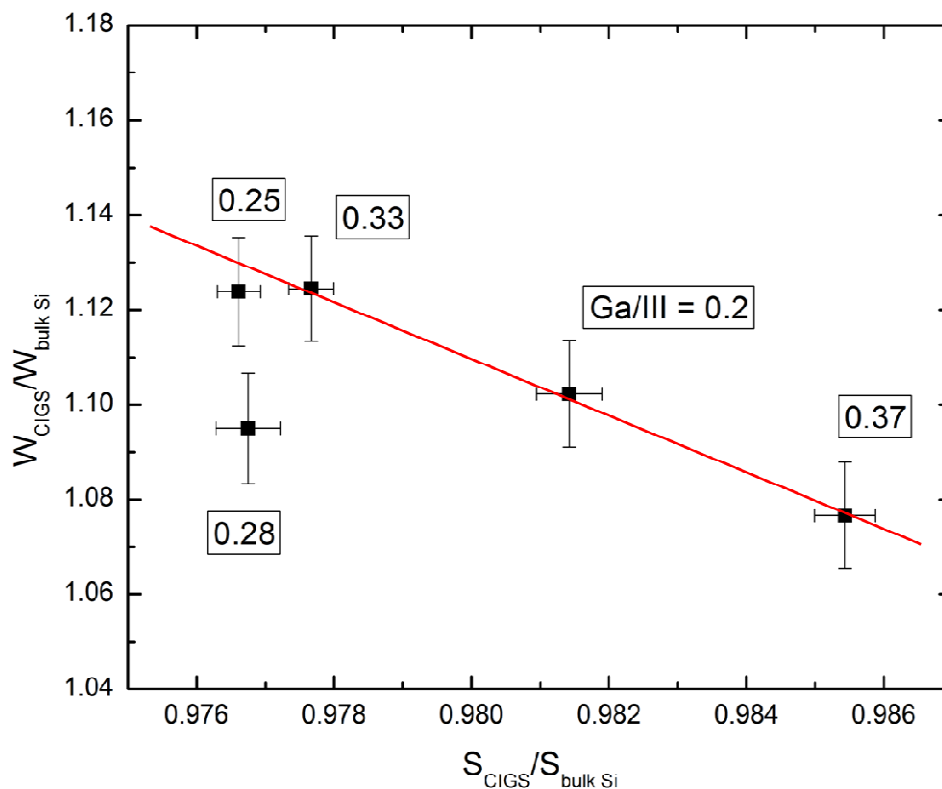


Abbildung 4.1.11: Der W(S)-Plot der CIGS-Schichten, die einen unterschiedlichen Ga-Gehalt besitzen.

Man kann sehen, dass S- und W-Werte aller Proben nicht auf derselben Linie liegen. Die S- und W-Werte der Probe mit Ga/III = 0.28 ist weit von der Linie entfernt. Das bedeutet, dass diese Probe eine andere Art von Defekten besitzt. Die Lebensdauer- und Dopplerkoinzidenz-Messung müssen durchgeführt werden, um die Art der Defekte zu bestimmen.

4.1.3.2 Lebensdauer-Messungen

Die Lebensdauern der Positronen in den CIGS-Schichten dieser Serie wurden bei Raumtemperatur unter Verwendung einer Strahlenergie von 16 keV (entspricht einer Tiefe von 0.59 μm) an der "Technischen Universität München" (TUM) gemessen. Die Lebensdauer-Spektren wurden mit drei Lebensdauerkomponenten gefunden. Tabelle 12 zeigt die erhaltenen Lebensdauerkomponenten und ihre Intensitäten für drei verwendete Proben.

Tabelle 12: Die gemessenen Lebensdauern der Positronen in den CIGS-Proben und ihre Intensitäten.

Ga/III	Lebensdauern und ihre Intensitäten			
	τ_{av} (ps)	τ_1/I_1 (ps/%)	τ_2/I_2 (ps/%)	τ_3/I_3 (ps/%)
0.2	321	233/34.09	360/65.10	1053/0.81
0.28	306	257/46.76	338/52.53	1165/0.71
0.37	342	211/25.94	373/71.02	751/3.04

Die mittlere Lebensdauer τ_{av} der Probe mit Ga/III = 0.28 beträgt 306 ps und ist kleiner als die der Proben mit Ga/III = 0.2 und 0.37. Dies ist eine gute Übereinstimmung mit den Doppler-Kurven, so dass die Proben mit Ga/III = 0.2 und 0.37 eine höhere mittlere Lebensdauer haben. Daraus folgt, dass sie eine höhere Defektkonzentration oder mehrere Arten von Defekten besitzen (siehe Abbildung 4.1.10 und 4.1.11).

Aufgrund des komplizierten chemischen Zusammenhangs der CIGS-Schicht, ist es sehr schwierig, eine defektfreie CIGS-Probe herzustellen. Deshalb kann die Lebensdauer der bulk-Schicht experimentell nicht bestimmt werden. Die bulk-Lebensdauer wurde aber theoretisch mit Hilfe des ATSUP-Programms berechnet (Tabelle 10). Diese beträgt 240.3 ps.

Die erste Lebensdauerkomponente τ_1 (Tabelle 12) der Proben mit Ga/III = 0.2 und 0.37 ist kleiner als die bulk-Lebensdauer. Im Gegensatz dazu ist die Lebensdauer τ_1 der Probe mit Ga/III = 0.28 etwas höher als die für den bulk. Diese Komponente wird als reduzierte Lebensdauerkomponente bezeichnet [5].

Die zweite Lebensdauerkomponente τ_2 der Probe mit Ga/III = 0.28 beträgt 338 ps. Diese Zeit stimmt gut mit der theoretisch berechneten Lebensdauer des $(V_{Cu}-V_{Se})$ -Leerstellen-

Komplexes überein. Deshalb ist die Art der in dieser Probe entstehenden Defekte wahrscheinlich ein $(V_{Cu}-V_{Se})$ -Leerstellen-Komplex. Für die Probe mit $Ga/III = 0.37$ beträgt die zweite Lebensdauerkomponente τ_2 circa 373 ps und entspricht deshalb der Lebensdauer für $(V_{Cu}-V_{Se})_2$. Außerdem beträgt die Intensität I_2 für die Probe mit $Ga/III = 0.37$ circa 71%. Diese ist eigentlich höher als die für die Probe mit $Ga/III = 0.28$. Das bedeutet, dass die Defektkonzentration in der Probe mit $Ga/III = 0.37$ größer als die in der Probe mit $Ga/III = 0.28$ ist. Die zweite Lebensdauerkomponente τ_2 für die Probe mit $Ga/III = 0.2$ beträgt 360 ps. Eigentlich ist es nicht einfach zu sagen, welcher Defekt zu diesem Wert gehört. Abbildung 4.1.11 zeigt dass die Proben mit $Ga/III = 0.2$ und 0.37 dieselbe Art von Defekten besitzen. Aus diesem Grund scheint es möglich zu sein, dass die Art der in der Probe mit $Ga/III = 0.2$ entstehenden Defekte auch ein $(V_{Cu}-V_{Se})_2$ -Leerstellen-Komplex ist. Die Lebensdauerkomponente τ_2 für diese Probe (360 ps) ist ein bisschen kleiner als die theoretisch berechnete Lebensdauer. Aus diesen Beobachtungen wird geschlossen, dass die in den untersuchten CIGS-Schichten entstehenden Defekte entweder ein $(V_{Cu}-V_{Se})$ -Leerstellen-Komplex oder ein $(V_{Cu}-V_{Se})_2$ -Leerstellen-Komplex sind. Das ist eine gute Übereinstimmung mit der theoretischen Studie von Lany et al. [69], die die Anwesenheit des Leerstellen-Komplexes in der CIGS-Schicht vorhergesagt haben. Überdies wurde in dieser theoretischen Studie die Bildungsenergie des $(V_{Cu}-V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexes und der V_{Se} -Einzelleerstelle gerechnet. Es wurde gezeigt, dass die Bildungsenergie dieses $(V_{Cu}-V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexes kleiner als die der V_{Se} -Einzelleerstelle ist. Herberholz et al. haben ein Modell für die Bildung dieses Komplexes angenommen [72]. Sie schlugen vor, dass sich die V_{Se} -Leerstelle als eine positive Ladung auf der Oberfläche der CIGS-Schicht bildet, und sie die V_{Cu} -Leerstelle zum bulk austreibt. Als Ergebnis bildet sich der $(V_{Cu}-V_{Se})$ -Leerstellen-Komplex.

Die dritte Lebensdauerkomponente τ_3 für die Proben mit $Ga/III = 0.2$ und 0.28 beträgt 1053 und 1165 ps. Und die mit den abhängigen Intensitäten sind klein. Diese Lebensdauerwerte sind größer als die längste Lebensdauer, die durch Positronenannihilation erwartet wird. Diese Lebensdauer kann nur auf die Bildung von Positronium innerhalb der offenen Volumenbereiche in der CIGS-Schichten zurückgeführt werden [67, 68]. Die Lebensdauerkomponente τ_3 für die Probe mit $Ga/III = 0.37$ beträgt 751 ps. Die mit ihr abhängige Intensität beträgt circa 3%. Diese Lebensdauer kann deshalb ein Nachweis von den großen Leerstellenclustern sein.

Es sollte auch berücksichtigt werden, dass die V_{Se} - und V_{Cu} -Einzelleerstellen nicht in den Proben dieser Serie beobachtet wurden. Deshalb wird angenommen, dass alle V_{Se} -Leerstellen

und V_{Cu} -Leerstellen miteinander kombinieren, um $(V_{Cu}-V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexe zu bilden. Das bedeutet aber, dass vielleicht die Anzahl der V_{Se} -Leerstellen gleich die Anzahl der V_{Cu} -Leerstellen ist.

Da es nicht möglich ist, die positiv geladene Leerstelle durch die Positronen-Annihilations-Spektroskopie zu bestimmen (siehe Abschnitt 1.6.2), wird erwartet, dass sich dieser $(V_{Cu}-V_{Se})$ - Leerstellen-Komplex oder der $(V_{Cu}-V_{Se})_2$ -Leerstellen-Komplex bei Raumtemperatur als ein negativ geladener oder neutraler Leerstellen-Komplex bildet.

4.1.3.3 Dopplerkoinzidenzmessungen

Dopplerkoinzidenzmessungen wurden bei Raumtemperatur unter der Verwendung einer Positronenenergie von 17 keV (600 nm) durchgeführt, um die erhaltenen Ergebnisse der Lebensdauermessungen zu bestätigen. Die Impulsverteilungen wurden theoretisch berechnet, um die experimentellen Ergebnisse zu bestätigen. Die Berechnungen wurden mit Hilfe der Superposition-Methode mittels des ATSUP-Programms gemacht. Abbildung 4.1.12 zeigt die experimentellen CDBS-Ergebnisse (Symbole) und die berechneten Kurven der Impulsverteilung (Linien).

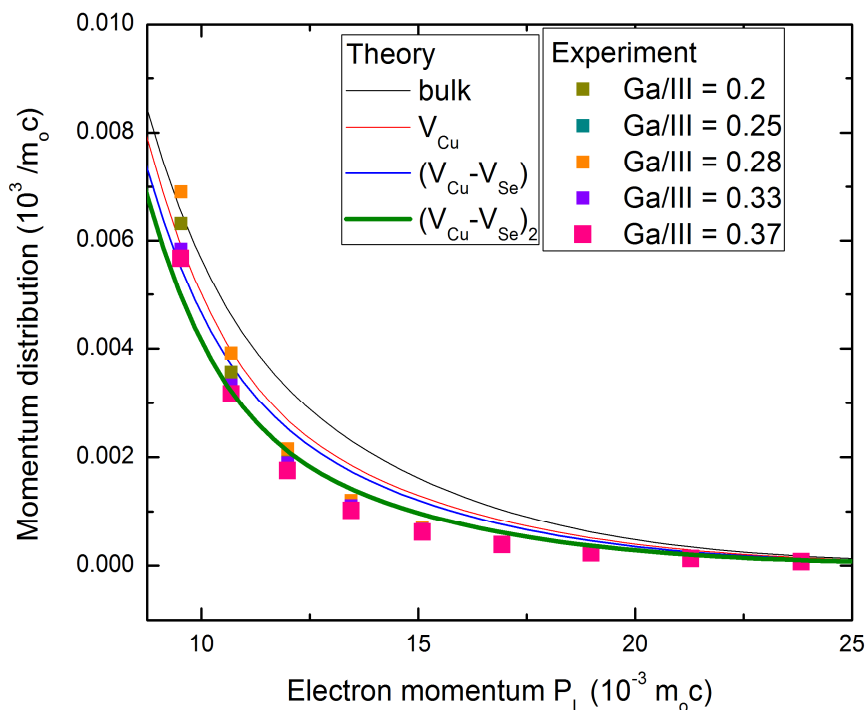


Abbildung 4.1.12: Der Hochimpuls-Teil der Impulsverteilung der Positronenannihilation. Die gemessene CDB-Spektren (Symbole) wurden mit der gerechneten CDB-Kurven (Linien) für verschiedene Defektypen gezeigt. Die Berechnungen wurden im GGA-Schema modelliert.

Abbildung 4.1.12 zeigt, dass die berechneten Kurven der Einzelleerstellen höher als die experimentell bestimmten Kurven sind. Die berechnete Kurve des $(V_{Cu}-V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexes ist ein bisschen höher als die experimentellen Kurven. Es wird deutlich, dass die theoretisch berechnete Impulsverteilung des $(V_{Cu}-V_{Se})_2$ -Leerstellen-Komplexes sehr nahe an die experimentellen Kurven liegt. Dies unterstützt das Ergebnis der Lebensdauerermessung, dass der Leerstellentyp der $(V_{Cu}-V_{Se})$ -Leerstellen-Komplex oder der $(V_{Cu}-V_{Se})_2$ -Leerstellen-Komplex ist.

4.2 CIGS mit unterschiedlichem Cu-Gehalt

4.2.1 Raman-Messungen

Fünf CIGS-Proben mit gleichem Ga-Gehalt aber unterschiedlichem Cu-Gehalt (Cu/III) wurden mit Hilfe der Raman-Spektroskopie untersucht. Abbildung 4.2.1 zeigt die erhaltenen Raman-Spektren dieser Proben.

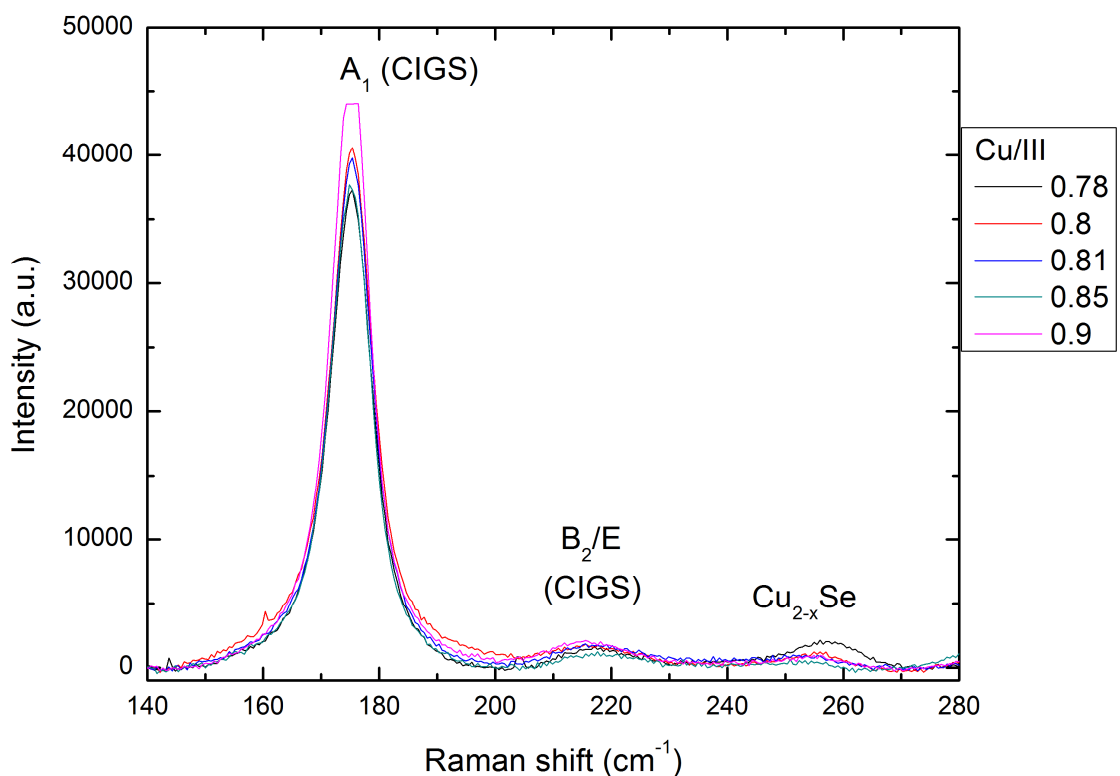


Abbildung 4.2.1: Raman-Spektren der Proben mit Cu/III = 0.78, 0.8, 0.81, 0.85 und 0.9. Drei Peaks A₁-, B₂/E- und Cu_{2-x}Se-Peaks werden beobachtet.

Drei Peaks können in den Raman-Spektren beobachtet werden. Der dominante Peak ist der A_1 -Peak der CIGS-Schicht. Außerdem wurden die B_2/E - und $Cu_{2-x}Se$ -Peaks bei circa 215 und 258 cm^{-1} beobachtet. Das ist ein Hinweis, dass alle untersuchten Proben in der Chalkopyritstruktur existieren [81].

Die Position des A_1 -Peaks aller Spektren wurde mit Hilfe eines Gauß-Fits durchgeführt. Die Wellenzahl des A_1 -Peaks, aller untersuchten Proben, erstreckt sich über einen Bereich zwischen 175 und 175.3 cm^{-1} . Dieser Wert ist größer als bei einer reinen $CuInSe_2$ -Schicht (172-173 cm^{-1}), was der Existenz von Ga/III in den Proben zuzuschreiben ist. Mit der Zunahme von Cu/III verschiebt sich der A_1 -Peak leicht zu den kleineren Wellenzahlen (siehe Abbildung 4.2.2).

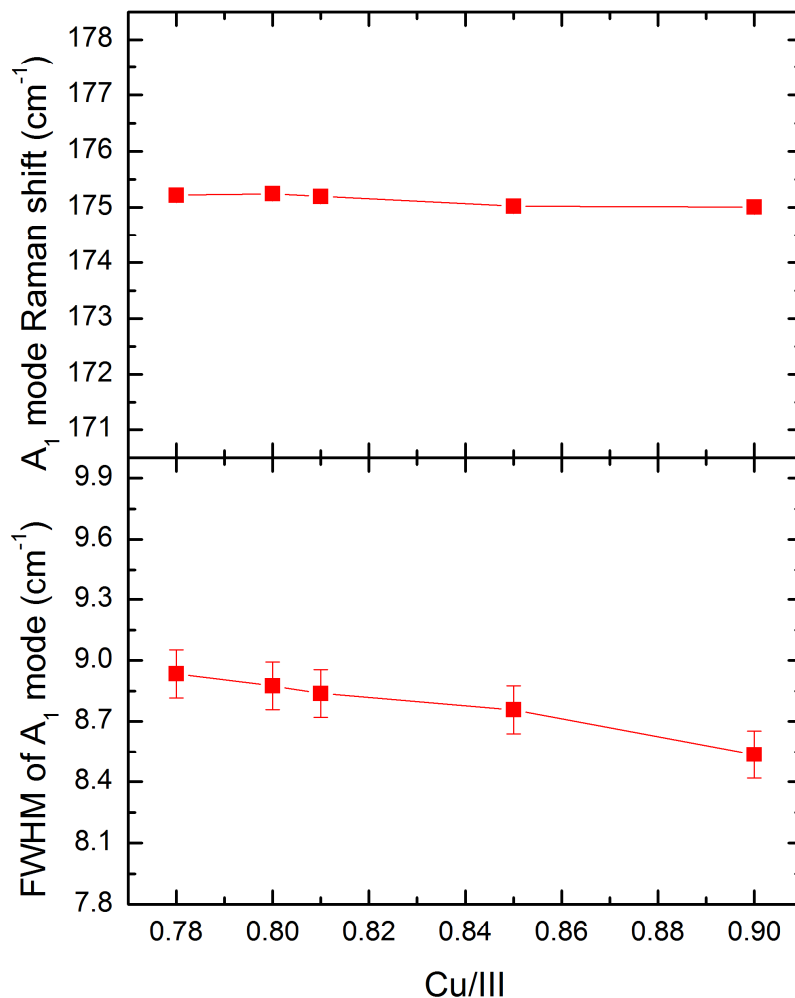


Abbildung 4.2.2: Oben: die Position des A_1 -Peaks, unten: der Halbwertsbreite dieses A_1 -Peaks, in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt.

Diese Verschiebung des A_1 -Peaks zur kleineren Wellenzahl wird durch die Zunahme vom Cu-Gehalt verursacht. Das ist eine gute Übereinstimmung mit der Studie von Witte et al. [59]. Die Verschiebung des A_1 -Peaks zu den größeren Wellenzahlen mit der Abnahme vom Cu-Gehalt kann durch die Tatsache erklärt werden, dass die zentrale Kraftkonstante der Bindung von III-Gruppe-Se ($\alpha_{\text{III-Se}}$) größer als die der Bindung von Cu-Se ($\alpha_{\text{Cu-Se}}$) ist [73]. Eigentlich korreliert die Verschiebung des A_1 -Peaks der Spektren zu größeren Wellenzahlen mit der Steigerung von Druckspannung in der Probe [74], was eine Gitterkompression mit der Abnahme vom Cu-Gehalt in den untersuchten Proben durch die Entwicklung der Punktdfekte reflektiert [75]. Park et al. [75] haben in ihrer Veröffentlichung gezeigt, dass die entstehenden Defekte durch die Abnahme vom Cu-Gehalt Defektcluster von $2V_{\text{Cu}}\text{-In}_{\text{Cu}}$ sind. Die Bildungsenergie dieser Defektcluster ist nicht groß und deshalb kann sie die Ursache für diesen Effekt sein. Außerdem benötigt die Bildung dieser Defektcluster eine Abwesenheit von drei Cu-Atomen und eine Substitution einer von diesen Leerstellen durch nur ein In-Atom, was zu einer größeren Gitterkompression führt.

Außerdem wurde die erhaltene Halbwertsbreite (FWHM) des A_1 -Peaks in der Abbildung 4.2.2 gezeigt. Die FWHM verringert sich leicht mit der Steigerung des Cu-Gehalts. Das ist ein Hinweis dafür, dass es eine Verringerung der Defektkonzentrationen mit wachsendem Cu-Gehalt gibt. Durch die in der CIGS-Schicht entstehenden Defekte und die reduzierte Kristallinität wurde der A_1 -Peak breiter mit der Abnahme vom Cu-Gehalt [59].

4.2.2 Doppler-Messungen

Diese Serie enthält fünf Proben, die sich durch den Cu-Gehalt voneinander unterscheiden (Abschnitt 3.2.1). Die Defektuntersuchung aller Proben dieser Serie wurde mittels des Positronenstrahlensystems der Universität Tsukuba in Japan durchgeführt. Abbildung 4.2.3 zeigt die Ergebnisse der Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie. Für jede Probe wurde der S-Parameter in Abhängigkeit der Positronenenergie E bzw. der mittleren Eindringtiefe der Positronen gemessen.

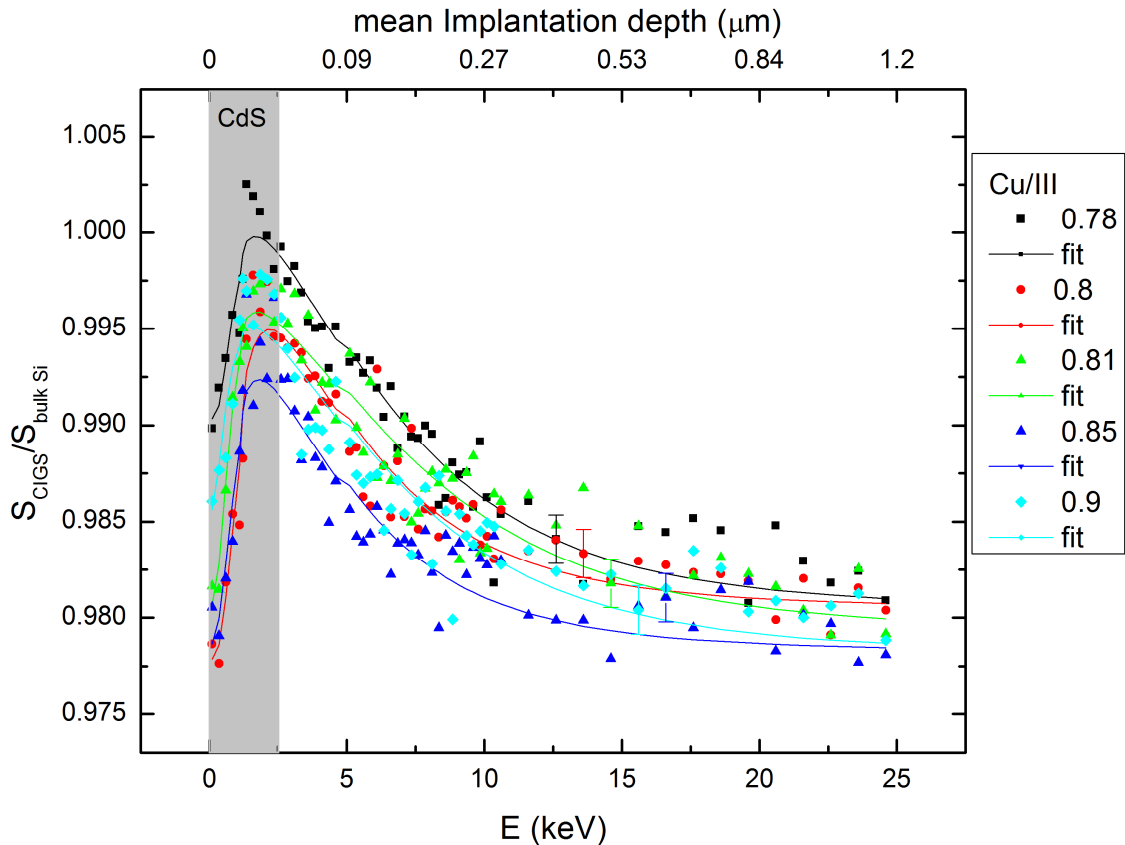


Abbildung 4.2.3: S-Parameterkurven der untersuchten CIGS-Proben mit unterschiedlichem Cu-Gehalt in Abhängigkeit der Positronenenergie E bzw. der mittleren Eindringtiefe der Positronen.

Die Verläufe der S-Parameter aller Proben ähneln sich und zeigen kleine Unterschiede untereinander. Aufgrund der Existenz der Passivierungsschicht (CdS) steigt der S-Parameter zuerst stark an, wenn die Positronenenergie steigt. Ab circa 3 keV fällt der langsam ab und geht ab etwa 8 keV in ein Plateau über. Der Anstieg am Anfang kann bei allen Proben beobachtet werden. Ab 8 keV (Eindringtiefe beträgt circa 170 nm) wird ein homogener Bereich beobachtet, der sicher der CIGS-Schicht entspricht. Die Kurven wurden mit Hilfe des VEPFIT-Programms angepasst, um den mittleren S-Parameter zu bestimmen. Die erhaltenen, mittleren S-Parameter sind in der Abbildung 4.2.4 zu sehen. Weiterhin zeigt diese Abbildung die Effizienz der Solarzelle der Proben, welche im Labor von Prof. Scheer und seiner Fachgruppe, in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt, gemessen wurden

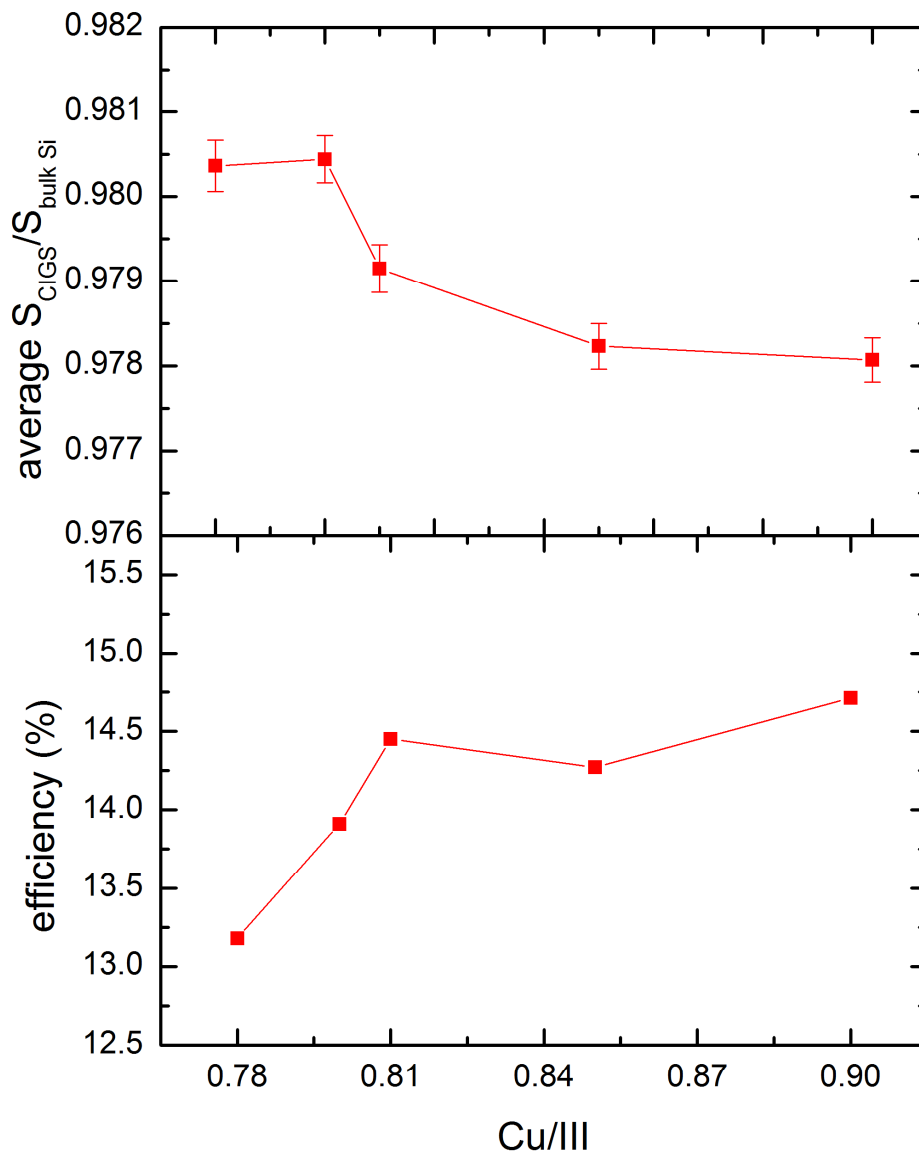


Abbildung 4.2.4: Oben: der gemittelte S-Parameter der CIGS-Schicht, unten: der Wirkungsgrad der CIGS-Solarzellen, in Abhängigkeit des Cu-Gehalts.

Abbildung 4.2.4 zeigt, dass der mittlere S-Parameter mit der Steigerung des Cu-Gehalts abnimmt. Das bedeutet, dass die in der CIGS-Schicht entstehenden Defekte von der Cu-Leerstelle abhängen. Islam et al. [76] haben gezeigt, dass die Defektkonzentration (S-Parameter) an der Grenzfläche der CGS-Schicht (CuGaSe_2) mit der Steigerung des Cu-Gehalts abnimmt. Die Abhängigkeit zwischen dem mittleten S-Parameter und dem Cu-Gehalt in der Abbildung 4.2.4 zeigt eine große Rolle der tief in der CIGS-Schicht entstehenden

Defekte zur Verbesserung der CIGS-Solarzelle, so dass diese Abbildung einen Zusammenhang zwischen den Defektkonzentrationen (S-Parameter) und der Effizienz der Solarzelle zeigt. Die beste Effizienz der Solarzelle entspricht der Probe, die die kleinste Defektkonzentration besitzt. Mit der Steigerung der Defektdichte beginnt sich die Effizienz zu verringern. Das deutet darauf hin, dass die Defekte als Einfangzonen (engl. trapping centers) der Ladungsträger wirken. In der Studie von Islam et al. wurde erwartet [76], dass die in der CGS-Schicht entstehenden Defekte ($V_{Cu}-V_{Se}$)-Leerstellen-Komplexe sind. Die Änderung der Effizienz der Solarzelle ist nicht groß, so dass sie von 13 % auf 15 % mit der Steigerung vom Cu-Gehalt ansteigt. Das stimmt gut mit den Doppler-Ergebnissen überein, weil die Defektkonzentration langsam und nicht viel mit dem Anstieg des Cu-Gehalts abfällt. Im Abschnitt 4.1 wurde gezeigt, dass die in der CIGS-Schicht mit einem Ga-Gehalt ~ 0.3 gebildeten Defekte ($V_{Cu}-V_{Se}$)₂-Leerstellen-Komplexe oder ($V_{Cu}-V_{Se}$)-Leerstellen-Komplexe sind. Eigentlich beträgt der Ga-Gehalt circa 0.3 in allen Proben dieser Serie. Um zu bestätigen, dass sich nur eine Art von Defekten in der CIGS-Schicht bildet, muss der W(S)-Plot der untersuchten Proben gezeigt werden. In der Abbildung 4.2.5 ist der W(S)-Plot der CIGS-Schichten, die unterschiedlichem Cu-Gehalt besitzen, zu sehen.

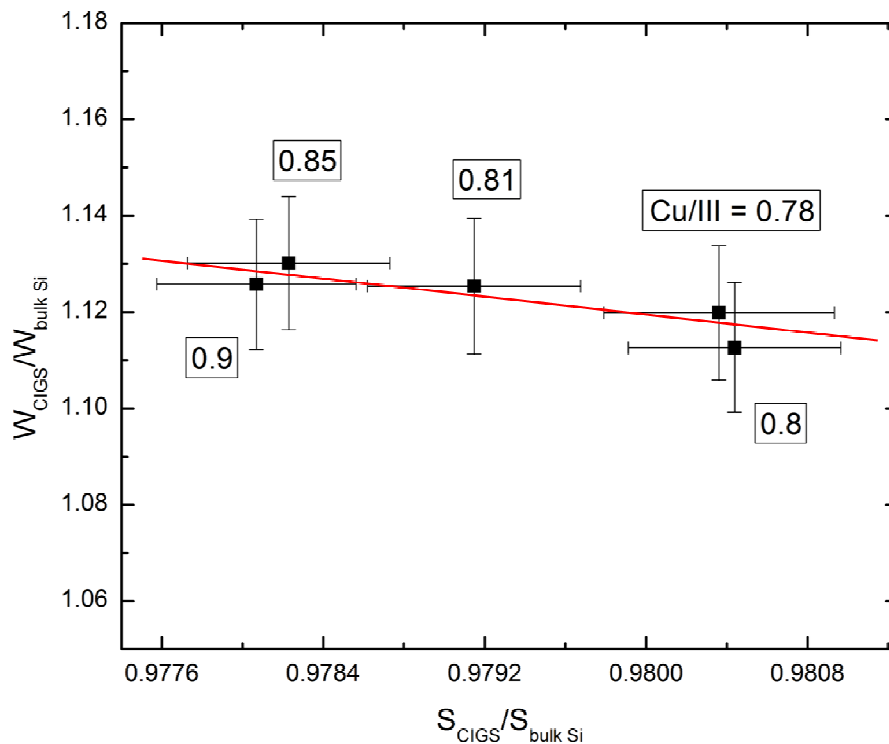


Abbildung 4.2.5: Der W(S)-Plot der CIGS-Schichten, die einen unterschiedlichen Cu-Gehalt besitzen.

Es ist zu erkennen, dass S- und W-Werte aller Proben auf derselben Linie liegen. Das bedeutet, dass die Art der Defekte, die in allen CIGS-Schichten entstehen, gleich ist.

4.3 CIGS mit unterschiedlichem Se/Metall-Verhältnis

4.3.1 Raman-Messungen

Vier CIGS-Proben mit gleichem Ga-Gehalt aber unterschiedlichem Se/Metall-Verhältnis wurden mit Hilfe der Raman-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen Spektren dieser Proben sind in der Abbildung 4.3.1 zu sehen.

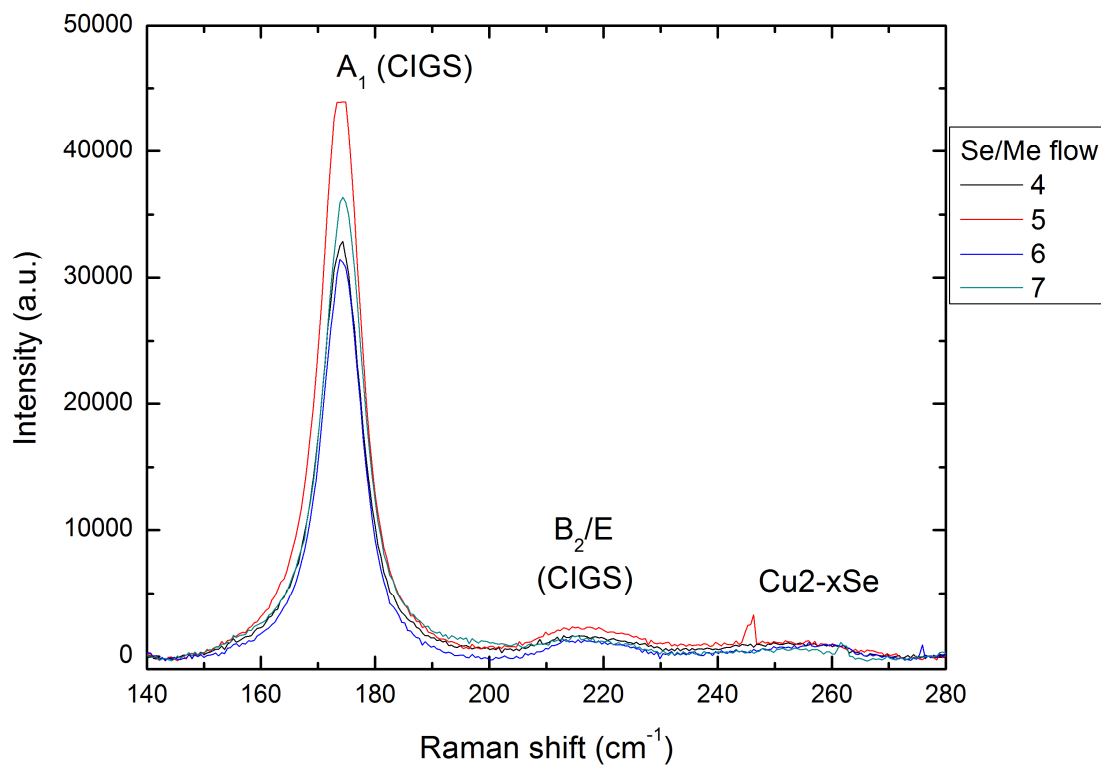


Abbildung 4.3.1: Raman-Spektren der Proben mit unterschiedlichem Se/Me-Verhältnis. Se/Me-Verhältnis = 4, 5, 6 und 7. Drei Peaks A₁-, B₂/E- und Cu_{2-x}Se-Peaks werden beobachtet.

Zwei klare Peaks können in den Raman-Spektren beobachtet werden. Der Cu_{2-x}Se-Peak ist nicht so deutlich wie die A₁- und B₂/E- Peaks, aber trotzdem ist dieser in allen Proben

erkennbar. Wie bei den Proben der anderen Serien bleibt der A_1 -Peak der CIGS-Schicht dominant. Diese untersuchten Proben existieren ebenfalls in der Chalkopyritstruktur.

Mit Hilfe des Gauß-Fits wurde die Position des A_1 -Peaks aller Spektren bestimmt. Aus der Abbildung 4.3.1 kann man entnehmen, dass dieser bei allen Ramanspektren übereinstimmt. Die Wellenzahl des A_1 -Peaks, aller untersuchten Proben, erstreckt sich über einen Bereich zwischen 174.9 und 175.1 cm^{-1} (siehe Abbildung 4.3.2). Dieser Wert ist größer bei einer reinen CuInSe_2 -Schicht (172 - 173 cm^{-1}), was der Existenz von Ga/III in den Proben zuzuschreiben ist. Die Änderung von Se/Metall-Verhältnis führt zu keiner Änderung der Position des A_1 -Peaks (Abbildung 4.3.2).

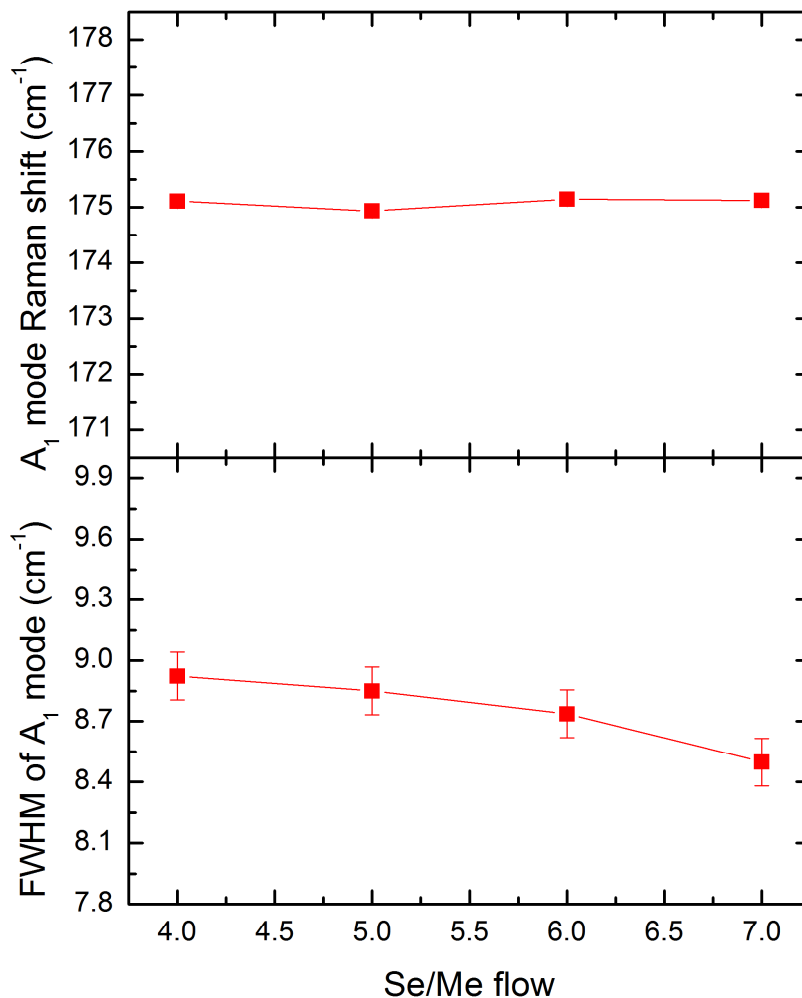


Abbildung 4.3.2: Oben: die Position des A_1 -Peaks, unten: die Halbwertsbreite dieses A_1 -Peak, in Abhängigkeit vom Se/Metall-Verhältnis.

Die Proben dieser Serie besitzen den gleichen Ga- und Cu-Gehalt, deshalb ist keine Verschiebung des A_1 -Peaks festzustellen.

Die Halbwertsbreite (FWHM) des A_1 -Peaks wurde in der Abbildung 4.3.2 gezeigt. Die FWHM verringert sich leicht mit der Steigerung des Se/Metall-Verhältnisses. C.M. Ruiz et. al [65] haben gezeigt, dass mit der Steigerung der in der CIGS-Schicht entstehenden Defektkonzentration, die Halbwertsbreite des A_1 -Peaks zunehmen muss. Das ist ein Hinweis dafür, dass es eine Verringerung der Defektkonzentrationen mit wachsendem Se/Metall-Verhältnis gibt.

4.3.2 Doppler-Messungen

Vier Proben mit unterschiedlichem Se/Metall-Verhältnis wurden in dieser Serie untersucht. Die Defektuntersuchung aller Proben dieser Serie wurde mittels des Positronenstrahlensystems der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (MLU) durchgeführt. In der Abbildung 4.3.3 sind die Ergebnisse der Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie zu sehen. Für jede Probe wurde der S-Parameter in Abhängigkeit der Positronenenergie E bzw. der mittleren Eindringtiefe der Positronen gemessen.

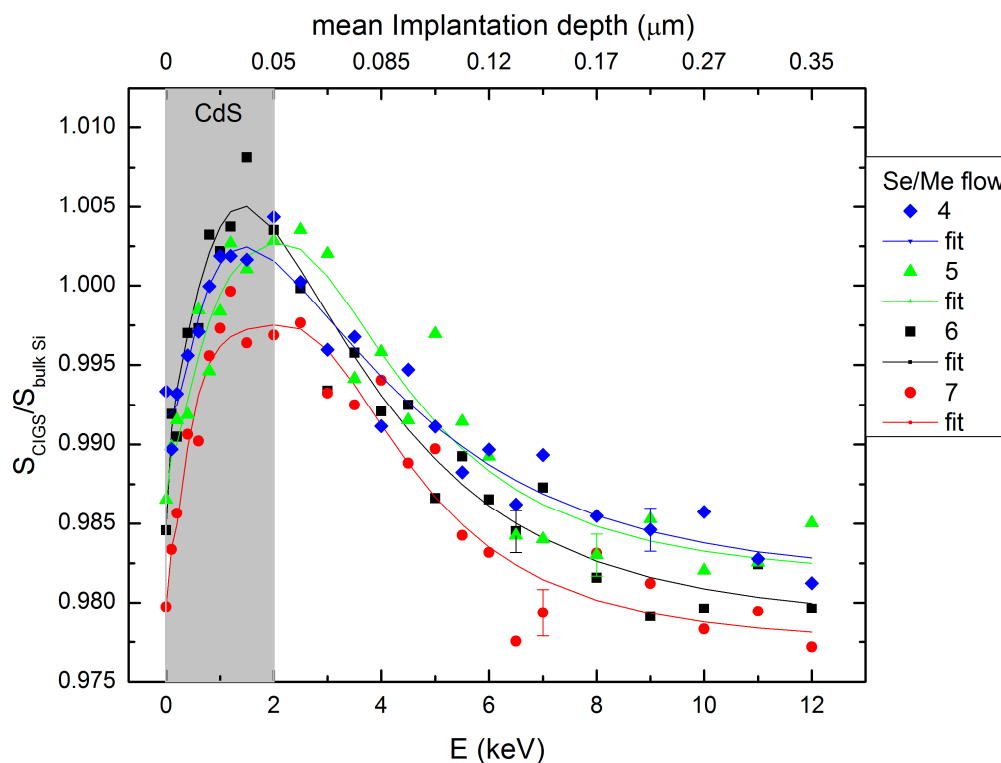


Abbildung 4.3.3: S-Parameterkurven der untersuchten CIGS-Proben mit unterschiedlichem Se/Metall-Verhältnis in Abhängigkeit der Positronenenergie E bzw. der mittleren Eindringtiefe der Positronen.

Aus der Abbildung 4.3.3 kann man entnehmen, dass sich die Verläufe der S-Parameter aller Proben ähneln. Der starke Anstieg des S-Parameters am Anfang basiert auf der Existenz der Passivierungsschicht CdS. Ab 3 keV fällt der S-Parameter langsam ab und geht ab circa 8 keV in ein Plateau über. Der Anstieg am Anfang kann bei allen Proben beobachtet werden. Ab 8 keV wird ein homogener Bereich beobachtet, der der CIGS-Schicht entspricht. Die Kurven wurden mit Hilfe des VEPFIT-Programms angepasst, um den mittleren S-Parameter zu bestimmen. In der Abbildung 4.3.4 werden die erhaltenen, mittleren S-Parameter gezeigt. Weiterhin zeigt diese Abbildung die Effizienzen der Solarzelle der Proben, die im Labor von Prof. Scheer und seiner Fachgruppe, in Abhängigkeit vom Se/Metall-Verhältnis, gemessen wurden.

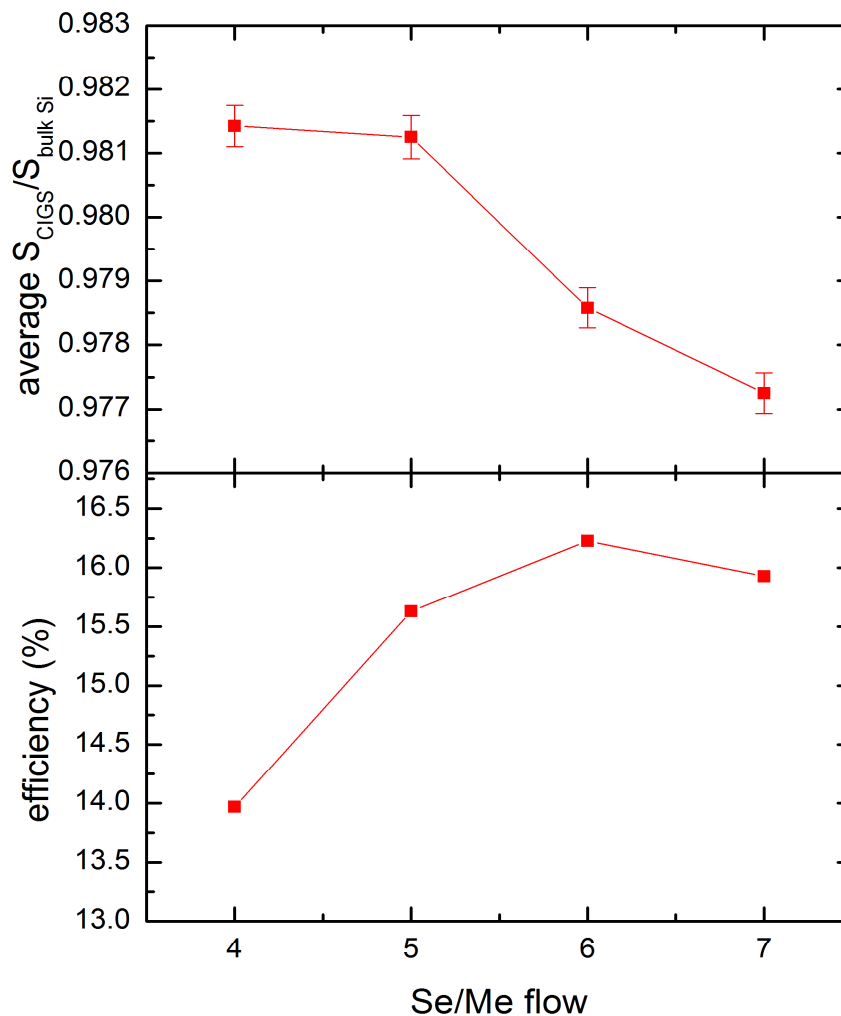


Abbildung 4.3.4: Oben: der gemittelte S-Parameter der CIGS-Schicht, unten: der Wirkungsgrad der CIGS-Solarzellen, in Abhängigkeit des Se/Metall-Verhältnisses.

Die CIGS-Schichten mit dem größten S-Parameter zeigen die geringste Effizienz der Solarzelle, was mit den Ergebnissen der Ramanspektroskopie gut übereinstimmt. Mit einer leichten Verringerung des S-Parameters (wenn das Se/Metall-Verhältnis steigt), steigt auch die Effizienz der Solarzelle von circa 14 % auf 16 % etwas an. Das verstärkt die Annahme, dass die Effizienz der Solarzelle indirekt abhängig zu den Konzentrationen der in den CIGS-Schichten entstehenden Defekte ist. Dies stimmt gut mit der Studie von T. Sakurai et al. überein [77]. In dieser Veröffentlichung wurde gezeigt, dass sich die Dichte der in der CIGS-Schicht entstehenden Defekte, mit der Steigerung des Se/Metall-Verhältnisses verringert. Außerdem haben M.M. Islam et al. [78] gezeigt, dass die Effizienz der Solarzelle mit dem Anstieg des Se/Metall-Verhältnisses größer wird. Somit kann die Leistungsver schlechtung der Solarzelle, auf die entstehende Defektbelastung, zurückgeführt werden [71].

Abbildung 4.3.5 zeigt den W(S)-Plot der untersuchten Proben dieser Serie.

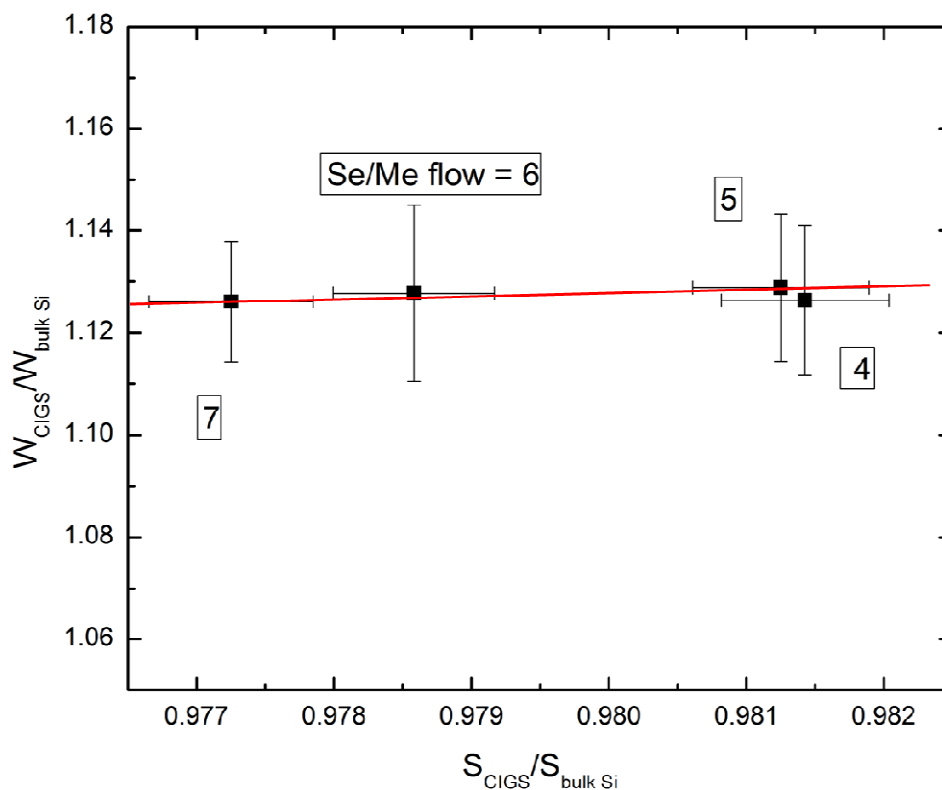


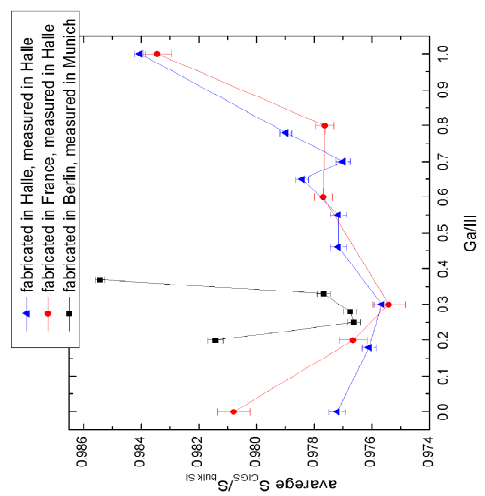
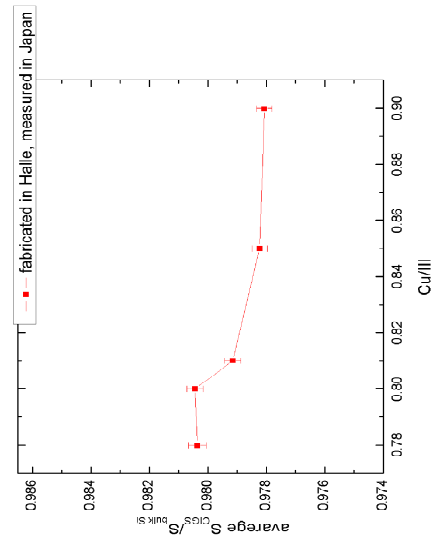
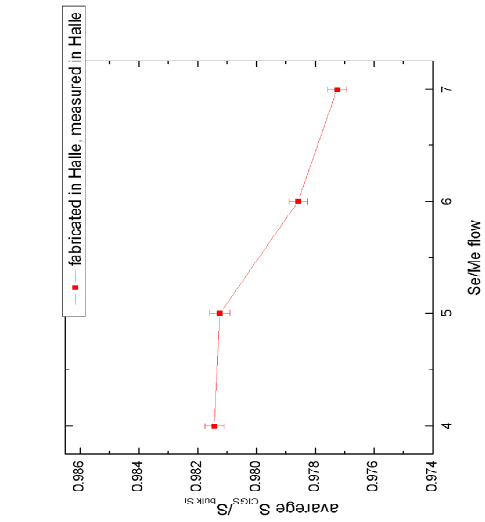
Abbildung 4.3.5: Der W(S)-Plot der CIGS-Schichten, die ein unterschiedliches Se/Metall-Verhältnis besitzen.

Es ist klar zu erkennen, dass S- und W-Werte aller Proben auf derselben Linie liegen. Das bedeutet, dass alle untersuchten Proben denselben Defekttyp beinhalten. Es müssen

Lebensdauer- und Dopplerkoinzidenzmessung durchgeführt werden, um die Art der Defekte zu bestimmen. In der Veröffentlichung von T. Sakurai et al. [77] wurde berichtet, dass die in der CIGS-Schicht entstehenden Defekte (V_{Cu} - V_{Se})-Leerstellen-Komplexe sind.

4.4 Der Vergleich aller Serien

Damit die mittleren S-Parameter der CIGS-Schichten miteinander verglichen werden können, müssen diese über den S-Parameter der bulk Si-Probe normalisiert werden (Abbildung 4.4.1). Der Vergleich der mittleren S-Parameter der CIGS-Schichten aller Proben zeigt, dass die Proben der ersten Serie die gleiche Defektkonzentration, wie die Proben aus der zweiten Serie, besitzen (blaue und rote Kurven in der Abbildung 4.4.1, a). Unter Berücksichtigung, dass die beiden Serien an den unterschiedlichen Universitäten hergestellt wurden (Abschnitt 3.1), so dass die erste Serie an der MLU und die zweite an der Nantes Universität und im ZSW hergestellt wurden. Die mittleren S-Parameter wurden für die ersten beiden Serien mittels des Positronenstrahlsystems POSSY an der MLU gemessen. Die dritte Serie, die die Proben mit unterschiedlichem Ga-Gehalt enthalten, zeigt einen größeren mittleren S-Parameter, als bei den ersten beiden Serien (schwarze Kurve in der Abbildung 4.4.1, a). Die Proben dieser dritten Serie wurden im HZB hergestellt und ihre mittleren S-Parameter wurden an der TUM gemessen. Drei Proben aus dieser Serie mit $Ga/III = 0.25, 0.28$ und 0.33 zeigen ähnliche mittlere S-Parameter, welche aber etwas größer, als die mittleren S-Parameter der Proben der ersten und zweiten Serien sind. Aber die Proben mit dem Ga-Gehalt $= 0.2$ und 0.37 zeigen einen mittleren S-Parameter, der deutlich größer ist, als die der Proben der anderen Serien, welche den gleichen Ga-Gehalt besitzen. Das könnte bedeuten, dass die Proben der dritten Serie deutlich defektreicher sind. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass mehr Defekte bei der Herstellung der Proben im HZB entstehen. Außerdem könnte der Grund sein, dass die Proben aus HZB älter sind, wodurch mehrere zusätzliche Defekte entstehen. Die Proben der Cu-Serie (Abbildung 4.4.1, b) wurden an der MLU hergestellt und mittels des Positronenstrahlsystems der Universität Tsukuba in Japan gemessen. Die Proben der Se-Serie (Abbildung 4.4.1, c) wurden an der MLU hergestellt und mittels des Positronenstrahlsystems POSSY der MLU gemessen. Alle Proben dieser beiden Serien sind neu, trotzdem zeigen sie einen größeren mittleren S-Parameter, als die Proben der anderen Serien. Es bleibt also die Möglichkeit, dass die Herstellungsverfahren die Ursache dafür sind, dass die Proben dieser beiden Serien größere Defektkonzentrationen besitzen.



c)

b)

a)

Abbildung 4.4.1: Vergleich der mittleren normierten S -Parameter für CIGS-Schichten aller Proben.

4.5 Die optische Umladung des $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}})$ -Leerstellen-Komplexes

Der $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}})$ -Leerstellen-Komplex kann in zwei unterschiedlichen Konfigurationen existieren. In der Akzeptor-Konfiguration $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}})^-$ oder in der Donator-Konfiguration $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}})^+$. Der berechnete (+/-)-Übergang zwischen der Donator-Konfiguration und der Akzeptor-Konfiguration tritt bei einem Fermi-Niveau zwischen 0.2 und 0.3 eV über dem Maximum des Valenzbands (VBM) auf [69]. Dieser Übergang benötigt eine thermische Aktivierung einer Energiebarriere sowie einen gleichzeitigen Elektronen-Einfang (Donator-zu-Akzeptor) oder einen Löcher-Einfang (Akzeptor-zu-Donator). Nach der Erzeugung von Ladungsträger, z.B. durch die Beleuchtung der CIGS-Schicht, wird die Gleichgewichtsverteilung zwischen den Donator- und die Akzeptor-Konfiguration geändert. In der Veröffentlichung von S. Lany et al. [69] wurden drei verschiedene Bereiche innerhalb der CIGS-Schicht mit unterschiedlichen Abständen vom CdS-CIGS-Übergang unterschieden: In der Nähe des CdS-CIGS-Übergangs, wenn das Fermi-Niveau hoch in der Bandlücke ist, existiert der Komplex in einer Akzeptor-Konfiguration $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}})^-$. Weiter weg von dem CdS-CIGS-Übergang, wenn das Fermi-Niveau tief in der Bandlücke ist, existiert der Komplex in einer Donator-Konfiguration $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}})^+$. Zwischen diesen zwei Bereichen entsteht das sogenannte (+/-)-Übergangsniveau.

Der $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}})$ -Leerstellen-Komplex führt zwei lokalisierbare Defekt-Zustände in der Bandlücke ein (siehe Abbildung 4.5.1, rechts). Der Zustand a ergibt sich aus dem gebundenen In-In-Zustand, während der Zustand b aus dem nicht gebundenen In-In-Zustand entsteht. Zusätzlich zu den a - und b -Zustände bilden sich an der Valenzbandkante oder an der Leitungsbandkante zwei weitere Zustände aus (E_a und E_d in der Abbildung 4.5.1). Diese Host-Zustände (engl. perturbed host state) entstehen aufgrund der zusätzlichen Ladung des Defektkomplexes in Akzeptor- und Donator-Konfigurationen durch den Abschirmeffekt des Coulomb-Potentials. Der Mechanismus der Umwandlung in den Cu-III-VI₂-Verbindungen beruht auf den Veränderungen in den atomaren und elektronischen Strukturen bei der Besetzung oder der Entlärung des symmetrischen Zustands [79, 80]. In der Donator-Konfiguration $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}})^+$ ist der a -Zustand leer und die Bindung zwischen den Atomen der III-Gruppe wird abgebrochen, was zu einem großen Abstand zwischen den Atomen der III-Gruppe ($d_{\text{In-In}} = 5.43 \text{ \AA}$) führt. Gleichzeitig setzen die Zustände a und b über dem Minimum des Leitungsbandes (CBM). In der Akzeptor-Konfiguration $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}})^-$ ist der a -Zustand mit zwei Elektronen besetzt und er sitzt tief unter dem Maximum des Valenzbandes (VBM),

während sich der Zustand b in der Bandlücke befindet (Abbildung 4.5.1, links), so dass in diesem Fall ein kleiner Abstand zwischen den Atomen der III-Gruppe ($d_{\text{In-In}} = 3.05 \text{ \AA}$) bildet.

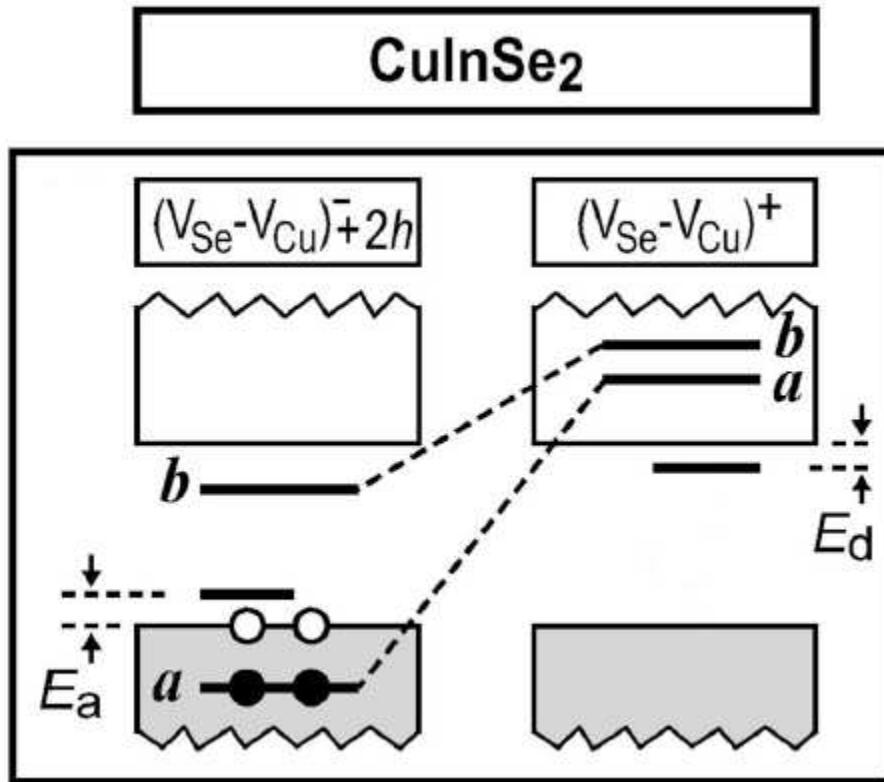


Abbildung 4.5.1: Schematisches Energie-Level-Diagramm für den $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}})$ -Leerstellen-Komplex in CIS [69].

Die Idee der Umwandlung des $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}})$ -Leerstellen-Komplexes in den CIGS-Schichten von einer Donator- zu einer Akzeptor-Konfiguration und umgekehrt ist in den Abbildungen 4.5.2 und 4.5.3 dargestellt. Mit der Positronenspektroskopie sollte diese Umladung dieses Komplexes von einer positiven zu einer negativen Ladung und umgekehrt detektiert werden.

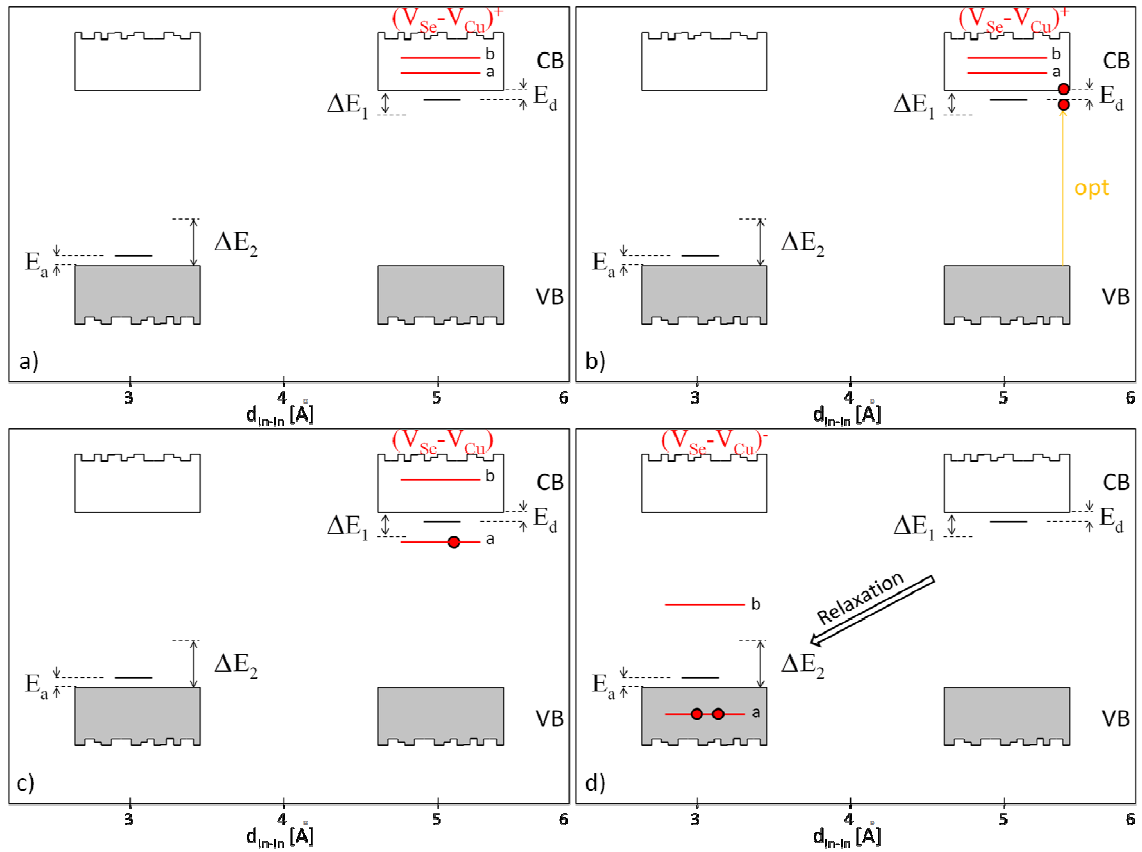


Abbildung 4.5.2: Das Energiediagramm in Abhängigkeit des Indium-Indium-Atomabstandes für den Übergang des $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}})$ -Leerstellen-Komplexes von der Donator- in die Akzeptor-Konfiguration in CIGS.

Wenn sich der Leerstellen-Komplex am Anfang in einer Donator-Konfiguration befindet, beträgt der Abstand zwischen den In-Atomen circa 5.43 \AA (Abbildung 4.5.2, a). In dieser Konfiguration sitzt der leere a -Zustand bei circa $E_v + 1.9 \text{ eV}$ über dem CBM [69]. Unter Beleuchtung und einer damit abhängigen optischen Anregung kann ein Elektron-Loch-Paar generiert werden (Abbildung 4.5.2, b). Das erzeugte Elektron wird in dem a -Zustand nicht eingefangen, aber es bleibt in dem Leitungsband oder in dem Donator-Host-Zustand, der direkt unter dem CBM liegt. Nach einer thermischen Anregung über die Energiebarriere $\Delta E_1 \approx 0.1 \text{ eV}$ fällt der Zustand a unter das CBM ab, so dass das Elektron in dem a -Zustand eingefangen werden kann ($a^0 + e \rightarrow a^1$) (Abbildung 4.5.2, c). Der Leerstellen-Komplex ändert seine Ladung von positiv zu neutral. Eine Relaxation des Atomgitters führt zu einer Akzeptor-Konfiguration des Leerstellen-Komplexes, so dass der a -Zustand unter das VBM abfällt und deshalb kann in dem ein zweites Elektron aus dem Valenzband eingefangen werden ($a^1 \rightarrow a^2 + h$), was zusätzlich ein Loch im Valenzband erzeugt (Abbildung 4.5.2, d).

Wenn sich der Leerstellen-Komplex am Anfang in einer Akzeptor-Konfiguration befindet, beträgt der Abstand zwischen den In-Atomen circa 3.05 \AA . In dieser Konfiguration sitzt der mit zwei Elektronen gefüllte a -Zustand unter dem VBM (Abbildung 4.5.3, a). Durch eine optische Anregung wird ein Elektron-Loch-Paar erzeugt. Wird durch den a -Zustand die Energiebarriere $\Delta E_2 \approx 0.35 \text{ eV}$ überwunden und ein Loch eingefangen, ändert der Leerstellen-Komplex seine Ladung von negativ zu neutral (Abbildung 4.5.3, c). Wenn ein weiteres Loch durch diesen a -Zustand eingefangen wird, wird der Leerstellen-Komplex zu einer Donator-konfiguration umgewandelt (Abbildung 4.5.3, d). Die entgegengesetzte Richtung ist auch möglich. Durch die Emission von zwei Löcher wechselt der Komplex seine Ladung von positiv zu negativ (von Donator-zu-Akzeptor-Konfiguration). Es wird vermutet, dass diese Konversion experimentell bei der tiefen Temperatur beobachtet werden kann, so dass die Energiebarrieren wenig ausgedehnt sind.

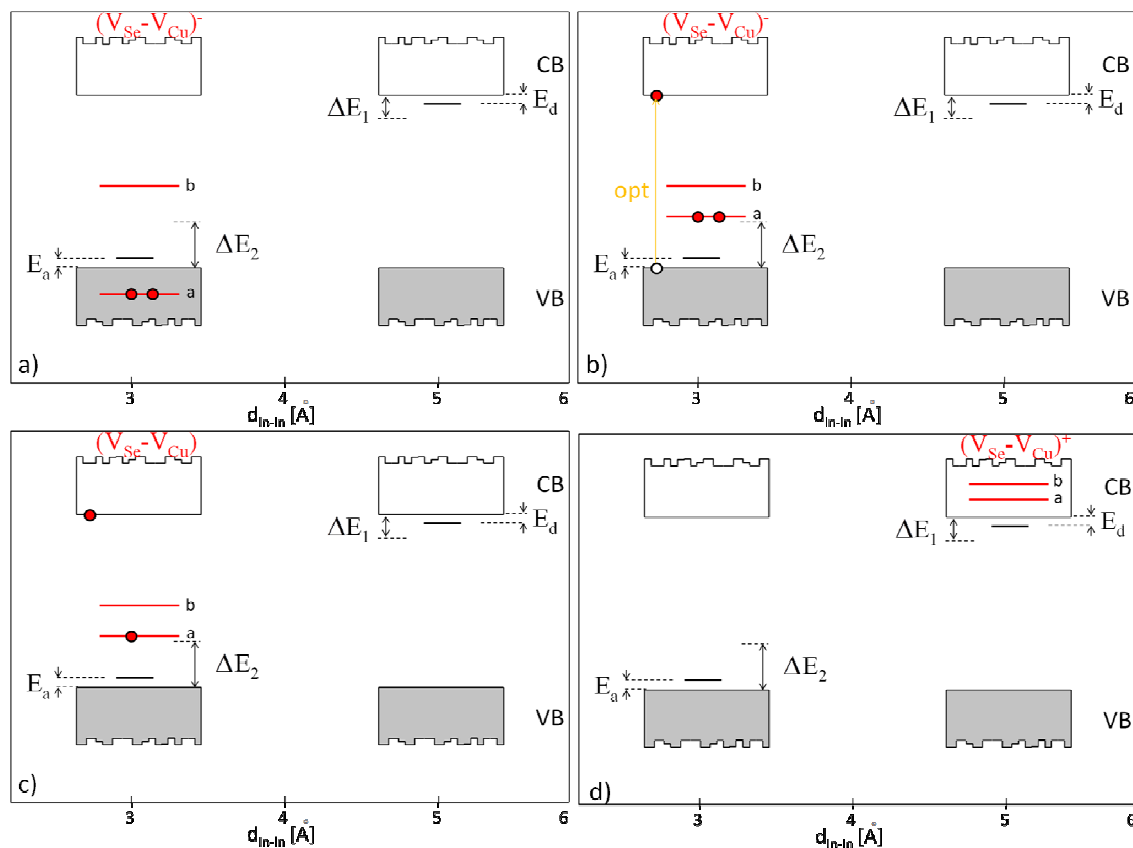


Abbildung 4.5.3: Das Energiediagramm in Abhängigkeit des Indium-Indium-Atomabstandes für den Übergang des $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexes von der Akzeptor- in die Donator-Konfiguration in CIGS.

Eine positive geladene Leerstelle kann mit Hilfe der Positronenspektroskopie nicht detektiert werden (Abschnitt 1.6.2). Im Gegensatz dazu wird eine negativ geladene Leerstelle aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung sehr gut mit den Positronen nachgewiesen. Eine Änderung des S-Parameters sollte durch die Umwandlung des Leerstellen-Komplexes von der Donator- zur Akzeptor-Konfiguration und umgekehrt verursacht werden. Um diesen Effekt des ($V_{Cu} - v_{Se}$ -Leerstellen-Komplexes zu untersuchen, wurden die CIGS-Proben nach der Befestigung an den Probenhalter in das Strahlensystem der MLU gebracht. Bei Raumtemperatur und für circa 24 Stunden wurden sie im Dunkel gelassen, um die Relaxationsprozesse, die von der Illumination des Lichts im Labor ausgehen, verringern zu können. Zur Beleuchtung wurden eine Halogenlampe (20 W) und eine LED-Lampe, die in einem Abstand von circa 8 cm zu den Proben waren, eingesetzt.

Die Spektren der Lampen wurden gemessen. Als Ergebnis wurde beobachtet, dass sich das Spektrum der Halogenlampe in einem größeren Wellenlängenbereich befindet (siehe Abbildung 4.5.4). In dem Spektrum wird ein Peak des Lichts der Halogenlampe beobachtet. Das Maximum des Peaks ist bei circa 630 nm. Im Gegensatz dazu werden zwei Peaks in dem Spektrum des Lichts der LED-Lampe beobachtet. Einer ist bei circa 450 nm und der andere bei circa 540 nm. Die Differenz der beiden Spektren ist in der Abbildung 4.5.5 zu sehen.

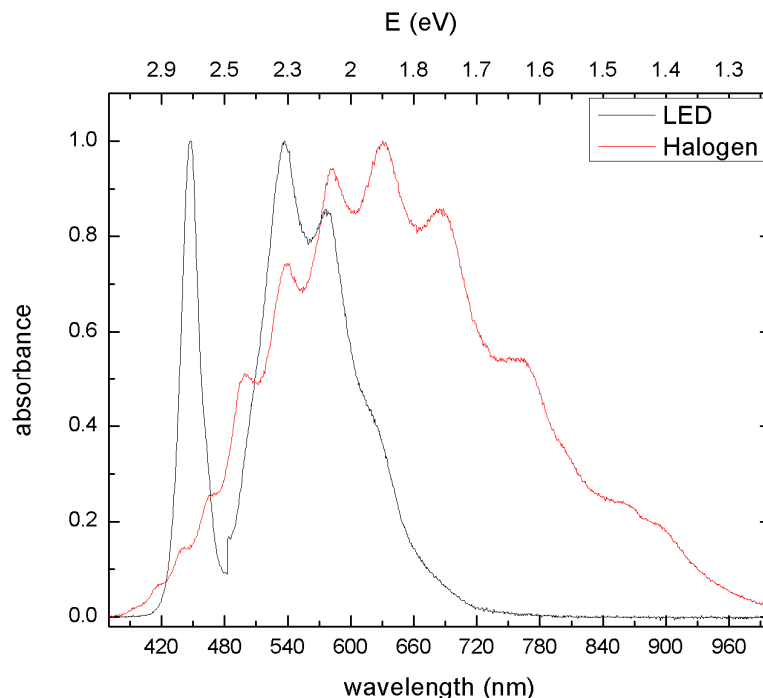


Abbildung 4.5.4: Die Spektren der verwendeten Lampen. Es wird beobachtet, dass die Wellenlänge des Lichts der Halogenlampe größer als die des Lichts der LED-Lampe ist. Die Energie E des Lichts der Halogenlampe ist deshalb kleiner als die des Lichts der LED-Lampe.

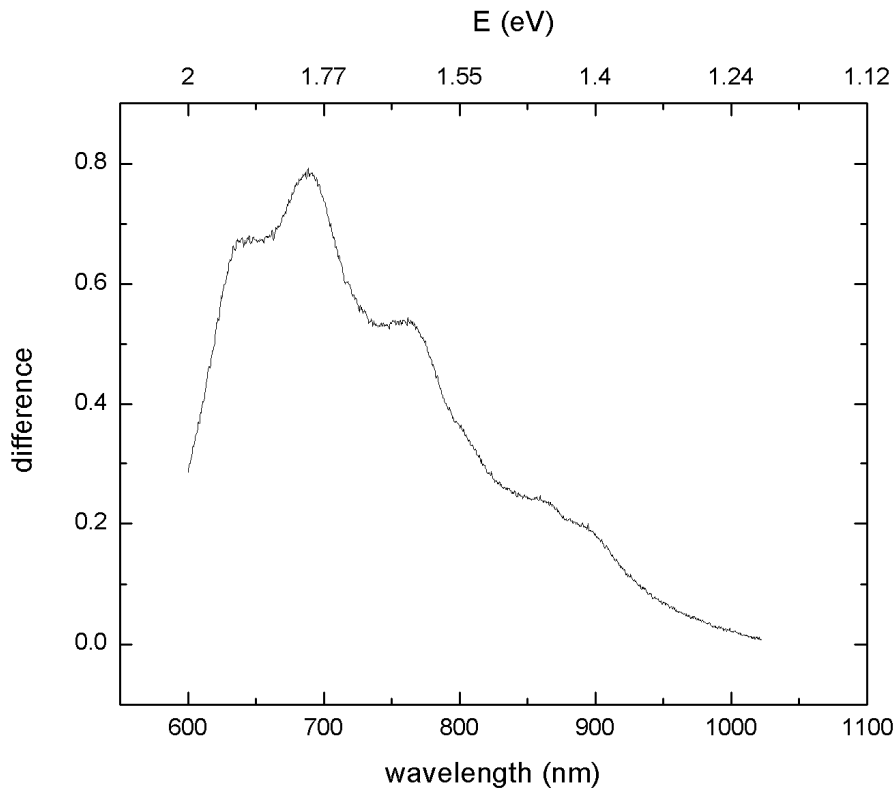


Abbildung 4.5.5: die Differenz der beiden Spektren der verwendeten Lampen.

Drei Proben aus der ersten Serie mit unterschiedlichem Ga-Gehalt wurden für die Bestimmung der Umladung des $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexes untersucht. Alle Messungen wurden bei einer Positronenenergie von 12 keV durchgeführt, was einer Eindringtiefe in die CIGS-Probe von circa 350 nm entspricht. Abbildung 4.5.6 zeigt den über dem S-Parameter des bulk-Siliziums normierten S-Parameter ($S_{CIGS}/S_{bulk\ Si}$) der Probe mit einem Ga-Gehalt = 0.3 in Abhängigkeit von der Messzeit. Der S-Parameter wurde erst bei 313 K und dann bei 110 K im Dunkel gemessen. Dann wurde die LED-Lampe für 10 Stunden eingeschaltet. Danach wurde sie ausgeschaltet und die Halogenlampe für 9 Stunden eingeschaltet. Der S-Parameter wurde dann unter dem Licht von Halogen- und LED-Lampe für 10 Stunden gemessen. Letztendlich wurden die beiden Lampen ausgeschaltet und der S-Parameter wurde im Dunkel gemessen.

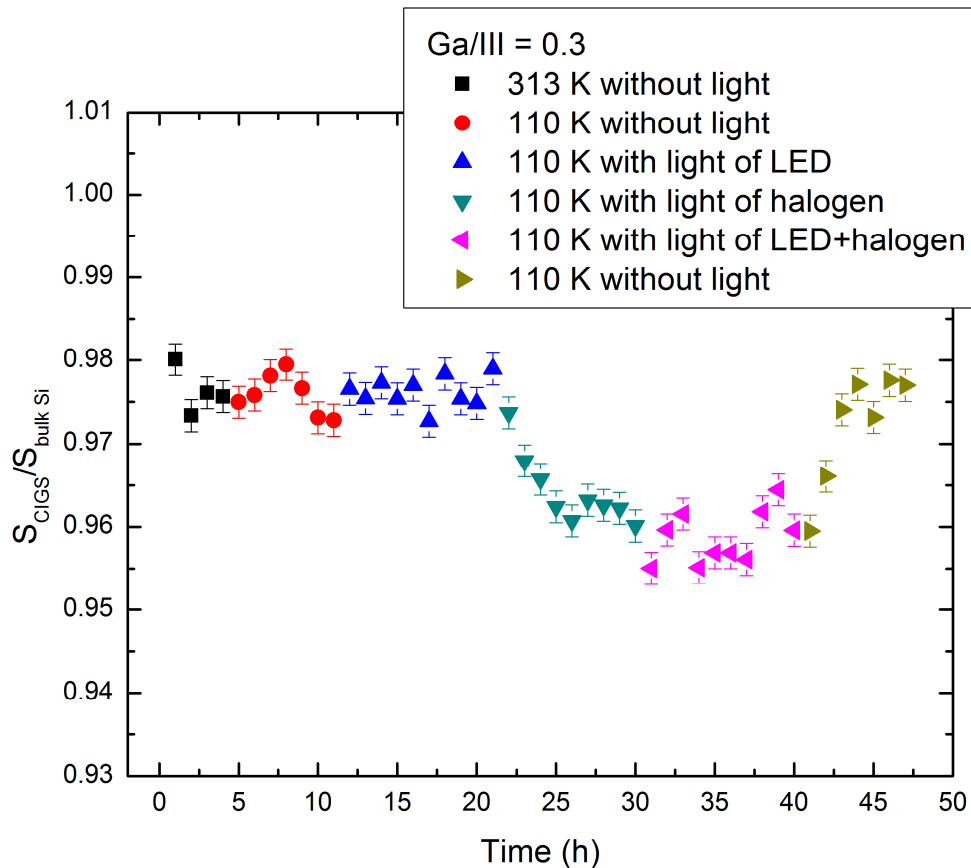


Abbildung 4.5.6: Der normierte S-Parameter einer CIGS-Probe mit $Ga/III = 0.3$ bei einer Positronenenergie von 12 keV als Funktion der Messzeit. $S_{CIGS}/S_{bulk Si}$ -Parameter wurde erst bei 313 K im Dunkel gemessen und dann wurde er bei 110 K im Dunkel und dann unter Licht der LED-Lampe und der Halogenlampe gemessen. Danach wurde er wieder im Dunkel gemessen.

Es wurde keine Änderung in dem S-Parameter im Dunkel bei 313 K und bei 110 K beobachtet. Dieses Verhalten kann durch zwei Möglichkeiten erläutert werden: Zunächst werden alle Leerstellen negativ geladen, aber ihre Konzentration ist sehr groß, so dass alle Positronen in diesen Leerstellen eingefangen werden, und deshalb ist der S-Parameter unabhängig von der Temperatur. Das basiert auf die Tatsache, dass sich das Einfangen der Positronen durch negativ geladene Leerstellen mit Steigerung der Temperatur verringern muss (Abschnitt 1.6.2), was für diese Probe nicht beobachtet wurde. Die zweite Möglichkeit ist, dass die in der CIGS-Schicht entstehenden Leerstellen neutral sind. Deshalb sollte das Einfangen der Positronen durch solche Leerstellen unabhängig von der Temperatur sein. Nach dem Einschalten des Lichts der LED-Lampe wurde keine Änderung in dem S-Parameter beobachtet. Man sollte beachten, dass die Wellenlänge des Lichts der LED-Lampe kleiner als die der Halogenlampe ist (Abbildung 4.5.4). Wenn das Licht der Halogenlampe eingeschaltet

wird, beginnt der S-Parameter abzufallen. Nach circa 3 Stunden bleibt es bei einem geringen Wert, solange die Lampe eingeschaltet ist. Die Abnahme des S-Parameters reflektiert die Möglichkeit, dass die Defekte nach dem Einschalten des Lichts der Halogenlampe nicht nachgewiesen werden können. Das bedeutet, dass die in der CIGS-Schicht entstehenden Defekte ihre Ladung ändern (von einer Ladung, die nachgewiesen werden konnte, zu einer, die nicht nachgewiesen werden konnte). Eigentlich könnte die Art dieser Defekte $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexe sein. Das stimmt gut mit den Doppler-Ergebnissen (Der $W(S)$ -Plot) überein, so dass in der Probe mit $Ga/III = 0.3$ $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexe entstanden sind. Das stimmt auch gut mit der Erwartung von Lany et al. [69] überein, da die Art der in der CIGS-Schicht entstehenden Defekte ein $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplex ist. Wie erläutert wurde, um der $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplex seine Ladung von negativ (oder von neutral) zu positiv ändern zu können, muss er zwei Löcher einfangen und gleichzeitig eine Energiebarriere von circa 0.35 eV überwinden. Es sollte beachtet werden, ob der Leerstellen-Komplex Zeit braucht, um die Energiebarriere zu überwinden. Dies ist klar in der Abbildung 4.5.6, so dass der S-Parameter leicht am Anfang unter dem Halogenlicht abfällt, und nach ca. 3 Stunden bleibt es konstant bei einem geringen Wert, solange die Lampe eingeschaltet ist. Es wird darauf hingewiesen, dass auch der Übergang von positiv zu negativ (oder zu neutral) in den jeweiligen Rückwärtsrichtungen auftreten kann. Nach dem Ausschalten der Halogenlampe wurden die Leerstellen-Komplexe von positiv zu negativ (oder zu neutral) geändert, so dass sich der S-Parameter erhöht. Dieser Übergang kann durch eine Emission des Leerstellen-Komplexes von zwei Löchern erläutert werden. Es wurde gezeigt, dass die Ladung des $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexes von dem lokalen Fermi-niveau abhängig ist, deshalb wird diese Ladung als eine Funktion des Abstands des CdS/CIGS-Übergangs geändert. Der S-Parameter wurde für dieses Experiment bei der Positronenenergie von 12 keV gemessen, was der Grenzfläche der untersuchten CIGS-Schicht entspricht, wo der Komplex als eine Akzeptor-Konfiguration oder als eine Neutral-Konfiguration existiert. Um den Effekt der Temperatur auf die Umwandlung der Ladung des $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexes untersuchen zu können, wurde der S-Parameter im Dunkel und unter dem Licht der Halogenlampe in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Abbildung 4.5.7 zeigt den normierten S-Parameter der CIGS-Schicht mit $Ga/III = 0.3$ bei einer Positronenenergie von 12 keV in Abhängigkeit der Temperatur.

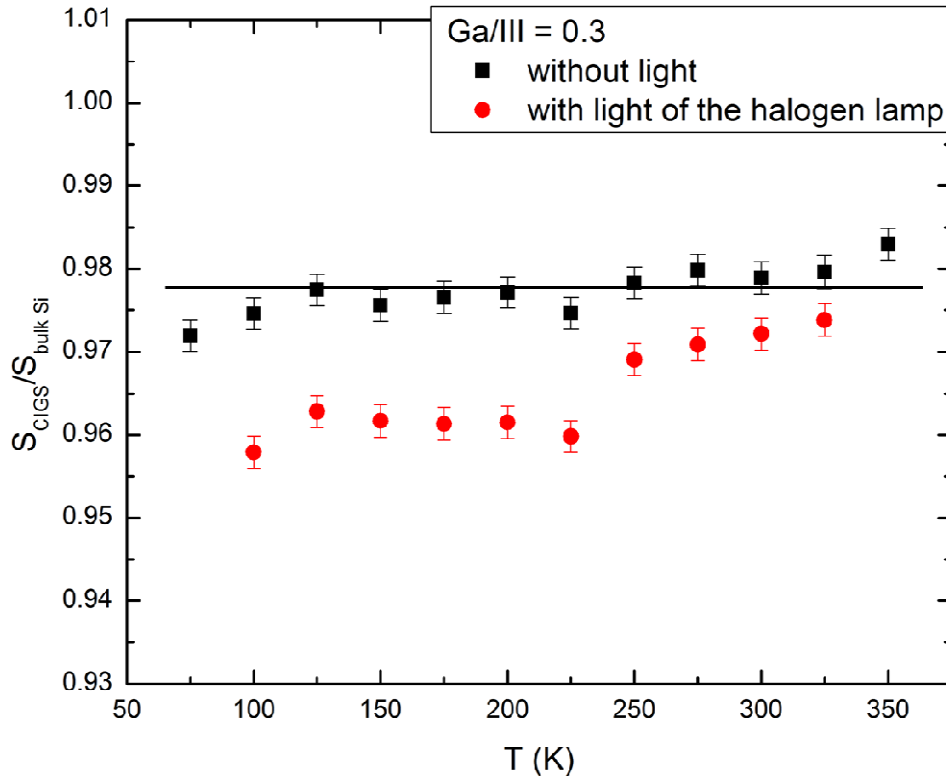


Abbildung 4.5.7: Der normierte S-Parameter einer CIGS-Probe mit $Ga/III = 0.3$ bei einer Positronenenergie von 12 keV in Abhängigkeit der Temperatur. Der S-Parameter wurde im Dunkel und unter dem Licht einer Halogenlampe gemessen.

Es wurde eine kleine Änderung im S-Parameter mit der Änderung der Temperatur beobachtet. Abbildung 4.5.7 zeigt, dass der Leerstellen-Komplex als neutral existieren könnte. Aber es bleibt die Möglichkeit, dass er als eine negativ geladene Leerstelle (Wenn es Sättigungseinfang gibt) existiert, nicht ausgeschlossen werden kann. Eigentlich könnte aber der Art der Leerstellen-Komplexe als eine Mischung einer neutral $(V_{Cu} - V_{Se})^0$ und einer negativ $(V_{Cu} - V_{Se})^-$ geladenen Leerstelle existieren. Wie in der Abbildung 4.5.7 gezeigt wird, steigt der S-Parameter leicht mit der Steigerung der Temperatur im Dunkel oder unter dem Licht insbesondere bei der hohen Temperatur an. Dieser Anstieg kann erklärt werden, indem die Detektierung der Defekte durch die Positronen-Annihilations-Spektroskopie empfindlicher bei den niedrigen Temperaturen ist [5]. Zwei Proben mit unterschiedlichem Ga-Gehalt werden noch untersucht. Der Cu-Gehalt beträgt circa 0.88 für jede Probe und das Se/Metall-Verhältnis beträgt 5. Abbildung 4.5.8 zeigt den normierten S-Parameter dieser

Proben mit unterschiedlichem Ga-Gehalt = 0.18, 0.3, und 0.78 bei einer Positronenenergie von 12 keV in Abhängigkeit der Messzeit.

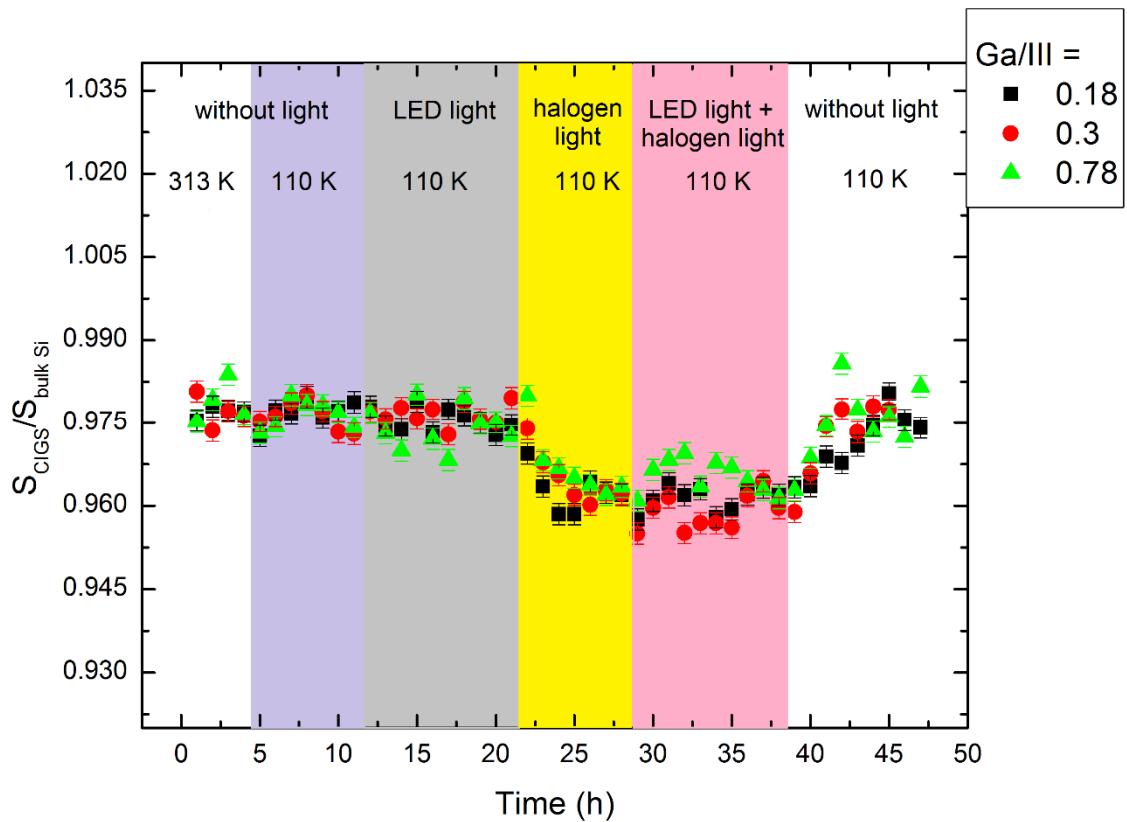


Abbildung 4.5.8: Der normierte S-Parameter für drei CIGS-Proben mit unterschiedlichem Ga-Gehalt bei einer Positronenenergie von 12 keV als Funktion der Messzeit. Ga/III = 0.18 (schwarz), 0.3 (rot), 0.78 (grün). Die Messungen wurden im Dunkel und unter dem Licht einer Halogen-Lampe oder einer LED-Lampe bei der Raumtemperatur und bei 110 K durchgeführt.

Der S-Parameter der Proben mit Ga/III = 0.18 und 0.78 läuft genau so wie der der Probe, die einen Ga-Gehalt von 0.3 besitzt. Das bedeutet, dass sich vielleicht der Leerstellen-Komplex in allen CIGS-Schichten unabhängig vom Ga-Gehalt bildet. Aber seine Konzentration ändert sich in Abhängigkeit von Ga/III. Das kann in der Abbildung 4.5.8 beobachtet werden, so dass die Abnahme des S-Parameters der Probe mit Ga/III = 0.78 nach dem Einschalten des Lichts der Halogenlampe kleiner als die der anderen Proben ist. Der Vergleich des S-Parameter dieser Proben in Abhängigkeit der Temperatur zeigt diese Tatsache (Abbildung 4.5.9).

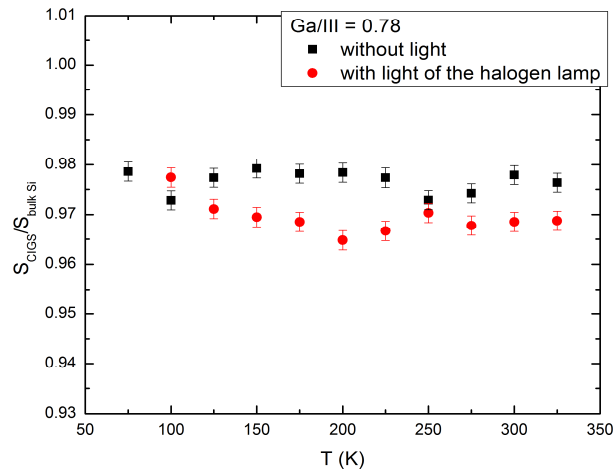
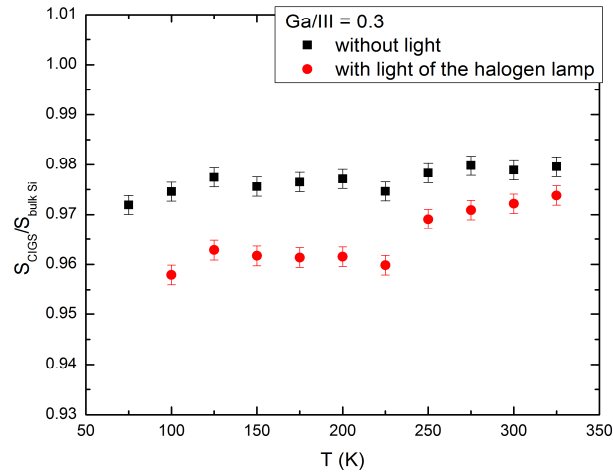
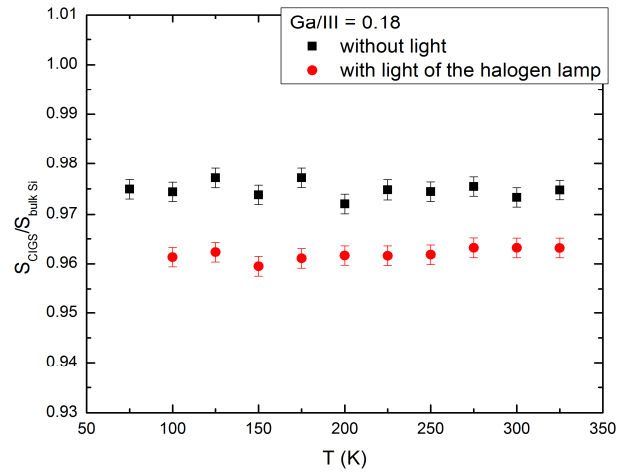


Abbildung 4.5.9: Der normierte S-Parameter für drei CIGS-Proben mit unterschiedlichem Ga-Gehalt bei einer Positronenenergie von 12 keV als Funktion der Temperatur. Ga/III = 0.18, 0.3 und 0.78. Die Messungen wurden im Dunkel und unter dem Licht einer Halogen-Lampe gemacht.

Der S-Parameter in Abhängigkeit von der Temperatur für drei CIGS-Schichten mit unterschiedlichem Ga-Gehalt wurde im Dunkel und unter dem Licht der Halogenlampe gemessen. Das Ergebnis ist in der Abbildung 4.5.9 dargestellt. Das Verhältnis des S-Parameters aller Proben in Abhängigkeit von der Temperatur ist ähnlich. Es ist klar, dass die Abnahme des S-Parameters der Probe mit dem großen Ga-Gehalt nach dem Einschalten des Lichts kleiner als die für die Proben mit dem kleinen Ga-Gehalt ist. Deshalb wird es erwartet, dass die Konzentration des $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexes in der Probe mit $Ga/III = 0.78$ kleiner als die in anderen Proben (Ga/III klein) sein sollte. Wenn es angenommen wird, dass die Proben mit großem Ga-Gehalt zusätzlich eine andere Art von Defekten besitzen, dann würden diese Ergebnisse mit den Ergebnissen des Abschnitts 4.1.1.2 übereinstimmen, so dass die Proben mit einem kleinen Ga-Gehalt (Ga/III zwischen 0.18 und 0.3) kleine Defektkonzentrationen im Vergleich zu den Proben mit großem Ga-Gehalt besitzen.

Damit man zeigen kann, dass dieser Effekt wirklich von der Umladung des $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexes abhängt und nur in der CIGS-Solarzelle passiert, wurde der S-Parameter in Abhängigkeit von der Messzeit für eine Silizium-Probe gemessen. Der S-Parameter wurde hier auch im Dunkel und unter dem Licht von Halogen- und LED-Lampe gemessen. Abbildung 4.5.10 zeigt das erhaltene Ergebnis.

Es wurde keine Änderung in dem S-Parameter im Dunkel und unter dem Licht von Halogen- und LED-Lampe beobachtet. Das Ergebnis deutet hin, dass die Umladung der Defekte nicht in allen Halbleitern geschieht. Dieser Effekt passiert nur in Halbleitern, die Defekte wie $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexe besitzen, die die Fähigkeit zur Änderung seiner Ladung haben.

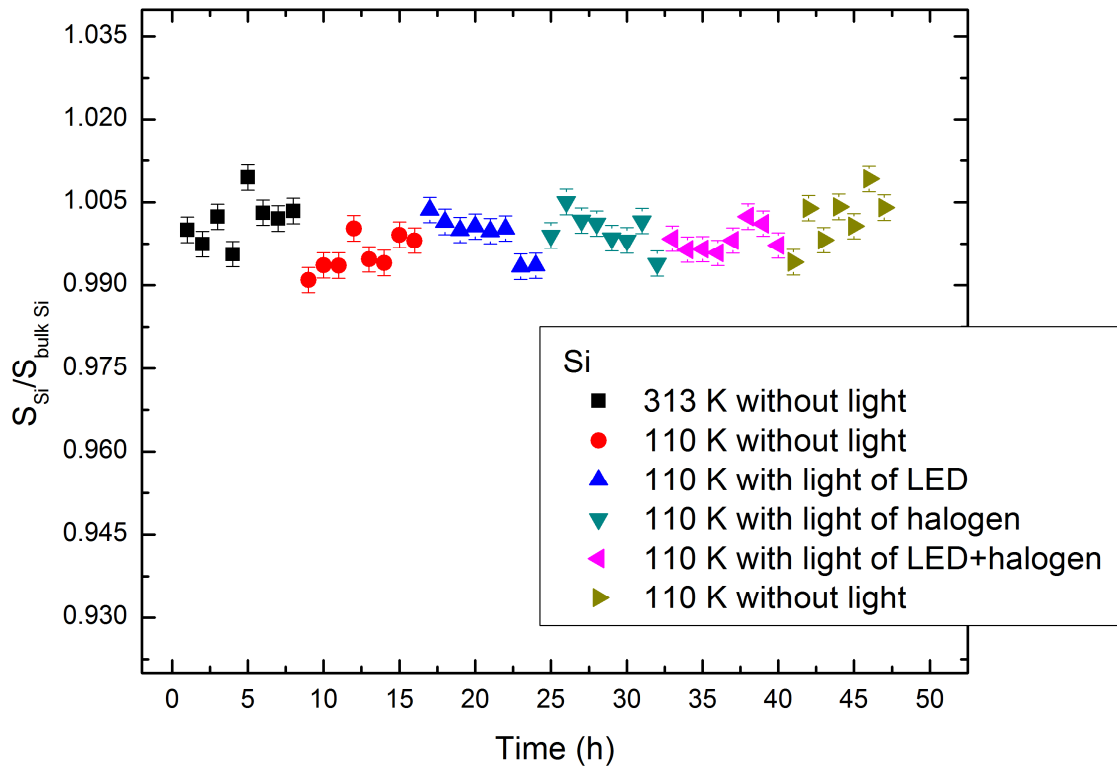


Abbildung 4.5.10: Der normierte S-Parameter einer Si-Probe bei einer Positronenenergie von 12 keV als Funktion der Messzeit. $S_{Si}/S_{bulk Si}$ -Parameter wurde erst bei 313 K im Dunkel gemessen und dann wurde er bei 110 K im Dunkel und dann unter dem Licht der LED-Lampe und der Halogenlampe gemessen. Danach wurde er wieder im Dunkel gemessen.

Um zu wissen, ob das Se-Verhältnis eine Rolle zur Entstehung des $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexes spielt, wurde die Messung für vier CIGS-Proben mit unterschiedlichem Se/Metall-Verhältnis untersucht. Der Ga-Gehalt ist circa 0.3 für jede Probe und der Cu-Gehalt beträgt circa 0.88 (Abschnitt 3.3). Abbildung 4.5.11 zeigt den normierten S-Parameter für diese Proben bei einer Positronenenergie von 12 keV in Abhängigkeit der Messzeit.

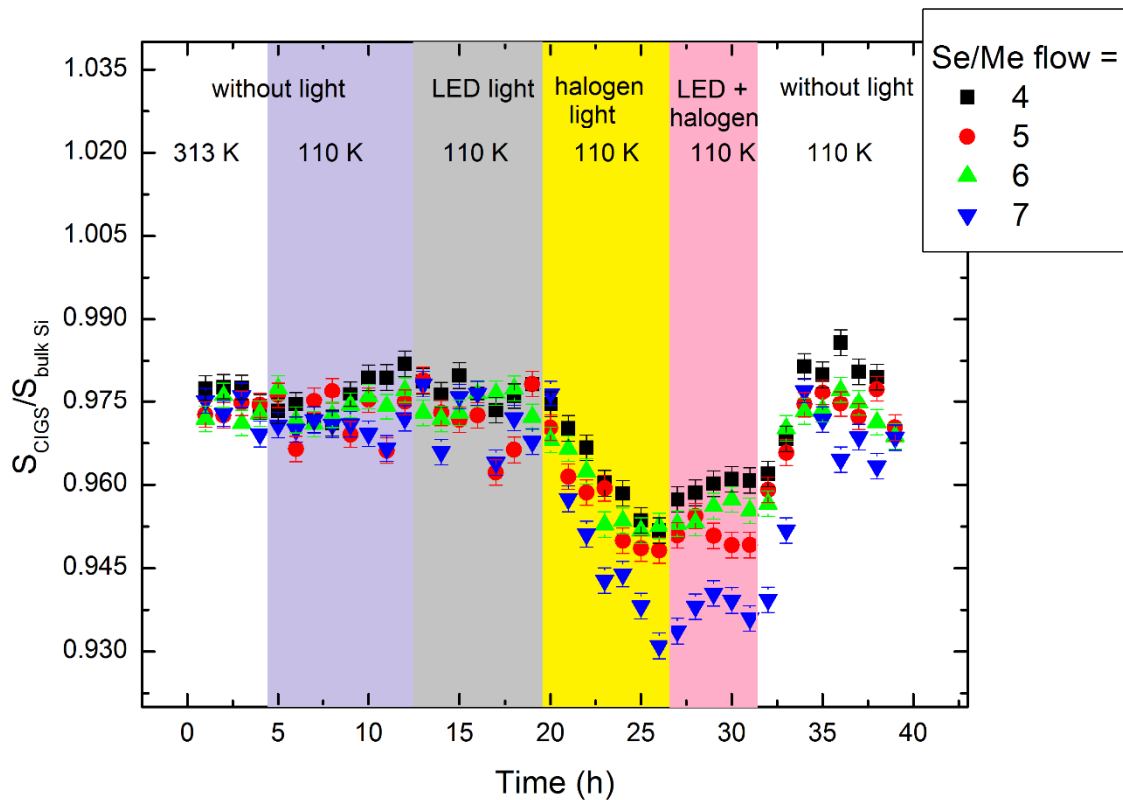


Abbildung 4.5.11: Der normierte S-Parameter für vier CIGS-Proben mit unterschiedlichem Se/Metall-Verhältnis bei einer Positronenenergie von 12 keV als Funktion der Messzeit. Se/Metall-Verhältnis = 4 (schwarz), 5 (rot), 6 (grün) und 7 (blau). Die Messungen wurden im Dunkel und unter dem Licht einer Halogen-Lampe oder einer LED-Lampe bei Raumtemperatur und bei 110 K durchgeführt.

Das Verhältnis des S-Parameters ist für alle Proben ähnlich. Das bedeutet, dass für alle Proben keine Änderung vom S-Parameter im Dunkel bei 313 K und bei 110 K beobachtet wurde. Dieses Verhalten wurde auch für die Proben mit unterschiedlichem Ga-Gehalt beobachtet. Die Leerstellen sind also entweder negativ geladen, aber ihre Konzentration sehr groß ist, so dass alle Positronen in diesen Leerstellen eingefangen werden. Deshalb ist der S-Parameter unabhängig von der Temperatur. Oder die in der CIGS-Schicht entstehenden Leerstellen sind neutral. Nach dem Einschalten des Lichts der LED-Lampe wurde keine Änderung in dem S-Parameter beobachtet. Wenn das Licht der Halogenlampe angemacht wird, beginnt der S-Parameter abzufallen. Nach circa 3 Stunden bleibt es konstant bei einem geringen Wert, solange die Lampe eingeschaltet ist. Das bedeutet, dass die in der CIGS-Schicht entstehenden Defekte ihre Ladung unter dem Licht mit einer großen Wellenlänge

ändern (von einer Ladung, die nachgewiesen werden konnte, zu einer, die nicht nachgewiesen werden konnte). Das ist ein Indiz dafür, dass die Art dieses Defektes ein $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplex ist. Dieser $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplex ändert seine Ladung von negativ (oder von neutral) zu positiv. Der S-Parameter fällt leicht am Anfang unter dem Halogenlicht ab (Einfangen von zwei Löchern und Übergang der Energiebarriere 0.35 eV), und nach ca. 3 Stunden bleibt er konstant bei dem geringen Wert, solange die Lampe eingeschaltet ist. Nach dem Ausschalten der Halogenlampe verliert der Leerstellen-Komplex die eingefangenen Löcher und ändert deshalb seine Ladung von positiv zu negativ (oder zu neutral), so dass sich der S-Parameter erhöht. In der Abbildung 4.5.11 wird beobachtet, dass die Abnahme des S-Parameters unter dem Licht der Halogen-Lampe vom Se/Metall-Verhältnis abhängt. Die Abnahme des S-Parameters nach dem Einschalten des Lichts der Halogenlampe steigt mit Steigerung von Se/Metall-Verhältnis, so dass diese Abnahme für die Probe mit dem Se/Metall-Verhältnis = 7 das Größte ist. Das bedeutet, dass die Konzentration des $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexes mit der Steigerung des Se/Metall-Verhältnisses steigt. Vielleicht bilden sich in den Proben mit dem kleineren Se/Metall-Verhältnis zwei Arten von Defekten (eine V_{Cu} -Leerstelle und eine V_{Se} -Leerstelle). Für die Probe mit niedrigem Se/Metall-Verhältnis verbinden vielleicht alle entstehenden V_{Se} -Leerstellen mit den V_{Cu} -Leerstellen, um $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexe zu bilden, so dass in der Probe noch V_{Cu} -Leerstellen bleiben. Diese zusätzliche Konzentration von V_{Cu} -Leerstellen kann noch mit den V_{Se} -Leerstellen kombinieren, wenn diese noch vorhanden sind, also für mehr Se/Metall-Verhältnisse. Deshalb steigt die Konzentration der entstehenden $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexe mit der Steigerung des Se/Metall-Verhältnisses.

Der S-Parameter wurde in Abhängigkeit der Temperatur im Dunkel und unter dem Licht der Halogenlampe gemessen. Abbildung 4.5.12 zeigt den normierten S-Parameter für vier CIGS-Schichten mit unterschiedlichem Se/Metall-Verhältnis bei einer Positronenenergie von 12 keV in Abhängigkeit der Temperatur.

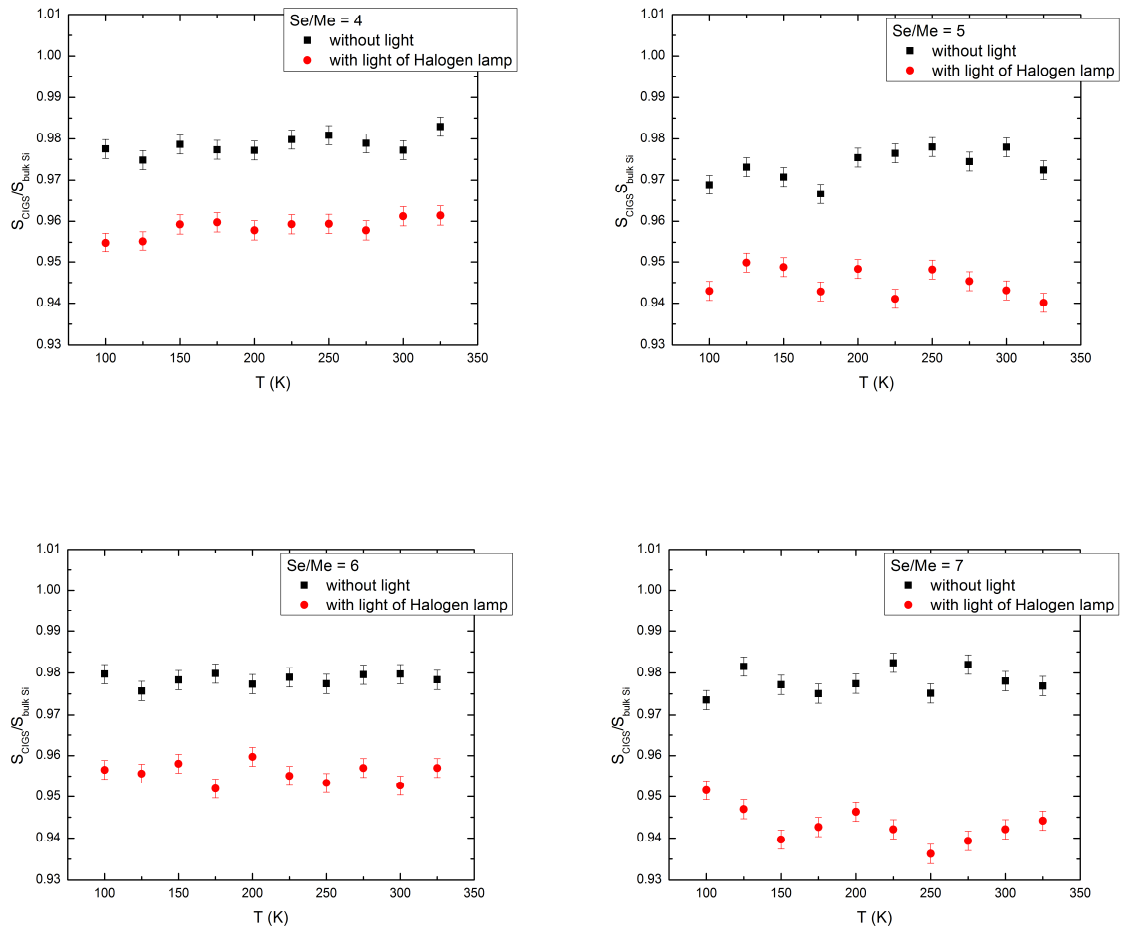


Abbildung 4.5.12: Der normierte S-parameter für vier CIGS-Proben mit unterschiedlichem Se/Metall-Verhältnis bei einer Positronenenergie von 12 keV als Funktion der Temperatur. Se/Metall-Verhältnis = 4, 5, 6 und 7. Die Messungen wurden im Dunkel und unter dem Licht einer Halogen-Lampe durchgeführt.

Aus der Abbildung 4.5.12 ist es möglich zu sagen, dass der Leerstellen-Komplex (unabhängig von dem Se/Metall-Verhältnis) als eine neutrale Leerstelle existiert, so dass sich der S-Parameter mit Änderung der Temperatur nicht ändert. Aber die Möglichkeit, dass er als eine negativ geladene Leerstelle (Wenn es Sättigungseinfang gibt) existiert, kann nicht ausgeschlossen werden. Eigentlich könnte der Leerstellen-Komplex auch als eine Mischung von einer neutralen und einer negativ geladenen Leerstelle existieren. Das Verhältnis des S-Parameters aller Proben in Abhängigkeit der Temperatur ist ähnlich. Es ist klar hier aber, dass die Abnahme des S-Parameters der Probe mit großem Se/Metall-Verhältnis nach dem Einschalten des Lichts größer, als die der Proben mit dem kleinen Se/Metall-Verhältnis, ist. Das verstärkt die Wahrscheinlichkeit, dass der Leerstellen-Komplex als eine neutrale

Leerstelle existiert. Weiterhin wird erwartet, dass die Konzentration des $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}})$ -Leerstellen-Komplexes mit der Steigerung des Se/Metall-Verhältnisses steigt. Das stimmt mit den Doppler-Ergebnissen überein (Abbildung 4.3.4), wenn berücksichtigt wird, dass sich nicht nur $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}})$ -Leerstellen-Komplexe in der CIGS-Schicht bilden.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden CIGS-Proben hergestellt. Diese CIGS-Dünnschichtsolarzellen wurden mittels der Positronen-Annihilations-Spektroskopie und der Raman-Spektroskopie auf die Veränderung von Defektarten und Defektkonzentrationen bezüglich ihres unterschiedlichen Ga-, Cu-Gehalts und Se/Metall-Verhältnisses untersucht. Weiterhin wurde die Umladung des Kupfer-Selen-Leerstellen-Komplexes mit Hilfe der Positronen-Annihilations-Spektroskopie unter Belichtung untersucht.

Für die CIGS-Schichten mit unterschiedlichem Ga-Gehalt wurde die entstehende Defektkonzentration in Abhängigkeit vom Ga-Gehalt bestimmt. Außerdem wurde der Zusammenhang zwischen den entstehenden Defekten und der elektrischen Charakterisierung bestimmt. Ein Zusammenhang zwischen der Defektkonzentration (S-Parameter) und der Effizienz der Solarzelle wurde beobachtet. Mit Zunahme der Defektdichte beginnt sich die Effizienz der Solarzelle zu verringern. Das deutet darauf hin, dass die Defekte als Einfangzonen (engl. trapping centers) der Ladungsträger wirken. Die beste Effizienz hat die Probe, die die wenigste Anzahl von Defekten besitzt. Der W(S)-Plot hat gezeigt, dass die Defektarten der untersuchten Proben wahrscheinlich nicht gleich sind. Es wurde erwartet, dass die Proben mit $\text{Ga/III} = 0, 0.6, 0.8$ und 1 eine gleiche Defektart wie die Proben mit $\text{Ga/III} = 0.2$ und 0.3 besitzen. Aber sie besitzen wahrscheinlich noch zusätzlich eine andere Art von Defekten. Eine CIGS-Serie mit unterschiedlichem Ga-Gehalt zwischen 0.25 und 0.37 wurde untersucht. Die Doppler-Messungen zeigten die gleichen Ergebnisse wie die der anderen CIGS-Serien mit unterschiedlichem Ga-Gehalt zwischen 0 und 1 . Der W(S)-Plot hat für diese Serie gezeigt, dass die Probe mit $\text{Ga/III} = 0.28$ eine andere Art von Defekten im Vergleich zu den anderen Proben dieser Serie besitzt. Die Lebensdauer- und Dopplerkoinzidenzmessungen wurden für diese Serie durchgeführt, um die Art der Defekte zu bestimmen. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen unter Berücksichtigung der theoretischen Ergebnisse des ATSUP-Programms wird geschlossen, dass die in den untersuchten CIGS-Schichten entstehenden Defekte entweder $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}})$ -Leerstellen-Komplexe oder $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}})_2$ -Leerstellen-Komplexe sind.

Weitere CIGS-Schichten mit unterschiedlichem Cu-Gehalt wurden untersucht. Doppler-Messungen haben gezeigt, dass der mittlere S-Parameter mit der Steigerung des Cu-Gehalts abnimmt. Das bedeutet, dass die in der CIGS-Schicht entstehenden Defekte von der Cu-Leerstelle abhängen. Weiterhin wurde beobachtet, dass es einen Zusammenhang zwischen

den Defektkonzentrationen (S-Parameter) und der Effizienz der Solarzelle gibt. Die beste Effizienz der Solarzelle entspricht der Probe, die die kleinste Defektkonzentration besitzt. Mit der Steigerung der Defektdichte fällt die Effizienz der Proben ab. Der W(S)-Plot hat gezeigt, dass S- und W-Werte aller Proben auf derselben Linie liegen. Das bedeutet, dass die Art der Defekte, die in allen CIGS-Schichten entstehen, gleich ist und nicht vom Cu-Gehalt abhängt. Eine weitere CIGS-Serie mit unterschiedlichem Se/Me-Verhältnis wurde untersucht. Es wurde beobachtet, dass der mittlere S-Parameter mit der Steigerung des Se/Me-Verhältnisses abnimmt. Weiterhin wurde beobachtet, dass die CIGS-Schichten, die eine große Defektkonzentration besitzen, die kleinsten Effizienzen der Solarzelle besitzen. Mit der leichten Verringerung des S-Parameters, wenn das Se/Metall-Verhältnis steigt, steigt auch die Effizienz der Solarzelle leicht von circa 14 % zu 16 %. Das verstärkt die Wahrscheinlichkeit, dass die Effizienz der Solarzelle indirekt abhängig zu den Konzentrationen der in CIGS entstehenden Defekte ist. Der W(S)-Plot hat angezeigt, dass die S- und W-Werte aller Proben auf derselben Linie liegen. Das bedeutet, dass alle untersuchten Proben denselben Typ von Defekten besitzen.

Die optische Umladung des $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplexes wurde untersucht. CIGS-Proben mit unterschiedlichem Ga-Gehalt wurden im Dunkel und unter dem Licht der LED-Lampe und der Halogenlampe untersucht. Die Wellenlänge des Lichts der LED-Lampe ist kleiner als die der Halogenlampe. Nach dem Einschalten des Lichts der LED-Lampe wurde keine Änderung in dem S-Parameter beobachtet, aber der S-Parameter begann abzufallen, wenn das Licht der Halogenlampe angemacht wurde. Das bedeutet, dass die in der CIGS-Schicht entstehenden Defekte ihre Ladung (von einer Ladung, die nachgewiesen werden konnte, zu einer, die nicht nachgewiesen werden konnte) ändern, wenn die CIGS-Solarzelle durch ein Licht mit einer langen Wellenlänge von circa 700 nm beleuchtet wurde. Die Art dieser Defekte sollte ein $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplex sein. Der S-Parameter wurde im Dunkel und unter dem Licht der Halogenlampe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Es wurde keine Änderung im S-Parameter mit der Änderung der Temperatur festgestellt, deshalb kann gesagt werden, dass der Leerstellen-Komplex als neutral existieren könnte. Die Möglichkeit, dass der als eine negativ geladene Leerstelle (Wenn es Sättigungseinfang gibt) existiert, kann nicht ausgeschlossen werden. Es wurde noch beobachtet, dass sich der Leerstellen-Komplex in allen CIGS-Schichten bildet. Aber seine Konzentration ändert sich in Abhängigkeit von Ga/III. Die Probe mit großem Ga-Gehalt besitzt eine kleinere Konzentration vom $(V_{Cu} - V_{Se})$ -Leerstellen-Komplex im Vergleich zu

der Probe mit dem kleinen Ga-Gehalt. Die optische Umladung wurde auch für CIGS-Proben mit unterschiedlichem Se/Me-Verhältnis untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die Abnahme des S-Parameters nach dem Einschalten des Lichts der Halogenlampe mit Steigerung des Se/Metall-Verhältnisses steigt, so dass diese Abnahme für die Probe mit dem Se/Me-Verhältnis = 7 die größte ist. Das verstärkt die Wahrscheinlichkeit, dass der Leerstellen-Komplex als eine neutrale Leerstelle existiert.

Literaturverzeichnis

- [1] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger and H. Katayama-Yoshida, Phys. Rev. B, 57(16), 9642-9656 (1998).
- [2] A. Zunger, S. B. Zhang and S.H. Wei, Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 315-318 (1997).
- [3] J. Gifford, Solar Frontier Hits 22.3 % on CIGS Cell, PV magazine, December 2015.
- [4] C. D. Anderson: The positive electron; Phys. Rev. 43, 491-494 (1933).
- [5] R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner: Positron Annihilation in Semiconductors; Springer Verlag, 1. Auflage (1999).
- [6] S. Valkealahti and R.M. Nieminen, Appl. Phys. A 32, 95-106 (1983).
- [7] A. Vehanen, K. Saarinen, P. Hautojärvi and H. Huomo, Phys. Rev. B 35, 4606 (1987).
- [8] J. Gebauer, S. Eichler, R. Krause-Rehberg and H.P. Zeindl, Appl. Surf. Sci. 116, 247-250 (1997).
- [9] S. Valkealahti and R.M. Nieminen, Appl. Phys. A: Solids and Surf. 35, 51-59 (1984).
- [10] S. Thränert: Charakterisierung mikro- und mesoporöser Gläser mit Hilfe derortho-Positronium Lebensdauer-Spektroskopie. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2008).
- [11] A.I. Akhiezer and V.B. Berestetskii: Quantum electrodynamics. Wiley, New York, (1965).
- [12] H. J. Grey and A. Isaacs, Dictionary of Physics, 3rd Ed. Longman, Singapore (1991).
- [13] A. Einstein, Annalen der Physik 17, 549 (1905).
- [14] F.C. Frank and D. Turnbull, Phys. Rev. 104, 617 (1956).
- [15] N.A. Stolwijk, W. Frank, J. Hölzl, S.J. Pearton and E.E. Haller, J. Appl. Phys. 57, 5211(1985).
- [16] A.D. Smigelskas, E.O. Kirkendall, Trans. AIME 171, 130-142 (1947).
- [17] B. Tuck: Introduction to Diffusion in Semiconductor. Peter. Peregrinus Ltd., England (1974).
- [18] H.J. Wollenberger, Physical Metallurgy, part 2, ed by R.W. Cahn, P. Haasen. Amsterdam, North Holland (1996).
- [19] R. Nieminen, M. J. Manninen: Positrons in solids, Springer Verlag (1979).

- [20] J. Kansy, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. A 374, 235-244 (1996).
- [21] J. Kansy, LT for Windows, Version 9.0, Silesian University, Inst. of Phys. Chem of Metals, Bankowa 12, 40-007 Katowice, Poland (2007).
- [22] A. Shukla, M. Peter, L. Hoffmann, Nucl. Instrum. Meth. A 335, 310 (1993).
- [23] C.G. Hübner, J. Gebauer, H. S. Leipner, R. Krause-Rehberg, Mater. Sci. Forum 497, 255-257 (1997).
- [24] M. Alatalo, H. Kauppinen, K. Saarinen, M. J. Puska, J. Mäkinen, P. Hautojärvi and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B 51, 4176 (1995).
- [25] J. Gebauer, M. Lausmann, T. E. M. Staab, R. Krause-Rehberg, M. Hakala and M. J. Puska, Phys. Rev. B 60, 1464 (1999).
- [26] S. Mantl and W. Triftshäuser, Phys. Rev. B 17, 1645 (1978).
- [27] A. Vehanen, K.G. Lynn, P.J. Schutz and M. Eldrup, Appl. Phys. A 32, 163 (1983).
- [28] R. Khatri, M. Charloten, P. Sferlazzo, K. G. Lynn, A. P. Mills and L. O. Roelling, Appl. Phys. Lett. 57, 2374 (1990).
- [29] M. Elsayed: The appearance of vacancies during Cu and Zn diffusion in III-V compound semiconductors. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2010).
- [30] H. Kauppinen, L. Baroux, K. Saarinen, C. Corbel and P. Hautojärvi, J. Phys, Condens. Matter 9, 5495 (1997).
- [31] M. Jungmann, R. Krause-Rehberg and et al., Journal of Physics: Conference Series, 443 (2013).
- [32] C. Piochacz: Generation of high-brightness pulsed positron beam for the Munich scanning positron microscope. Dissertation, Technische Universität München (2009).
- [33] M. Elsayed, V. Bondarenko, K. Petters and R. Krause-Rehberg, J. Phys.: Conference Series (JPCS) 265, 012005 (2011).
- [34] M. Manninen and R.M. Nieminen, Appl. Phys. A 26, 93 (1981).
- [35] K. Saarinen, P. Hautojärvi, A. Vehanen, R. Krause-Rehberg and G. Dlubek, Phys. Rev. B 39, 5287 (1989).
- [36] M.J. Puska and R.M. Nieminen, Rev. Mod. Phys. 66, 841 (1994).
- [37] C. Le Berre, C. Corbel, K. Saarinen, S. Kuisma, P. Hautojärvi and R. Fornari, Phys. Rev. B 52, 8112 (1995).
- [38] A. van Veen, and et al., AIP Conf. Proc. 218, 171 (1991).

- [39] A. van Veen, H. Schut, M. Clement, J.M.M. de Nijs, A. Kruseman, M. R. Ijpma, *Appl. Surf. Sci.* 85, 216 (1995).
- [40] J. M. Campillo Robles, E. Ogando and F. Plazaola, *Journal of Physics: Condensed Matter.* 19, 17 (2007).
- [41] E. Smith, G. Dent: *Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach*; John Wiley & Sons, Ltd (2005).
- [42] P. Migliorato, J. L. Shay, H. M. Kasper, and S. Wagner, *J. Appl. Phys.* 46, 1777-1782 (1975).
- [43] U. Rau, and H.W. Schock, *Appl. Phys. A* 69, 131-147(1999).
- [44] S.H. Wei and S.B. Zhang, *J. Phys. Chem. Sol.* 66, 1994-1999 (2005).
- [45] R. Scheer, H.W. Schock: *Chalcogenide Photovoltaics, Physics, Technologies and Thin Film Devices*, Wiley-VCH Verlag, 1. Auflage (2011).
- [46] E. Jarzembowski: *Präparation und Charakterisierung von Cu(In,Ga)Se₂ Schichten für die Photovoltaik*. Master Thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2012).
- [47] N. Amin, *Journal of Applied Sciences* 11, 401-410 (2011).
- [48] X. Chuan-Ming, S. Yun, L. Feng-Yan, Z. Li, X. Yuming, H. Qing, L. Hong-Tu, *chinese Physics*, Volume 16, N. 3 (2007).
- [49] T. Nagami, N. Kohara, M. Nishitani, T.Wada and T. Hirao, *Applied Physics Letters*, Vol. 67, No. 6, 7 (1995).
- [50] J.L. Shay and J.H. Wernick, *International Series of Monographs in the Science of the Solid State*, Vol. 7, Pamplin BR (ed.). Pergamon Press: Oxford (1975).
- [51] Y. Hamakawa, *Thin Film Solar Cells*, 28-31, 163-209 (2004).
- [52] S.Siebentritt, *Thin Solid Films* 403-404, 1-8 (2002).
- [53] M.GREEN: *Solar cells*. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall (1982).
- [54] I.V. Bodner, L.V. Golubev, V.G. Plotnichenko and E.A. Smolyaninova, *Phy. Stat. Sol. B* 105, K111-K114 (1981).
- [55] S. Roy, P. Guha, S.N. Kundu, H. Hanzawa, S. Chaudhuri and A.K. Pal, *Materials Chemistry and Physics*, 73, 24-30 (2002).
- [56] V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, E. Saucedo, J. S. Jaime- Ferrer, J. Álvarez-García, A. Pérez-Rodríguez, V. Bermudez and J. R. Morante, *New Journal of Chemistry*, vol. 35, 452-460 (2011).
- [57] D. Papadimitriou, N. Esser, C. Xue, *Phys. Stat. Sol. B* 242, 2633 (2005).

- [58] K. Tanino, A. Kuprin, H. Deai, N. Koshida, *Jap. Jour. App. Phys.* 32, Nr. Suppl. 3, 436 (1993).
- [59] W. Witte, R. Kniese, M. Powalla, *Thin Solid Films* 517, 867-869 (2008).
- [60] V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, C.M. Ruiz, X. Fontane, L. Calvo-Barrio, J. Garcia, J. Álvarez, P.P. Grand, J.S. Jamaimeferrer, A. Perez-Rodriguez, J.R. Moranie and V. Bermudez, *Physica Status Solidi A* 206, Nr. 5, 1001 (2009).
- [61] E. Rudigier, J. Djordjevic, C. Klopmann, B. Barcones, A. Perez-Rodriguez and R. Scheer, *Jour. Phys. Chem. Sol.* 66, Nr. 11, 1954-1960 (2005).
- [62] R. Takei, H. Tanino, S. Chichibu and H. Nakanishi, *J. Appl. Phys.* 79, Nr. 5, 2793 (1996).
- [63] Y. Yan, S. Li, Y. Ou, Y. Ji, C. Yan, L. Liu, Z. Yu and Y. Zhao, *J. Mod. Transport.* 22 (1): 37-44 (2014).
- [64] A.R. Jeong, W. Jo, M. Song and S. Yoon, *Mat.Chem. Phys.* 134, 1030-1035 (2012)
- [65] C.M. Ruiz, X. Fontane, A. Fairbrother, V. Izquierdo-Roca, C. Broussillou, S. Bondar, A. Perez-Rodriguez and V. Bermudez, *IEEE Xplore, PVSC 38th* 000455-000458 (2012).
- [66] M. J. Puska and R. M. Nieminen, *J. Phys.* 13, N 2 (1983).
- [67] Y. J. He, M. Hasegawa, R. Lee, S. Berko, D. Adler and A.-L. Jung, *Phys. Rev. B* 33, 5924 (1986).
- [68] O. Moutanabbir, R. Scholz, U. Gösele, A. Guittoum, M. Jungmann, M. Butterling, R. Krause-Rehberg, W. Anwand, W. Egger and P. Sperr, *Phys. Rev. B* 81, 115205 (2010).
- [69] S. Lany and A. Zunger, *J. Appl. Phys.* 100, 113725 (2006).
- [70] S. Siebentritt, M. Igalson, C. Persson and S. Lany, *Prog. Photovoltaics* 18, 390 (2010).
- [71] M.A. Contreras, H. Wiesner, D. Niles, K. Ramanathan, R. Matson, J. Tuttle, J. Keane and R. Noufi, *Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, edited by E. Boes (IEEE, New York), p. 809 (1996).
- [72] R. Herberholz, U. Rau, H.W. Schock, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, K.W. Benz and D. Cahen, *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* 6, 131 (1999).
- [73] V. Kumar and D. Chandra, *Phys. Stat. Sol. B* 212, 37 (1999).
- [74] I.D. Wolf, *Semicond. Sci. Technol.* 11, 139-154 (1996).

- [75] M.G. Park, S. Ahn, J.H. Yun, J. Gawak, A. Cho, S.K. Ahn, K. Shin, D. Nam, H. Cheong and K. Yoon, *ELSEVIER, Journal of Alloys and Copounds* 513, 68-74 (2012).
- [76] M.M. Islam, A. Uedono, S. Ishibashi, K. Tenjinbayashi, T. Sakurai, A. Yamada, S. Ishizuka, K. Matsubara, S. Niki and K. Akimoto, *Applied Physics Letters* 98, 112105 (2001).
- [77] T. Sakurai, M.M Islam, H. Uehigashi, S. Ishiyuka, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki and K. Akimoto, *Elsevier Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 227-230 (2011).
- [78] M.M. Islam, A. Uedono, T. Sakurai, A. Yamada, S. Ishizuka, K. Matsubara, S. Niki, and K. Akimoto, *Journal of Applied Physics* 113, 064907 (2013).
- [79] S. Lany and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 93, 156404 (2004).
- [80] S. Lany and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 72, 035215 (2005).
- [81] J. Liu, D.M. Zhuang, M.J. Cao, C.Y. Wang, M. Xie and X.L. Li, *International Journal of Photoenergy*, V 2012, 149210 (2012).
- [82] A. Polity, R. Krause-Rehberg, T. E. M. Staab, M.J. Puska, J. Klais, H. J. Möller and B. K. Meyer, *J. App. Phys.* 83, 71 (1998).
- [83] S. NIKI, M. CONTRERAS, I. REPINS, M. POWALLA, K. KUSHIYA, S. ISHIZUKA, K. MATSUBARA, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 18, S. 453–466 (2010)

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei Allen bedanken, die mich bei der Erstellung und Durchführung meiner Doktorarbeit unterstützt haben.

Ich bedanke mich ganz besonders Prof. Dr. Reinhard Krause-Rehberg, der mir die Aufnahme in sein Team und die Bearbeitung dieses Themas ermöglicht hat. Er war durch sein fachliches Wissen und durch seine lockere und offene Art zu einem hervorragenden Mentor geworden. Ohne seine stetige Hilfsbereitschaft sowohl in fachlichen Diskussionen wie auch bei technischen Problemen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Herrn Prof. Dr. Roland Scheer danke ich auch für die Herstellung der CIGS-Proben in seinem Labor. Mit seiner Hilfe war es möglich, fachliche Fragen zu stellen und diese beantwortet zu bekommen. Ein Dank geht auch an alle bisher nicht genannten Mitarbeiter der Professur Positronenlabor für die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie stete Hilfsbereitschaft, die das Gelingen dieser Arbeit sehr erleichterten.

Ein ganz besonderer Dank geht auch an mein Heimatland Syrien, an meine Frau Dr. Reem Janem für ihre Liebe und an meine kleine Kinder, Zaid Dalla, und Nathalie Dalla, die mir die Kraft und das Vertrauen gegeben haben, um meine Ziele zu erreichen.

Abschließend bedanke ich mich noch bei meiner Eltern, Mounir Dalla, und Habbabah Dalla, meiner Schwestern, Eman, und Amal und bei allen meinen Freunden.

Lebenslauf

Familienname : DALLA
Vorname : Ayham
Geburtsort : Tartous-Zerrieh
Geburtsdatum : 21.07.1985
Vorname : Mounir
Familienstand : verheiratet
Staatsangehörigkeit : Syrisch

Schulbildung:

1991-1997 Grundschule in Lattakia
1997-2000 Realschule in Lattakia
2000-2003 Sekundarschule in Lattakia

Hochschulstudium:

2003-2007 Studium der Physik ‘‘Bachelor‘‘ an der Tischrin-Universität Lattakia , Abschluss mit dem Prädikat ‘‘ sehr gut ‘‘ und der Durchschnittsnote von 75.52% .

2010-2013 Masterstudium der Physik an der TU-Chemnitz Deutschland, Abschluss: Master of Science mit dem Prädikat ‘‘ gut ‘‘ und Note von 2.3

2013-2016 Doktorand an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, voraussichtlicher Abschluss: Doktor der Naturwissenschaften.

Berufserfahrung:

- Seit Juni 2008 als wissenschaftlicher Assistent an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Tischrin Universität im Fachbereich ‘‘ Physik der Materien’’ .

Sprachkenntnisse :

- Arabisch(Muttersprache)
- Englisch (Fremdsprache) (gut)
- Deutsch (Fremdsprache) (DSH-Zeugnis von Ilmenau-Universität)

Hobby und Interesse: Jagd und Fußball spielen

Halle (Saale), den

Ayham Dalla

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Daten, Fakten und Konzepte sind unter Angabe der entsprechenden Quelle als solche gekennzeichnet. Diese Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegt. Ich habe mich zu keinem früheren Zeitpunkt um den Doktorgrad beworben.

Halle (Saale), den

Ayham Dalla