

**Karakterisering van CdTe/CdS en  
CuInS<sub>2</sub>-op-Cu-tape  
dunnefilmzonnecellen met behulp van  
fotoluminescentiespectroscopie en  
'deep level transient spectroscopy'**

Jochen Van Gheluwe

Promotor: prof. dr. P. Clauws

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van  
doctor in de wetenschappen: natuurkunde





Faculteit Wetenschappen  
Vakgroep Vastestofwetenschappen  
Voorzitter: prof. dr. P. Clauws

**Karakterisering van CdTe/CdS en  
CuInS<sub>2</sub>-op-Cu-tape  
dunnefilmzonnecellen met behulp van  
fotoluminescentiespectroscopie en  
'deep level transient spectroscopy'**

door Jochen Van Gheluwe

Promotor: prof. dr. P. Clauws  
Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van  
doctor in de wetenschappen: natuurkunde

Academiejaar 2006–2007





# Dankwoord

Ik wil hierbij alle mensen van harte bedanken die op directe of indirecte manier hebben bijgedragen tot het realiseren van dit doctoraatsproefschrift.

Eerst en vooral gaat mijn dank uit naar prof. Paul Clauws die mij als mijn promotor de kans heeft gegeven om gedurende verschillende jaren onderzoek te verrichten in een aangename en stimulerende werkomgeving.

Tijdens mijn doctoraatsonderzoek heb ik de samenwerking met de medewerkers van verschillende onderzoeksgroepen ten zeerste op prijs weten te stellen.

Het onderzoeksproject was een samenwerkingsverband tussen onze onderzoeksgroep en de zonnecelgroep van het ELIS, onder leiding van prof. Marc Burgelman. Hem wil ik dan ook bedanken voor zijn steeds verhelderende uitleg en positieve ingesteldheid. Naast Catelijne Grasso, Peter Nollet en Stefaan Degrave wens ik in het bijzonder Johan Verschraegen te bedanken die steeds een aangename reisgezel was tijdens conferenties.

De mensen van LumiLab onder leiding van prof. Dirk Poelman wil ik van harte bedanken voor het gebruik van hun PL-opstellingen en de wetenschappelijke ondersteuning. Bij Philippe Smet en Jo Van Haecke kon ik steeds terecht met wetenschappelijke of praktische onderzoeksvragen, of gewoon voor een gezellige babbel (of een stukje taart).

Ik wil ook de mede-doctoraatsstudenten en post-docs van onze onderzoeksgroep bedanken voor de leuke samenwerking en de komische (en soms hilarische) intermezzo's. Aangezien doctoreren (en 'post-doctoreren') normaal gezien geen definitieve toestand is, heb ik in de loop van mijn doctoraatsonderzoek vele van mijn collega's zien vertrekken. Hierbij wil ik dan ook voornamelijk Jorg Versluys, mijn bureaugenoot tijdens de eerste twee jaar en Piet Vanmeerbeek bedanken. Samen met Olivier Degryse, Steven Hens en Andriy Hikavyi hebben we over de middag heel wat geanimeerde discussies gevoerd, waar ik dan ook met plezier aan terugdenk. Onder mijn collega's mag ik zeker Johan Lauwaert niet vergeten, die mij het laatste jaar als enig ander overblijvend lid van onze onderzoeksgroep op S1 gezelschap heeft gehouden. Ik wil hem hierbij dan ook veel moed en succes toewensen bij het schrijven van zijn eigen doctoraatsproefschrift.

Bij technische problemen en voor het uitvoeren van de metingen voor de structurele karakterisering, kon ik steeds rekenen op de hulp van het technisch personeel: Olivier Janssens, Ulric Demeter, Nico Deroo, Alex Colpaert en Lucien Van Meirhaeghe. Natuurlijk mag ik hierbij ook Nadine Van Nevel, Marc Thys en Elly Devos niet vergeten voor het afhandelen van bestellingen en andere administratieve zaken.

Tenslotte wil ik mijn ouders en de rest van mijn familie bedanken voor de steun gedurende de voorbije jaren. Hierbij wil ik nog in het bijzonder mijn nichtje Siam en mijn neefje (en tevens petekind) Naïm vermelden, die in de loop van mijn onderzoek het levenslicht zagen.

Jochen Van Gheluwe.

# Inhoudsopgave

<b>1</b>	<b>Zonne-energie, een realistische oplossing voor het energieprobleem?</b>	<b>1</b>
1.1	Welk energieprobleem? . . . . .	1
1.2	Hernieuwbare energie . . . . .	5
1.3	Fotovoltaïsche zonnepanelen . . . . .	5
1.4	Dit doctoraatswerk . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Fotoluminescentiespectroscopie</b>	<b>15</b>
2.1	Basisbegrippen en theorie . . . . .	15
2.1.1	Radiatieve transitie in halfgeleiders . . . . .	15
2.1.2	Configurationeel energie-diagram . . . . .	22
2.2	Experimentele PL-opstellingen . . . . .	26
2.2.1	Cryostaat . . . . .	26
2.2.2	Excitatiebronnen . . . . .	28
2.2.3	PL-opstelling met iCCD-detector ( <i>Andor Technology</i> ) . . . . .	29
2.2.4	PL-spectrometer met Ge-detector ( <i>Edinburgh Instr.</i> ) . . . . .	33
2.2.5	Luminescentiespectra in functie van energie . . . . .	35
<b>3</b>	<b>CdTe/CdS zonnecellen – sample-structuur en literatuuroverzicht</b>	<b>37</b>

3.1	Zonnecellen op basis van cadmiumtelluride . . . . .	37
3.2	CdTe/CdS dunnefilmzonnecellen – celstructuur en productieproces . . . . .	41
3.3	De onderzochte CdTe/CdS-samples . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Fotoluminescentie-onderzoek van de CdTe/CdS zonnecel</b>	<b>53</b>
4.1	Experimentele opzet . . . . .	53
4.2	PL-metingen – resultaten en discussie . . . . .	56
4.2.1	Achtercontact-PL . . . . .	56
4.2.1.a	De 1.59 eV emissie . . . . .	57
4.2.1.b	De 1.55 eV emissie . . . . .	64
4.2.1.c	De 1.43 eV emissie . . . . .	68
4.2.1.d	Besluit . . . . .	74
4.2.2	Junctie-PL . . . . .	74
4.2.3	Conclusies . . . . .	76
<b>5</b>	<b>CISCuT zonnecellen – sample-opbouw en literatuuroverzicht</b>	<b>79</b>
5.1	Zonnecellen op basis van Cu-chalcopyriet . . . . .	79
5.2	CuInS <sub>2</sub> – op Cu-tape – zonnecellen (CISCuT) . . . . .	82
5.2.1	CISCuT productieproces – van Cu-tape tot module . . . . .	83
5.2.2	De CISCuT celstructuur . . . . .	87
<b>6</b>	<b>Structurele karakterisatie van de CISCuT zonnecel.</b>	<b>93</b>
6.1	X-stralen diffractie (XRD) . . . . .	93
6.2	X-stralen foto-elektronspectroscopie (XPS) . . . . .	99
6.3	SEM en EDX . . . . .	104

6.4	Besluit . . . . .	107
<b>7</b>	<b>Fotoluminescentie-onderzoek van de CISCuT-absorberlaag.</b>	<b>109</b>
7.1	Inleiding en literatuuroverzicht . . . . .	109
7.2	Experimenteel . . . . .	114
7.2.1	Fotoluminescentiemetingen en defectstructuur van de CISCuT absorberlaag . . . . .	115
7.2.2	Verschillen tussen de CISCuT-samples onderling . . . . .	125
7.2.3	Effect van Ar-sputteren op de luminescente eigenschappen . . . . .	126
7.3	Besluit . . . . .	129
<b>8</b>	<b>DLTS studie van CuInS<sub>2</sub> – op Cu-tape – zonnecellen</b>	<b>131</b>
8.1	Deep level transient spectroscopy - Theorie . . . . .	131
8.1.1	Karakteristieken van p-n junctions in evenwicht ('steady-state') . . . . .	131
8.1.1.a	Elektrostatistische analyse van halfgeleiders. . . . .	132
8.1.1.b	Depletiebreedte en evenwichtscapaciteit . . . . .	132
8.1.1.c	Stroom-spanningskarakteristiek . . . . .	134
8.1.2	Diepe defecten . . . . .	134
8.1.3	Vangst- en emissiekinetiek – transiëntgedrag . . . . .	136
8.1.4	DLTS - Basisprincipes . . . . .	138
8.1.5	Fourier Transform DLTS (FT-DLTS) . . . . .	144
8.1.6	Experimentele DLTS opstelling . . . . .	147
8.1.7	Simulatie van FT-DLTS . . . . .	148
8.2	Statische eigenschappen van CISCuT – zonnecellen . . . . .	161

8.3	DLTS-onderzoek van CISCuT – zonnecellen . . . . .	173
8.3.1	Inleiding – overzichtsmeting . . . . .	173
8.3.2	Piek bij kamertemperatuur – E1 . . . . .	175
8.3.3	E1 – Piekverbreding . . . . .	179
8.3.4	E1 – Pulsduurafhankelijkheid . . . . .	188
8.3.5	E1 – Diepteprofiel/spanningsafhankelijkheid . . . . .	198
8.3.6	Negatieve resonantie – H1 . . . . .	217
8.3.6.a	Effect serieweerstand . . . . .	218
8.3.6.b	Minderheidsladingsdragersstaart . . . . .	222
8.3.6.c	Invloed lekstroom . . . . .	224
8.3.6.d	Achtercontact . . . . .	224
8.3.7	Optische en injectie DLTS metingen (O-DLTS en I-DLTS). . . . .	231
8.3.8	Hoge temperatuur DLTS (HT-DLTS). . . . .	235
8.4	Conclusies . . . . .	237
<b>9</b>	<b>Slotbeschouwing</b>	<b>239</b>
<b>A</b>	<b>Standaard structurele karakterisatietechnieken</b>	<b>243</b>
A.1	XRD . . . . .	243
A.2	XPS . . . . .	244
A.3	EDX . . . . .	246
A.4	SEM . . . . .	247
<b>B</b>	<b>CdTe/CdS – Resultaten van de DLTS-studie</b>	<b>249</b>
<b>C</b>	<b>Kristallografische gegevens</b>	<b>251</b>

<b>D Lijst van symbolen</b>	<b>255</b>
<b>E Afkortingen en acroniemen</b>	<b>259</b>
<b>Bibliografie</b>	<b>261</b>
<b>Publicatielijst</b>	<b>277</b>





# Hoofdstuk 1

## Zonne-energie, een realistische oplossing voor het energieprobleem?

In dit hoofdstuk schetsen we het algemeen kader waarin het onderzoek naar dunnefilm-zonnecellen kan geplaatst worden.

We bespreken kort het energieprobleem en vermelden een aantal gegevens en resultaten uit beschikbare energiestudies. We zullen hierbij vooral de nadruk leggen op fotonvoltaïsche zonnecellen.

Tenslotte geven we een overzicht van de onderwerpen die in dit doctoraatsproefschrift zullen worden behandeld.

### 1.1 Welk energieprobleem?

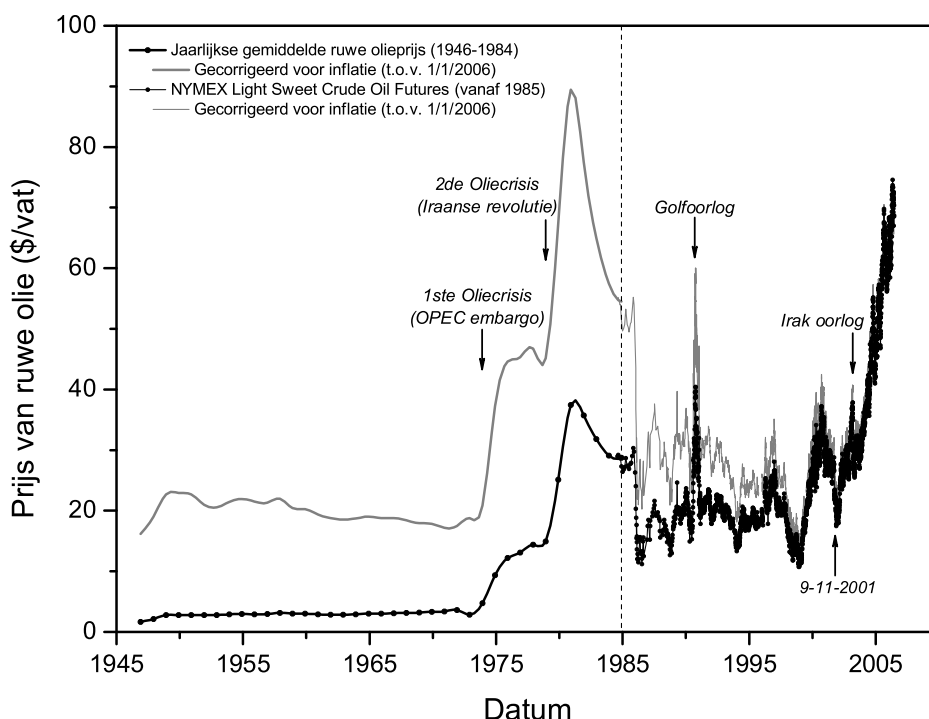
Sinds het begin van de industriële revolutie is de vraag naar energie steeds toegenomen. Wegens de sterke groei van de wereldbevolking en de versnelde economische ontwikkeling van verschillende, vroeger nog niet geïndustrialiseerde landen, zal deze stijgende energiebehoefte zich in de toekomst nog (versneld) verder zetten. De industriële en technologische ontwikkelingen van het verleden werden mogelijk gemaakt door de overvloedige beschikbaarheid van fossiele brandstoffen (steenkool, olie en aardgas).

Vandaag wordt nog steeds 80% van het wereldwijde energieverbruik geleverd door fossiele brandstoffen [WGBU04]. Aangezien deze miljoenen jaren nodig hadden om in de aardkorst te worden gevormd, worden er op menselijke tijdschaal geen bij gecreëerd, zodat de voor de mens beschikbare voorraad de facto *eindig* is! Voor de evolutie van de

## Hoofdstuk 1

aardolieproductie werd in de jaren 50 een model opgesteld [Hubb56], dat model<sup>1</sup> stelt dat de olieproductie initieel sterk zal toenemen omdat er gemakkelijk olievoorraden gevonden worden. Naarmate de olie schaarser wordt, zal langer moeten gezocht worden naar nieuwe voorraden (die ook moeilijker zullen te ontginnen zijn), zodat uiteindelijk de productie terug zal afnemen. Deze theorie beschreef vrij goed de evolutie van de olieproductie in de Verenigde Staten (die een piek bereikte rond 1970).

Of een dergelijke theorie ook op wereldschaal en voor andere fossiele brandstoffen kan toegepast worden is echter minder voor de hand liggend. De eindige beschikbaarheid van fossiele brandstoffen spreekt vanzelf, maar velen verwachten in plaats van een vrij snelle daling eerder een stagnatie of een zeer geleidelijke daling van het geproduceerd volume (door onder andere ook rekening te houden met de technische vooruitgang). Cijfers van de Verenigde Naties [WGBU04] geven bovendien aan dat zelfs wanneer rekening wordt gehouden met een jaarlijkse toename van het verbruik, de ontginbare aardoliereserves nog ongeveer 95 jaar in onze behoefte kunnen voorzien, terwijl dat voor gas en steenkool respectievelijk zelfs nog  $\sim 230$  en  $\sim 1000$  jaar is<sup>2</sup>.



Figuur 1.1: Evolutie van de prijs per vat ruwe olie (in bijzonder NYMEX Light Sweet Crude Oil). De grijze lijn geeft de prijs weer gecorrigeerd voor inflatie (t.o.v. januari 2006).

<sup>1</sup>Deze theorie is ook beter gekend als de ‘Hubbard piek theorie’.

<sup>2</sup>Wat betreft nucleaire energie, schat men de op aarde aanwezige hoeveelheid uranium voldoende voor minstens 300 jaar (op basis van het huidige verbruik).

Het is dus niet zozeer de omvang van de beschikbare hoeveelheid fossiele brandstoffen die het (onmiddellijke) probleem vormt. De olieprijs wordt hierdoor trouwens slechts in mindere mate bepaald. In figuur 1.1 wordt de evolutie van de olieprijs gegeven na de tweede wereldoorlog. Op deze grafiek is duidelijk te zien dat plotse prijsstijgingen het gevolg zijn van politiek-economische en militaire conflicten in (voornamelijk) olieproducerende landen. Een historische recordprijs werd bereikt in het begin van de jaren 80, tijdens de ‘oliecrisis’. Sinds de terroristische aanslagen in de Verenigde Staten op 11 september 2001 en de daarop volgende politieke en militaire gebeurtenissen, is de olieprijs nagenoeg continu gestegen<sup>3</sup>, en wegens de blijvende onstabiele toestand in het midden-oosten (Irak, Afganistan, Palestijns-Israëliësch conflict) wordt in de nabije toekomst geen sterke prijsdaling meer verwacht. Naast deze geopolitieke redenen staat de olieprijs natuurlijk ook onder druk door de steeds toenemende vraag naar brandstoffen om de sterke economische ontwikkeling van nieuwe industrielanden zoals China te kunnen blijven bijhouden.

Een ander probleem gerelateerd aan het grote verbruik van fossiele brandstoffen is de impact op het milieu en het klimaat. De *opwarming van de aarde* door de massale uitstoot van broeikasgassen (o.a. CO<sub>2</sub>) werd de voorbije twee decennia voor velen duidelijk (denk bijvoorbeeld aan de Kyoto-akkoorden), maar werd vooral recent terug onder de aandacht van publiek (en politiek) gebracht door Al Gore met zijn documentaire/presentatie ‘An inconvenient truth’. Naast de klimaatopwarming zijn er natuurlijk ook de rechtstreekse milieu-implicaties zoals luchtvervuiling en de vervuiling en milieuschade tengevolge van de ontginning en het transport<sup>4</sup>.

Er is dus een nood aan andere energiebronnen die geleidelijk de fossiele brandstoffen kunnen vervangen. De belangrijkste criteria waaraan deze moeten voldoen zijn:

- veiligheid en betrouwbaarheid
- lage productiekost
- zo klein mogelijke impact op milieu en klimaat

---

<sup>3</sup>Rekening houdend met inflatie is het recordprijsniveau van de oliecrisis echter *nog* niet bereikt.

<sup>4</sup>Denk bijvoorbeeld aan de olie-transportschepen die bij schipbreuk een milieuramp kunnen veroorzaken.



Figuur 1.2: Off-shore windmolenpark met turbines van 2 MW in Horns Reef, voor de kust van Denemarken. ©Danish Wind Industry Association



Figuur 1.3: PV-zonnepanelen op basis van CdTe/CdS polykristallijne dunne film. ©Antec Solar GmbH

## 1.2 Hernieuwbare energie

Hernieuwbare energiebronnen zijn letterlijk energiebronnen die zich voortdurend (in een beperkte tijd) vernieuwen en aldus nooit uitgeput kunnen raken. We denken hierbij onmiddellijk aan wind-, water- en zonne-energie die reeds lang vóór de industriële revolutie werden aangewend via wind- en watermolens en het rechtstreeks gebruik van zonnewarmte.

Dankzij de wetenschappelijke vooruitgang worden steeds meer technieken ontwikkeld om de de facto oneindige beschikbaarheid aan ruwe hernieuwbare energie om te zetten in nuttige arbeid of in energie die door de mens kan gebruikt worden (warmte, elektriciteit). Voorbeelden van hernieuwbare energie-opwekking zijn windturbines (zie figuur 1.2), waterkrachtcentrales, passieve (thermische) zonnepanelen, thermische zonnecentrales, fotonvoltaïsche (PV) zonnepanelen, (zie figuur 1.3), systemen op basis van golfkracht en getijdewerking, geothermische warmtekrachtkoppeling en biobrandstoffen.

We kunnen opmerken dat de meeste van deze energiebronnen (behalve bijvoorbeeld geothermische energie of getijdenenergie) direct of indirect afkomstig zijn van de zon. Wind wordt immers veroorzaakt door een sterkere opwarming van de aarde in het evenaarsgebied door de zon, dan aan de polen (met convectiestromen tot gevolg) en ook neerslag (nodig voor waterkracht) ontstaat door de verdamping van oceaanwater onder de invloed van zonnewarmte<sup>5</sup>.

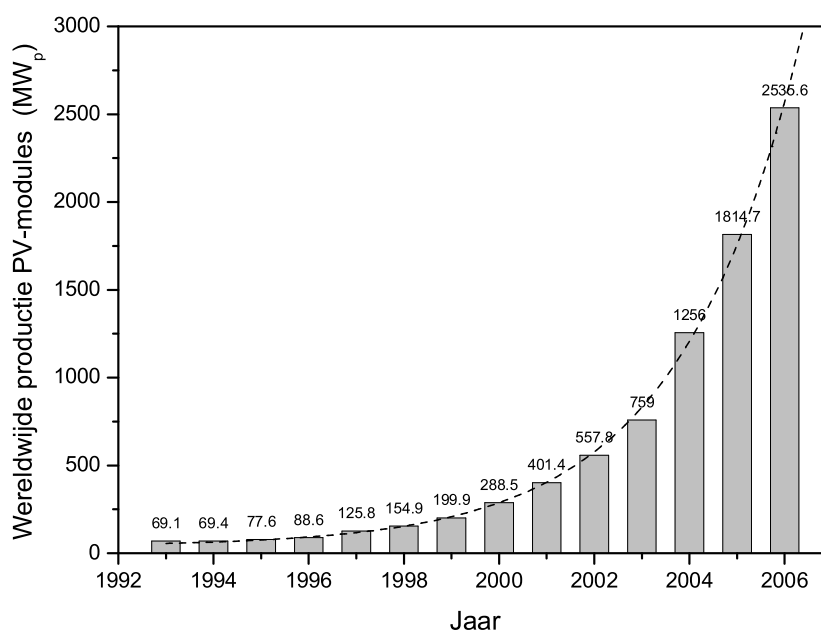
## 1.3 Fotonvoltaïsche zonnepanelen

Met fotonvoltaïsche zonnepanelen (PV) kan het licht van de zon rechtstreeks worden omgezet in elektriciteit, zodat PV dus bij voorkeur geschikt is voor de elektriciteitsproductie. Men kan zich nu de vraag stellen in hoeverre het realistisch is dat PV een substantiële bijdrage kan leveren tot de globale elektriciteitsproductie en op die manier een deel van de productie op basis van fossiele brandstoffen kan vervangen.

Voorlopig is de bijdrage van PV in de globale elektriciteitsproductie nog verwaarloosbaar. Alle hernieuwbare energiebronnen samen zijn goed voor ongeveer 19% van de totale wereldwijde electriciteitsproductie. Hiervan wordt het grootste deel geproduceerd via waterkracht ( $\approx 90\%$ ), terwijl PV voor minder dan 0.5% bijdraagt. Het verwaarloosbare aandeel

---

<sup>5</sup>Men zou kunnen stellen dat ook fossiele brandstoffen gevormd werden met energie afkomstig van de zon, maar aangezien het miljoenen jaren duurt om nieuwe fossiele brandstoffen te vormen, kunnen deze natuurlijk bezwaarlijk als hernieuwbaar beschouwd worden.



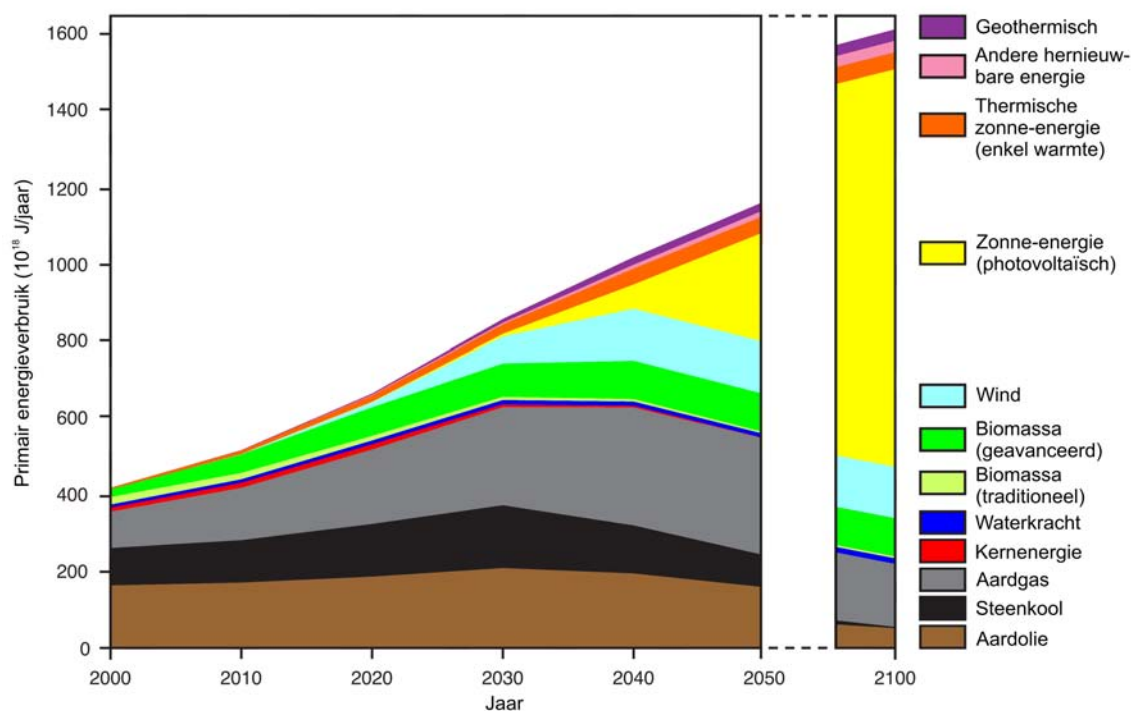
Figuur 1.4: Evolutie van de jaarlijkse wereldwijde geproduceerde capaciteit aan fotonvoltaïsche zonnepanelen [EurO07]. De stippellijn toont een fit met een exponentiële groei.

van PV is te verklaren aangezien het een nieuwe technologie betreft en er nog verder onderzoek en ontwikkeling nodig is om de efficiëntie van de zonnemodules te verbeteren en vooral de productiekost te drukken<sup>6</sup>. Toch is er de voorbije jaren reeds grote technologische vooruitgang geboekt en worden zonnepanelen in steeds grotere oplages geproduceerd en verkocht door verschillende bedrijven. Op het einde van 2006 bedroeg de in de Europese Unie geïnstalleerde PV-capaciteit reeds 3.4 GW<sub>p</sub><sup>7</sup>, waarvan Duitsland het grootste deel ( $\approx 3$  GW<sub>p</sub>) voor zijn rekening nam. De evolutie van het totale vermogen van de zonnepanelen dat jaarlijks wereldwijd geproduceerd wordt, wordt geïllustreerd in figuur 1.4. De duidelijk herkenbare exponentiële groeitrend (zie stippellijn) is veelbelovend voor de toekomst.

Er werden reeds door verschillende onderzoekscentra studies gemaakt die de levensvatbaarheid van PV als significante bijdrage in de elektriciteitsproductie evalueren. Een uitgebreide studie [WGBU04] onderzocht bijvoorbeeld verschillende toekomstige energie-scenario's, rekening houdend met realistische technologische en economische evoluties. Het optimale scenario, waarbij volop gekozen wordt voor hernieuwbare energieën (waaronder PV) wordt geïllustreerd in figuur 1.5 en voorziet in een echte doorbraak van PV vanaf 2030. Op het einde van deze eeuw zou dan zelfs het grootste deel van de wereldwijde

<sup>6</sup>De kostprijs voor electriciteit op basis van PV situeert zich nog rond 0.25–0.65 euro/kWh, terwijl die van conventioneel opgewekte electriciteit slecht 0.02–0.035 euro/kWh bedraagt.

<sup>7</sup>W<sub>p</sub> = 'watt peak' = vermogen van een zonnepaneel bij belichting onder standaardcondities (25°C, 1kW/m<sup>2</sup>, zonnenspectrum AM 1.5).



Figuur 1.5: Mogelijk scenario voor de evolutie van de globale energieproductie, in het geval er resoluut gekozen wordt voor hernieuwbare energiebronnen [WGBU04].

energiebehoefte kunnen geleverd worden door PV-installaties.

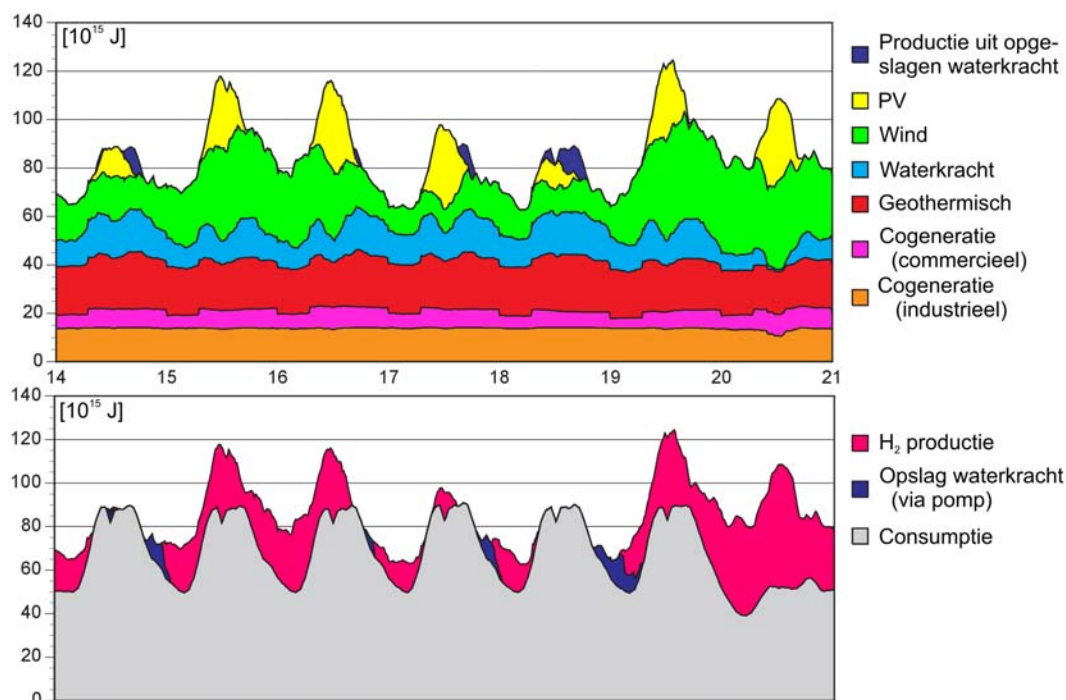
In een andere studie, die zich beperkt tot een case-study voor Japan [Lehm03], werd een gedetailleerd model opgesteld<sup>8</sup> waarbij de dagelijkse energiebehoefte van Japan verzorgd werd door een reeks verschillende hernieuwbare energiebronnen. In de figuren 1.6 en 1.7 wordt het verbruik en de corresponderende energieproductie gegeven gedurende twee verschillende weken, waarvan één in de winter en één in de zomer. Deze studie bewijst dat fotovoltaïsche zonne-energie wel degelijk een significante rol kan spelen en dat bovendien de elektriciteit geleverd wordt wanneer ook de energiebehoefte het grootst is, namelijk tijdens de dag. PV levert dus piek-uur elektriciteit.

Beide voorgaande studies tonen dus aan dat PV wel degelijk een deel van de oplossing voor het energieprobleem kan leveren, welliswaar steeds in combinatie met nog andere, meer continue energiebronnen.

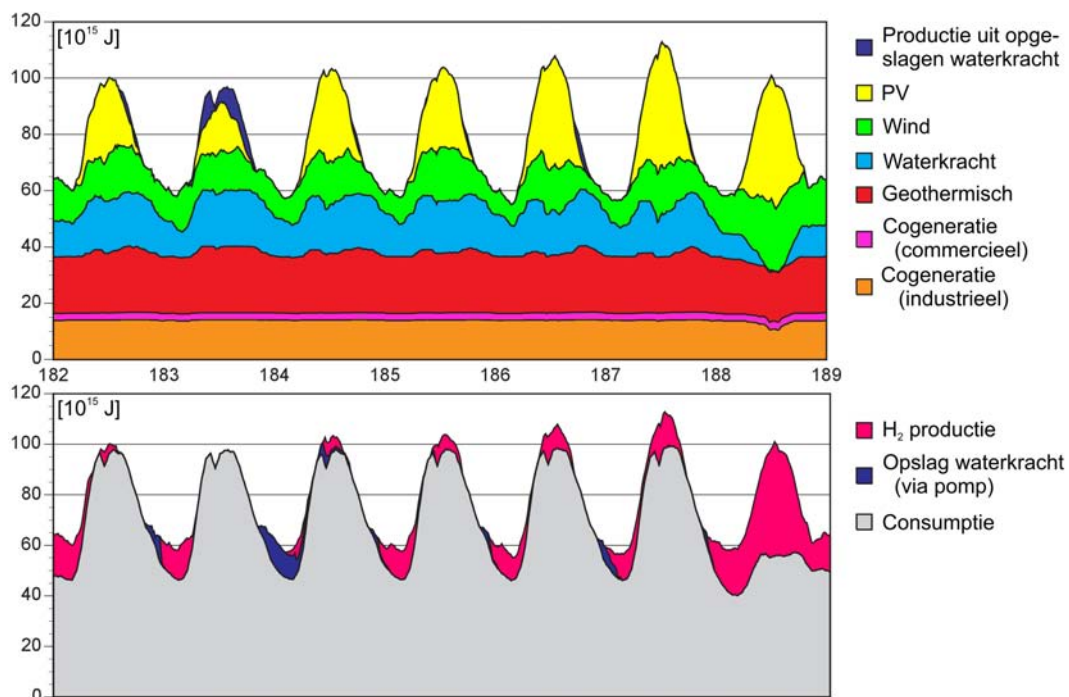
Een ander voordeel van PV-zonne-energie is dat het een niet gecentraliseerde vorm van elektriciteitsproductie is, waardoor ze kan toegepast worden op plaatsen waar geen aansluiting op het elektriciteitsnet beschikbaar is. In die gevallen kan ze qua prijs wel degelijk concurreren met conventionele elektriciteitsproductie (aangezien hier aan het voorzien van

<sup>8</sup>Hierbij werd opnieuw rekening gehouden met realistische technologische, economische en klimatologische parameters.

## Hoofdstuk 1



Figuur 1.6: Productie (*boven*) en gebruik (*onder*) van de totale energie gedurende 1 week op basis van hernieuwbare energiebronnen voor Japan. PV kan vooral de piekuur-elektriciteit voor zijn rekening nemen. ERJ-scenario – week3 (winter) [Lehm03].



Figuur 1.7: Productie (*boven*) en gebruik (*onder*) van de totale energie gedurende 1 week op basis van hernieuwbare energiebronnen voor Japan. PV kan vooral de piekuur-elektriciteit voor zijn rekening nemen. ERJ-scenario – week27 (zomer) [Lehm03].



een netaansluiting een zeer groot prijskaartje zal hangen). Dit zal hoe dan ook steeds een niche-markt blijven. In de Europese Unie wordt bijvoorbeeld slechts ongeveer 3% van de elektriciteitsproductie via PV-zonnepanelen verzorgd door modules die niet met het algemene elektriciteitsnet verbonden zijn.

We kunnen ook opmerken dat een gedecentraliseerde vorm van elektriciteitsproductie<sup>9</sup> veel minder kwetsbaar is voor bijvoorbeeld terroristische aanslagen of defecten of ongevallen die resulteren in het plots wegvallen van een groot deel van de productiecapaciteit. Zonnepanelen leiden bovendien tot een soort energie-emanipatie aangezien mensen door het eigen gebruik van zonnepanelen ook bewuster omgaan met hun energieverbruik en dit hen minder afhankelijk maakt van monopolieposities van energiebedrijven. Het geval van Duitsland illustreert dat de overheden bij de proliferatie van PV een zeer belangrijke rol kunnen spelen.

### Soorten zonnecellen

Er zijn verschillende types zonnecellen. De meest gekende en gebruikte zonnecellen zijn gemaakt uit *silicium* (Si), dat na zuurstof het meest voorkomende element op aarde is. Voor de productie zijn *monokristallijne* of *multikristallijne* Si plakken<sup>10</sup> nodig. Het maken van dergelijke plakken vraagt echter veel energie (vanwege de hoge temperaturen tijdens de groei, het verzagen tot wafers, polijsten...) die met conventionele bronnen moet geleverd worden. Het gebruik van wafermateriaal betekent dat de grootte van een individuele zonnecel wordt beperkt door de maximale wafergrootte. Om een groot zonnepaneel te maken moeten de verschillende cellen dus één voor één in serie geschakeld worden, wat veelal voor een groot deel manueel moet gebeuren en dus de productiekost opdrijft.

Naast de wafer-gebaseerde-zonnecellen, zijn er ook types zonnecellen waar een dunne film (1–10  $\mu\text{m}$ ) van de halfgeleidermaterialen wordt afgezet op een goedkoop substraat. Hierbij kunnen bestaande industriële recepten (zoals sputteren, PVD, CSS) toegepast worden om deze dunne filmen op grote oppervlakken te groeien in een continu productieproces. Een dergelijke geautomatiseerde massa-productie kan er uiteindelijk voor zorgen dat de kostprijs voor de cellen zal kunnen dalen. Dunnefilmzonnecellen worden ook reeds commercieel verkocht, en hebben een energie-terugverdientijd<sup>11</sup> van  $\pm 1$  tot 2.5 jaar, terwijl hun efficiëntie meestal voor 20 jaar gegarandeerd wordt, waarna de zonnecellen mogelijk

---

<sup>9</sup>Merk op dat ook in dichtbevolkte gebieden zonnepanelen kunnen geïnstalleerd worden zonder dat ze daarbij extra ruimte opeisen: er is immers een enorme ongebruikte oppervlakte beschikbaar aan zuidgeoriënteerde daken.

<sup>10</sup>Eng.: *wafer*

<sup>11</sup>De tijd waarover zonnecellen energie moeten produceren om de bij de productie van de zonnecel verbruikte energie te compenseren.

nog een lange tijd energie kunnen leveren.

De belangrijkste dunnefilmzonnecellen zijn deze gebaseerd op een CdTe/CdS-junctie en deze op basis van Cu(In,Ga)(S,Se) halfgeleidermateriaal, ook wel CIGS genoemd. In dit doctoraatswerk worden samples van elk van deze twee types bestudeerd en besproken. De CdTe-zonnepanelen geproduceerd door ANTEC SOLAR GMBH hebben een korte energieretourverdiensijd van slechts  $\pm 1-1.5$  jaar, waarin de energie nodig voor de productie van de gebruikte glassubstraten nog een significant aandeel heeft.

De aanwezigheid van het cadmium in de CdTe-zonnecellen kan tot enige bezorgdheid leiden. Het probleem stelt zich echter enkel bij het productieproces dat natuurlijk moet geïmplementeerd worden op een manier waarbij het vrijkomen van Cd in het milieu verhinderd wordt. Dat is echter realiseerbaar zonder dat dit grote risico's of kosten met zich meebrengt. Eenmaal in modulevorm kan het Cd nagenoeg onmogelijk in het milieu terecht komen. CdTe is immers een zeer stabiele verbinding (en is daarom op zich veel minder gevaarlijk dan elementair Cd). Bovendien zit de CdTe-laag gevangen tussen twee dikke glazen platen waardoor er zelfs bij enorme hagel of vuur<sup>12</sup> geen CdTe vrij komt in het milieu [Fthe05]. Met zou zelfs kunnen stellen dat CdTe-zonnepanelen een veilige opslag vormen voor het gevaarlijke elementaire Cd (net zoals bomen CO<sub>2</sub> opslaan).

Bij de CIGS-zonnecellen is er een mogelijk probleem bij de beperkte beschikbaarheid van metalen zoals indium, wanneer deze modules in zeer grote aantallen zouden geproduceerd worden. Dit is echter voorlopig nog geen pertinent probleem en kan voor een groot deel ondervangen worden via de recyclage van oude zonnepanelen.

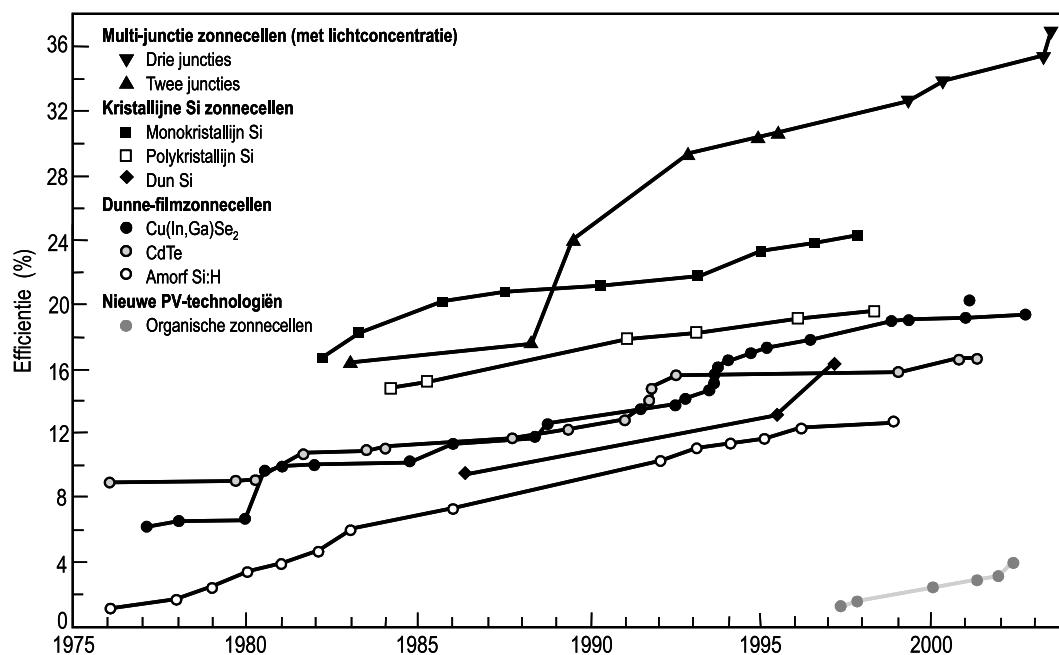
Er kunnen ook dunnefilmzonnecellen gemaakt worden op basis van Si, die ofwel een bepaalde kristalliniteit kunnen vertonen of zelfs amorf kunnen zijn. De efficiëntie van deze types zonnecellen is echter momenteel nog lager dan die van de CdTe/CdS- en CIGS-dunnefilmzonnecellen.

Naast de reeds vermelde zonnecellen bestaande uit één junctie, zijn er ook nog de multi-junctie zonnecellen, waarbij een lagenstructuur gemaakt wordt van meerdere pn-juncties van verschillende halfgeleidermaterialen en waarbij de halfgeleider met de grootste verboden zone bovenaan geplaatst wordt, gevolgd door de halfgeleiders met steeds kleiner wordende verboden zone<sup>13</sup>. Dergelijke types zonnecellen kunnen de hoogste efficiënties leveren, maar zijn natuurlijk ook het duurst.

---

<sup>12</sup>Bij hoge temperaturen smelt het glas, maar het CdTe blijft in het glas gevangen.

<sup>13</sup>Hierdoor wordt eerst het licht met hoogste energie efficiënt geabsorbeerd in de halfgeleider met een grote verboden zone, gevolgd door licht met kleinere energie dat ook efficiënt zal geabsorbeerd worden in de halfgeleiders met kleinere verboden zones. Dit zorgt ervoor dat de bandgap optimaal is voor de absorptie van licht over een groot spectraal bereik.



Figuur 1.8: Evolutie van de beste efficiëntie van verschillende types (onderzoeks-)zonnecellen. *Figuur aangepast uit [www.nrel.gov](http://www.nrel.gov).*

We eindigen deze paragraaf met het vermelden van de *organische zonnecellen*. Deze vormen een relatief recent onderzoeksgebied en zijn nog zeer beperkt in hun efficiënties.

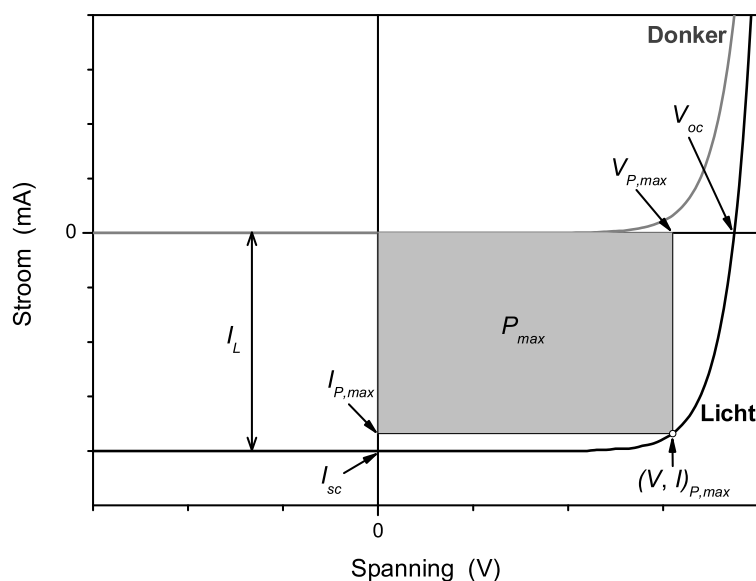
Figuur 1.8 geeft de evolutie weer van de efficiënties van de verschillende soorten (onderzoeks-) zonnecellen. De grafiek geeft een goed overzicht van de verschillende soorten zonnecellen en de stand van hun ontwikkeling.

We kunnen opmerken dat de verschillende technologieën niet noodzakelijk met elkaar moeten concurreren en dat in de toekomst verschillende technologieën naast elkaar zullen gebruikt worden.

### Fysische beschrijving van zonnecellen

Een zonnecel bestaat uit een pn-junctie, met meestal een dunne, sterk gedoteerde n-type halfgeleiderlaag en een minder gedoteerde p-type laag. Wanneer deze halfgeleiders samengebracht worden, zal er een bandafbuiging optreden (die zich vooral uitstrekt in het dikkere minder gedoteerde gebied) en zal er een elektrisch veld over de junctie komen te staan.

De stroom-spanningkarakteristiek ( $IV$ ) van een pn-junctie vertoont dan een gelijkrichtend



Figuur 1.9: Stroomkarakteristiek van een ideale zonnecel in het donker en tijdens belichting.

gedrag en wordt gegeven door:

$$I = I_0 \left[ \exp \left( \frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right] \quad (1.1)$$

Hierin is  $I_0$  de zogenaamde saturatiestroom,  $q$  de elementaire elektronlading,  $k_B$  de Boltzmannconstante en  $T$  de temperatuur.

Wanneer we de junctie nu belichten, zullen de geabsorbeerde fotonen elektron-gatparen creëren die door het interne elektrische veld van de junctie zullen gescheiden worden. Hierdoor zal een elektrisch veld opgebouwd worden tegengesteld aan dat van de junctie. Wanneer beide zijden van de junctie nu extern worden verbonden, zal er een elektrische stroom door het externe circuit vloeien. In de  $IV$ -karakteristiek duikt dan een extra term op ten gevolge van deze lichtstroom ( $I_L$ ):

$$I = I_0 \left[ \exp \left( \frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right] - I_L \quad (1.2)$$

De vergelijkingen (1.1) en (1.2) worden geplot in figuur 1.9. In de figuur worden een aantal belangrijke grootheden aangeduid die het fotovoltaïsch gedrag van de zonnecel typeren: de openklemspanning  $V_{oc}$  (bij  $I = 0$ ) en de kortsluitstroom  $I_{sc}$  (bij  $V = 0$ ).

Het maximale vermogen  $P_{max}$  dat de zonnecel kan leveren wordt gegeven door de maximale rechthoekige oppervlakte onder de  $IV$ -curve in het vierde kwadrant. Een interessante

grootheid die hieraan gerelateerd is, is de vulfactor  $FF$ , die gegeven wordt door:

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{oc}V_{oc}} \quad (1.3)$$

Een grotere vulfactor wijst op een scherpere buiging in de IV-karakteristiek en dus een groter maximaal vermogen.

De *efficiëntie* van de zonnecel wordt dan tenslotte gedefinieerd als:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}}, \quad (1.4)$$

met  $P_{in}$  het vermogen van het invallend (zon-)licht.

## 1.4 Dit doctoraatswerk

Vooruitgang in de ontwikkeling van dunnefilmzonnecellen gebeurde initieel vooral via empirische weg ('trial and error'), zonder dat de achterliggende redenen werden begrepen. Om de efficiëntie nog verder te verbeteren is een beter inzicht in de elektronische en de defectstructuur van dergelijke zonnecellen echter noodzakelijk.

In dit doctoraatsproefschrift bespreken we de resultaten van het onderzoek van twee soorten polykristallijne dunnefilmzonnecellen. Zowel CdTe/CdS-zonnecellen als CuInS<sub>2</sub>-zonnecellen<sup>14</sup> werden bestudeerd. We maakten hierbij gebruik van voornamelijk twee experimentele technieken: fotoluminescentiespectroscopie (waarmee vooral informatie over ondiepe defecten kan verkregen worden) en 'Deep Level Transient Spectroscopy' (DLTS). De techniek en de gebruikte opstellingen worden besproken in respectievelijk hoofdstuk 2 en hoofdstuk 8 (paragraaf 8.1).

De CdTe/CdS onderzoekssamples werden geproduceerd door het bedrijf ANTEC SOLAR GMBH. Het productieproces en de samplestructuur van deze cellen wordt samen met een overzicht van de algemene stand van het onderzoek naar CdTe-gebaseerde zonnecellen gegeven in hoofdstuk 3. In hetzelfde onderzoeksproject werden parallel met deze doctoraatsstudie dezelfde samples bestudeerd met DLTS (onderzoek naar diepe defecten) [Vers05c] en admittantiespectroscopie [Noll04]. Daarom worden in dit werk enkel de resultaten van een uitgebreid fotoluminescentieonderzoek van de samples besproken in hoofdstuk 4. We hebben hierbij bijzondere aandacht voor de verschillende behandeling

---

<sup>14</sup>behorend tot de CIGS-familie van zonnecellen

(in bijzonder de omstandigheden van de  $\text{CdCl}_2$ -warmtebehandeling) waaraan de samples onderworpen werden, die een belangrijke invloed op de cefficiëntie blijkt te hebben.

De  $\text{CuInS}_2$ -zonnecellen werden gemaakt in het Duitse IST (*Institut für Solartechnologien*) met een daar recent ontwikkeld productieproces waarbij de celstructuur via een aantal processen wordt gegroeid op een (in principe oneindig lange) strip Cu-tape (CIS-CuT =  $\text{CuInS}_2$ -op-Cu-tape-zonnecellen). Na een uiteenzetting van de samplestructuur en het productieproces in hoofdstuk 5 en een structurele karakterisering van de samples in hoofdstuk 6, worden in hoofdstuk 7 de resultaten van het fotoluminescentie-onderzoek besproken. We eindigen dit doctoraat met een uitvoerige DLTS-studie van de CISCuT-cellen in hoofdstuk 8, wat niet alleen een beeld oplevert van de diepe defectstructuur, maar ons ook enkele inzichten geeft in de algemene elektrische structuur van deze cellen. Bij de bespreking van de DLTS-metingen gaan we ook uitgebreid in op enkele anomale DLTS-resultaten die blijken karakteristiek te zijn voor de onderzochte polykristallijne samples en waar we een verklaring proberen voor te geven op basis van een uitbreiding van de standaard DLTS-theorie. Verschillende waargenomen effecten kunnen ook veralgemeend optreden in andere types polykristallijne dunnefilmzonnecellen.

# Hoofdstuk 2

## Fotoluminescentiespectroscopie

### 2.1 Basisbegrippen en theorie

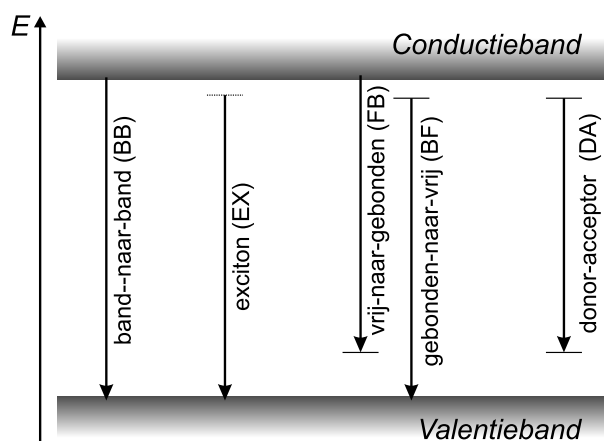
In deze paragraaf zullen we de belangrijkste basisbegrippen van fotoluminescentie (en luminescentie in het algemeen) overlopen. Het is hier niet de bedoeling een uitgebreide fundamentele theoretische uiteenzetting te geven, maar eerder een beknopte praktische aanpak met het oog op de interpretatie van de experimenten verder in dit werk. Belangrijke bronnen hierbij zijn de referenties [Pank75, Blas94, Sieb04].

#### 2.1.1 Radiatieve transitie in halfgeleiders

Bij fotoluminescentiemetingen wordt een halfgeleidermateriaal in een hogere energetische toestand gebracht (excitatie) door het aanvoeren van energie onder de vorm van licht. Tenzij in enkele zeer specifieke gevallen<sup>1</sup> wordt er altijd een excitatie-energie gebruikt die groter is dan de verboden zone van het te onderzoeken materiaal. Het terugkeren naar de evenwichtstoestand (grondtoestand) kan vervolgens zowel radiatief als niet-radiatief gebeuren. Bij de niet-radiatieve processen is er logischerwijs geen lichtemissie en we zullen deze hier dan ook buiten beschouwing laten. We merken echter wel op dat radiatieve en niet-radiatieve transitie concurrerende processen zijn, wat de interpretatie van luminescentiemeting kan bemoeilijken. Niet-radiatieve processen kunnen bepaalde emissiebanden

---

<sup>1</sup>Soms kan men ook licht met een kleinere energie dan de bandgap gebruiken om selectief een bepaalde transitie te selecteren.



Figuur 2.1: Schematische voorstelling van de mogelijke types optische transities in halfgeleiders. (Aangepast uit [Sieb04])

immers gedeeltelijk of zelfs volledig quenchen waardoor sommige overgangen niet kunnen gezien worden. Dit is ook de reden dat uit de absolute luminescentie-intensiteit moeilijk conclusies kunnen worden getrokken wat betreft de concentraties van bepaalde defecten.

Er kunnen verschillende types van radiatieve transities optreden. De belangrijkste worden schematisch voorgesteld in figuur 2.1 en zijn (van links naar rechts): *band-naar-band* transities (BB), *exciton* overgangen (EX), *vrij-naar-gebonden* (FB) (of analoog: *gebonden-naar-vrij*) transities en *donor-acceptor* overgangen (DA). We zullen deze nu één voor één kort bespreken, samen met enkele kenmerken die ons (in ideale omstandigheden) moeten toelaten de verschillende types te herkennen aan de hand van verschillende fotoluminescentiemetingen (bijvoorbeeld in functie van de excitatie-intensiteit of de temperatuur).

### Band-naar-band transitie

Vrije elektronen en gaten, respectievelijk in de conductie- en valentieband, kunnen recombineren met de emissie van een foton als gevolg. Aangezien beiden een bepaalde kinetische energie bezitten zal de energie van het geëmitteerde foton groter zijn dan de verboden zone. De vorm van een dergelijke emissie wordt voor een directe halfgeleider beschreven door [Sieb04]

$$I_{PL}(h\nu) \sim \begin{cases} (h\nu - E_G)^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{-(h\nu - E_G)}{k_B T}\right), & \text{voor } h\nu > E_G \\ 0 & , \text{ voor } h\nu \leq E_G \end{cases} \quad (2.1)$$

met  $E_G$  de verboden zone,  $h\nu$  de emissie-energie,  $T$  de temperatuur en  $k_B$  de Boltz-



mann constante. Hierin is de eerste factor afkomstig van de distributie van de toestandsdichtheid, terwijl de Boltzmann factor de temperatuursafhankelijke bezetting beschrijft. Band-naar-band transitie (= recombinatie van vrije ladingsdragers) worden dus gekarakteriseerd door een temperatuursafhankelijke staart bij hoge energie, terwijl de emissie abrupt eindigt voor  $h\nu \leq E_G$ . Het maximum van de distributie ligt bij  $E_G + k_B T/2$  (en heeft een breedte van ongeveer  $0.7k_B T$ ).

Band-naar-band overgangen worden in de praktijk bij lage temperatuur zelden waargenomen. Aangezien de emissie-energie groter of gelijk is aan de verboden zone, kan het licht immers makkelijk opnieuw geabsorbeerd worden.

### Exciton recombinatie

Vrije elektronen en gaten kunnen onder invloed van hun Coulomb aantrekking een gebonden elektron-gat paar vormen dat zich vrij doorheen het kristalrooster kan begeven, men spreekt dan van een *vrij exciton*. De bindingsenergie  $E_x$  van een vrij exciton is klein en de elektron-gat afstand is groot ten opzichte van de roosterparameter<sup>2</sup>. Vrije excitonen introduceren een energieniveau vlak onder de conductieband<sup>3</sup>. Bij recombinatie zal een foton geëmitteerd worden, met een energie gegeven door:

$$h\nu = E_G - E_x \tag{2.2}$$

Een vrij exciton kan gezien worden als een elektron dat rond een gat draait, net als een waterstof-achtig atoom. De bindingsenergie  $E_x$  (= ionisatie-energie) kan dan berekend worden aan de hand van een aangepaste Bohrformule:

$$E_x = \frac{m_r^* e^4}{8\varepsilon_r^2 \varepsilon_0^2 h^2 n^2} \tag{2.3}$$

Hierin is  $e$  de elementaire lading,  $h$  de constante van Planck,  $\varepsilon_0$  de permitiviteit van het vacuum,  $\varepsilon_r$  de relatieve diëlektrische constante van de halfgeleider,  $n$  een kwantumgetal ( $\geq 1$ ) dat de energietoestand van het exciton aanduidt en  $m_r^*$  de gereduceerde massa volgens:

$$\frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \tag{2.4}$$

Merk op dat tenzij in uitzonderlijk zuivere éénkristallen, alleen de excitontransitie met

---

<sup>2</sup>Men spreekt dan van een zogenaamd Mott-Wannier exciton.

<sup>3</sup>In principe hebben excitonen geen goed gedefinieerde ligging in het banddiagram, maar worden bij conventie gerefereerd ten opzichte van de conductieband.

## Hoofdstuk 2

---

$n = 1$  wordt waargenomen, aangezien de intensiteit van de transities afneemt volgens  $1/n^3$  [Sieb04]. In éénkristallen is de breedte van de vrij excitonemissie typisch van de orde van 1 meV.

Vrije excitonen kunnen ook (zwak) gebonden worden aan een defect. Men spreekt dan van *gebonden excitonen*. Door de coulombinteractie met het defect wordt de excitonbindingsenergie  $E_{BX}$  verhoogd met een waarde evenredig met de ionisatie-energie van het defect:

$$E_{BX} = C \cdot E_{A/D} + E_x \quad (2.5)$$

waarin  $E_{A/D}$  de ionisatie-energie is van de donor of acceptor waaraan het exciton gebonden is en  $E_x$  de bindingsenergie van het vrije exciton. De factor  $C$  is afhankelijk van de verhouding van de effectieve elektronen- en gatenmassa  $m_e/m_h$ . Bij recombinatie verkrijgen we dan een emissiepiek met een maximum bij:

$$h\nu = E_G - E_{BX} \quad (2.6)$$

De factor  $C$  kan in principe theoretisch berekend worden, waardoor er aan de hand van de positie van een gebonden excitonpiek de ionisatie-energie van de betrokken donor of acceptor kan bepaald worden. De berekening van  $C$  kan echter een grote fout vertonen, zodat in de praktijk gebonden excitonpieken niet worden gebruikt voor de bepaling van de ligging van de defectniveaus. Voor de identificatie van de defecten (aan de hand van de literatuur) kunnen ze natuurlijk weliswaar wel gebruikt worden.

Gebonden excitonpieken kunnen in éénkristallen bij lage temperaturen van de vrije excitonpiek onderscheiden worden door een nauwere emissiebreedte (van de orde van 0.1 meV).

Vrije ladingsdragers<sup>4</sup> kunnen de Coulombinteractie tussen elektronen en gaten afschermen<sup>5</sup> (*Coulombscreening*), zodat de waarschijnlijkheid voor de vorming van excitonen vermindert. Bij hogere temperaturen en/of hoge excitatie-intensiteiten neemt de concentratie vrije ladingsdragers natuurlijk toe, wat dit effect versterkt. In dat geval kunnen echter nog steeds excitonen gevormd worden, waardoor de excitonemissie toch zal kunnen waargenomen worden (vooral dan bij voldoende hoge excitatie-intensiteiten).

Bij hoge defectconcentraties, stress in dunne filmen en aan bijvoorbeeld korrelgrenzen,

---

<sup>4</sup>Tenzij in zeer zuivere halfgeleiders zijn er in de meeste materialen zelfs bij lage temperaturen steeds een fractie vrije ladingsdragers aanwezig. Kleine lokale velden kunnen immers voldoende zijn om onzuiverheden te ioniseren. Merk op dat natuurlijk ook de zonneceljunction zelf een elektrisch veld creëert.

<sup>5</sup>Door de elektron-elektron en gat-gat Coulombrepulsie zal de afstand vermindert worden waarover de aantrekkende elektron-gat Coulombinteractie kan optreden.

kunnen er lokale velden optreden die inwerken op de excitonen en hun effectieve bindings-energie kunnen vergroten of verkleinen<sup>6</sup>. Dit leidt tot verbreding van de emissiepieken, zodat in polykristallijne dunne filmen, de verschillende gebonden excitontransities zullen verbreed worden tot één emissieband.

Deze verbredingseffecten beperken zich niet alleen tot de excitontransities, ook andere types transities zullen hieraan onderhevig zijn.

Voor de meeste radiatieve transities<sup>7</sup> kan de emissie-intensiteit  $I_{PL}$  in functie van de excitatie-intensiteit  $I_{exc}$  beschreven worden volgens een semi-empirische machtswet:

$$I_{PL} \sim I_{exc}^k \quad (2.7)$$

Aan de hand van de experimenteel te bepalen exponent  $k$  ( $0 < k \leq 2$ ) kan dan informatie over de aard van de transitie bekomen worden.

Voor excitontransities wordt een  $k$ -waarde kleiner of gelijk aan twee verwacht [Schm92]. Aangezien de intensiteit van de excitontransitie afhankelijk is van het product van de concentratie gaten en elektronen  $np$ , die op hun beurt beiden evenredig zijn met de excitatie-intensiteit, zou men in principe  $k = 2$  verwachten. Maar in de praktijk zal meestal een lagere waarde bekomen worden (maar toch meestal met  $k > 1$ ) vanwege de concurrentie met andere radiatieve en niet-radiatieve processen.

Enkele andere kenmerken van excitonrecombinaties zijn:

- De energetische positie van de excitonemissie is onafhankelijk van de excitatie-intensiteit.
- De energetische positie van de excitonemissie volgt de temperatuursafhankelijkheid van de verboden zone.

### **Vrij-naar-gebonden overgang**

*Vrij-naar-gebonden* (FB) of *gebonden-naar-vrije* (BF) transities, zijn overgangen tussen één van de banden en een donor- of acceptorniveau. Naar analogie met de band-naar-band

---

<sup>6</sup>En zelfs tot dissociatie van de excitonen en een verlaging van de gerelateerde emissie kan leiden.

<sup>7</sup>Dus algemeen geldend; niet enkel voor excitontransities.

## Hoofdstuk 2

---

transities (vergelijking (2.2)) kan de vorm van de emissieband beschreven worden als:

$$I_{PL}(h\nu) \sim [h\nu - (E_G - E_{A/D})]^{1/2} \cdot \exp \left\{ \frac{- [h\nu - (E_G - E_{A/D})]}{k_B T} \right\} \quad (2.8)$$

Het maximum van de emissie ligt bij

$$h\nu = E_G - E_{A/D} + \frac{1}{2}k_B T \quad (2.9)$$

waarbij de temperatuursafhankelijke term verwaarloosbaar is bij lage temperatuur. Uit de emissiepiek van een FB-overgang kan dus rechtstreeks de ionisatie-energie  $E_{D/A}$  van de betrokken donor of acceptor bepaald worden.

Uit vergelijking (2.9) is het ook duidelijk dat we bij stijgende temperatuur een kleine verschuiving van de emissie naar hogere energie mogen verwachten.

Wat betreft de emissie-intensiteit in functie van de excitatie-energie volgens de machts-wet in vergelijking (2.7), verwachten we nu een exponent  $k < 1$  [Schm92]. De emissie-intensiteit is immers evenredig met de elektron- of gatconcentratie, die evenredig is met de excitatie-intensiteit, en de donor- of acceptorconcentratie, die onafhankelijk is van de excitatie-intensiteit. In principe zou dus een k-waarde van 1 moeten gevonden worden, maar wegens concurrerende vervalprocessen kan k toch kleiner zijn.

De energie-positie van de emissie is onafhankelijk van de excitatie-intensiteit.

### Donor-acceptorpaar recombinatie

Een laatste belangrijk type van radiatieve transities is de recombinatie van een donor-acceptorpaar (DA). Om de emissie-energie van een DA-transitie te beschrijven, moet er rekening gehouden worden met de aantrekkende Coulombinteractie tussen beide defecten. De emissie-energie moet dus vermeerderd worden met die Coulombpotentialiaal:

$$h\nu = E_G - E_A - E_D + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (2.10)$$

Hierin is  $r$  de afstand tussen de betrokken donor en acceptor die afhankelijk is van de concentratie donoren en acceptoren.

Donor-acceptorparen die dicht bij elkaar liggen vervallen sneller dan meer afgelegen DA-paren [Ding69]. Een hogere excitatie-intensiteit zal dan de emissie van de dichtere gelegen paren bevoordelen, wat volgens vergelijking (2.10) zal resulteren in een (bepaalde) verschuiving van de DA-emissie naar hogere energieën. De invloed van de excitatie-intensiteit

op de emissie-intensiteit, kan meestal beschreven worden met een  $k$ -exponent kleiner dan 1 [Schm92].

Aangezien bij DA-transities de afstand  $r$  moet overbrugd worden (via een tunnelproces) zullen de transities met kleine  $r$  het meest waarschijnlijk zijn. Omdat de afstand  $r$  met discrete stappen verandert (bepaald door de roosterstructuur), zou in theorie<sup>8</sup> een discreet lijnspectrum moeten kunnen waargenomen worden in het PL-spectrum, waarvan de lijn met de hoogste energie het meest intens is (kleinste  $r$ ), terwijl de daarop volgende zwakkere lijnen elkaar steeds meer zullen overlappen. In de praktijk zal dit effect niet kunnen waargenomen worden in polykristallijne dunne filmen en zullen de lijnen uitgesmeerd worden tot één brede emissieband.

Een bijkomend kenmerk van DA-transities is dat ze gepaard gaan met een kleine verschuiving van de fotoluminescentie naar hogere energie bij toenemende temperatuur [Ding69]. Dit kan als volgt begrepen worden: naarmate de temperatuur stijgt neemt de waarschijnlijkheid toe dat ladingsdragers thermisch geëmitteerd worden, waarna ze kunnen migreren naar meer energetisch gunstige posities (lees: kleinere afstand  $r$ ) en vanwaar ze kunnen recombineren met een grotere emissie-energie als resultaat. Dit leidt globaal tot een verschuiving van de orde  $k_B T$  van het emissiemaximum naar hogere energieën. Ook bij een relatief kleine stijging van de temperatuur kan de mobiliteit ook via hopping toenemen, met hetzelfde effect tot gevolg.

Het bepalen van de energieligging van de betrokken donor- en acceptorniveaus is onmogelijk op basis van alleen de DA-emissie. Wanneer echter ook een FB-transitie optreedt, kunnen deze wel afgeleid worden, alhoewel de Coulombterm in vergelijking (2.10) voor complicaties kan zorgen. Voor de interpretatie van spectra in polykristallijne dunne filmen, waar lijnverbreding zowiezo een exacte niveaubepaling niet toelaat, wordt deze term vaak achterwege gelaten bij het schatten van de ionisatie-energieën. Bovendien wordt de invloed van de Coulombinteractie sterk gereduceerd door de reeds eerder vermelde afschermeffecten (Coulombscreening).

### **Temperatuurs-‘quenching’ gedrag van de emissie-intensiteit**

We eindigen deze paragraaf met een algemene opmerking over het ‘quenchen’ van de emissie-intensiteit bij stijgende temperatuur.

Beschouwen we bijvoorbeeld een vrij-naar-gebonden transitie, dan kunnen we makkelijk inzien dat de emissie zal verdwijnen wanneer de temperatuur hoog genoeg is om de donor

---

<sup>8</sup>Dit is het geval voor éénkristallen, bij zeer lage temperatuur.

thermisch te ioniseren. De emissie-intensiteit kan dan algemeen beschreven worden via:

$$I_{PL} \sim \frac{1}{1 + cT^{3/2} \exp(\frac{-E_A}{k_B T})} \quad (2.11)$$

met  $c$  een contante en  $E_A$  de activatie-energie van het thermische emissieproces, die in het geval van een (zuivere) FB-overgang gelijk is aan de donor ionisatie-energie. Ook de temperatuursafhankelijkheid van een vrij exciton transitie kan op dezelfde manier beschreven worden, waarbij de activatie-energie in dat geval overeenkomt met de bindingsenergie van het vrije exciton.

Wanneer er verschillende concurrerende processen (met verschillende activatie-energieën) kunnen optreden, zoals bij gebonden excitontransities en DA-transities, kunnen we vergelijking (2.11) uitbreiden tot een meer algemene vorm

$$I_{PL} \sim \frac{1}{1 + T^{3/2} \sum_i c_i \exp(\frac{-E_{A,i}}{k_B T})} \quad (2.12)$$

Een DA-transitie zou dan bepaald worden door twee activatie-energieën, de ionisatie-energie van de donor en die van de acceptor. Merk wel op dat wanneer het defect met de laagste ionisatie-energie geïoniseerd is, de DA-transitie reeds bijna volledig zal verdwijnen (ten voordele van de FB-transitie naar het dieper gelegen defect).

In sommige gevallen kan met een fit van de experimentele temperatuursafhankelijkheid een waarde voor de bindings- of ionisatie-energie(ën) van de betrokken defectniveaus gevonden worden. Hierbij wordt echter impliciet verondersteld dat er geen bijkomende concurrerende processen (zowel radiatief als niet-radiatief) plaatsvinden dan deze die tijdens de fit verondersteld werden. Wanneer er bijvoorbeeld ook niet-radiatieve processen kunnen optreden, ook met een thermische bepaalde activatie, zal geen goede fit kunnen bekomen worden, of erger: de fit zal verkeerde (te lage) energieën opleveren. Aangezien dit in de praktijk veelal het geval is, zijn op deze manier bekomen ionisatie-energieën minder betrouwbaar.

### 2.1.2 Configuratieel energie-diagram

In de vorige paragraaf beschouwden we de verschillende mogelijke optische transities. Hierbij werd echter geen rekening gehouden met de mogelijke interactie tussen de elektronen en het kristalrooster (de zogenaamde elektron-fonon koppeling). Dit kan echter

wel degelijk een invloed hebben op de luminescentie en kan beschreven worden aan de hand van een configurationeel energiediagram. Om de gedachten te vestigen kunnen we bijvoorbeeld het algemeen systeem voorgesteld in figuur 2.2 beschouwen, met een grondtoestand G en een geëxciteerde toestand X. De x-as stelt een veralgemeende coördinaat  $Q$  voor en kan bijvoorbeeld gezien worden als de afstand van een defect tot de omringende roosteratomen, waarvan de trilling kan beschreven worden door een harmonische oscillatie. Door de elektron-rooster interactie zijn de energieniveaus dan niet langer horizontale rechten, maar kunnen in functie van  $Q$  beschreven worden als parabolen:

$$E(Q) = \frac{1}{2}\kappa(Q - Q_G)^2 \quad (2.13)$$

Hierin is  $Q_G$  de coördinaat waarbij de energie minimaal is en is  $\kappa$  de veerconstante of buiging van de parabool:

$$\kappa = \frac{d^2E}{dQ^2} \quad (2.14)$$

Voor de geëxciteerde toestand gelden analoge formules, maar met een andere veerconstante en evenwichtstoestand ( $Q_X$ ). Op basis van het harmonische oscillatiemodel hebben zowel grond- als excitatietoestand ook een aantal discrete (equidistante) vibrationele energieniveaus, gegeven door:

$$E_{vibr} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad , \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.15)$$

waarin  $\hbar\omega$  de kwantisatie-energie of *fononenergie* is en  $n$  het vibrationeel kwantumgetal. Wanneer we nu veronderstellen dat tijdens een optische transitie de atomen niet bewegen (Franck-Condon benadering), dan zijn de transities verticaal en kan de energie<sup>9</sup> van een overgang algemeen geschreven worden als

$$E = h\nu = E_0 - (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_G + (m + \frac{1}{2})\hbar\omega_X \quad (2.16)$$

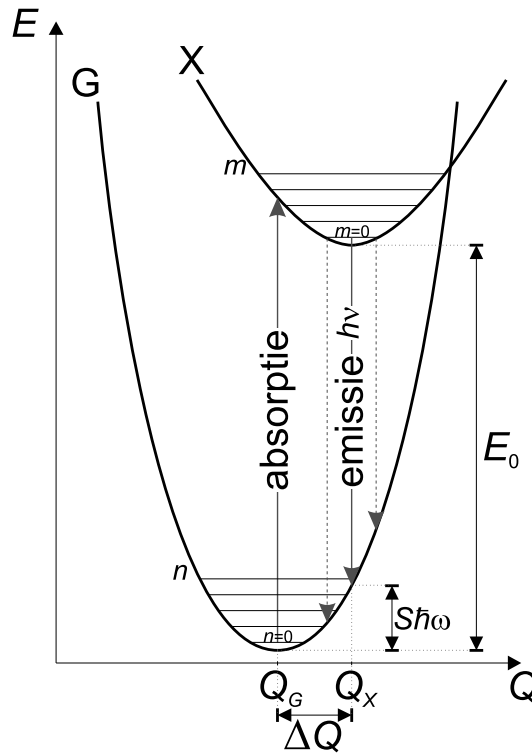
met  $E_0$  het energieverschil tussen de minima van grond- en excitatietoestand.

Een belangrijke grootte die volgt uit het beschreven model is de zogenaamde *Huang-Rhys factor*  $S$ . Deze factor is een maat voor de sterkte van de elektron-rooster interactie. Een grote  $S$  betekent dan dat de atoomposities veel veranderen na optische excitatie, terwijl er bij  $S = 0$  ( $Q_G = Q_X$ ) geen herpositionering plaatsvindt (en er dus geen elektron-roosterinteractie is).  $S$  is aangeduid op figuur 2.2 en wordt gedefinieerd als

$$S = \frac{\kappa(\Delta Q)^2}{2\hbar\omega} \quad (2.17)$$

---

<sup>9</sup>dus de emissie-energie



Figuur 2.2: Configurationeel energiediagram van een algemeen systeem met een grondtoestand (G) en een geëxciteerde toestand (X).

met  $\Delta Q = Q_X - Q_G$ . Uit de figuur wordt ook duidelijk dat een grotere waarde voor  $S$  resulteert in een verschuiving van de emissie naar lagere energie, terwijl de absorptie (excitatie) naar hogere energie verschuift. Tenzij  $S = 0$  is de emissie-energie altijd kleiner dan de excitatie-energie. Het energieverschil tussen emissie en excitatie wordt ook wel de ‘*Stokes shift*’ genoemd. Na excitatie vanuit de grondtoestand zal er immers relaxatie optreden (niet-radiatief, door de emissie van fononen).

Aangezien de levensduur van het geëxciteerde energieniveau bij voldoende lage temperatuur vaak groot is ten opzichte van de relaxatietijd<sup>10</sup>, zal de emissie voornamelijk plaatsvinden door verval vanuit het laagste vibrationele niveau ( $m = 0$ ) van de geëxciteerde toestand naar een vibrationeel niveau van de grondtoestand (met kwantumgetal  $n$ ). De emissie-energieën worden dan (vergelijking (2.16)):

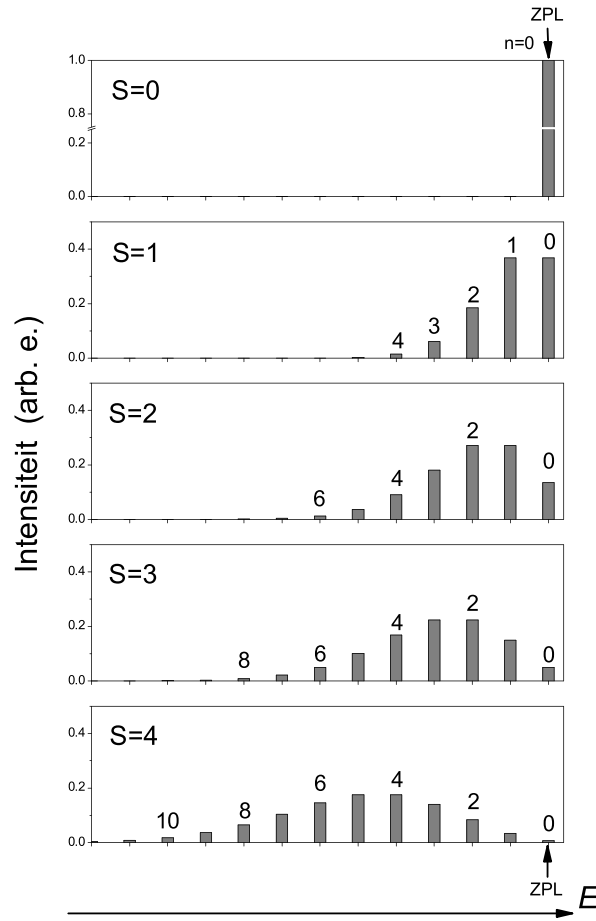
$$E = h\nu = E_0 - n\hbar\omega_G, \quad \text{met } n = 0, 1, \dots \quad (2.18)$$

We krijgen dus een emissiepiek die overeenkomt met  $n = 0$ , de *nul-fononlijn* (ZPL), gevolgd door een aantal equidistante *fononreplica*’s ( $n = 1, 2, \dots$ ) bij lagere energieën.

Er kan in dat geval aangetoond worden dat de relatieve intensiteit van de verschillende

<sup>10</sup>door niet-radiatieve vibrationele overgangen





Figuur 2.3: Invloed van de Huang-Rhysfactor  $S$  op de intensiteiten van de nul-fononlijn (ZPL,  $n=0$ ) en haar fononreplica's ( $n=1, 2, \dots$ ). De theoretische intensiteiten bij 0 K worden weergegeven (zie vergelijking (2.19)).

overgangen wordt gegeven door een Poissonverdeling:

$$P_{0 \rightarrow n} = \frac{\exp(-S) \cdot S^n}{n!} \quad (\text{voor } S \neq 0) \quad (2.19)$$

Bij  $S = 0$ , is  $P = 1$  en is enkel de nul-fononlijn zichtbaar. Het effect van de Huang-Rhys factor op de relatieve intensiteit van de nul-fononlijn (ZPL) en haar replica's wordt geïllustreerd in figuur 2.3, op basis van vergelijking (2.19). Merk op dat voor  $S > 1$  de nul-fononlijn niet meer de meest intense is!

Men spreekt van een zwakke roosterkoppeling als  $S < 1$ . In dat geval zal men voornamelijk de nul-fononlijn waarnemen, en zal de verbreding van de emissie beperkt blijven. Bij  $1 < S < 5$  hebben we een intermediaire roosterkoppeling en wanneer  $S$  groter wordt dan 5 is er een zeer sterke roosterkoppeling<sup>11</sup>. Merk ook op dat hoe sterker de roosterkoppe-

<sup>11</sup>De grens tussen zwakke, intermediaire en sterke roosterkoppeling ligt niet fundamenteel vast en verschilt van auteur tot auteur, naargelang zijn interpretatie. Het onderscheid wordt hier enkel gemaakt om een idee te geven van de typische grootte van  $S$ .

ling, hoe meer fononlijnen er zullen optreden, maar ook hoe zwakker de intensiteit van iedere individuele lijn. Wanneer de verschillende lijnen niet kunnen geresolveerd worden (bijvoorbeeld bij hogere temperaturen of door andere verbredingseffecten), zullen we dus enkel een zeer brede emissieband zien.

Bij iedere in paragraaf 2.1.1 besproken transitie kan in principe een deel van de transitie-energie uitgezonden worden onder de vorm van fononen, wat het optreden van een aantal fononreplica's (die al of niet te resolveren zijn) veroorzaakt in het PL-spectrum. Alhoewel er afhankelijk van de symmetrie van het betrokken defect meerdere fononenergieën kunnen optreden zal meestal een longitudinaal-optisch (LO) fonon bevoordeeld worden [Pank75].

## 2.2 Experimentele PL-opstellingen

Tijdens dit doctoraatswerk werden hoofdzakelijk twee verschillende opstellingen gebruikt om de fotoluminescente eigenschappen van de samples te bestuderen. We zullen in deze paragraaf een korte beschrijving geven van deze opstellingen, samen met verschillende eerder praktische zaken die een rol spelen bij het succesvol uitvoeren van PL-metingen.

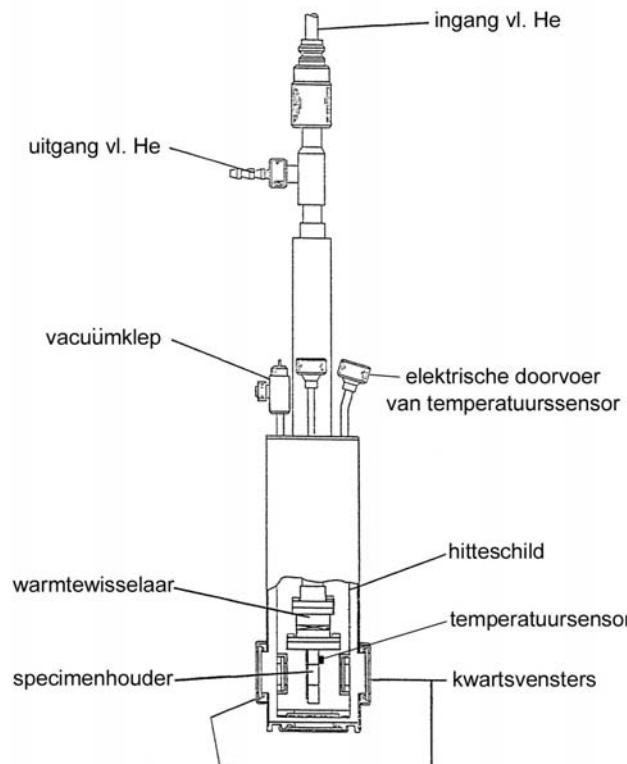
### 2.2.1 Cryostaat

Om nuttige informatie te verkrijgen omtrent de defectstructuur van de samples moeten de samples tot zeer lage temperatuur kunnen worden afgekoeld. Meestal is er bij kamertemperatuur immers nauwelijks of geen luminescentie waarneembaar<sup>12</sup>. Zelfs bij vloeibare stikstoftemperatuur is de luminescentie veelal zwak, kunnen bepaalde overgangen reeds gequencht zijn en zal er geen fononstructuur kunnen onderscheiden worden. Er moet dus kunnen afgekoeld worden tot 10 K of lager, wat het gebruik van vloeibaar helium noodzakelijk maakt. Bovendien moet de temperatuur ook op tussenliggende waarden kunnen gestabiliseerd worden, wil men het fotoluminescentiegedrag in functie van de temperatuur kunnen bestuderen.

Om de gekoelde metingen mogelijk te maken, werd gebruik gemaakt van een koudevinger-cryostaat van *Oxford Instruments* met vloeibaar He als koelmiddel. Een dwarsdoorsnede

---

<sup>12</sup>Merk op dat de onderzochte zonnecellen natuurlijk niet werden ontworpen om op een efficiënte manier licht te emitteren.



Figuur 2.4: Schematische voorstelling van de koudevingercryostaat die gebruikt werd bij de PL-metingen.

van deze cryostaat wordt getoond in figuur 2.4.

Het te onderzoeken sample wordt op de koude vinger gemonteerd met behulp van een metalen masker dat op de koude vinger kan geschoefd worden. De temperatuursbepaling gebeurde in een eerste fase met een CLTS<sup>13</sup> die werd uitgelezen met een weerstandsmeter en die eerder in het labo gekalibreerd was via een aantal vaste ijktemperaturen. Later werd de CLTS vervangen door een Si-diode-temperatuursensor van *LakeShore* die reeds door de producent geijkt was en een nauwkeurigheid had beter dan 0.25 K (voor  $T < 100$  K). De temperatuurswaarde kon onmiddellijk met een bijpassende temperatuursmonitor uitgelezen worden. Aangezien er altijd een bepaalde temperatuursgradient zal optreden tussen sample en koude vinger (en temperatuursensor), kan er een afwijking optreden tussen de sampletemperatuur en de temperatuur van de temperatuursensor. Dit is echter een inherent nadeel van een koudevingercryostaat. Om dit zo veel mogelijk te minimaliseren werd de temperatuursensor zo dicht mogelijk bij het sample gemonteerd, ook op de koude vinger, en werd er tussen sample en koude vinger een stukje indiumfolie geplaatst om het thermisch contact te bevorderen.

Om de koude vinger wordt vervolgens een hitteschild geplaatst dat opwarming ten gevolge

<sup>13</sup>een schakeling waarvan de weerstand over een groot temperatuursgebied lineair verandert in functie van de temperatuur.

van warmtestraling moet beperken. De specimenruimte zelf wordt vacuüm gepompt om de thermische isolatie te verzekeren. De cryostaatwand is voorzien van kwartsvensters die excitatie en detectie van de luminescentie mogelijk maken (in het hitteschild zitten op deze plaatsen gewoon openingen). Het vloeibare helium wordt met een membraampomp vanuit een He-dewarvat doorheen de cryostaat gepompt, waarbij het debiet nauwkeurig (manueel) kan geregeld worden. Een verwarmingselement laat bovendien bijverwarming toe, zodat in combinatie met de regeling van het He-debiet, de temperatuur kan gestabiliseerd op intermediaire temperaturen. Ook de verwarming werd manueel geregeld.

### 2.2.2 Excitatiebronnen

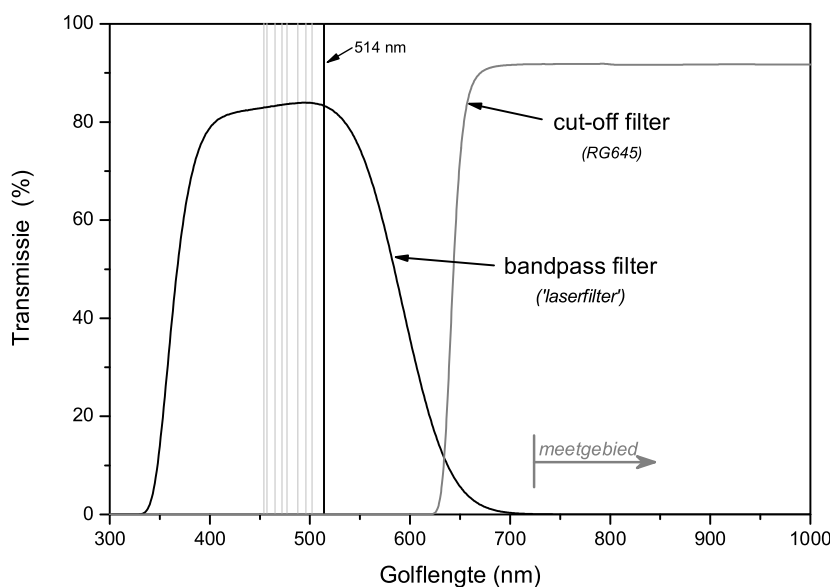
Om een sample efficiënt te exciteren moet het belicht worden met fotonen die een energie hebben die groter is dan de verboden zone van de te onderzoeken halfgeleider. Hiervoor gebruikten we voornamelijk een rode diodelaser bij 662 nm of de groene 514 nm emissielijn van een argonlaser<sup>14</sup>. De diodelaser had een constant optisch vermogen van 40 mW, terwijl het vermogen van de argonlaser (voor de 514 nm emissielijn) instelbaar was tussen 30 en 100 mW. Eenmaal ingesteld, werd het optisch vermogen van de argonlaser automatisch constant gehouden via terugkoppeling met een ingebouwde fotodiode. Om metingen mogelijk te maken over een groter excitatievermogenbereik, kon een reeks grijsfilters tussen de laser en het sample geplaatst worden, zodat een quasi continu excitatievermogen van enkele  $\mu\text{W}$  tot 100 mW beschikbaar was. Het effectieve geëmitteerde laservermogen kon rechtstreeks bepaald worden met een draagbare fotometer, in combinatie met de grijsfilters, waarvan de transmissie nauwkeurig werd opgemeten met een spectrometer (Cary 500 UV-Vis-NIR-spectrometer van *Varian*).

Omdat de intensiteit van het excitatielicht veel groter is dan die van de resulterende luminescentie, moet verhinderd worden dat een deel van het excitatielicht de detector bereikt. Dit gebeurt door een ‘cut-off-filter’ tussen sample en detectoropstelling te plaatsen die al het licht met een energie hoger dan een bepaalde waarde tegenhoudt (het excitatielicht), maar zeer transparant is voor fotonen met een lagere energie (de luminescentie). Het transmissiespectrum van een dergelijke filter wordt gegeven in figuur 2.5 en het opgemeten emissiespectrum wordt achteraf gecorrigeerd voor de transmissie van de gebruikte filter<sup>15</sup>.

---

<sup>14</sup>Het betrof een tunable Ar-laser van *Melles-Griot*, die kon ingesteld worden op een aantal discrete laserlijnen tussen 454 en 514 nm, waarvan de 514 nm lijn één van de meest intense was.

<sup>15</sup>Vanwege de verwaarloosbare golflengte-afhankelijkheid in het transmissiegebied van de filter, zal een dergelijke correctie echter slechts een verwaarloosbare invloed op het spectrum hebben.



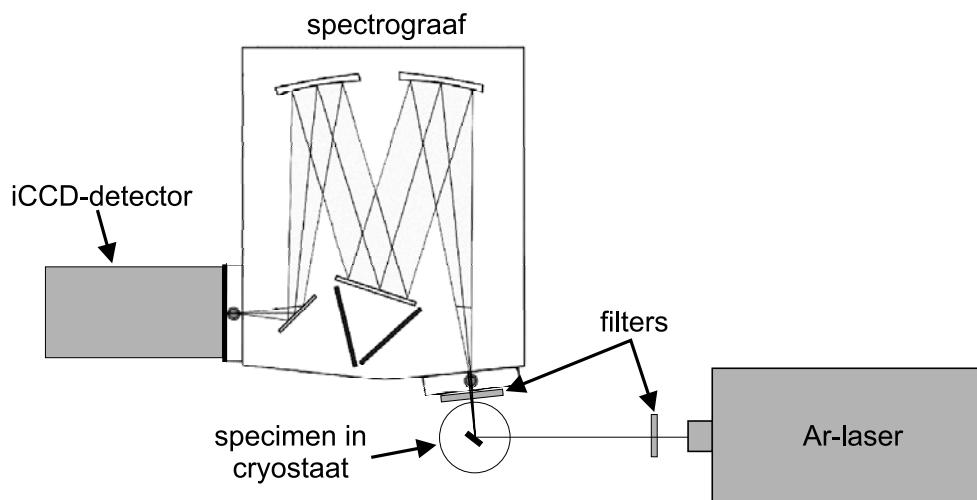
Figuur 2.5: Transmissie van de laserfilter die gebruikt werd voor het wegfilteren van de Ar-plasma emissielijnen en transmissie van één van de gebruikte cut-off filters. De 514 nm emissielijn is ook aangeduid (samen met de andere beschikbare laserlijnen van de Ar-laser).

Een bijkomend praktisch probleem stelt zich omdat het emissiespectrum van de Ar-laser naast de intense laserlijn ook zeer veel (weliswaar zwakke) emissielijnen bevat, ook in het golflengtegebied dat opgemeten wordt. Om deze uit het spectrum te halen wordt er tussen de Ar-laser en het sample een bijkomende ‘bandpass-filter’ geplaatst die enkel transparant is in een beperkt energiegebied rond de intense laserlijn (zie figuur 2.5). Met deze filter wordt natuurlijk ook rekening gehouden bij het bepalen van het gebruikte laser vermogen.

### 2.2.3 PL-opstelling met iCCD-detector (*Andor Technology*)

Eén van de PL-opstellingen die werd gebruikt<sup>16</sup>, maakt gebruik van een versterkte CCD-detector (iCCD) van *Andor Technology*. De PL-setup wordt schematisch weergegeven in figuur 2.6 en bestaat uit een diffractieroosterspectrograaf waarbij de iCCD-detector op de uitgang gemonteerd is. De cryostaat met het te onderzoeken sample wordt vlak voor deingangsslit van de spectrograaf geplaatst (dus zonder gebruik van extra lenzen). Wanneer het sample wordt geëxciteerd, zal luminescentie optreden, waarbij het licht isotroop wordt uitgestuurd. Een deel van dit licht komt via eeningangsslit de spectrograaf binnen, waar het met een diffractierooster wordt opgesplitst naar golflengte. Dit opgesplitst spectrum

<sup>16</sup>Deze opstelling werd voornamelijk gebruikt bij de PL-studie van de CdTe/CdS-zonnecelsamples (zie hoofdstuk 4).



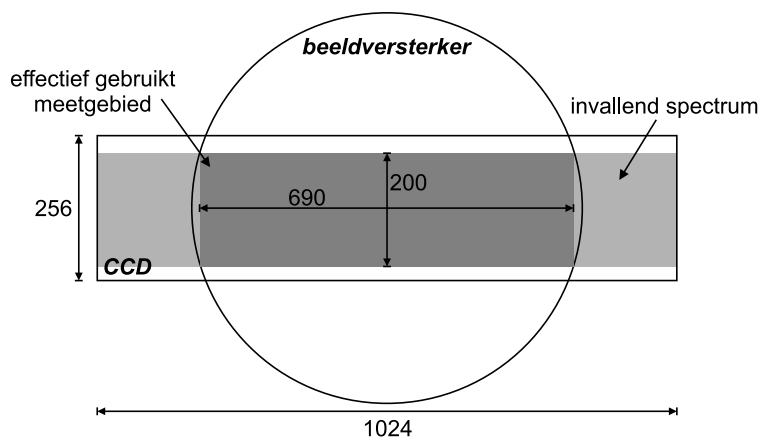
Figuur 2.6: Schematische voorstelling van de PL-opstelling die gebruik maakt van de *Andor* iCCD-detector.

valt uiteindelijk in op de iCCD-detector. Merk op dat de uitvoer van de spectrograaf een volledig (opgesplitst) spectrum omvat (welliswaar over een beperkt golflengtegebied) en dat hier dus geen sprake is van een gemonochromatiseerde lichtbundel. Op deze manier kan met de iCCD in één keer een opname gemaakt worden van het volledige emissiespectrum (over een bepaald bereik). Aangezien het diffractierooster zorgt voor een lineaire opsplitsing van het spectrum in functie van de golflengte, zal elke pixelkolom van de CCD overeenkomen met één bepaalde golflengte. De intensiteit per golflengte wordt dan gegeven door de som van de intensiteit van de pixels per kolom.

Merk op dat aangezien de cryostaat met het sample gewoon zonder enige afscherming vóór de spectrograaf wordt geplaatst, de PL-metingen moeten plaatsvinden in het donker, om het invallen van omgevingslicht in de spectrograaf (en de detector) te vermijden.

De iCCD-detector zelf bestaat uit een CCD-chip met een resolutie van  $1024 \times 256$  pixels. Vóór de CCD zit een regelbare beeldversterker die de gevoeligheid van het detectorsysteem sterk verhoogt. Deze beeldversterker is cirkelvormig en bedekt de CCD-chip niet volledig, zodat de zijkanten van de chip ongebruikt blijven. De hoogte van de CCD-chip wordt ook niet volledig benut, aangezien de hoogte van uitvoer van de spectrograaf, net iets kleiner is dan de beschikbare beeldhoogte van de detector. Het effectief benutte CCD-oppervlak is daarom beperkt tot ongeveer  $690 \times 200$  pixels, in plaats van de volledige  $1024 \times 256$  (zie figuur 2.7). Bij het opmeten van PL-spectra worden de niet gebruikte pixels dan ook niet uitgelezen om geen onnodige ruis aan de spectra toe te voegen.

De detector wordt aangestuurd en uitgelezen via een PC-interface en kan geprogrammeerd worden via een BASIC-programmacode.



Figuur 2.7: Illustratie van het effectief gebruikte gebied van de CCD-detector.

### Golflengtekalibratie

Om te weten met welke golflengte iedere pixelkolom overeenkomt, moet er een kalibratie uitgevoerd worden. Deze kan gebeuren aan de hand van een bron die nauwe emissielijnen bevat, waarvan de ligging exact gekend is. De beste resultaten werden bekomen met een lineaire golflengteafhankelijkheid voor de kolomnummers<sup>17</sup>, gekalibreerd op twee gekende emissielijnen uit een HeNe-plasma (afkomstig van een HeNe-laser) of uit een Ar-plasma (afkomstig van een Ar-laser), op een voldoende afstand uit elkaar gelegen in het te kalibreren golflengtegebied. Dit resulteerde in een golflengte-afwijking kleiner dan  $0.2 \text{ nm}$ <sup>18</sup> wat overeenkomt met een energie-afwijking van maximaal  $0.3 \text{ meV}$  (bij  $850 \text{ nm}$ ).

Een dergelijke kalibratie werd stelselmatig uitgevoerd om een correcte uitlijning tussen diffractierooster en detector te garanderen.

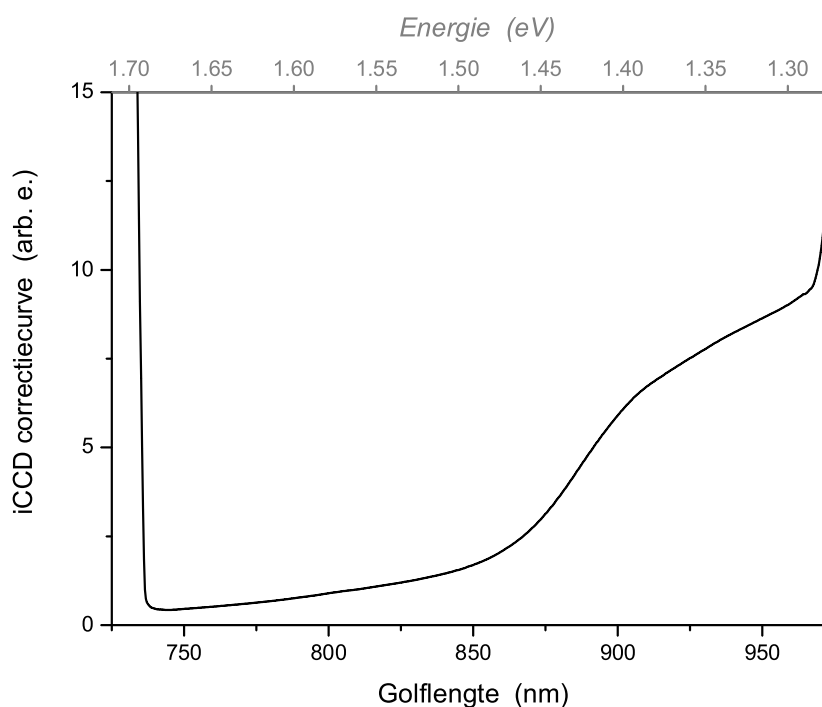
### Gevoeligheidskalibratie

De verschillende componenten van de PL-opstelling vertonen elk een bepaalde golflengteafhankelijkheid. Het is hierbij vooral de detector zelf die de grootste afhankelijkheid vertoont. Aangezien deze detector in principe gemaakt is voor metingen in het UV en het visuele gebied, kan een (sterk) verlaagde gevoeligheid verwacht worden in het diep rode en nabij-infrarode deel van het spectrum. Een dergelijke golflengte-afhankelijke gevoeligheid kan aanleiding geven tot artificiële vervormingen van het gemeten spectrum<sup>19</sup>. Om het gemeten spectrum hiervoor terug te corrigeren moet een golflengte-afhankelijke intensiteitskalibratie uitgevoerd worden.

<sup>17</sup>Een lineaire golflengte-afhankelijkheid is ook wat verwacht wordt bij het gebruik van een diffractierooster.

<sup>18</sup>Geverifieerd met de positie van andere gekende plasmalijnen.

<sup>19</sup>Dit kan gaan van het verschuiven van piekmaxima tot het artificieel introduceren van emissiebanden.



Figuur 2.8: Correctiecurve voor de iCCD-detector (een grote correctie betekent een lage gevoeligheid).

De beste kalibratie wordt bekomen door eenzelfde emissiespectrum op te meten met de te kalibreren detector en een geijkte referentiedetector en de resultaten te vergelijken. Dergelijke referentiedetectoren zijn echter enkel beschikbaar in gespecialiseerde instellingen, zodat we hier naar een andere oplossing moeten zoeken.

Een andere methode bestaat erin een (breedbandig) emissiespectrum van een bron waarvan de intensiteit goed gekend is, uit te meten. De verhouding tussen het gemeten spectrum en het gekende spectrum geeft dan de *gevoeligheid* van de detector, terwijl het inverse hiervan de *golflengtecorrectiefactor* is, die met het gemeten spectrum moet vermenigvuldigd worden om het werkelijke spectrum te bekomen. Deze methode werd toegepast, waarbij we als kalibratiespectrum het emissiespectrum van een lamp met een wolframfilament gebruikten. Dit emissiespectrum lijkt immers zeer goed op dat van een zwarte straler, dat makkelijk theoretisch kan worden beschreven. Voor een zwarte straler wordt het uitgestraald vermogen per oppervlakte-eenheid  $I_{zw}$  in functie van golflengte  $\lambda$  gegeven door:

$$I_{zw} = \frac{c}{4} \cdot \frac{8\pi hc}{\lambda} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T} - 1\right)} \quad (2.20)$$

Hierin is  $c$  de lichtsnelheid,  $h$  de constante van Planck en  $T$  de temperatuur van de zwarte



straler. Door de emissiviteit<sup>20</sup> van wolfram in rekening te brengen kan uit het theoretische spectrum van een zwarte straler met zeer goede nauwkeurigheid het werkelijke spectrum van de wolframlamp berekend worden [Jone70], wat vervolgens kan vergeleken worden met het opgemeten spectrum. De uiteindelijk gevonden correctiefactor wordt getoond in figuur 2.8 in functie van de golflengte. We zien dat de iCCD-detector inderdaad een sterk gereduceerde gevoeligheid (dus grote correctiefactor) vertoont voor golflengtes groter dan 900 nm ( $\approx 1.37$  eV). De steile flanken aan beide golflengte-uitersten wijzen niet zozeer op een plotselinge sterke verlaging van de gevoeligheid van de detector zelf, maar duiden de uiterste randen van de beeldversterker aan (zie figuur 2.7). Het bruikbare meetgebied strekt zich dus uit van  $\pm 736$  nm tot  $\pm 968$  nm (of 1.68 eV – 1.28 eV).

#### 2.2.4 PL-spectrometer met Ge-detector (*Edinburgh Instr.*)

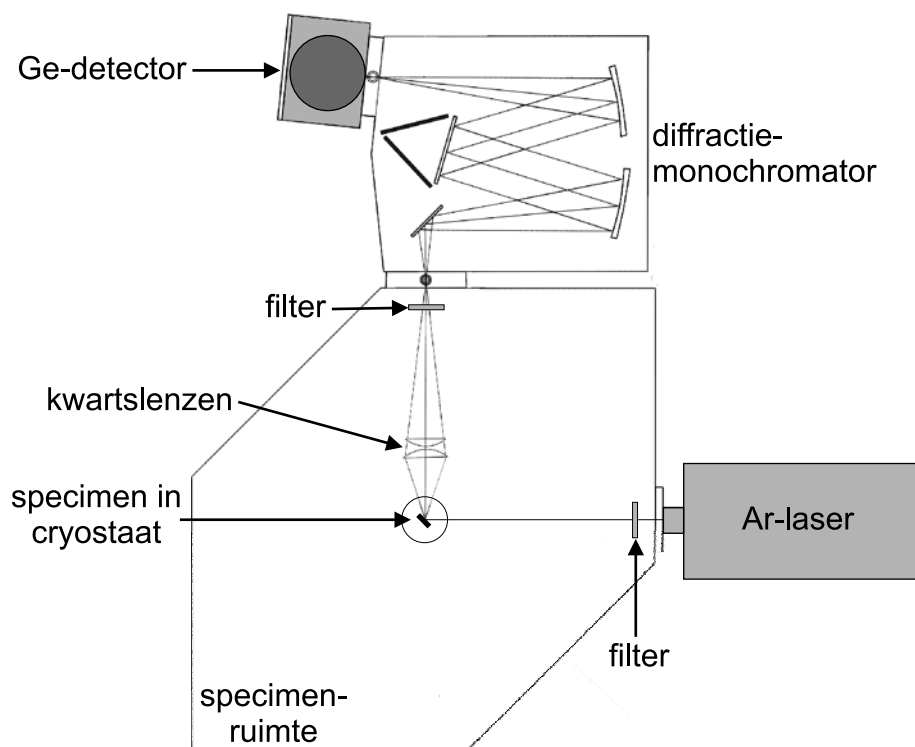
Een tweede PL-opstelling<sup>21</sup> maakt gebruik van een germaniumdetector (type *EI-L*)<sup>22</sup> van *Edinburgh Instruments*, die een grote gevoeligheid vertoont in het nabije infrarode gebied (800 nm – 1650 nm) en die gekoeld wordt met vloeibare stikstof. De opstelling wordt schematisch weergegeven in figuur 2.9. Het betreft een commerciële fotoluminescentiespectrometer van *Edinburgh Instruments*, die standaard als excitatiebron gebruik maakt van een gemonochromatiseerde lichtbundel uit het spectrum van een Xe-boogontladingslamp. Omwille van het te zwakke excitatievermogen van een dergelijke bron, werd in de plaats daarvan opnieuw een laser gebruikt (514 nm van argonlaser of 662 nm van diodelaser). De luminescentie van het sample wordt door een set kwartslenzen op de ingangsslit van een computergestuurde diffractieroostermonochromator gefocusseerd. Door het stapsgewijze verdraaien van het diffractierooster, wordt het luminescentiespectrum golflengte per golflengte over de Ge-detector gescand. De detector levert een analog AC-signaal waarvan de amplitude evenredig is met de invallende lichtintensiteit. Via een lock-in-filter wordt dit signaal omgezet in een analog DC-signaal dat vervolgens wordt gedigitaliseerd en ingelezen in een computer. Op deze manier wordt het spectrum golflengte per golflengte opgebouwd.

De uiterst gevoelige Ge-detector kan sporadisch hoge intensiteitspieken registreren wan-

<sup>20</sup>De emissiviteit van een materiaal is de verhouding tussen de energie geëmitteerd door dit materiaal en die door een zwarte straler bij dezelfde temperatuur. Deze waarde is golflengte (en T-) afhankelijk.

<sup>21</sup>Deze opstelling werd voornamelijk gebruikt bij de PL-studie van de CISCuT-absorberlagen (zie hoofdstuk 7).

<sup>22</sup>De detector zelf bestaat uit een p<sup>+</sup>in<sup>+</sup> Ge-diode gemaakt op basis van hyperzuiver germanium met een ladingsdragersconcentratie van de orde 10<sup>10</sup> cm<sup>-3</sup>.

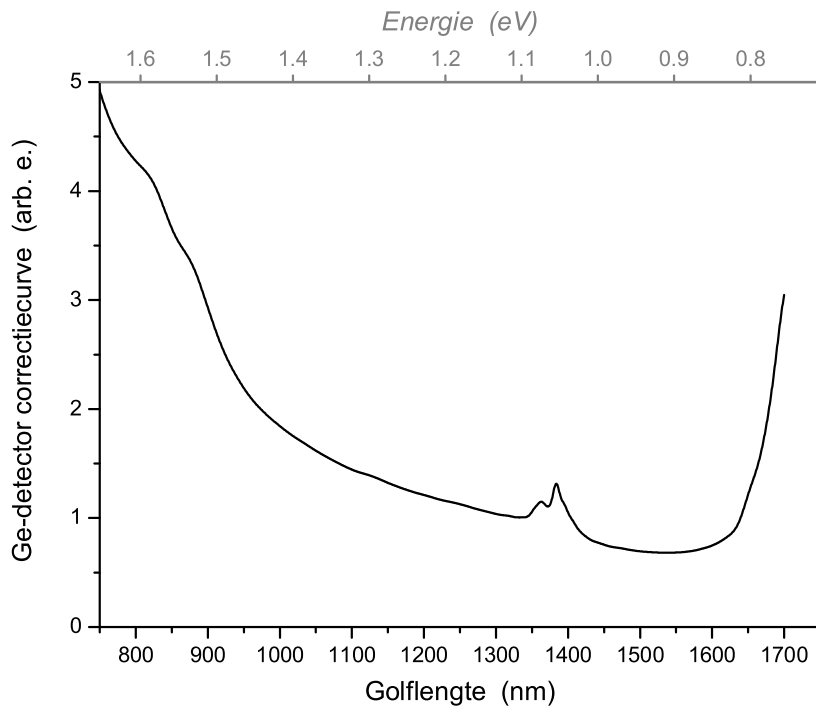


Figuur 2.9: Schematische voorstelling van de (aangepaste) *Edinburgh Instruments* fotoluminescentie-opstelling.

neer een muon<sup>23</sup> toevallig op de detector invalt, wat tot foutieve signalen in het opgemeten emissiespectrum kan leiden. Een extra (analoge) filteroperatie (*'muonfilter'*), die parallel werkt aan de lock-in-filter, zorgt ervoor dat de invloed van invallende muonen uit het originele detectorsignaal verwijderd wordt.

Aangezien de spectrometer reeds in de fabriek uitgelijnd werd volgens golflengte, is een dergelijke kalibratie niet meer nodig. Wel moet de correctie voor de golflengte-*gevoeligheid* van de detector nog worden bepaald. We gebruikten hierbij een analoge methode als deze beschreven in paragraaf 2.2.3 voor de iCCD-detector. De op die manier bepaalde correctie wordt getoond in figuur 2.10. De opvallende dubbele structuur in de correctiecurve rond 1375 nm, is afkomstig van absorptie door de kwartslenzen.

<sup>23</sup>Muonen zijn elementaire deeltjes die voornamelijk gecreëerd worden bij de interactie van kosmische stralen met de atmosfeer.



Figuur 2.10: Correctiecurve voor de Ge-detector in de *Edinburgh Instruments* PL-opstelling. De structuur rond 1375 nm is een correctie ten gevolge van de absorptie van de kwartslenzen.

## 2.2.5 Luminescentiespectra in functie van energie<sup>24</sup>

De fotoluminescentieopstellingen die besproken werden in de vorige paragrafen, leveren op natuurlijke wijze (vanwege het gebruik van een diffractierooster) een luminescentiespectrum in functie van de golflengte. Om het luminescentiespectrum te relateren aan de ondiepe defectstructuur is het echter aangewezen dat het spectrum weergegeven wordt in functie van energie. Een dergelijke omzetting impliceert echter niet eenvoudigweg de 1 op 1 conversie van de x-as van golflengte naar energie via  $E = hc/\lambda$  !

Bij het meten van de spectra wordt immers eigenlijk de intensiteit ( $I_\lambda$ ) van het geëmitteerde licht *per constant golflengte-interval* ( $d\lambda$ ) opgemeten. Om het spectrum uit te zetten in functie van energie moeten we analoog de intensiteit ( $I_E$ ) *per constant energie-interval* ( $dE$ ) plotten. We hebben dan:

$$I_\lambda d\lambda = I_E dE \quad (2.21)$$

Bovendien vinden we bij differentiatie van  $E = hc/\lambda$

$$dE = \frac{hc}{\lambda^2} d\lambda \quad , \quad (2.22)$$

<sup>24</sup>zie referentie [Blas94]

zodat we uiteindelijk voor  $I_E$  vinden:

$$I_E = \frac{\lambda^2}{hc} \cdot I_\lambda \quad (2.23)$$

Een dergelijke conversie volgens vergelijking 2.23 is essentieel om de correcte energieligging van de emissiepieken te kunnen bepalen. Het maximum van een emissiepiek, bepaald door de rechtstreekse omrekening van de golflengtepositie van de piek in een golflengtespectrum, zal immers op een verschillende (nl. hogere) energie liggen dan het maximum van dezelfde piek in een energiespectrum (de werkelijke positie)!

# Hoofdstuk 3

## CdTe/CdS zonnecellen – sample-structuur en literatuuroverzicht

Een eerste soort dunnefilmzonnecellen die onderzocht werd tijdens dit doctoraatswerk, waren CdTe/CdS-zonnecellen, die geproduceerd werden aan een onderzoeksproductielijn in het commerciële bedrijf ANTEC SOLAR GMBH (Duitsland). Dit hoofdstuk dient als kennismaking met deze zonnecellen.

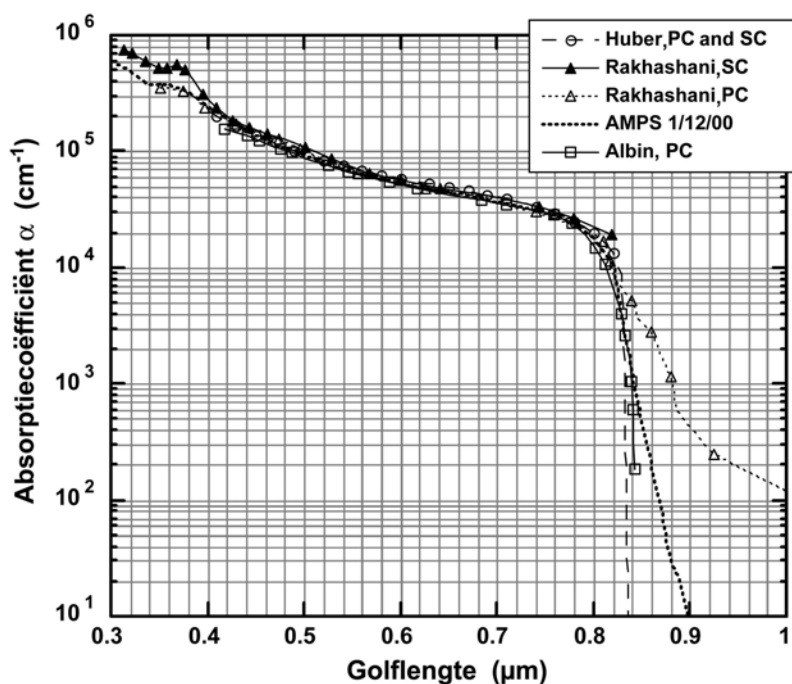
Het is hier niet de bedoeling om een volledig overzicht te geven van de uitgebreide literatuur. We beperken ons tot de uiteenzetting van de celstructuur en het bespreken van de verschillende stappen in het productieproces. Tijdens dit doctoraatsonderzoek werden de CdTe/CdS samples immers voornamelijk onderzocht met fotoluminescentiespectroscopie, terwijl parallel hiermee uitgebreide studies van de elektrische eigenschappen en de (diepe-)defectstructuur van dezelfde cellen werden uitgevoerd door Peter Nollet en Jorg Versluys met behulp van elektrische metingen<sup>1</sup>. Voor een meer uitgebreid literatuuroverzicht en de elektrische karakterisering van de samples verwijzen we dan ook naar hun respectieve doctoraatsproefschriften [Noll04, Vers05c].

### 3.1 Zonnecellen op basis van cadmiumtelluride

De eerste dunnefilmzonnecellen op basis van CdTe dateren van 1963 en bestonden uit een n-CdTe/p-Cu<sub>2</sub>Te heterojunctie [Cusa63], waarmee reeds efficiënties tot 6% werden

---

<sup>1</sup>hoofdzakelijk admittantiemetingen en DLTS

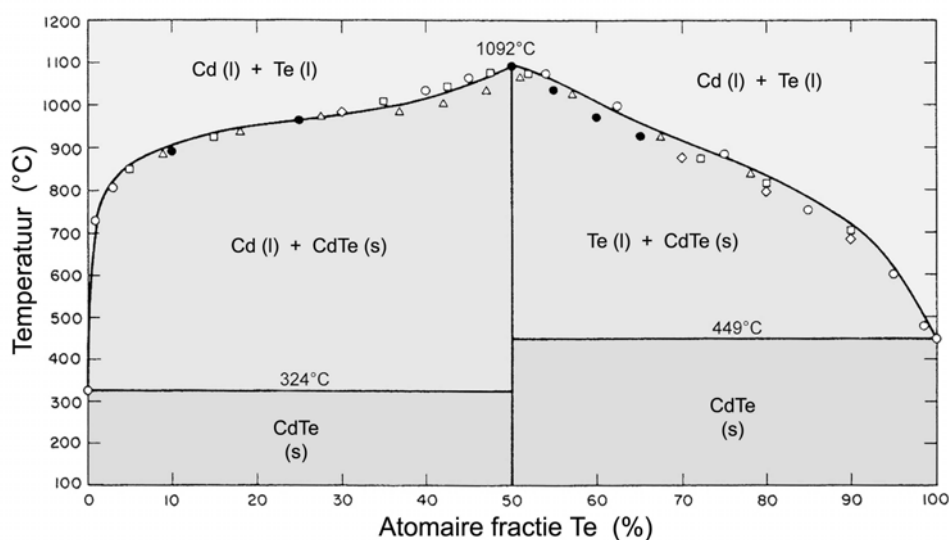


Figuur 3.1: Absorptiecoëfficiënt  $\alpha$  van CdTe in functie van de golflengte. De data is afkomstig van metingen van zowel monokristallijn (SC) als polykristallijn (PC) CdTe, uitgevoerd door verschillende auteurs. *Figuur aangepast uit [Fahr00, Vers05c]*

bereikt. De cellen waren echter niet stabiel, voornamelijk vanwege Cu-diffusie vanuit het  $\text{Cu}_2\text{Te}$  in de CdTe-laag, zodat er moest gezocht worden naar een andere p-type vensterlaag. Toen een dergelijke geschikte halfgeleider echter niet voorhanden bleek, werd de zoektocht gericht naar een *n-type* venstermateriaal voor een *p-type* CdTe-laag. Uiteindelijk kwam men terecht bij een p-CdTe/n-CdS heterojunctie, die wel stabiel bleek [Adir69, Bonn72] en efficiënties van 5 à 6 % vertoonde. Vanaf dan werd deze junctiestructuur intensief bestudeerd en verbeterd, wat in 1982 leidde tot het overschrijden van de psychologische drempel van 10 % efficiëntie [Tyan82]. Door steeds verdere ontwikkeling zijn nu op laboratoriumschaal reeds CdTe/CdS dunnefilmzonnecellen met een recordefficiëntie van 16.5 % gemaakt [Wu01].

De reden voor het succesverhaal en de oorspronkelijke interesse in CdTe als mogelijk basismateriaal voor het maken van zonnecellen, is te vinden in de gunstige optische, structurele en elektronische eigenschappen van deze II-VI-halfgeleider [Bonn92, Baso92, Bonn98].

- CdTe is een *directe halfgeleider* met een verboden zone van 1.45 eV bij kamertemperatuur, waardoor hij uitermate geschikt is voor de efficiënte absorptie van een groot deel van het visuele spectrum ( $\lambda < 855$  nm). De absorptiecoëfficiënt van



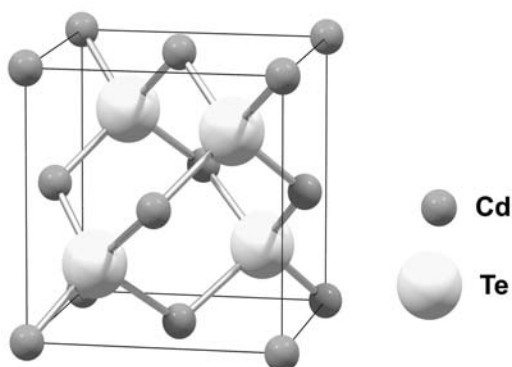
Figuur 3.2: Fasediagram van CdTe. *Figuur aangepast uit [Zani78, Vers05c].*

CdTe in functie van de golflengte wordt gegeven in figuur 3.1 en is van de orde  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  voor visueel licht. Dit betekent dat een CdTe laag van enkele  $\mu\text{m}$  dik reeds voldoende is om het grootste deel van het invallend zonlicht te absorberen.

- Stoichiometrische CdTe dunne filmen kunnen relatief gemakkelijk en met een groot aantal verschillende depositietechnieken gegroeid worden. Bij temperaturen boven  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  sublimeert CdTe immers congruent. Wanneer het vervolgens condenseert op een (kouder) substraat met een temperatuur boven  $449 \text{ }^\circ\text{C}$  zal op natuurlijke wijze een stoichiometrische CdTe laag bekomen worden. Dit kan ingezien worden aan de hand van het fasediagram dat getoond wordt in figuur 3.2. Boven  $449 \text{ }^\circ\text{C}$  is zowel Cd als Te vloeibaar, terwijl stoichiometrisch CdTe nog stabiel is. Een teveel aan Cd of Te zal dan vloeibaar blijven (en verdampen), zodat alleen een stoichiometrische laag CdTe overblijft. Als de substraattemperatuur onder deze grens ligt, zal de gevormde film niet (noodzakelijk) stoichiometrisch groeien. Een bijkomende warmtebehandeling (boven  $449 \text{ }^\circ\text{C}$ ) kan dit echter (grotendeels) weer verhelpen. De mogelijke depositieparameters om een stoichiometrische CdTe-laag te groeien zijn dus zeer ruim.

Alhoewel niet duidelijk uit figuur 3.2, treedt bij de groei van CdTe toch een kleine (natuurlijke) afwijking van de stoichiometrie op, onder de vorm van een kleine Cd-deficiëntie. Dit veroorzaakt een intrinsieke p-type dotering van de lagen door de introductie van cadmiumvacatures ( $V_{\text{Cd}}$ ) die zich als acceptoren gedragen, zodat een bijkomende dotering dus in principe overbodig is.

Extrinsieke doteringselementen zijn In, Ga, Al, Cl, Br, en I die donoren vormen,



Figuur 3.3: Schematische voorstelling van een eenheidscel van de zinkblende roosterstructuur van CdTe.

terwijl P, As, Sb en Cu kunnen toegevoegd worden als acceptoren. Extrinsicke p-type dotering word echter sterk bemoeilijkt door zelf-compensatie in het CdTe.

- Een zeer hoge dotering is trouwens niet vereist om een voldoende lage serieweerstand te bekomen<sup>2</sup>, aangezien de CdTe-laag zeer dun is. De diffusielengte van elektronen in p-type CdTe is gemakkelijk meer dan  $1 \mu\text{m}$ , wat weer dankzij de dunne laag voldoende is voor een goede werking van de zonnecel.
- CdTe heeft de zinkblende kristalstructuur (zie figuur 3.3). Als we dit kristalrooster bekijken loodrecht op de  $[111]$ -richting, dan zien we dat het rooster eigenlijk is opgebouwd uit afwisselende vlakken van Cd- en Te-lagen. Bij de depositie groeit het CdTe meestal met deze lagen parallel aan het substraat, zodat de dunne film dus een preferentiële  $(111)$ -orientatie krijgt. Hierbij treedt er meestal columnaire groei van de korrels op (die een diameter tot  $10 \mu\text{m}$  kunnen hebben), zodat de korrelgrenzen loodrecht op het substraatooppervlak komen te staan. We kunnen hier opmerken dat alhoewel de door ons onderzochte samples grote korrels hadden ( $\approx 5 \mu\text{m}$  diameter), ze geen dergelijke preferentiële oriëntatie vertoonden. Dit bleek zowel uit XRD-metingen als SEM-cross-sectiemetingen [Vers05c].
- Alhoewel korrelgrenzen natuurlijk een belangrijke invloed kunnen hebben op de werking van zonnecellen, hebben deze in II-VI halfgeleiders niet noodzakelijk een desastreus effect op de elektronische eigenschappen van een dunne film<sup>3</sup>. Hier komen we verder in dit hoofdstuk nog op terug.
- Vanwege de sterke ioniciteit hebben de Cd–Te-bindingen een hoge bindingsenergie

---

<sup>2</sup>Een CdTe-laag met een achtergrondconcentratie van  $\pm 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  is ruim voldoende om een goede efficiëntie te behalen.

<sup>3</sup>Dit in tegenstelling tot bijvoorbeeld GaAs, waar korrelgrenzen wel zeer negatief zijn.



(> 5 eV), waardoor CdTe een hoge chemische<sup>4</sup> en thermische<sup>5</sup> stabiliteit vertoont. De sterke ioniciteit zorgt er bovendien voor dat er minder ‘losse bindingen’<sup>6</sup> voorkomen aan korrelgrenzen, zodat deze van nature uit vrij goed gepassiveerd zijn (zie ook vorig item).

Enkele belangrijke materiaalconstanten van CdTe worden tenslotte gegeven in tabel 3.1.

<i>Materiaalconstante</i>	<i>Waarde</i>	<i>Referentie(s)</i>
verboden zone <sup>1</sup> $E_G$	1.606 eV	[Zani78, Land82]
relatieve effectieve elektronmassa $m_e^*$	0.1	[Zani78]
	0.11	[Land82]
relatieve effectieve gatenmassa $m_h^*$	0.4	[Zani78]
	0.63	[Land82]
relatieve diëlektrische constante $\epsilon_r$	9.4–11	[Zani78] en referenties daarin
absorptiecoëfficiënt $\alpha$	zie figuur 3.1	

<sup>1</sup> bij 10 K

Tabel 3.1: Enkele belangrijke materiaalconstanten van CdTe.

## 3.2 CdTe/CdS dunnefilmzonnecellen – celstructuur en productieproces<sup>7</sup>

De CdTe/CdS zonnecellen die tijdens dit doctoraatswerk werden bestudeerd, hadden een zogenaamde ‘superstraatstructuur’ waarbij het gebruikte substraat uiteindelijk de bovenkant van de zonnecel wordt en de belichting dus gebeurt doorheen het substraat. CdTe/CdS zonnecellen met een dergelijke superstraatstructuur, leveren over het algemeen de beste resultaten. De celstructuur van de onderzochte samples wordt schematisch voorgesteld in figuur 3.4. We zullen elke laag nu één voor één kort bespreken, met het oog op de productietechnieken en de uiteindelijke ceffeiciëntie.

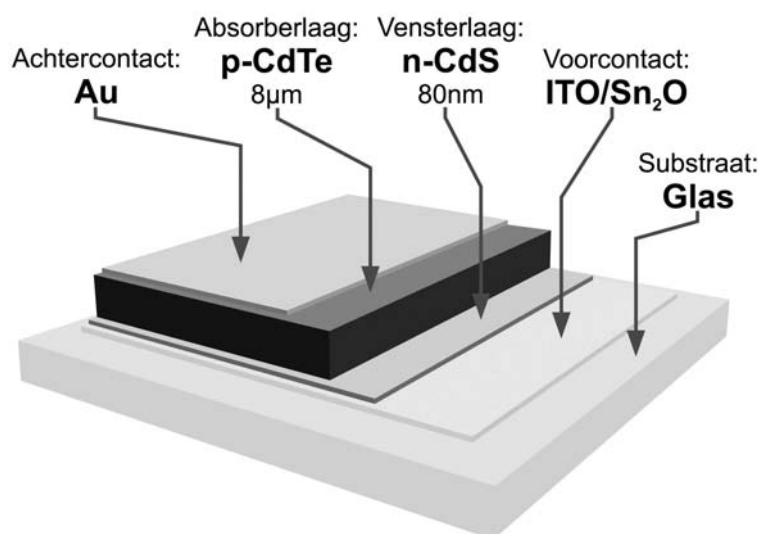
---

<sup>4</sup>Invallend zonlicht heeft onvoldoende energie om de bindingen te breken.

<sup>5</sup>Zie fasediagram in figuur 3.2.

<sup>6</sup>Eng.: dangling bonds

<sup>7</sup>Hoofdzakelijk gebaseerd op de referenties [Bonn92, Baso92, Bonn98, Bonn00, Duro02, Noll04, Vers05c].



Figuur 3.4: Schematische voorstelling van de structuur van de CdTe/CdS zonnecellen. In deze voorstelling valt het zonlicht in langs de onderkant, doorheen het glassubstraat.

### Substraat

Voor een superstraat-celopbouw is natuurlijk een *transparent* substraat nodig. Logischerwijs komt men dan terecht bij glas. Het substraat moet bovendien bestand zijn tegen de opeenvolgende procestemperaturen en mag ook geen bron voor onzuiverheden zijn in de aan te brengen halfgeleiderlagen.

Standaard *natronkalkglas*<sup>8</sup> heeft een grote thermische expansiecoëfficiënt en bevat naast siliciumdioxide (SiO<sub>2</sub>) ook grote hoeveelheden Na<sub>2</sub>O en CaO. Vanwege zijn grote thermische expansiecoëfficiënt kan het glas tijdens de opeenvolgende proces-stappen grote spanningen in de celstructuur veroorzaken die zelfs kunnen leiden tot barsten in de halfgeleiderlagen die desastreus zijn voor de cel efficiëntie. Het diffunderen van elementen uit het substraat in de opeenvolgende halfgeleiderlagen kan ook een negatieve invloed op de efficiëntie hebben. Zo vormt Na in CdS een acceptorniveau, waardoor het n-CdS gecompenseerd wordt en de efficiëntie van de cel zal dalen. Dat alles maakt natronkalkglas minder geschikt als substraat voor deze zonnecellen. Desalniettemin kunnen, wanneer gebruik gemaakt wordt van aangepaste lagere substraattemperaturen, toch cellen met vrij hoge efficiënties gemaakt worden.

*Borosilicaatglas*<sup>9</sup> is een duurdere glassoort die een veel kleinere thermische expansiecoëfficiënt heeft, bestand is tegen hogere temperaturen en bovendien geen (of zeer weinig) Na en andere alkalimetalen bevat. Deze glassoort is dus bij voorkeur geschikt als sub-

---

<sup>8</sup>De meest gebruikte glassoort voor allerlei toepassingen (Eng.: soda-lime glass).

<sup>9</sup>Een bekende merknaam van deze glassoort is bijvoorbeeld Pyrex.

straat en werd ook in de onderzochte ANTEC cellen gebruikt<sup>10</sup>. De CdTe/CdS zonnecellen met de hoogste efficiënties worden dan ook stevast gemaakt met borosilicaatglas als substraat.

Voor de onderzoekscellen worden substraten met een dikte van 2 mm gebruikt, maar voor grotere modules (waar meer stevigheid vereist is) wordt dikker glas gebruikt van 4 à 5 mm.

### Transparante geleider ( $\sim$ voorcontact)

Het voorcontact van de zonnecel wordt verzekerd door een *transparante geleidende oxide-laag* (TCO). Deze laag moet natuurlijk weer zo transparant mogelijk zijn voor het zonlicht en tegelijkertijd een zo laag mogelijke oppervlakteweerstand vertonen ( $< 10 \Omega/\text{vierkant}$ ). Twee gekende en vaak gebruikte transparante geleiders zijn  $\text{SnO}_2$  en Sn-gedoteerd  $\text{In}_2\text{O}_3$  ('*indium-tin-oxide*' of kortweg ITO), waarvan de laatste de beste geleiding vertoont. Deze TCO-lagen worden meestal gesputterd<sup>11</sup>, maar kunnen ook gegroeid worden via CVD. Een bijkomend voordeel van ITO is zijn uitzonderlijke *hardheid*, wat van pas komt bij de productie van eigenlijke modules (zie verder).

Aangezien de diffusie van In in de celstructuur opnieuw een negatieve invloed heeft op de celefficiëntie<sup>12</sup>, werd bij de onderzochte ANTEC cellen eerst een laag van ongeveer 250 nm ITO gesputterd, gevolgd door een dun laagje ( $\pm 30$  nm)  $\text{SnO}_2$ , dat dienst doet als diffusiebarrière voor het In.

Een andere (voorlopig nog minder gebruikte) TCO is  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ , die een hogere transparantie en een lagere oppervlakteweerstand heeft. Gebruik makend van deze TCO werden recorderefficiënties tot 16.5 % gehaald [Wu01].

### CdS-vensterlaag

CdS heeft een verboden zone van ongeveer 2.43 eV bij kamertemperatuur waardoor fotonen met hogere energie ( $\lambda < 510$  nm) sterk geabsorbeerd worden, waar ze niet bijdragen tot de stroomgeneratie in de zonnecel. Aangezien zo een belangrijke fractie van de invallende zonnestraling verloren gaat, wordt de CdS-laag zo dun mogelijk gekozen. Aangezien bij een te dunne laag de kans op het optreden van inhomogeniteiten en het ontstaan van zogenaamde 'pinholes' toeneemt, ligt de ondergrens op een dikte van 50 à 80 nm. Net

---

<sup>10</sup>Merk op dat wegens de al bij al beperkte procestemperaturen ( $< 600$  °C) veel duurdere glassoorten zoals kwarts of equivalenten (b.v. *Vycor*) kunnen vermeden worden.

<sup>11</sup>De lagere depositiesnelheid van sputteren hoeft geen probleem te zijn voor de industriële productie, aangezien de laag slechts enkele honderden nm dik hoeft te zijn.

<sup>12</sup>Indium vormt een doner in CdTe en zorgt dus voor compensatie van het p-type CdTe, en zelfs tot het vormen van de n-type CdTe-laag, waardoor een extra interne junctie geïntroduceerd wordt.

zoals CdTe kan ook CdS makkelijk stoichiometrisch gegroeid worden met uiteenlopende depositietechnieken. De CdS-lagen hebben bovendien door een kleine (natuurlijke) zwaveldeficiëntie onmiddellijk het gewenste n-type karakter.

Een nadeel van CdS is wel zijn van CdTe sterk verschillende roosterparameter, wat aanleiding zou kunnen geven tot het ontstaan van grensvlaktoestanden aan het CdTe/CdS grensvlak. Gelukkig blijkt dit in de praktijk, vooral na de CdCl<sub>2</sub>-nabehandeling) nogal mee te vallen.

De ANTEC-zonnecellen die bestudeerd werden, hadden een CdS-laag met een dikte van ongeveer 85 nm, die gegroeid werd met ‘*close-spaced sublimation*’ (CSS). CSS werd oorspronkelijk voornamelijk gebruikt voor de depositie van het CdTe, maar bleek ook geschikt om de CdS laag te groeien. Voor een korte beschrijving van de CSS-techniek verwijzen we dan ook naar de volgende paragraaf, bij de bespreking van het CdTe. Het CdS werd gegroeid met een brontemperatuur van 750 °C en een substraattemperatuur van 500 °C.

### CdTe-absorberlaag

De voordelen van CdTe als absorberlaag werden reeds in paragraaf 3.1 uitvoerig besproken.

Vaak wordt de CdTe-laag gegroeid met ‘*close-spaced sublimation*’<sup>13</sup> (CSS). Dit was ook het geval voor de in dit werk bestudeerde cellen. Bij CSS wordt het substraat slechts enkele millimeter boven het bronmateriaal geplaatst. Het bronmateriaal, bestaande uit CdTe-korrels, wordt in een plaatvormige smeltkroes die even groot is als het substraat, opgewarmd tot 715 °C, waardoor het CdTe sublimeert. Het gasvormige CdTe condenseert op het substraat, dat een aparte verwarming heeft en op een lagere temperatuur van 540 °C wordt gehouden. Vanwege de kleine afstand tussen bron en substraat, is er geen hoog vacuüm nodig en wordt enkel een inerte N<sub>2</sub>-atmosfeer voorzien met een druk van 0.1 à 1 mbar. Met deze techniek zijn groeisnelheden van 5 à 10 μm per minuut makkelijk haalbaar, en worden bovendien CdTe-lagen met grote korrels verkregen. Dit in tegenstelling tot bijvoorbeeld sputterdepositie, waarbij de groeisnelheid een factor 10 lager ligt en de CdTe uit zeer kleine korrels bestaat.

De CdS-laag kan met dezelfde techniek gegroeid worden, wat met het oog op industriële fabricage van de zonnecellen een voordeel is.

---

<sup>13</sup>letterlijk: sublimatie over een kleine afstand

## CdCl<sub>2</sub>-activeringsproces

Om cellen met een goede efficiëntie te verkrijgen is empirisch gebleken dat een nabehandeling met CdCl<sub>2</sub> bij hoge temperaturen essentieel is. Zo worden met onbehandelde cellen vaak slechts efficiënties van enkele % gehaald, terwijl analoge maar behandelde cellen, efficiënties boven de 10 % vertonen.

De behandeling vindt plaats na de depositie van de CdTe-absorberlaag en bestaat uit een warmtebehandeling (typisch bij 400 °C voor 20 à 25 minuten) in aanwezigheid van een CdCl<sub>2</sub>-damp. Anderzijds kan ook een CdCl<sub>2</sub>/methanol-oplossing rechtstreeks op de CdTe-laag aangebracht worden (via ‘dip-coating’ of PVD), ook gevolgd door een warmtebehandeling. Het gebruik van CdCl<sub>2</sub> is eerder historisch gegroeid, het werd immers reeds gebruikt als oplosmiddel bij de groei van CdTe éénkristallen in de jaren 70 [Tagu74].

Het CdCl<sub>2</sub>-activeringsproces werd reeds uitvoerig bestudeerd door verschillende onderzoeksgroepen. We zullen ons hier beperken tot het vernoemen van de belangrijkste effecten van een dergelijke behandeling op de CdTe-laag en de cel in het algemeen.

- Een CdCl<sub>2</sub>-behandeling zorgt voor *korrelgroei* in de CdTe dunne film. CdCl<sub>2</sub> gedraagt zich als een soort flux, waardoor bepaalde processen kunnen plaatsgrijpen bij temperaturen ver onder het smeltpunt van CdTe.

Er neemt enkel korrelgroei plaats wanneer de gegroeide CdTe-lagen opgebouwd waren uit kleine korrels (bijvoorbeeld bij gesputterde lagen). Bij gebruik van CSS heeft het CdTe reeds grote korrels en kan er geen verdere korrelgroei waargenomen worden onder de invloed van de nabehandeling. We kunnen opmerken dat er in dit laatste geval wel nog een significante stijging van de levensduur van de minderheidsladingsdragers optreedt (wat natuurlijk gunstig is voor de celefficiëntie).

- Naast korrelgroei, treedt er ook *herkristallisatie* op, waarbij een eventuele preferentiële orientatie, ontstaan tijdens de groei, verdwijnt<sup>14</sup>. Een betere kristalliniteit uit zich ook in een verminderde dichtheid aan dislocaties en stapelfouten aan de junctie, wat de celefficiëntie ten goede komt. Jammer genoeg is er tegelijkertijd een stijging van de defectconcentraties in het ruimteladingsgebied.
- Er treedt *opmenging* op van het CdTe en het CdS aan de CdTe/CdS-grenslaag waardoor er een CdTe<sub>(1-x)</sub>S<sub>x</sub>-mengfase gevormd wordt. CdTe en CdS zijn echter niet volledig opmengbaar zodat deze opmenging normaal gezien beperkt blijft tot enkele procent. Deze opmenging gebeurt door diffusie van Te uit het CdTe naar de CdS-laag, maar ook en vooral door diffusie van zwavel uit het CdS in de CdTe-laag. Vanwege de beperkte opmengbaarheid krijgen we dan aan de CdS-kant een mengfase

---

<sup>14</sup>Merk op dat in de door ons bestudeerde cellen er ook geen preferentiële oriëntatie merkbaar was.

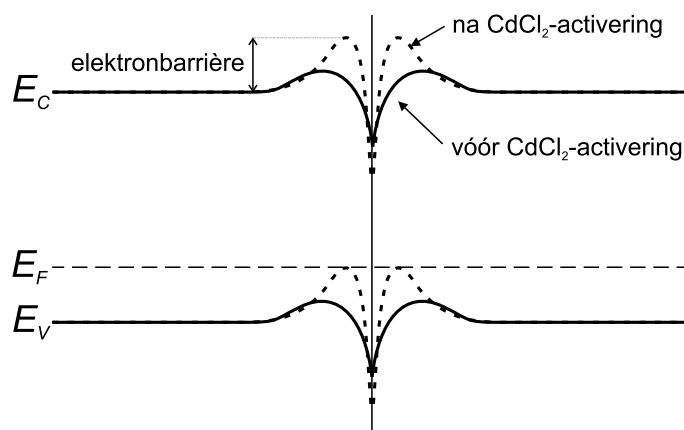
met  $x \approx 1$ , terwijl aan de CdTe-zijde van de junctie we een laag met  $x \approx 0$  krijgen. CdTe<sub>(1-x)</sub>S<sub>x</sub>-mengfase heeft ook een andere verboden zone die niet lineair afhankelijk is van  $x$ . Het is gekend dat bij de overgang van CdTe naar CdS bij toenemende  $x$ , de verboden zone eerst een kleine daling vertoont (met een minimum van  $\pm 1.3$  eV voor  $x \approx 0.25$ ) om daarna terug toe te nemen tot de bandkloof van CdS (2.47 eV) voor  $x = 1$ . Dit betekent dat er aan de CdS-kant een laag gevormd wordt met een bandgap die net iets kleiner is dan die van de enkele fase CdS. Een kleinere verboden zone van de vensterlaag zorgt voor meer absorptie van het invallend licht, waardoor de efficiëntie zal dalen. Aan de CdTe-zijde heeft de mengfase een verboden zone die net nog iets kleiner is dan die van CdTe, wat kan zorgen voor een betere absorptie van fotonen met lage energie en een betere efficiëntie.

De opmenging zorgt ook voor een geleidelijkere overgang tussen het CdS- en het CdTe-rooster, die beiden sterk verschillende roosterparameters hebben en verklaart dus de lagere concentratie roosterfouten aan de junctie (zie vorig item).

Een doorgedreven opmenging kan toch in sommige gevallen leiden tot de consumptie van de CdS-laag op bepaalde plaatsen, met de vorming van ‘pinholes’ tot gevolg. Dit wordt voornamelijk veroorzaakt door een preferentiële diffusie van zwavel via de korrelgrenzen. Wanneer de activering echter plaatsvindt in de aanwezigheid van zuurstof, blijft de opmenging veel meer beperkt tot een gebied dicht bij de junctie.

Naast deze eerder structurele effecten heeft de CdCl<sub>2</sub>-activering ook een uitwerking op de elektronische eigenschappen van de zonnecel:

- De activering veroorzaakt een versterking van de *p-type dotering* van het CdTe. Ook de aanwezigheid van zuurstof lijkt hierbij een rol te spelen.
- Het *stroomtransportmechanisme* verandert van tunneling en grensvlakrecombinatie naar recombinatie in het depletiegebied.
- Er treedt een *verlaging van de serieweerstand* op.
- De CdCl<sub>2</sub>-behandeling zorgt voor een verdere *passivatie van de korrelgrenzen*. Een model voor het potentiaalverloop aan de korrelgrenzen en het effect van de activatie hierop werd ontwikkeld door Woods et al. [Wood98, Wood00], en wordt schematisch weergegeven in figuur 3.5. Uit experimentele resultaten vindt hij als gevolg van een CdCl<sub>2</sub>-behandeling een verhoogde barrière voor zowel minoritairen (elektronen) als majoritairen (gaten) aan de korrelgrens. Aangezien de elektronen door de potentiaalbarrière afgestoten worden van de korrelgrenzen, kunnen ze geen grensvlaktoestanden bereiken om er te recombineren. Er is dus inderdaad sprake van een



Figuur 3.5: Model voor de potentiaal aan een korrelgrens met en zonder CdCl<sub>2</sub>-activering [Wood98, Wood00].

passivatie van de korrelgrenzen.

Dit beeld is ook consistent met de waarnemingen van een hogere ladingsdragersconcentratie en een hogere conductiviteit nabij de korrelgrenzen.

Over de rol van de aanwezigheid van zuurstof tijdens de CdCl<sub>2</sub>-activering bestaat nog steeds geen volledige duidelijkheid. Feit is echter dat deze aanwezigheid een positieve invloed heeft op de celectiviteit. Onderzoekscellen van ANTEC die een CdCl<sub>2</sub>-activatie kregen in de aanwezigheid van zuurstof vertoonden consistent een efficiëntie van 11 % of meer, terwijl de efficiëntie van de vacuümgeactiveerde samples niet reproduceerbaar bleek en varieerde tussen 1.5 en 11 %.

### Achtercontact

Na de CdCl<sub>2</sub>-behandeling moet er nog een *ohms achtercontact* aangebracht worden om de celstructuur te vervolledigen. Dit is echter niet zo evident en wordt zelfs vaak beschouwd als de meest kritische stap.

Om een ohms contact te kunnen maken op een p-type halfgeleider is er een metaal met een uittrede-arbeid  $\Phi_m$  nodig die groter is dan de som van de elektronaffiniteit  $\chi$  en de verboden zone  $E_G$  van die halfgeleider. Voor CdTe wordt dit:

$$\Phi_m > \chi + E_G = 4.30 \text{ eV} + 1.45 \text{ eV} = 5.75 \text{ eV} \quad (3.1)$$

Aangezien er geen metalen bekend zijn met een dergelijke grote uittrede-arbeid, moet er naar een andere oplossing gezocht worden.

Een tweede mogelijkheid is zorgen voor een dunne, sterk gedoteerde p<sup>+</sup>-CdTe-laag aan

de achterzijde van de p-CdTe-absorberlaag. Wanneer op deze laag een metaal wordt aangebracht, zal dit door de grote bandafbuiging aanleiding geven tot een zeer dunne Schottky-barrière, waar ladingsdragers gemakkelijk door kunnen *tunnelen*. Het creëren van de dunne p<sup>+</sup>-laag vormt echter een probleem omwille van twee redenen:

- CdTe heeft een sterke neiging tot zelfcompensatie van acceptoren.
- Het verkrijgen van een lokale sterke dotering via indiffusie vanaf het oppervlak, is nagenoeg onmogelijk vanwege het preferentieel diffunderen van de doteringselementen langs de korrelgrenzen, waardoor shunts zullen ontstaan vóór een voldoende dotering kan bereikt worden. Zo werden in vele gevallen Cu-houdende contacten<sup>15</sup> onderzocht (bijvoorbeeld Cu<sub>2</sub>Te en ZnTe:Cu) Maar alhoewel initieel goede contacten werden verkregen, zorgde de geleidelijke diffusie van Cu (die reeds plaatsnam bij temperaturen onder 60 °C) tot een sterke degradatie van de zonnecellen.

Een aanvaardbare oplossing werd uiteindelijk gevonden in het creëren van een dunne Te-laag<sup>16</sup> door middel van een ets met een mengsel van salpeter- en fosforzuur (NP-ets) of een broom-methanol mengsel (Br-MeOH-ets). Hierop kan dan een gewoon metallisch contact (bijvoorbeeld via sputteren) aangebracht worden om een goede contactering te verzekeren.

Recent onderzoek heeft uitgewezen dat de extra toevoeging van een Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-laag (~100 nm) tussen het geëtste CdTe en het metaalcontact cellen met een zeer langdurige stabiliteit oplevert. Zo zijn de commercieel verkochte zonnecellen van ANTEC voorzien van een dergelijke Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-bufferlaag, die aangebracht wordt via CSS. Deze zonnepanelen worden vervolledigd met een gesputterd Mo-metaalcontact.

### CdTe/CdS modules

Om commerciële zonnecelmodules te maken worden grote glassubstraten gebruikt van bijvoorbeeld 60 × 120 cm. Wanneer een dergelijk substraat zou worden gecoat met één continue zonnecel, zou dat resulteren in een zonnepaneel waarin (onder belichting) stromen tot honderden A worden gegenereerd, met een spanning van de orde ±0.5 V. Aangezien het verlies in vermogen tengevolge van interne weerstanden evenredig is met het kwadraat van de stroomsterkte, kan de module-efficiëntie substantieel worden verhoogd door de zonnecel te verdelen in kleinere cellen, die in serie geschakeld worden. Op deze manier zal de stroomsterkte kleiner zijn, maar de spanning hoger.

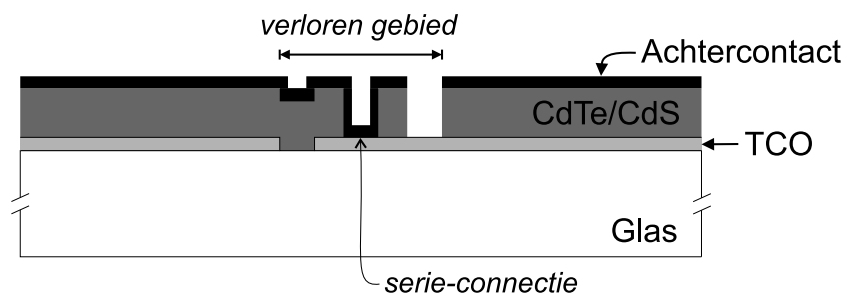
Het onderverdelen en in serie schakelen van de verschillende cellen moet natuurlijk ook

---

<sup>15</sup>Cu is zoals eerder reeds aangehaald een acceptor in CdTe.

<sup>16</sup>Telluur is immers een p-type halfgeleider.





Figuur 3.6: Schematische illustratie van de interconnectering van de opeenvolgende zonnecelstroken.

snel en in-lijn met de rest van het productieproces kunnen gebeuren. ANTEC gebruikt hiervoor een eenvoudig proces dat slechts drie (geautomatiseerde) stappen toevoegt aan het productieproces en waarbij een zonnepaneel wordt onderverdeeld in repen zonnecellen met een breedte van ongeveer 9 mm, die in serie geschakeld zijn:

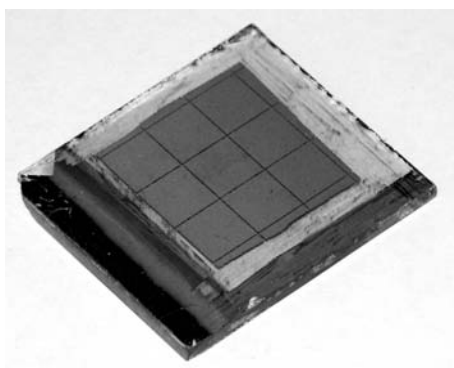
1. Na de depositie van de TCO-laag wordt deze met een laser versneden (het glassubstraat blijft opgewijzigd) in niet verbonden stroken van ongeveer 9 mm.
2. Na de depositie van de CdTe/CdS-laag wordt op mechanische manier (een punt wordt over het celoppervlak gekrast) de CdTe/CdS laag in even grote strips versneden. Hierbij komen de krassen vlak naast en parallel met de laser-snijlijn in het TCO. Vanwege de hardheid van de TCO-laag zal de mechanische kras de TCO-laag ongemoeid laten.
3. Na de depositie van het achtercontact volgt nog een laatste, weer mechanische kras (vlak naast en parallel met de voorgaande kras), die dit keer de Au/CdTe/CdS-structuur verwijdert tot op het TCO.

De resulterende connectiestructuur wordt schematisch geïllustreerd in figuur 3.6 voor de serieschakeling van twee opeenvolgende celstroken.

Natuurlijk zal op de plaatsen waar de serieschakeling plaatsvindt, oppervlakte voor stroomgeneratie verloren gaan. Dit kleine verlies weegt echter niet op tegen de voordelen van een dergelijke configuratie.

### 3.3 De onderzochte CdTe/CdS-samples

Als slot van dit hoofdstuk herhalen we nog eens kort de verschillende productiestappen waarmee de specifiek in dit doctoraatswerk bestudeerde onderzoekszonnecellen werden



Figuur 3.7: Foto van een in Antec gemaakte CdTe/CdS onderzoekszonnecel. De foto toont de cel met het Au-achtercontact bovenaan. Het sample werd opgedeeld in 9 individuele zonnecellen van  $5 \times 5$  mm.

gemaakt.

1. Sputterdepositie van het ITO/SnO<sub>2</sub>-voorcontact (250 nm / 30 nm) op 2 mm dik borosilicaatglas.
2. Depositie van een CdS-vensterlaag van  $\pm 85$  nm met CSS.  
(brontemperatuur = 750 °C; substraattemperatuur = 500 °C;  
depositiesnelheid  $\approx 0.35 \mu\text{m}/\text{min}$ )
3. Depositie van een CdTe-absorberlaag van 7 à 8  $\mu\text{m}$  met CSS.  
(brontemperatuur = 715 °C; substraattemperatuur = 540 °C;  
depositiesnelheid  $\approx 3 \mu\text{m}/\text{min}$ )
4. CdCl<sub>2</sub>-activering gedurende 20 minuten bij 400 °C. Eén type cel kreeg deze activatie in een vacuüm<sup>17</sup> (*vacuümgeactiveerd* sample). Een ander type onderging dit proces in een lucht-oven en dus in de aanwezigheid van zuurstof (*zuurstofgeactiveerd* sample).
5. De samples werden geëtst met ofwel een NP-ets of een Br-MeOH-ets.
6. De cellen werden afgewerkt met een Au-achtercontact van ongeveer 100 nm.

<i>CdCl<sub>2</sub>-activering</i>	<i>Ets</i>	<i>Efficiëntie</i>
vacuüm ( <i>vacuümgeactiveerd</i> )	Br-MeOH	10.95 %
lucht ( <i>zuurstofgeactiveerd</i> )	NP	11.5 %

Tabel 3.2: De onderzochte zonnecellen met hun efficiëntie [Noll04].

---

<sup>17</sup> $p \leq 2 \times 10^{-5}$  mbar

Een foto van een dergelijk sample wordt getoond in figuur 3.7. Een typisch sample bestaat uit een zonnecelstructuur van  $1.5 \times 1.5$  cm die onderverdeeld werd in 9 individuele cellen door het wegkrassen van de Au/CdTe/CdS-lagenstructuur. Aan de rand van de cel is ook een Au-strip aangebracht die zorgt voor een goed contact met de TCO-laag. De eigenschappen van de twee sampletypes die in het volgende hoofdstuk zullen besproken worden, worden gegeven in tabel 3.2. Het voornaamste verschil tussen beide samples is de CdCl<sub>2</sub>-behandeling en laat toe het effect van de aanwezigheid van zuurstof te bestuderen.



## Hoofdstuk 4

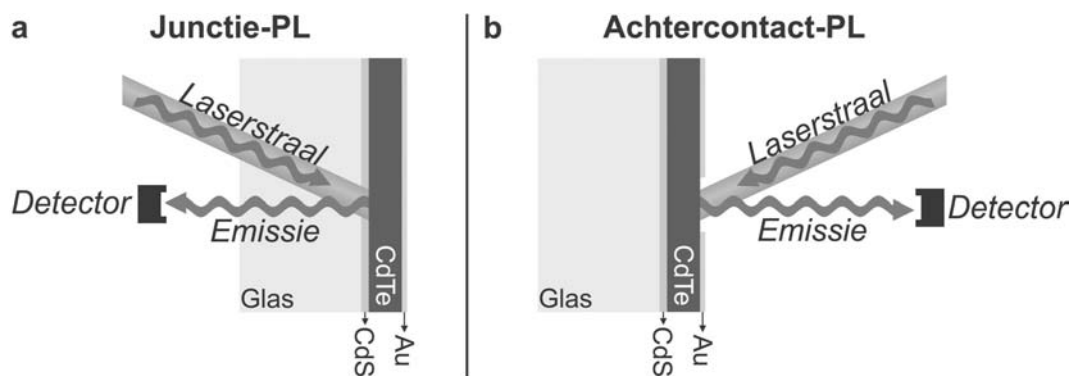
# Fotoluminescentie-onderzoek van de CdTe/CdS zonnecel

In dit hoofdstuk bespreken we de resultaten van het fotoluminescentie-onderzoek van de CdTe/CdS zonnecellen. We vergelijken de PL-opnames van de verschillende samples en bestuderen de individuele emissiepieken aan de hand van hun temperatuursgedrag en hun afhankelijkheid van de excitatie-intensiteit. Met deze gegevens en samen met de in de literatuur beschikbare data is het vervolgens mogelijk om de verschillende emissiebanden toe te wijzen aan specifieke defectovergangen.

### 4.1 Experimentele opzet

Fotoluminescentiespectroscopie werd gebruikt om zowel de *zuurstof-* als de *vacuümgeactiveerde* CdTe/CdS cellen te onderzoeken. De PL-metingen werden uitgevoerd met de PL-opstelling met de *intensified CCD*-detector van *Andor Technology*. Als excitatiebron werd ofwel de 514 nm emissielijn van de argonlaser, ofwel een 662 nm diodelaser gebruikt. De laserstraal belichtte een oppervlak van ongeveer 1 mm<sup>2</sup> op het sample. Er werden verschillende PL-metingen uitgevoerd bij temperaturen van 10 K tot kamertemperatuur en bij excitatie-intensiteiten tot 100 mW.

Van elk sample werden twee essentieel verschillende gebieden onderzocht: de fotoluminescentie aan de CdTe/CdS junctie en de fotoluminescentie aan het achtercontact. De gebruikte experimentele configuratie voor deze verschillende types van metingen wordt



Figuur 4.1: Schematische voorstelling van de twee types PL-metingen, gebruikt voor het PL-onderzoek van de CdTe/CdS zonnecellen. **a.** PL-meting van CdTe/CdS junctie door middel van excitatie (en detectie van de emissie) doorheen het glassubstraat (*'junctie-PL'*). **b.** PL-meting van het CdTe aan het Au-achtercontact, na verwijdering van dit contact (*'achtercontact-PL'*).

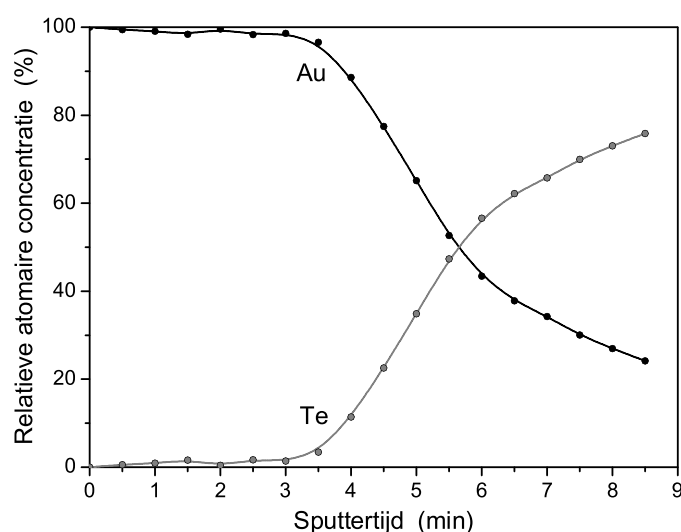
geïllustreerd in figuur 4.1.

De emissie aan de *CdTe/CdS junctie* kon gemeten worden door het sample te exciteren doorheen het glassubstraat (zie figuur 4.1a). Het glas en de ITO-laag zijn immers transparant voor het gebruikte excitatielicht en aangezien de energie van dat excitatielicht ( $\pm 2.41$  eV voor de argonlaser en  $\pm 1.87$  eV voor de diodelaser) ook kleiner is dan de verboden zone van CdS ( $\pm 2.58$  eV bij 10 K), zal het voor het grootste deel doordringen tot het CdTe (of het  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ ), waar het zal geabsorbeerd worden met luminescentie tot gevolg. Het geëmitteerde licht zal dan opnieuw door het CdS, de ITO-laag en het glassubstraat passeren om uiteindelijk te kunnen gedetecteerd worden.

De toegang tot het *CdTe aan het achtercontact* wordt verhinderd door het dunne maar niet-transparante Au-contact. Deze goudlaag moet dus eerst verwijderd worden, willen we de luminescente eigenschappen van het onderliggende CdTe bestuderen. Hiervoor gebruikten we het sputterkanon van de XPS-opstelling<sup>1</sup>, dat niet alleen vrij goed kan gericht worden, maar ons toelaat om de vooruitgang van het sputterproces te volgen. Het gesputterde gebied was ongeveer 2 op 2 mm groot en om de 30 seconden werd het XPS-signaal van de elementen Au ( $4f_{7/2}$ ) en Te ( $3d_{5/2}$ ) opgenomen. Een dergelijk sputterprofiel (van het vacuümgeactiveerde sample) wordt getoond in figuur 4.2. We zien dat in dit geval een sputtertijd van slechts 8.5 minuten voldoende is om reeds een groot deel van het goud te verwijderen. We bekomen op deze manier uiteindelijk een sample met een opening in het achtercontact waar de zwarte CdTe laag zichtbaar is geworden<sup>2</sup>. Dit gebied kan vervolgens rechtstreeks uitgemeten worden met PL (zie figuur 4.1b).

<sup>1</sup>Een beknopte beschrijving van de XPS-techniek kan gevonden worden in bijlage A.2.

<sup>2</sup>Merk op dat het hier niet noodzakelijk was om *al* het goud te verwijderen (XPS Au-signaal = 0), zolang het excitatielicht maar kan doordringen tot het CdTe en het geëmitteerde licht kan gedetecteerd worden. Een langere sputtertijd verhoogt trouwens de kans op veranderingen in de CdTe-laag.



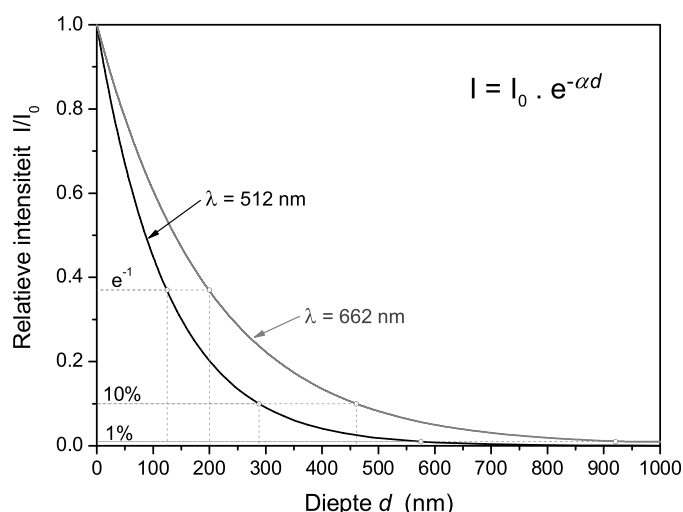
Figuur 4.2: XPS-diepteprofiel opgemeten tijdens het wegsputteren van een Au-achtercontact. (Het hier getoonde profiel hoort bij het vacuümgeactiveerde sample.).

Bij het (gedeeltelijk) verwijderen van het Au-contact door middel van argonsputteren, zou men zich de vraag kunnen stellen of het sputterproces zelf ook geen invloed zal hebben op de luminescente eigenschappen van de laag. Een uitgebreid onderzoek van Fritsche et al. [Frit01, Frit02] toonde echter aan dat Ar-sputteren in CdTe geen bijkomende defecten introduceert en de samenstelling van de laag niet beïnvloedt<sup>3</sup>. We kunnen dus aannemen dat het op deze manier maken van een opening in het Au-achtercontact een gepaste manier is om vervolgens de luminescente eigenschappen van een ongewijzigde CdTe-laag te kunnen bestuderen.

Aangezien de twee onderzochte sampletypes niet alleen verschillend zijn wat betreft hun CdCl<sub>2</sub>-activatie, maar ook werden onderworpen aan verschillende achtercontact-etsen (NP-ets voor de zuurstofgeactiveerde of Br-MeOH-ets voor de vacuümgeactiveerde cellen), is enige voorzichtigheid geboden bij de interpretatie van de metingen. Er werd echter aangetoond dat de twee etsmethodes geen verschil in de luminescente eigenschappen teweegbrengen [Levi97], zodat eventuele verschillen in de luminescentie toch met een grote zekerheid aan de tijdens de CdCl<sub>2</sub>-activatie aanwezige atmosfeer (zuurstof of vacuüm) kunnen toegeschreven worden.

Voor we overgaan tot de eigenlijke bespreking van de PL-metingen maken we eerst nog een aantal opmerkingen over de gebruikte excitatie-golflengtes (namelijk 514 nm en 662 nm). Voor de interpretatie van de PL-metingen is de penetratiediepte (en daarmee ook de informatiediepte) een belangrijke parameter. Het heeft immers weinig zin om een onderscheid

<sup>3</sup>Preferentieel sputteren van bepaalde elementen zal bij CdTe dus geen rol spelen, waarschijnlijk vanwege de gelijkaardige atomaire massa's van Cd en Te.



Figuur 4.3: Penetratiediepte van het excitatielicht in CdTe (zowel voor de 514 nm emissielijn van de Ar-laser als voor de 662 nm van de laserdiode). De figuur geeft het exponentiële afname weer van de invallende excitatiebundel.

te maken tussen junctie-PL en achtercontact-PL als het excitatielicht in de hele CdTe-laag doordringt, waardoor er zonder onderscheid informatie over de laag in zijn geheel zal verkregen worden. De penetratiediepte van de gebruikte excitatie-golflengtes wordt gegeven in figuur 4.3, berekend op basis van de absorptiecoëfficiënten in figuur 3.1. Het is duidelijk dat slechts PL-emissie zal optreden in de eerste paar honderden nanometer van de CdTe-laag, terwijl de totale dikte van het CdTe ongeveer  $8 \mu\text{m}$  bedraagt. De gebruikte golflengtes zijn dus inderdaad geschikt om een gelokaliseerd gebied van de CdTe film uit te meten, zodat het onderscheid tussen junctie- en achtercontact-PL gegrond is.

Alhoewel de rode laserlijn (662 nm) enigszins dieper doordringt in het CdTe dan de groene (514 nm), blijft dit diepteverval toch beperkt. PL-metingen met de twee verschillende excitatiebronnen (bij een gelijke excitatie-intensiteit) leverden dan ook dezelfde resultaten op. Een significant verschil kon in ieder geval niet gedetecteerd worden.

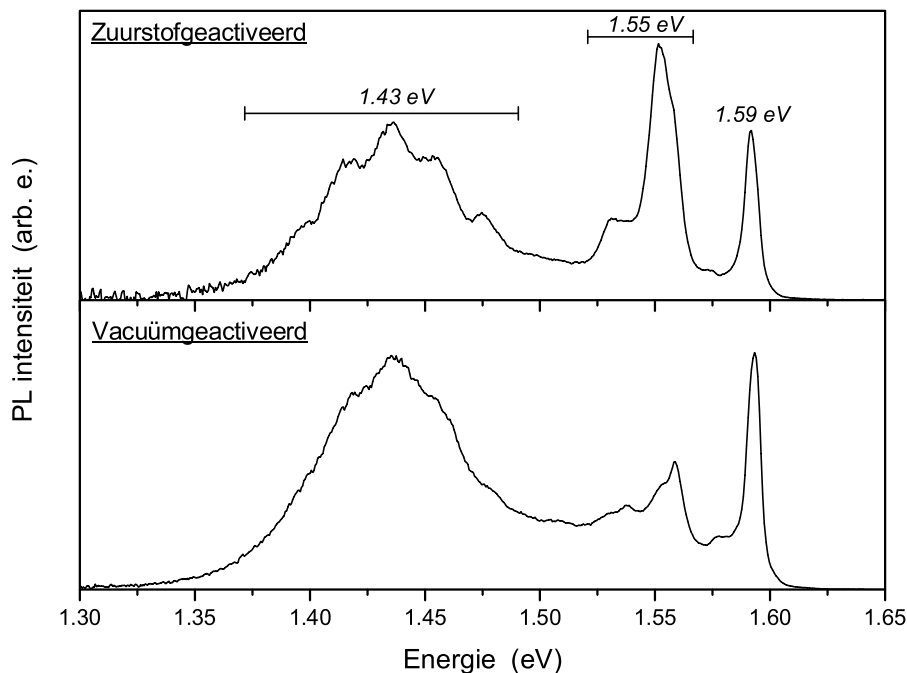
## 4.2 PL-metingen – resultaten en discussie

### 4.2.1 Achtercontact-PL

In figuur 4.4 worden twee representatieve PL-spectra getoond, afkomstig van het CdTe aan het achtercontact van een zuurstof- en een vacuümgeactiveerde zonnecel, gemeten bij



een temperatuur van 10 K en een excitatie-intensiteit van 6.2 mW. Beide samples vertonen prominente emissiebanden in drie energiegebieden: 1.59 eV, 1.55 eV en 1.43 eV. We zullen deze 3 emissiebanden nu één voor één meer in detail bespreken aan de hand van uitgebreide PL-metingen in functie van de temperatuur en de excitatie-intensiteit. Bovendien zullen we nagaan met welke defecten ze kunnen gerelateerd worden. Een algemeen beeld van het temperatuurs- en excitatie-afhankelijk gedrag wordt gegeven in respectievelijk figuur 4.5 en figuur 4.6 voor het zuurstofgeactiveerde sample (de vacuümgeactiveerde cel vertoonde een analoog gedrag).

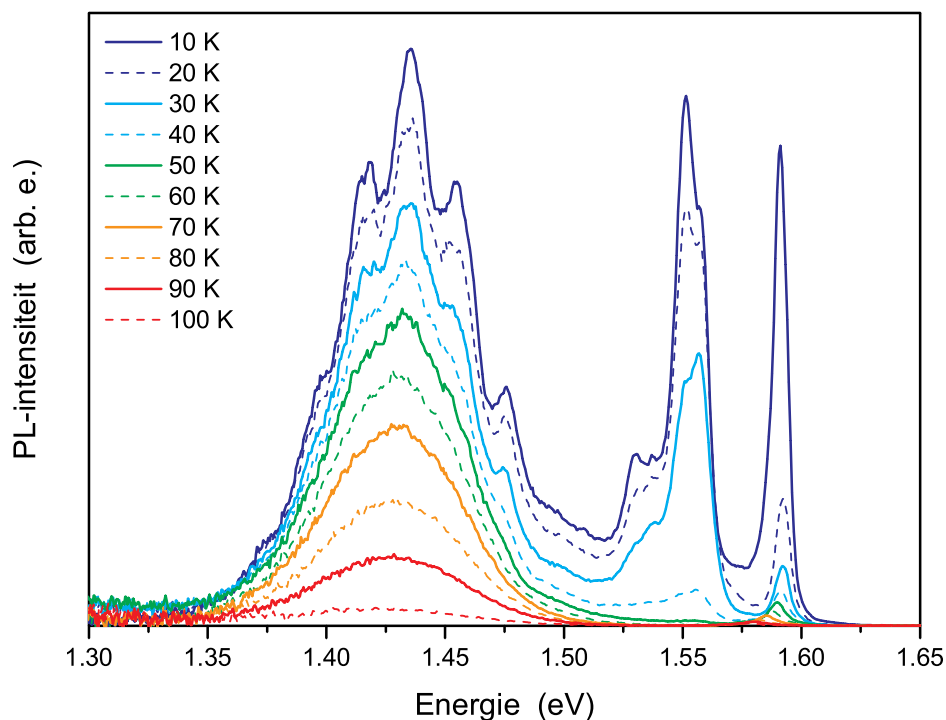


Figuur 4.4: Achtercontact-PL-spectra van de zuurstofgeactiveerde (boven) en de vacuümgeactiveerde (onder) CdTe/CdS zonnecellen bij 10 K en met een excitatie-intensiteit van 6.2 mW.

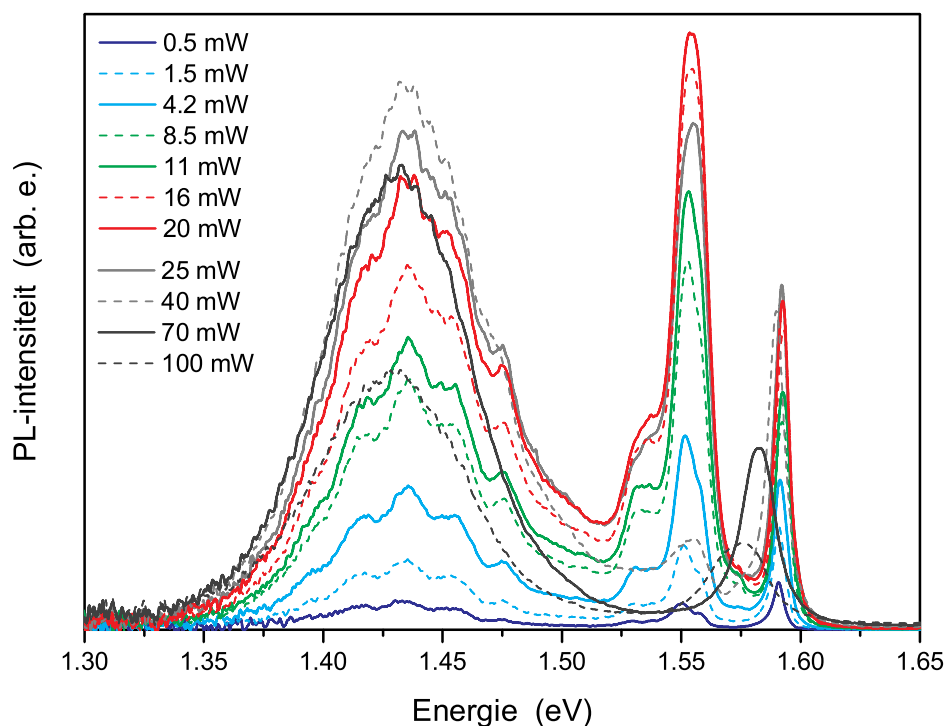
#### 4.2.1.a De 1.59 eV emissie

Aan de hoge energiekant, vlak onder de verboden zone ( $E_G=1.606$  K bij 10 K), is een vrij nauwe emissiepiek te zien met een maximum bij 1.591 eV en een breedte op halve hoogte (FWHM) van ongeveer 6 meV. Deze emissie kan toegeschreven worden aan de recombinatie van *gebonden excitonen* (BE). De piek is echter wel een stuk breder dan wat we zouden verwachten voor gebonden excitonemissie<sup>4</sup>. In monokristallijn materiaal hebben de exci-

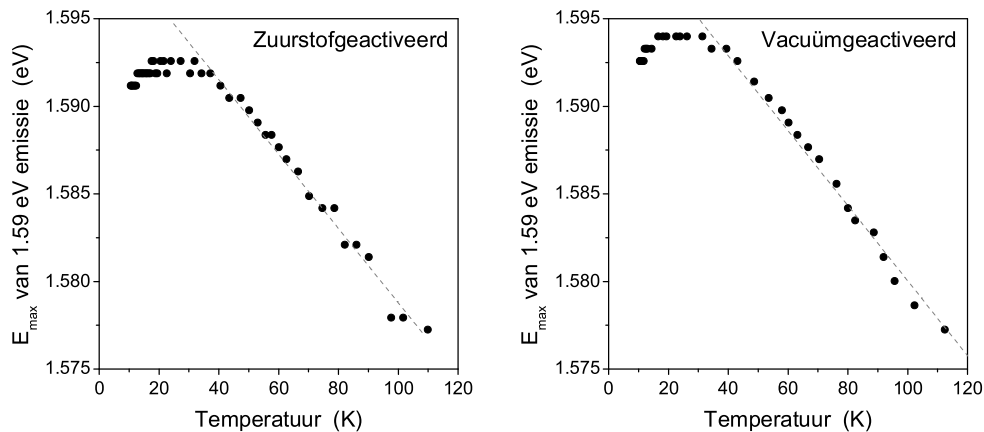
<sup>4</sup>De piek is ook breder dan de resolutie van de PL-opstelling ( $\leq 1$  meV).



Figuur 4.5: Achtercontact-PL-spectra van een zuurstofgeactiveerd CdTe/CdS sample bij verschillende temperaturen en een excitatie-intensiteit van 3.6 mW.



Figuur 4.6: Achtercontact-PL-spectra van een zuurstofgeactiveerd CdTe/CdS sample bij verschillende excitatie-intensiteiten en een temperatuur van 10 K. Merk op dat bij excitatie-intensiteiten boven 20 mW de emissie-intensiteit terug afneemt en het PL-spectrum sterk verandert.



Figuur 4.7: Verschuiving van het maximum van de 1.59 eV emissie in functie van de temperatuur. Het lineaire gebied werd gefit met een rechte, waarvan de parameters worden gegeven in tabel 4.1.

tonpieken immers slechts een FWHM van de orde van 0.1 meV [Feng86, Feng88]. Deze piekverbreding kan begrepen worden wanneer we het polykristallijn karakter van de onderzochte CdTe-laag in rekening brengen. Aangezien het door de laserstraal geëxciteerde samplegebied veel groter is dan de korrelgrootte van de CdTe-laag ( $\approx 10\mu\text{m}$ ), zullen immers duizenden korrels en korrelgrenzen, die kleine variaties in defectconcentratie en kristalliniteit kunnen vertonen, tegelijkertijd worden onderzocht. Hierdoor zullen individuele excitonemissielijnen overlappen en één brede piek vormen.

Het maximum van de 1.59 eV piek verschuift in functie van de temperatuur. Dit wordt geïllustreerd in figuur 4.7, waar de positie van het piekmaximum wordt uitgezet in functie van de temperatuur, voor zowel het zuurstof- als het vacuümgeactiveerd sample. We zien in beide gevallen dat wanneer het sample opgewarmd wordt vanaf 10 K, er eerst een kleine verschuiving van het maximum van enkele meV naar hogere energie kan waargenomen worden (*'blauwverschuiving'*), terwijl er vanaf 30 à 35 K een grotere verschuiving naar lagere energieën optreedt (*'roodverschuiving'*). De initiële blauwverschuiving is het gevolg van de geleidelijke thermische ionisatie van de gebonden excitonen tot vrije excitonen (FE), terwijl de sterkere roodverschuiving een gevolg is van de kleiner wordende verboden zone bij stijgende temperatuur. Als we aannemen dat de meeste gebonden excitonen zullen geïoniseerd zijn tot vrije excitonen bij 35 K, dan kunnen we de bindingsenergie van het exciton aan het defect schatten ( $\approx k_B T$ ) op ongeveer 3 meV<sup>5</sup>, wat een realistische waarde is voor CdTe [Brin95].

Aangezien de excitonemissie-energie gelijk is aan de bandkloof verminderd met een be-

<sup>5</sup>Merk op dat beide fenomenen (rood- en blauwverschuiving) elkaar overlappen, zodat deze waarde eerder als een ondergrens kan beschouwd worden; alhoewel de eigenlijke bindingsenergie niet meer dan enkele meV groter zal zijn.

<i>Sample</i>	$A$ (eV)	$\frac{dE_G}{dT}$ (eV/K)
Zuurstofgeactiveerd	1.60	$-2.12 \times 10^{-4}$
Vacuümgeactiveerd	1.60	$-2.14 \times 10^{-4}$

Tabel 4.1: Parameters van de lineaire fit van de energie van de excitonemissie in functie van de temperatuur (zie figuur 4.7) volgens vergelijking (4.1).

paalde vaste bindingsenergie (zie vergelijkingen (2.2) en (2.6)), zal een verandering van de verboden zone resulteren in een even grote verandering van de emissie-energie. Voor vele halfgeleiders varieert de grootte van de verboden zone in eerste benadering lineair met de temperatuur:

$$E_G(T) = E_G(0\text{K}) + \frac{dE_G}{dT} \cdot T \quad (4.1)$$

De temperatuursafhankelijkheid van CdTe werd sinds 1954 reeds door verschillende onderzoekers uitvoerig bestudeerd via onder andere absorptie en reflectiemetingen, wat resulteerde in waarden voor  $\frac{dE_G}{dT}$  die variëerden tussen  $-2.3 \times 10^{-4}$  eV/K en  $-5.4 \times 10^{-4}$  eV/K [Zani78, Poel88]. Hierbij waren over het algemeen de kleinste waarden van toepassing bij lage temperaturen, terwijl de grootste waarde bekomen werd bij een temperatuur van 800 K <sup>6</sup>.

We kunnen dit nu vergelijken met de temperatuursafhankelijkheid van de excitonemissie-energie. Wanneer we deze fitten (voor  $T > 35$  K) met een lineair verband volgens

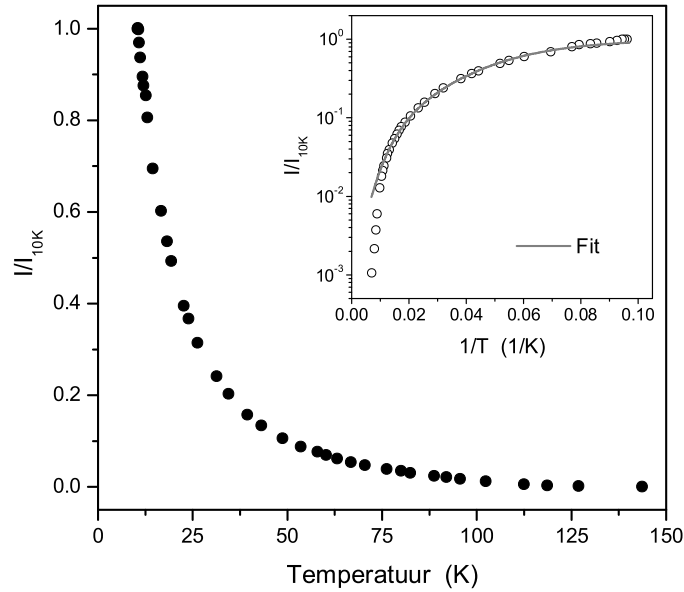
$$h\nu = A + \frac{dE_G}{dT} \cdot T \quad , \quad (4.2)$$

dan vinden we waarden voor  $\frac{dE_G}{dT}$  (zie tabel 4.1), die inderdaad goed overeenkomen met de gepubliceerde bandkloofafhankelijkheid (bij lage temperatuur).

De temperatuursafhankelijkheid van de *intensiteit* van de 1.59 eV emissie wordt gegeven in figuur 4.8. We zien een vrij snelle daling van de emissie-intensiteit bij stijgende temperatuur, volledig in overeenstemming met het excitonkarakter van deze emissieband. In principe kan geprobeerd worden om het ‘quench’-gedrag te fitten met één of meerdere thermisch geactiveerde processen volgens vergelijking (2.12). Een dergelijke fitpoging met twee processen wordt geïllustreerd in de inzet van figuur 4.8, met de parameters uit tabel 4.2. Een zeer goede fit kon op basis dit model echter niet verkregen worden. We moeten dan ook zeer omzichtig zijn bij de interpretatie van dergelijke fitresultaten. Zoals reeds opgemerkt bij de algemene bespreking van het quenchgedrag op pagina 21, kunnen bijkomende concurrerende radiatieve en/of niet-radiatieve processen de werkelijke activatie-energie(ën) maskeren. Het is bekend dat CdTe een lagere luminescentie-

---

<sup>6</sup>Dit impliceert dus een kleine niet-lineariteit over zeer grote temperatuursgebieden.



Figuur 4.8: Relatieve emissie-intensiteit (t.o.v. de intensiteit bij 10 K) van de 1.59 eV emissie in functie van de temperatuur in het geval van een zuurstofgeactiveerd sample (achtercontact-PL). De inzet toont dezelfde data uitgezet in Arrheniusvorm, samen met een fit met twee thermische activatie-energieën op basis van vergelijking (2.12). De fitparameters worden gegeven in tabel 4.2.

efficiëntie heeft dan andere II-VI halfgeleiders [Krus97], waaruit kan afgeleid worden dat in CdTe niet-radiatieve vervalmechanismen een dominante rol kunnen spelen. Wanneer twee parametersets ( $E_{A,i}$ ,  $c_i$ ) gefit worden, worden bovendien soms zeer lage waarden voor een bepaalde activatie-energie gevonden, met een bijhorende kleine  $c$ -waarde. Dit is ook bij onze fit het geval voor ( $E_{A,2}$ ,  $c_2$ ). Deze kleine waarden hebben echter meestal geen echt fysieke betekenis<sup>7</sup> [Krus97]. De andere gevonden activatie-energie van 19 meV zou eventueel kunnen geïnterpreteerd worden als de som van de vrij excitonbindingsenergie en de bindingsenergie van het exciton aan het defect. Ook deze waarde moet echter met de nodige omzichtigheid bekeken worden.

$E_{A,1}$ (meV)	$c_1$ ( $K^{-3/2}$ )	$E_{A,2}$ (meV)	$c_2$ ( $K^{-3/2}$ )
19.0	2.03	3.1	0.32

Tabel 4.2: Fitparameters van de excitonemissie-intensiteit in functie van de temperatuur volgens vergelijking (2.12) met twee activatie-energieën (zie inzet van figuur 4.8).

Voor de bindingsenergie van de vrije excitonen kunnen we een goede schatting maken door de Coulombinteractie te berekenen op basis van de aangepaste Bohr-formule voor

<sup>7</sup>Deze fitparameters zijn mogelijks het gevolg van de temperatuursafhankelijkheid van de vangstwerkzamedoorsnede van de defecten [Krus97].

het waterstofatoom (vergelijking (2.3)). We vinden dan met de gegevens uit tabel 3.1, een waarde voor  $E_x$  tussen 9 en 14 meV (afhankelijk van de gebruikte materiaalconstanten)<sup>8</sup>. Rekening houdend met deze waarden en met de eerdere schatting van de bindingsenergie van gebonden excitonen ( $\approx 3$  meV), kunnen we op basis van de energie van de BE-emissie (1.591 eV) de bandgap berekenen. We vinden dan  $E_G = 1.603$  à  $1.608$  eV, wat inderdaad consistent is met de verwachte bandgap bij 10 K van 1.606 eV.

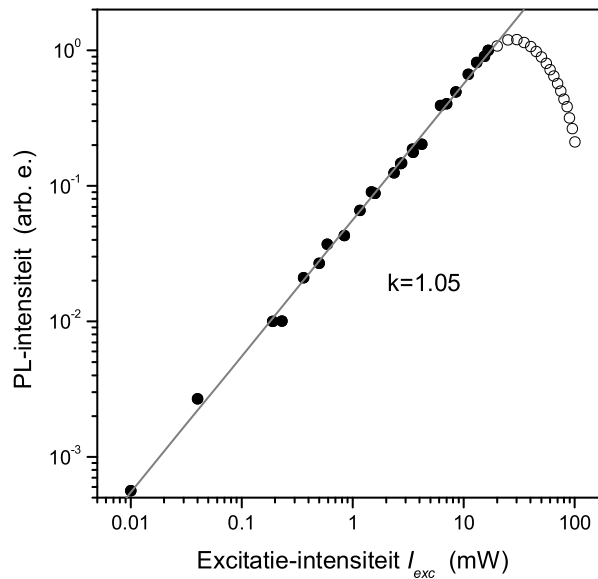
De *excitatie-afhankelijkheid* van de emissie-intensiteit wordt getoond in figuur 4.9, samen met een fit volgens de machtswet van vergelijking (2.7). We vinden een  $k$ -exponent die net groter is dan 1, wat consistent is met emissie afkomstig van de recombinatie van excitonen. Voor hoge excitatie-intensiteiten ( $> 20$  mW) zien we echter een afwijking van dit superlineair gedrag en daalt de intensiteit zelfs opnieuw<sup>9</sup> (dit effect is ook te zien in figuur 4.6). Deze daling kan verklaard worden door verschillende effecten (of een combinatie ervan):

- De excitatielaserstraal zal lokaal voor een opwarming van de luminescerende laag zorgen. Een hogere temperatuur verklaart dan de daling van de emissie-intensiteit (zie figuur 4.8 en bijhorende bespreking). Bij hoge excitatie-intensiteiten kan de warmte niet voldoende snel afgevoerd worden naar de koude vinger van de cryostaat.
- Bij hoge excitatie-intensiteiten ontstaat er een grote vrije ladingsdragersconcentratie. Deze zorgt op zijn beurt door Coulombscreening voor de effectieve verlaging van de exciton-bindingsenergie, waardoor excitonen met een lagere waarschijnlijkheid zullen gevormd worden en de excitonemissie zal afnemen (en verbreden). Dit is ook de reden waarom alle andere metingen steevast werden uitgevoerd met een excitatie-intensiteit die een stuk onder de 20 mW lag.
- Een derde effect dat (in mindere mate) een rol kan spelen is de zogenaamde ‘PL-vermoeidheid’ die CdTe kan vertonen [Shvy03]. Hierbij wordt een daling van de luminescentie-intensiteit veroorzaakt door de creatie van defecten onder invloed van de belichting. Alhoewel de invallende fotonen te weinig energetisch zijn om zelf defecten te creëren, kunnen de geïoniseerde elektronen en gaten door interactie met onzuiverheden en roosterdefecten wel defectreacties bevorderen en zo aanleiding geven tot de vorming van bijkomende niet-radiatieve recombinatiecentra. Dergelijke

---

<sup>8</sup>Ook experimenteel vindt men hiervoor een waarde rond 10 meV [Capp93].

<sup>9</sup>Deze datapunten zijn in figuur 4.9 weergegeven met open cirkels en werden buiten beschouwing gelaten voor de fit.



Figuur 4.9: Relatieve emissie-intensiteit in functie van de excitatie-intensiteit van de 1.59 eV emissie voor het zuurstof-geactiveerde sample. Een fit van de data op basis van vergelijking (2.7) wordt weergegeven samen met de hieruit volgende  $k$ -exponent.

effecten werden ook reeds in andere halfgeleiders, zoals bijvoorbeeld GaAs, waargenomen [Guid87], waar dit effect gelokaliseerd was aan het vrije (ongepassiveerde) GaAs-oppervlak.

We moeten hierbij echter opmerken dat de waargenomen daling van de emissie-intensiteit bij hoge laserintensiteiten in ons geval volledig (en onmiddellijk) reversibel was<sup>10</sup>, zodat dit effect hoogstens een secundaire rol zal spelen.

Merk op dat de hierboven vermelde effecten natuurlijk ook reeds zullen optreden bij lagere laserintensiteiten, maar dan niet dominant zijn. Deze effecten zijn ook bijkomende redenen waarom een fit van de excitatie-intensiteit in functie van de temperatuur<sup>11</sup> geen betrouwbare activatie-energieën zal opleveren.

Als laatste opmerking omtrent de 1.59 eV emissie, kunnen we wijzen op het feit dat het maximum van deze emissiepiek bij 1.591 eV lag bij de zuurstofgeactiveerde samples, terwijl die voor de vacuümgeactiveerde cellen 1 meV hoger lag, bij 1.592 eV (dit is ook te zien in figuur 4.7). Alhoewel dit verschil zeer klein is (en ongeveer overeenkomt met de resolutie van de gebruikte PL-opstelling), zou dit er mogelijks op kunnen wijzen dat er in de vacuümgeactiveerde samples een iets grotere bijdrage was van donorgebonden excito-

<sup>10</sup>Hiermee bedoelen we dat bij het verminderen van de excitatie-intensiteit (vanaf bijvoorbeeld 100 mW), de intensiteit onmiddellijk terug toenam zodat dezelfde intensiteiten bekomen werden als opgemeten vóór het verhogen van de laserintensiteit.

<sup>11</sup>De gemeten temperatuur is immers niet meer gelijk aan de temperatuur van de luminescerende laag.

nemissie ten opzichte van acceptorgebonden excitonemissie<sup>12</sup>. Dit zou dan eventueel een grotere ondiepe donorconcentratie impliceren in deze cellen, wat een sterkere compensatie van de p-type absorberlaag betekent en dus negatief is voor de efficiëntie van de zonnecel. Een andere niet volledig uit te sluiten mogelijke verklaring is een klein verschil in de verboden zone bij de verschillende samples ten gevolge van een verschil in de samenstelling van de laag (bijvoorbeeld door interdifussie van zwavel<sup>13</sup> of zuurstof).

Vanwege de piekverbreding van de BE-emissie is het onmogelijk om te identificeren aan welke donoren en/of acceptoren de excitonen hier gebonden zijn. De verschillende excitonpieken liggen vaak minder dan 1 meV uit elkaar, waarbij de acceptorgebonden BE-emissie over het algemeen bij iets lagere energie ligt dan de donorgebonden BE-emissie.

### 4.2.1.b De 1.55 eV emissie

De emissie rond 1.55 eV bestaat in beide samples uit twee dicht bij elkaar gelegen pieken die elkaar gedeeltelijk overlappen (zie figuur 4.4). Vlak naast de dubbele piek, aan de lage energiekant, is er een bijkomende emissie te zien, die dezelfde dubbele structuur vertoont. Bij zeer lage excitatie-intensiteiten ( $\approx 0.1$  mW) is het mogelijk om de verschillende componenten voldoende te resolveren. Dit wordt geïllustreerd in figuur 4.10a. We zien nu duidelijk twee verschillende pieken met een energieverval van ongeveer 9 meV (piekposities: 1.559 eV en 1.550 eV). Bij 21 meV lager in energie zijn er twee minder intense pieken te zien, ook met een onderling energieverval van 9 meV. Deze emissiepieken zijn ongetwijfeld de fononreplica's van de pieken bij 1.559 eV en 1.550 eV. Een LO-fononenergie van 21 meV is in overeenstemming met de literatuur waar waarden van 20 à 21 meV worden gevonden [Hofm92, Stad95]. In het vacuümgeactiveerde sample is bovendien nog een tweede fononreplica waar te nemen. Op basis van de relatieve intensiteiten van de nul-fononlijn en zijn fononreplica's, kunnen we een *zwakke roosterkoppeling* afleiden, met een Huang-Rhys factor kleiner dan 1.

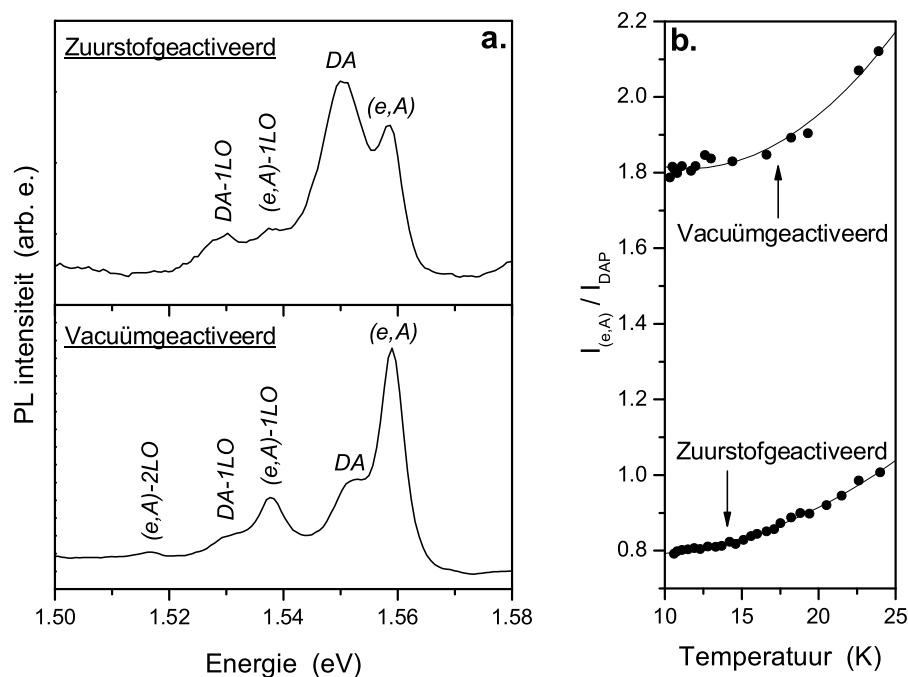
De verhouding van de intensiteit van beide componenten blijkt temperatuursafhankelijk: bij stijgende temperatuur wordt de piek met de hogere energie bevoordeeld ten opzichte van de component bij lagere energie. Dit wordt weergegeven in figuur 4.10b, waar de verhouding van beide pieken werd uitgezet in functie van de temperatuur (10 K – 25 K).

---

<sup>12</sup>De exciton-donor bindingsenergie is kleiner dan de exciton-acceptor bindingsenergie [Feng86, Feng88, Song03], met andere woorden de recombinatie van excitonen gebonden aan ondiepe donoren resulteert in iets grotere emissie-energie dan de recombinatie van acceptorgebonden excitonen.

<sup>13</sup>Het zwavel is in dat geval afkomstig van de CdS laag en moet dus doorheen de CdTe diffunderen om het hier onderzochte achtercontact te bereiken.





Figuur 4.10: **a.** Detail van de 1.55 eV emissie van de achtercontact-PL-opname van een zuurstof (boven) en een vacuüm (onder) geactiveerde CdTe/CdS zonnecel, gemeten bij 10 K en met een zeer lage excitatie-intensiteit (0.1 mW). **b.** Verhouding van de intensiteit van de nul-fononlijnen van de (e,A)-transitie en de DA-transitie in functie van de temperatuur. Deze vertoont in beide samples een stijgende trend.

Een analoog emissiegedrag, wat betreft de dubbele piekstructuur en de temperatuursafhankelijkheid, werd waargenomen door andere onderzoekers [Molv84, Tiwa92], die de emissiepieken toeschreven aan een *donor-acceptorpaarrecombinatie* (DA) (piek bij lagere energie) en een vrij naar gebonden overgang (piek bij hogere energie), met meer in bijzonder een transitie van een *vrij elektron uit de conductieband naar een acceptorniveau* (e,A). Het waargenomen temperatuursgedrag is dan inderdaad consistent met een dergelijke toewijzing. Beide transities zijn immers concurrerende processen, zodat wanneer de DA-transitie verdwijnt door de thermische ionisatie van de betrokken ondiepe donor bij stijgende temperatuur, de (e,A) transitie bevoordeeld wordt.

In de vermelde artikels lag de emissie weliswaar bij iets andere energieën en was de betrokken acceptor een opzettelijk doteringselement, namelijk P of As [Tiwa92], elementen die niet<sup>14</sup> in de door ons onderzochte cellen aanwezig zijn. In ons geval zal dus naar een andere acceptor moeten gezocht worden.

Uit de emissie-energie van de (e,A) transitie kunnen we onmiddellijk de ionisatie-energie van het betrokken acceptorniveau afleiden volgens vergelijking (2.9). We vinden dan een acceptor ionisatie-energie van ongeveer 47 meV. Als we de Coulombinteractie verwaarlo-

<sup>14</sup>of in zeer lage concentraties

zen kunnen we vervolgens via vergelijking (2.10) ook een goede schatting maken van de donorionisatie-energie. Met 9 meV hebben we te maken met een zeer ondiepe donor.

*Op basis van de effectieve massa theorie (EMT) kunnen we de ondiepe donorionisatie-energie berekenen:*

$$E_i = \frac{m_0 e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2 n^2} \cdot \frac{m_e^*}{\varepsilon_r^2} \approx 13.6 \text{ eV} \cdot \frac{1}{n^2} \cdot \frac{m_e^*}{\varepsilon_r^2} \quad (4.3)$$

*Hierin is  $e$  de elementaire lading,  $h$  de constante van Planck,  $\varepsilon_0$  de permitiviteit van het vacuum,  $\varepsilon_r$  de relatieve diëlektrische constante van de halfgeleider,  $n$  een kwantumgetal ( $\geq 1$ ) dat de energietoestand aanduidt en  $m_e^*$  de relatieve effectieve elektronmassa. Met de waarden uit tabel 3.1 (en voor  $n=1$ ) vinden we dan een EMT-donorionisatie-energie tussen 11 en 17 meV (afhankelijk van de gebruikte parameters).*

De afhankelijkheid van de emissie-intensiteit van de excitatie-intensiteit wordt (voor beide componenten samen<sup>15</sup>) gegeven bovenaan in figuur 4.11, samen met een fit volgens de machtswet uit vergelijking (2.7). We vinden voor beide samples een  $k$ -waarde rond 0.9, wat niet tegenstrijdig is met de toewijzing van de emissies, aangezien we voor een vrij-naar-gebonden overgang een  $k$ -exponent van ongeveer 1 verwachten en voor de DA-transitie een  $k$ -waarde kleiner dan 1.

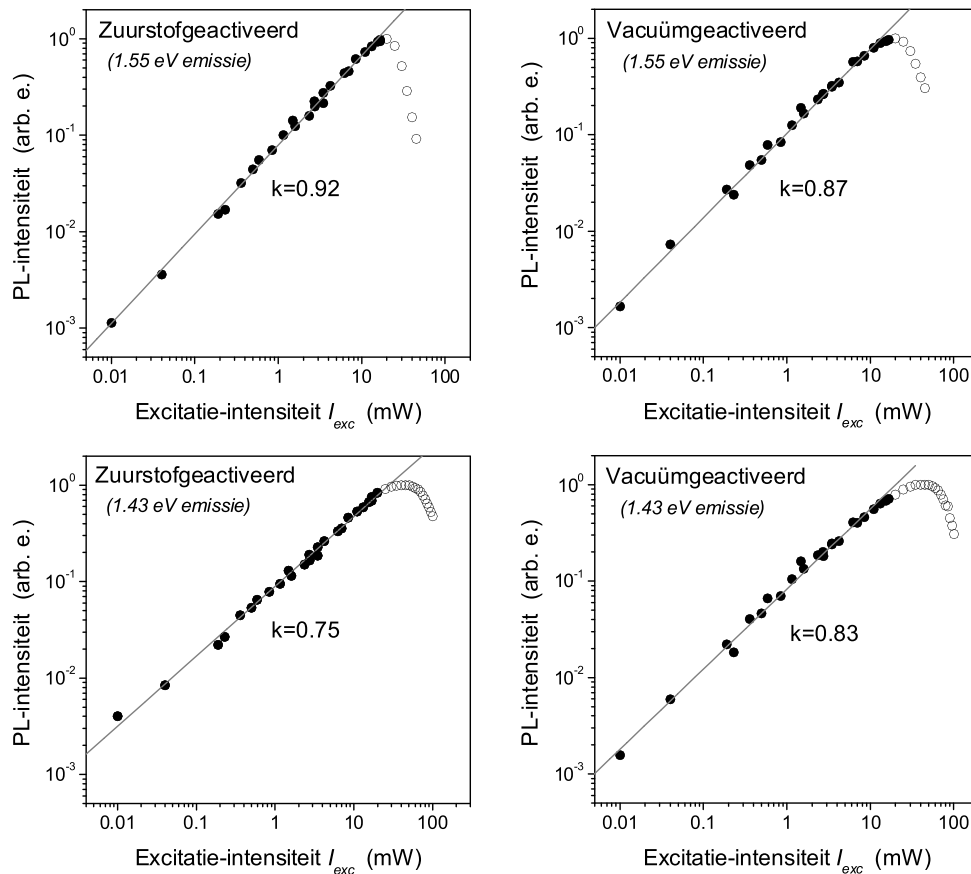
Bij hogere excitatie-intensiteiten ( $> 20$  mW) zien we net als bij de 1.59 eV emissie terug een daling van de intensiteit, waarvoor dezelfde verklaringen kunnen gegeven worden (zie pagina 62).

Nu rest nog de vraag welke defecten verantwoordelijk zijn voor het betrokken donor- en acceptorniveau. De ondiepe donor is een effectieve-massadonor. Mogelijke defecten die ondiepe donoren vormen zijn interstitieel Cd ( $\text{Cd}_i$ ), Te vacatures ( $V_{\text{Te}}$ ) en substitutionele onzuiverheden waaronder  $\text{Cl}_{\text{Te}}$ ,  $\text{Br}_{\text{Te}}$ ,  $\text{I}_{\text{Te}}$ ,  $\text{Al}_{\text{Te}}$  en  $\text{Ga}_{\text{Te}}$  [Zani78]. Ook interstitieel koper ( $\text{Cu}_i$ ) kan een ondiepe donor vormen. Aangezien de onderzochte CdTe/CdS zonnecellen een  $\text{CdCl}_2$  behandeling gekregen hebben, is het goed mogelijk dat de betrokken donor  $\text{Cl}_{\text{Te}}$  is. Deze laatste heeft een ionisatie-energie van ongeveer 14 meV [Zani78].

Wat betreft de identificatie van het acceptorniveau zijn er over het algemeen twee mogelijkheden. Een eerste mogelijke acceptor die door verschillende auteurs naar voor wordt geschoven is een *Cd-vacature* ( $V_{\text{Cd}}$ ). De piek bij 1.55 eV is dan een DA-recombinatie tussen een ondiepe donor en een  $V_{\text{Cd}}$  acceptorniveau met een ionisatie-energie van ongeveer 50 meV [Figu86, Brid00, Agui94, Grec00, Agui03]. Grecu et al. [Grec00] wezen bij een studie van Cu-gedoteerd materiaal een emissiepiek bij 1.556 eV (die voorkwam naast de 1.55 eV  $V_{\text{Cd}}$ -gerelateerde emissie) toe aan een DA-transitie met als acceptor het complex

---

<sup>15</sup>Aangezien de componenten bij hogere excitatie-intensiteiten niet meer konden geresolveerd worden, bekijken we hier de totale emissie-intensiteit van beide pieken.



Figuur 4.11: Relatieve emissie-intensiteit in functie van de excitatie-intensiteit van de 1.55 eV (boven) en de 1.43 eV emissie (onder), zowel voor het zuurstof-geactiveerde sample (links), als het vacuüm-geactiveerde sample (rechts). Een fit van de data op basis van vergelijking (2.7) wordt telkens getoond en de hieruit gevonden  $k$ -exponent wordt weergegeven.

$Cu_i-V_{Cd}$ . Aangezien koper een moeilijk te vermijden onzuiverheid is in CdTe en het geweten is dat ook de door ons onderzochte Antec-zonnecellen, een niet-verwaarloosbare concentratie Cu bevatten [Degr01], kan deze laatste mogelijkheid niet uitgesloten worden. Een andere mogelijkheid is dat *zuurstof* zich in CdTe als een *acceptor* gedraagt [Akim92]. Het zuurstof neemt dan een Te-plaats in ( $O_{Te}$ ) en levert een acceptor met een ionisatie-energie van 46 meV [Akim92], een waarde die opmerkelijk goed overeenkomt met de door ons gevonden ionisatie-energie (nl. 47 meV). Ook andere auteurs relateren de luminescentie rond 1.55 eV aan het  $O_{Te}$  acceptorniveau, aangezien deze emissie versterkt werd door een behandeling in zuurstof [Hall98, Tang84]. Wanneer we de PL-spectra van de zuurstof- en de vacuümgeactiveerde samples vergelijken (zie figuur 4.4), dan zien we dat de 1.55 emissie significant sterker is in de zuurstofgeactiveerde cellen<sup>16</sup>. Dit is een bijkomende aanwijzing dat de 1.55 emissie inderdaad gerelateerd is aan zuurstof. We moeten hierbij wel opmerken dat alhoewel de vacuümgeactiveerde cellen hun  $CdCl_2$ -behandeling

<sup>16</sup>Bij de zeer lage laserintensiteiten is dit weliswaar minder duidelijk.

ondergingen zonder de aanwezigheid van zuurstof, de cellen voor en na deze activatie wel gewoon aan de lucht werden blootgesteld. Een zekere zuurstofconcentratie aan het achtercontact hoeft dus niet te verbazen.

### 4.2.1.c De 1.43 eV emissie

De 1.43 eV emissie bestaat uit een brede band waarin minstens 5 pieken te onderscheiden zijn (vooral bij lagere laser-intensiteiten). Beide samples vertonen een analoge emissie in dit gebied, alhoewel de structuur van de emissieband iets beter geresolveerd wordt in het zuurstofgeactiveerde sample. De schijnbare<sup>17</sup> positie van de verschillende emissiepieken wordt gegeven in tabel 4.5. We merken op dat de onderlinge energieafstand tussen de pieken telkens ongeveer 20 meV bedraagt, de LO-fononenergie in CdTe. Het is dan ook logisch om aan te nemen dat deze emissie bestaat uit één (of meerdere) nul-fononlijnen (ZPL) en een aantal LO-fononreplica's.

Voor de afhankelijkheid van de emissie-intensiteit van de *excitatie-intensiteit* vinden we voor de 1.43 eV emissieband  $k$ -waarden van 0.75 en 0.83, voor respectievelijk het zuurstof- en het vacuümgeactiveerd sample (zie figuur 4.11-onder). Bij hoge excitatie-intensiteiten is er net zoals bij de andere PL-banden een daling van de emissie-intensiteit merkbaar, om dezelfde reeds aangehaalde redenen (zie pagina 62).

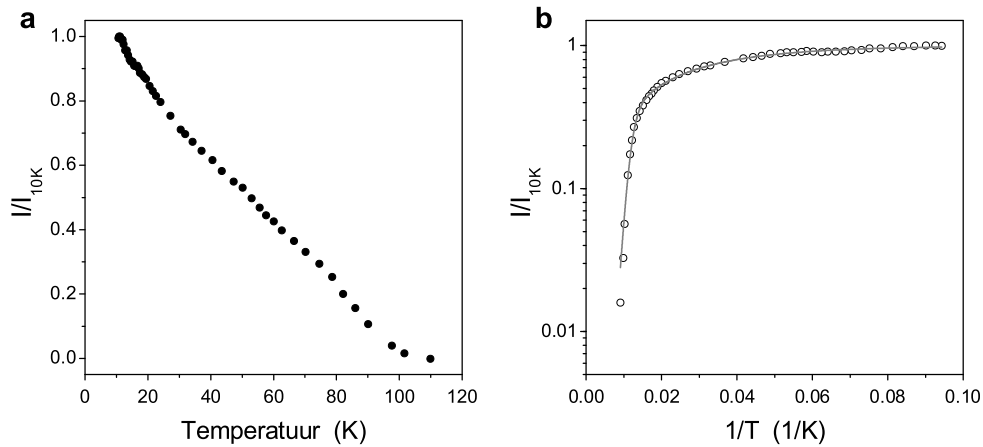
	$E_{A,1}$ (meV)	$c_1$ ( $K^{-3/2}$ )	$E_{A,2}$ (meV)	$c_2$ ( $K^{-3/2}$ )
Zuurstofgeactiveerd	69.6	450	0.03	2.4
Vacuümgeactiveerd	88.9	1800	0.32	2.1

Tabel 4.3: Fitparameters horend bij de fit van de 1.43 eV emissie-intensiteit in functie van de temperatuur (zie figuur 4.12 en 4.13) volgens vergelijking (2.12).

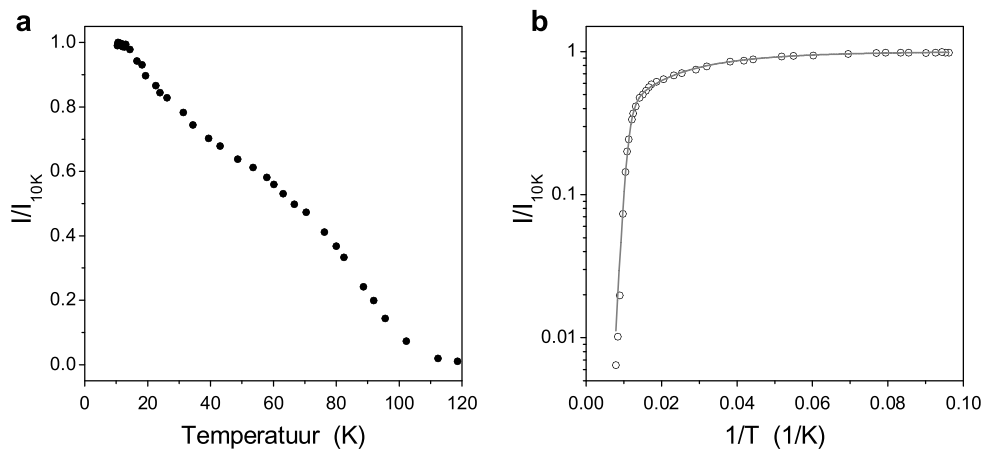
De *temperatuursafhankelijkheid* wordt gegeven in de figuren 4.12 en 4.13, zowel lineair geplot als in Arrheniusvorm. Een fit met twee thermische activatie-energieën volgens vergelijking (2.12) levert uiteindelijk de waarden in tabel 4.3. Zoals steeds bij dergelijke fits moeten de gevonden activatie-energieën niet strikt worden geïnterpreteerd. In de lineair weergegeven grafieken is een eerder geleidelijke daling van de intensiteit in functie van de temperatuur te zien<sup>18</sup>. Deze geleidelijke variatie met de temperatuur wijst erop

<sup>17</sup>zoals afgelezen uit de PL-spectra, zonder rekening te houden met eventuele piekverschuivingen ten gevolge van overlappende emissiepieken

<sup>18</sup>In het vacuümgeactiveerde sample zijn mogelijks toch twee verschillende processen te onderscheiden, wat consistent is met een DA-transitie.



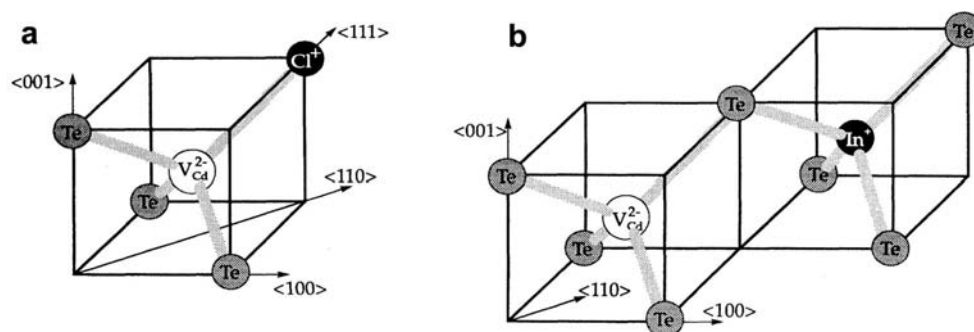
Figuur 4.12: Relatieve emissie-intensiteit (t.o.v. de intensiteit bij 10 K) van de 1.43 eV emissie in functie van de temperatuur in het geval van een zuurstofgeactiveerd sample (achtercontact-PL). **a.** Standaard lineaire weergave. **b.** Arrheniusplot en fit met twee thermische activatie-energieën op basis van vergelijking (2.12). De fitparameters worden gegeven in tabel 4.3.



Figuur 4.13: Analogoos als figuur 4.12, maar nu in het geval van een vacuümgeactiveerde cel. We zien een zeer gelijkaardig gedrag als in de zuurstofbehandelde cellen.

dat de 1.43 eV emissie waarschijnlijk bestaat uit meerdere transitieën tussen verschillende defectniveaus.

De toewijzing van deze emissie aan specifieke defecten is niet zo voor de hand liggend. In het betreffende energiegebied kunnen immers verschillende defecttransities optreden, zodat de eigenlijke emissie waarschijnlijk een combinatie van meerdere overlappende overgangen zal zijn. Er zijn globaal genomen drie mogelijke kandidaten: een DA-transitie tussen een ondiepe donor en een  $Cu_{Cd}$  acceptorniveau, een DA-transitie tussen een ondiepe donor en het zogenaamde ‘A-center’ en een transitie gerelateerd aan uitgebreide defecten (dislocaties, stapelfouten...) die men de *Y-emissie* noemt.



Figuur 4.14: A-centers in CdTe. **a.** het chloor (groep VII) A-center **b.** het indium (groep III) A-center (Figuur overgenomen uit [Stad95].)

1. *Koper* is een moeilijk te vermijden onzuiverheid in CdTe (en CdS) die zich op een substitutionele Cd plaats als een acceptor gedraagt<sup>19</sup> en daarom soms ook opzettelijk wordt geïntroduceerd om een betere p-type conductiviteit te bekomen [Zani78]. De invloed van een Cu-dotering op de luminescentie van CdTe werd dan ook reeds door verschillende auteurs bestudeerd.

Stadler et al. [Stad95] onderzochten CdTe éénkristallen en vonden een koper gerelateerde<sup>20</sup> emissieband die bestond uit een nul-fononlijn bij 1.45 eV gevolgd door vier fononreplica's op equidistante afstanden van 21 meV. De emissie werd toegewezen aan een *DA-transitie van een ondiepe donor naar een  $Cu_{Cd}$  acceptorniveau*. Op basis van de relatieve intensiteiten van de nul-fononlijn en de fononreplica's, vond men voor de roosterkoppeling van  $Cu_{Cd}$  een Huang-Rhys factor van  $S = 1.6$ <sup>21</sup>. De  $Cu_{Cd}$  acceptor had een ionisatie-energie van 146 meV. Deze resultaten werden bevestigd door metingen van andere auteurs [Brid00, Hofm92, Grec00], die eenzelfde emissieband zagen met een ZPL bij 1.446–1.453 eV.

Alhoewel de tijdens dit doctoraatswerk onderzochte samples geen intentionele Cu-dotering hadden, bleek uit SIMS metingen dat deze cellen toch een substantiële Cu-concentratie kunnen bevatten [Degr01] (vooral aan het vóór- en achtercontact).

2. Het *A-center* bestaat algemeen uit een Cd-vacature ( $V_{Cd}$ ) en een donorelement op de dichtst mogelijke roosterplaats. De donor is dan een groep-VII element (F, Cl, Br, I) op een aangrenzende Te-plaats of een groep-III element (In, Ga) op de eerstvolgende Cd-positie. Een schematische voorstelling van de twee types A-centers wordt getoond in figuur 4.14. Het A-center introduceert een acceptorniveau in het CdTe,

<sup>19</sup>In tweede instantie kan Cu zich ook interstitieel plaatsen, waardoor het een ondiepe donor wordt.

<sup>20</sup>De aanwezigheid van Cu in de CdTe éénkristallen werd geverifieerd met infraroodmetingen.

<sup>21</sup>De waargenomen fononstructuur in de luminescentie zal voornamelijk (en nagenoeg uitsluitend) een gevolg zijn van de roosterinteractie van het acceptorniveau en niet beïnvloed worden door de veel kleinere interactie van de ondiepe donor [Dean84].

waarvan de bindingsenergie en de roosterkoppeling afhankelijk zijn van het donorelement. Een *DA-transitie van een ondiepe donor naar een dergelijk acceptorniveau*, komt dan tevoorschijn in PL-metingen als een brede band in het energiegebied 1.35–1.49 eV, bestaande uit een nul-fononlijn (ZPL) en verschillende fononreplica's. Met uitgebreide PL-studies [Hofm92, Stad95] van de verschillende A-centers kon hun acceptorionisatie-energie en Huang-Rhys factor bepaald worden. Deze resultaten worden gegeven in tabel 4.4.

<i>Donor</i>	<i>Groep</i>	$E_i$ (meV)	$S$
F	VII	116	3.2
Cl	VII	125	2.2
Br	VII	119	2.6
I	VII	128	1.5
Ga	III	131	1.7
In	III	142	1.8

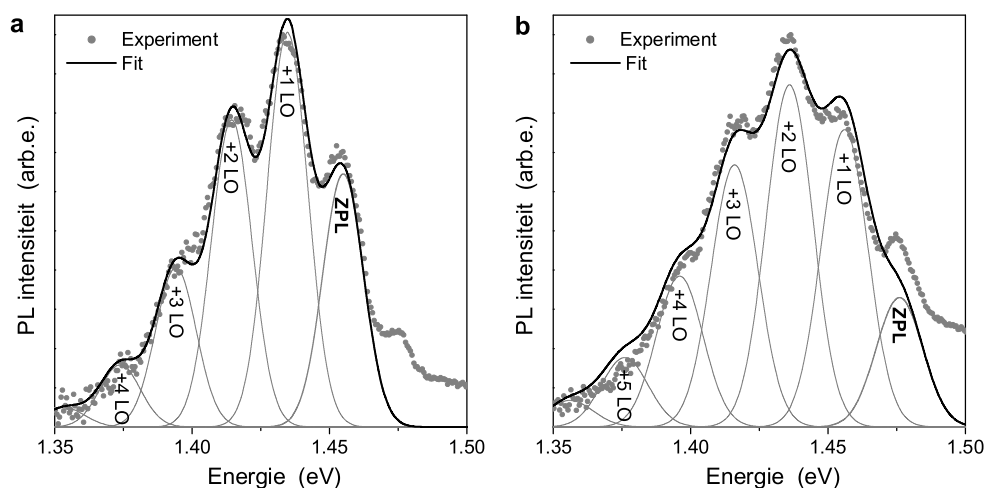
Tabel 4.4: Ionisatie-energie  $E_i$  en Huang-Rhys factor  $S$  van A-centers met verschillende donorelementen, bepaald uit PL-metingen [Stad95].

Vooraf het Cl-A-center is van belang voor de in dit doctoraatswerk onderzochte samples. Chloor wordt immers geïntroduceerd in de CdTe laag tijdens de CdCl<sub>2</sub>-activatiebehandeling. Aangezien het A-center zorgt voor compensatie van de ondiepe donoren, is dit defectcomplex dan ook voor een groot deel verantwoordelijk voor de goede p-type geleiding van CdCl<sub>2</sub>-behandelde CdTe-lagen [Vald96]. De nul-fononlijn van het Cl-A-center ligt dan bij 1.47–1.48 eV [Hofm92, Stad95, Brid00].

3. Een derde emissieband is de zogenaamde Y-emissie, voor het eerst waargenomen in epitaxiale CdTe lagen [Dean84], die toegeschreven wordt aan een elektron-gat-recombinatie aan uitgebreide defecten zoals stapelfouten en dislocaties. Deze emissie wordt gekenmerkt door een nul-fononlijn bij 1.474–1.476 eV [Dean84, Okam01, Pott00] en een opmerkelijk zwakke roosterinteractie met een Huang-Rhys factor  $S \approx 0.2$ , zodat eventuele fononreplica's weinig intens zijn. Een dergelijke lage  $S$ -waarde is te verklaren wanneer de elektron-gatrecombinatie gebeurt aan defecten waar de bindingspotentiaal uniform gespreid is over meerdere roosterposities<sup>22</sup>, wat consistent is met de toewijzing aan uitgebreide defecten. De Y-emissie werd ook door Potter et al. waargenomen en was het gevolg van het polijsten van de CdTe-laag [Pott00]. Dergelijke uitgebreide defecten kunnen makkelijk voorkomen bij korrelgrenzen en worden mogelijks geïntroduceerd of versterkt tijdens het wegsputteren van het Au-contact.

---

<sup>22</sup>Dit is in tegenstelling met normale DA-transities waarbij elektron en gat lokaal gebonden zijn aan een defect.



Figuur 4.15: Detailweergave van de 1.43 eV emissie van het zuurstofgeactiveerd sample, samen met een fit bestaande uit één ZPL en verschillende fononreplica's. **a.** Meting bij een zeer lage excitatie-intensiteit (1.5 mW). Fit met  $E_{\text{ZPL}} = 1.455$  eV;  $S = 1.56$ . ( $\sim \text{Cu}_{\text{Cd}}$ ) **b.** Meting bij een hogere excitatie-intensiteit (6.2 mW). Fit met  $E_{\text{ZPL}} = 1.476$  eV;  $S = 2.3$ . ( $\sim \text{A-center}$ )

Bij de bespreking van de 3 mogelijke emissies, kunnen we opmerken dat het energieverval tussen de ZPL van de transitie met  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$  en de ZPL van het A-center toevallig overeenkomt met de fononenergie, wat een onderscheid tussen beide emissies sterk bemoeilijkt. Bovendien valt de positie van de ZPL van het A-center nagenoeg samen met die van de Y-emissie!

Als we terugkijken naar onze eigen PL-metingen, dan vinden we dat bij lage excitatie-intensiteit de 1.43 eV emissieband opmerkelijk goed kan gefit worden met een nul-fononlijn bij 1.455 eV en een Huang-Rhys factor  $S = 1.56$  (op basis van vergelijking (2.19)). Dit wordt geïllustreerd in figuur 4.15a en levert voor de  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$  ionisatie-energie een waarde van 142 meV (wanneer we een ondiepe donor van 9 meV veronderstellen). Dit zijn allen waarden die zeer goed overeenkomen met die van emissie gerelateerd aan het  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$ -defect [Stad95]. De resterende emissiepiek bij 1.476 eV kan dan ofwel verklaard worden door een kleine bijdrage van de A-center-emissie, of de Y-emissie<sup>23</sup>. Wanneer we de volledige emissieband proberen te fitten enkel op basis van A-center-emissie, kan geen goede fit verkregen worden.

Bij hogere excitatie-intensiteiten, kan de emissieband wel vrij goed gefit worden met de A-center-emissie (zie figuur 4.15b): namelijk een nul-fononlijn bij 1.476 eV en een Huang-Rhys factor  $S = 2.3$ . We kunnen dan een bijhorende ionisatie-energie berekenen van 121 meV. Dit zijn opnieuw allemaal waarden die goed overeenkomen met deze uit de literatuur voor het Cl-A-center.

<sup>23</sup>Merk op dat er ook in referentie [Stad95] boven de nul-fononlijn een kleine schouder te zien was bij  $\pm 1.47$  eV.

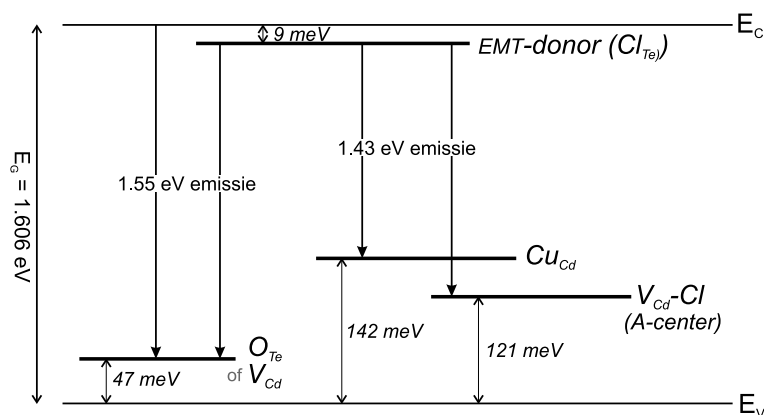


Bij nog hogere excitatie-intensiteiten verdwijnt de fononstructuur in één brede band, wat een betrouwbare fit onmogelijk maakt.

We kunnen dus stellen dat het mogelijk is dat de emissieband bij 1.43 eV is opgebouwd uit meerdere componenten gerelateerd aan substitutioneel koper, het A-center en uitgebreide roosterdefecten. Als we echter ook de resultaten van de DLTS-metingen op dezelfde samples in rekening brengen [Vers05c], blijkt dat het *A-center* toch de voorkeur geniet. Dit defect werd immers in beide samples waargenomen met DLTS, waar een activatie-energie van 114 à 115 meV werd gevonden<sup>24</sup>.

$E_{piek}$ (eV)	Oorsprong
1.591	BE: gebonden exciton recombinatie
1.559	(e,A): CB → V <sub>Cd</sub> OF CB → O <sub>Te</sub> (OF DA: D → Cu <sub>i</sub> -V <sub>Cd</sub> )
1.550	DA: D → V <sub>Cd</sub> OF D → O <sub>Te</sub>
1.538	(e,A) + 1LO
1.529	DA + 1LO
1.4758	D → A-center (ZPL) OF Y-emissie
1.4549	A-center + 1LO OF D → Cu <sub>Cd</sub> (ZPL)
1.4353	A-center + 2LO OF Cu <sub>Cd</sub> + 1LO
1.4166	A-center + 3LO OF Cu <sub>Cd</sub> + 2LO
1.3974	A-center + 4LO OF Cu <sub>Cd</sub> + 3LO

Tabel 4.5: Overzicht van de waargenomen emissiepieken in de CdTe-samples. (*D* staat voor een ondiepe donator, zoals bijvoorbeeld Cl<sub>Te</sub>)



Figuur 4.16: Energieschema van de ondiepe defecten op basis van de PL-metingen.

<sup>24</sup>zie bijlage B

### 4.2.1.d Besluit

De achtercontact-PL-spectra van de zuurstof- en de vacuümgeactiveerde cellen zijn zeer gelijkaardig. Het meest prominente verschil is de lagere intensiteit van de 1.55 eV emissie in het vacuümgeactiveerde sample. De (schijnbare) piekposities, samen met de daaraan toegewezen defecttransities, worden gegeven in tabel 4.5. Een energieschema van de ondiepe defecten wordt getoond in figuur 4.16.

### 4.2.2 Junctie-PL

Twee typische PL-spectra van de junctie van een zuurstof- en een vacuümgeactiveerde CdTe/CdS cel worden getoond in figuur 4.17, voor een temperatuur van 10 K en een excitatie-intensiteit van 11 mW. Onmiddellijk valt op dat beide spectra dit keer zeer verschillend zijn en ook helemaal anders dan de achtercontact-PL-opnames.

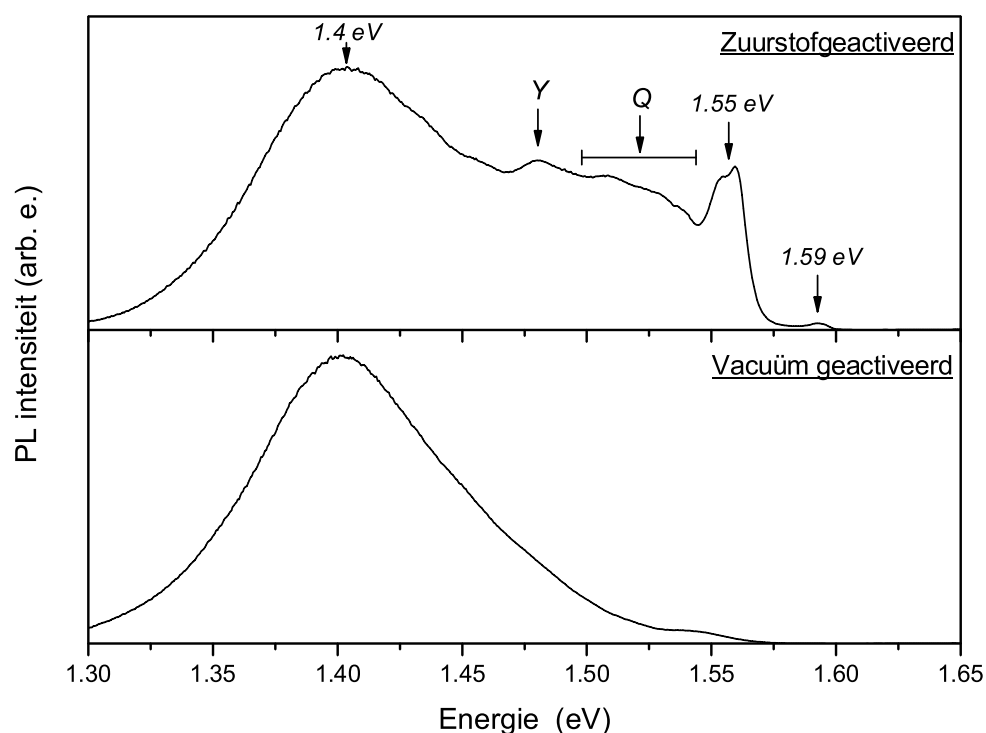
In de zuurstofgeactiveerde samples kan nog net een zwakke gebonden-excitonemissie gedetecteerd worden bij 1.59 eV, terwijl deze volledig ontbreekt in de vacuümgeactiveerde cellen. Een zeer zwakke BE-emissie impliceert een zeer korte excitonlevensduur, veroorzaakt door hoge defectconcentraties aan de junctie.

In het *zuurstofgeactiveerd* sample is de 1.55 eV emissie duidelijk aanwezig en deze vertoont daarenboven dezelfde dubbele structuur (afkomstig van de (e,A) en DA-transitie) als bij de achtercontact-PL-metingen! In het vacuümgeactiveerde sample daarentegen, ontbreekt deze emissie nagenoeg volledig. Dit is een duidelijke indicatie dat de 1.55 eV emissie inderdaad zuurstof-gerelateerd is en is ook consistent met de PL-metingen aan het achtercontact (waar de 1.55 eV emissie intenser was in de zuurstofgeactiveerde cellen).

Er zijn nu twee mogelijke rollen die zuurstof kan spelen: ofwel wordt door de CdCl<sub>2</sub>-activatie in aanwezigheid van zuurstof het *O<sub>Te</sub>-acceptorniveau* geïntroduceerd, ofwel zorgt zuurstof op één of andere manier voor de *passivatie van niet-radiatieve recombinatiecentra*, waardoor de emissie gerelateerd aan het V<sub>Cd</sub>-acceptorniveau intenser wordt. Aangezien het effect van de zuurstofactivatie zich uitstrekt tot aan de CdTe/CdS-grenslaag, moet ook het zuurstof tot daar doorgedrongen zijn. Het is bekend dat het CdCl<sub>2</sub>-activatieproces zich als een soort van flux gedraagt doorheen de CdTe laag en daarmee zorgt voor herkristallisatie en een grotere mobiliteit bij lagere temperaturen [Mout98], waardoor het zuurstof inderdaad kan doordringen tot aan de CdTe/CdS-grenslaag<sup>25</sup>.

---

<sup>25</sup>Merk op dat de diffusiesnelheid van zuurstof in CdTe normaal laag is [Zani78] en dat de CdCl<sub>2</sub>-temperatuursbehandeling dus essentieel is.



Figuur 4.17: Junctie-PL-spectra van de zuurstof geactiveerde (boven) en de vacuüm geactiveerde (onder) CdTe/CdS zonnecellen bij 10 K en met een excitatie-intensiteit van 11 mW.

De  $\text{CdCl}_2$  behandeling heeft hetzelfde effect op zwavel, zodat S uit het CdS in de CdTe-laag kan diffunderen en een  $\text{CdTe}_x\text{S}_{(1-x)}$  mengfase vormt (aan het grensvlak). Bovendien blijkt dat korrelgrenzen de diffusie van deze elementen bevorderen<sup>26</sup> [Jahn01, Yan01]. Alhoewel een zekere opmenging van de CdTe/CdS-grenslaag positieve effecten kan hebben op de zonnecel-efficiëntie<sup>27</sup>, kan een te doorgedreven interdiffusie negatief zijn, aangezien dit kan leiden tot een lokale consumptie van het CdS op de plaatsen waar de korrelgrenzen het CdS bereiken. Ook hier speelt zuurstof een belangrijke rol [Yan01, PV01, Naka02, Jahn01, Yan01]: zuurstof kan namelijk de diffusie van zwavel via de korrelgrenzen tegengaan, zodat de vorming van de  $\text{CdTe}_x\text{S}_{(1-x)}$  mengfase zich beperkt tot een dunne laag aan het grensvlak. In aanwezigheid van zuurstof zullen de O-atomen de telluurvacatures en andere beschikbare plaatsen langs de korrelgrenzen bezetten, waar ze Cd-O-bindingen zullen vormen. Zonder beschikbare vacatures kunnen korrelgrenzen de S-diffusie niet meer faciliteren. Aangezien de lengte van de Cd-O-binding trouwens veel kleiner is dan die van de Cd-Te-binding zal de S-diffusiesnelheid via de korrelgrenzen zelfs moeilijker gaan dan in de bulk.

<sup>26</sup>Korrelgrenzen hebben meestal een hogere concentratie vacatures, wat een hoge diffusiesnelheid mogelijk maakt.

<sup>27</sup>De kleinere verboden zone van  $\text{CdTe}_x\text{S}_{(1-x)}$  zorgt voor een betere spectrale respons voor lange golflengtes en de mengfase zorgt bovendien voor een betere overgang tussen het CdS- en het CdTe-rooster, waardoor er minder grensvlaktoestanden zullen optreden.

Beide types cellen vertonen een brede, structuurloze emissieband met een maximum bij 1.40 eV. In vergelijking met de achtercontact-PL-metingen (zie figuur 4.4) is de emissie in dit energiegebied een stuk breder en is het piekmaximum verschoven naar lagere energieën. Dit effect is ook door andere onderzoekers waargenomen [Pott00, Okam01] en wordt soms toegeschreven aan de verkleining van de verboden zone door de opmenging van de CdTe/CdS-grenslaag en de vorming van  $\text{CdTe}_x\text{S}_{(1-x)}$  mengfasen. Aangezien echter zowel de excitonpiek als de dubbele piek bij 1.55 eV op dezelfde positie liggen als in de achtercontact-PL-spectra, is deze verklaring echter minder waarschijnlijk<sup>28</sup>. Een andere verklaring voor de piekverschuiving (en verbreding), is een wijziging in de energieligging van het A-center (of het  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$ -defect), ook als gevolg van interdifusie van zwavel uit de CdS-laag.

Het ontbreken van een fononstructuur (zelfs bij lagere excitatie-intensiteiten) en de breedte van de band laten vermoeden dat deze emissieband veroorzaakt wordt door meerdere defecten of defectcomplexen, in plaats van een enkel discreet niveau. Hogere defectconcentraties en een lage kristalliniteit aan de CdTe/CdS junctie zal ook voor een verbreding van de waargenomen emissiebanden zorgen.

In de zuurstofgeactiveerde cel is er een emissieband te zien bij 1.48 eV, die weliswaar sterk overlapt met naburige banden en bijna volledig ontbreekt in de vacuümgeactiveerde cellen. Deze PL-band komt overeen met de Y-emissie ( $\sim$  stapelfouten en dislocaties). Naast deze emissie vertonen de zuurstofgeactiveerde cellen tenslotte nog een brede niet te resolveren emissie in het energiegebied 1.50–1.54 eV, die we hier (arbitrair) de Q-emissie hebben genoemd. Ook Okimoto et al. zagen luminescentie bij deze energieën in  $\text{CdCl}_2$ -behandelde CdTe/CdS zonnecellen [Okam98, Okam01]. Een toewijzing van deze emissie aan één (of meerdere) defecttransities is echter nog niet mogelijk. Het feit dat de zuurstofgeactiveerde cellen in dit energiegebied een sterkere luminescentie vertonen, hoeft niet noodzakelijk te wijzen op de een hogere defectconcentratie, maar eerder op een passivatie van niet-radiatieve recombinatiecentra.

### 4.2.3 Conclusies

De combinatie van de metingen aan de junctie en aan het achtercontact, rekening houdend met de verschillende  $\text{CdCl}_2$ -behandelingen van samples, laat er geen twijfel over bestaan dat de 1.55 eV emissieband gerelateerd is aan zuurstof, dat om verschillende redenen een

---

<sup>28</sup>Een vermindering van de bandgap zou immers leiden tot een even grote verandering van de exciton-emissie-energie.

zeer belangrijke rol speelt in de uiteindelijke efficiëntie van de zonnecel. Vooral het sterke verschil tussen de junctie-PL-metingen zuurstof- en vacuümgeactiveerde cel was hierbij opmerkelijk.

De metingen aan het achtercontact waren ideaal om uitgebreid het PL-gedrag van de individuele emissiebanden te bestuderen, wat ons toeliet deze beter te identificeren en een defectmodel op te stellen (zie figuur 4.16). Het hierbij gebruik maken van Ar-sputteren om een opening te maken in het goudcontact bleek ook een ideale keuze te zijn<sup>29</sup>.

---

<sup>29</sup>Auteurs die gelijkaardige cellen onderzochten en gebruik maakten van polijsten of een ets-process, konden immers de emissiestructuren minder (of zelfs niet) resolveren [Pott00, Hall98]. We denken daarbij aan de fononstructuur van de 1.43 eV emissie en de dubbele structuur van de de 1.55 eV emissie. Bovendien werden nieuwe defecten geïntroduceerd als gevolg van het polijsten/etsen.



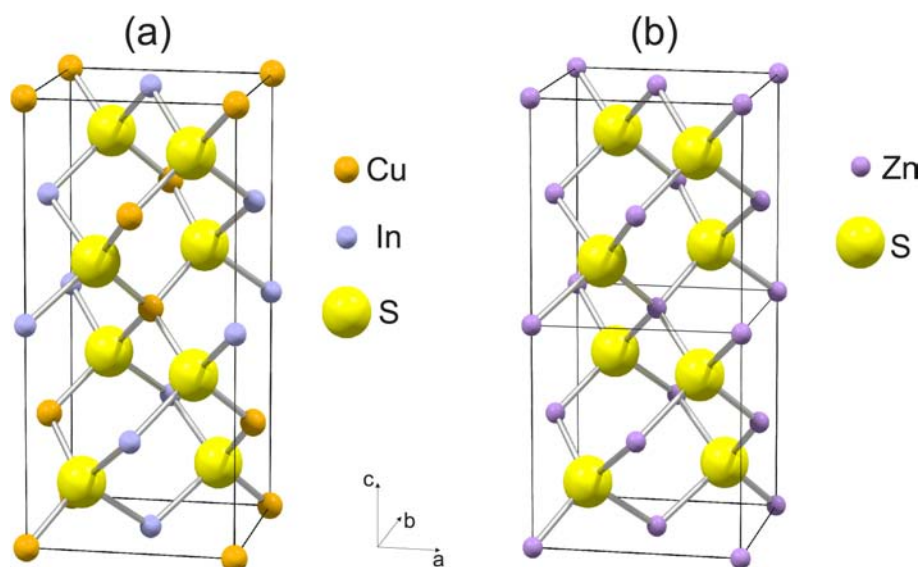
## Hoofdstuk 5

# CISCuT zonnecellen – sample-opbouw en literatuuroverzicht

Naast CdTe/CdS zonnecellen werd ook een ander type dunne-filmzonnecel onderzocht, namelijk de CuInS<sub>2</sub> – op Cu-tape – zonnecel, of kortweg CISCuT zonnecel. Zoals de naam laat vermoeden is het een zonnecel op basis van CuInS<sub>2</sub> als absorbermateriaal. In paragraaf 5.2, gaan we dieper in op het specifieke productieproces en de celstructuur van dergelijke zonnecellen. We beginnen echter met een meer algemene situering van de CuInS<sub>2</sub> zonnecel.

### 5.1 Zonnecellen op basis van Cu-chalcopyriet

Koperindiumdisulfide (CuInS<sub>2</sub>) is een I-III-VI<sub>2</sub> halfgeleider met de chalcopyrietstructuur. Deze roosterstructuur kan gezien worden als de ternaire vorm van het zinkblende kristalrooster [Bins81]. De tetragonale chalcopyrietstructuur kan immers gevisualiseerd worden als twee eenheidscellen van het kubische zinkblende rooster, waarbij de kationen, Cu en In, zo geplaatst worden op de Zn-posities van de ZnS-structuur dat ze elkaar afwisselen parallel met de c-as. Dit wordt geïllustreerd in figuur 5.1. Andere Cu-chalcopyrieten zijn CuInSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub> en CuGaS<sub>2</sub>. Een eigenschap van deze chalcopyrieten is dat ze *volledig opmengbaar* zijn en er dus een oneindig aantal mogelijke verbindingen bestaan, natuurlijk ook elk met verschillende materiaaleigenschappen. Dit kenmerk kan bijvoorbeeld gebruikt worden om de verboden zone gecontroleerd te kiezen tussen 1.05 eV (CuInSe<sub>2</sub>) en 2.5 eV (CuGaS<sub>2</sub>).



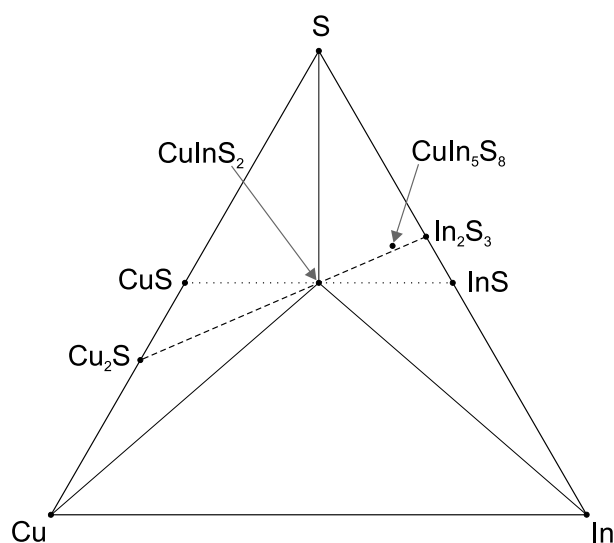
Figuur 5.1: (a) Eenheidscel van de CuInS<sub>2</sub> chalcopyrietstructuur. (b) Twee eenheidscellen van de ZnS zinkblende structuur. Merk op dat wanneer de Zn-cationen in het zinkblende rooster worden vervangen door afwisselend (langs de *c*-as) Cu en In, de chalcopyrietstructuur bekomen wordt.

Een andere kenmerk van de Cu-chalcopyrieten is dat verschillende intrinsieke defecten in deze materialen een zeer lage vormingsenergie hebben, zoals bijvoorbeeld de vacatures ( $V_S$ ,  $V_{Cu}$ ,  $V_{In}$ ) en de anti-site defecten ( $In_{Cu}$  en  $Cu_{In}$ ) [Mass90]. In een aantal gevallen kan de vormingenergie zelfs negatief worden! Dit is bijvoorbeeld het geval voor het neutrale defectcomplex ( $2V_{Cu}^- In_{Cu}^{2+}$ ) in Cu-arm materiaal [Sieb04] en verklaart het bestaan van de Cu-arme spinelstructuur CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, gevormd door de ordelijke schikking van dergelijke defectcomplexen. Het ternaire Cu-In-S systeem, samen met de aanduiding van enkele belangrijke fasen, wordt getoond in figuur 5.2. Het gemak waarmee deze defecten gevormd worden, heeft bovendien als gevolg dat de chalcopyrietstructuur over een zeer groot stoichiometriegebied een stabiele verbinding kan vormen [Bins80]. Ook van de ordelijke schikking van de cationen (zoals voorgesteld in figuur 5.1a) kan makkelijk afgeweken worden naar een meer statistische verdeling van de kationen<sup>1</sup> [Bins81].

Vanwege de lage vormingsenergie van de intrinsieke defecten is een extrinsieke dotering niet nodig om een voldoende geleidende laag te bekomen. Meestal wordt bij de groei van CuInS<sub>2</sub> dunne filmen op natuurlijke wijze een p-type geleidbaarheid bekomen, en dat voor uiteenlopende depositietechnieken [Bih92, Sche93, Ogaw94, Klen97, Krun99, Siem01, Eber05, Rudi05]. Afhankelijk van de groei-omstandigheden kan echter ook een n-type geleidbaarheid verkregen worden. (Verder in dit hoofdstuk zal blijken dat de onderzochte CISCuT-lagen ook een n-type karakter vertonen.) Algemeen kan men op basis van annealing experimenten stellen dat CuInS<sub>2</sub> p-type is bij een zwavel- of koper-overschot

<sup>1</sup>Men spreekt dan van een afwijking van de moleculariteit, in plaats van een stoichiometrische afwijking.





Figuur 5.2: Het ternaire Cu-In-S systeem, waarom de  $\text{CuInS}_2$  chalcopyriet en de  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  spinel fase aangeduid wordt, alsook enkele binaire fasen van de constituerende elementen.

en n-type bij een In-overschot of een zwavel-tekort [Look76, Ueng90a].

De Cu-chalcopyrieten zijn interessante halfgeleidermaterialen voor het gebruik als absorberlaag in zonnecellen om verschillende redenen. Enerzijds kan de grootte van de verboden zone aan de hand van de samenstelling getuned worden tot een optimale waarde voor de werking van zonnecellen ( $E_G = 1.45\text{--}1.50$  eV). Anderzijds, hebben ze een grote absorptiecoëfficiënt, zodat een dunne absorberlaag (van verschillende 100 nm tot een paar  $\mu\text{m}$ ) voldoende is om het grootste deel van het zonlicht te absorberen. Bovendien kunnen ze met verschillende uiteenlopende depositietechnieken onder de vorm van een dunne laag gegroeid worden.

Een van de meest onderzochte chalcopyrieten voor gebruik in dunne filmzonnecellen is  $\text{CuInSe}_2$ . Dergelijke cellen halen sinds geruime tijd reeds een efficiëntie rond 15% [Stol93], alhoewel de verboden zone<sup>2</sup> eigenlijk een stuk kleiner is dan de ideale waarde. Ondermeer door de gedeeltelijke vervanging van de indiumatomen door kleinere galliumatomen (waardoor de verboden zone toeneemt), werden reeds cellen met een efficiëntie van 19.2% geproduceerd op laboratoriumschaal [Rama03].

$\text{CuInS}_2$  is in vergelijking met het selenide minder onderzocht, maar heeft een theoretisch bijna ideale verboden zone voor de conversie van het visuele licht van het zonnenspectrum (namelijk 1.45 à 1.50 eV bij kamertemperatuur). Het ontbreken van het uiterst giftige selen is bovendien ook een sterk bijkomend voordeel, vooral met het oog op het uiteindelijke (massa-)productieproces.

<sup>2</sup> $E_G(\text{CuInSe}_2) = 1.05$  eV

## Hoofdstuk 5

---

De eerste publicatie waarin  $\text{CuInS}_2$  werd gebruikt als zonnecel verscheen reeds in 1977. Het betrof hier een homo-junctie zonnecel<sup>3</sup> [Kazm77]. Later werden ook hetero-juncties gemaakt (meestal een p-type  $\text{CuInS}_2$  absorberlaag met een n-type CdS vensterlaag), maar deze blijven tot op heden steken op een efficiëntie rond 11% [Sche93, Enna06].

De belangrijkste materiaaleigenschappen van  $\text{CuInS}_2$  worden gegeven in tabel 5.1.

<i>Materiaalconstante</i>	<i>Waarde</i>	<i>Referentie(s)</i>
verboden zone <sup>1</sup> $E_G$	1.55 eV	[Tell71]
relatieve effectieve elektronmassa $m_e^*$	0.16	[Look76]
relatieve effectieve gatenmassa $m_h^*$	1.3	[Look76]
relatieve diëlectrische constante $\varepsilon_r$	9.76	[Bins82b, Eryi03]
	10.2	[Li79]
	11	[Look76]
absorptiecoëfficiënt <sup>2</sup> $\alpha$	$10^5 \text{ cm}^{-1}$	o.a. [Rudi07, Krun99]

<sup>1</sup> bij lage temperatuur ( $< 10 \text{ K}$ )

<sup>2</sup> Voor het visuele spectrum met  $h\nu > E_G$ .

Tabel 5.1: Enkele belangrijke materiaalconstanten van  $\text{CuInS}_2$

## 5.2 $\text{CuInS}_2$ – op Cu-tape – zonnecellen (CISCuT)

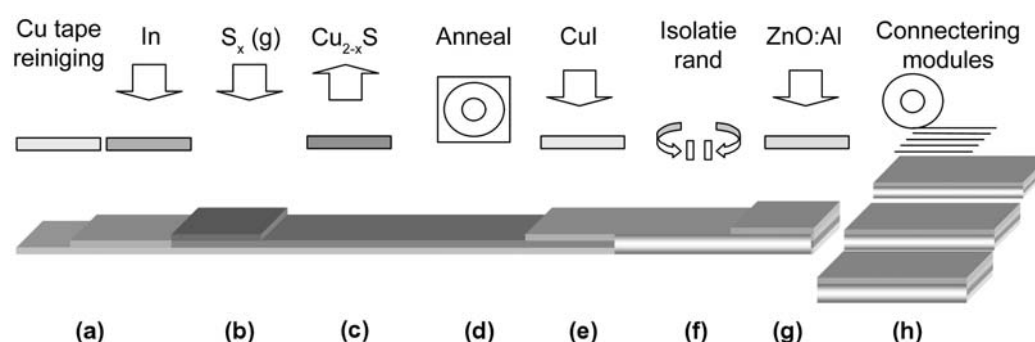
Het CISCuT-productieproces is een relatief nieuwe methode voor de productie van dunne filmzonnecellen die gebaseerd zijn op een absorberlaag van  $\text{CuInS}_2$ . De techniek werd ontwikkeld aan het Duitse *Institut für Solar Technologien* (IST) en werd voor het eerst beschreven door Penndorf et al. in 1998 [Penn98]. In de volgende paragrafen gaan we wat dieper in op dit productieproces en de resulterende celstructuur. Een gedetailleerde structurele karakterisatie van de tijdens dit onderzoek bestudeerde samples wordt later gegeven in hoofdstuk 6.

---

<sup>3</sup>Deze eerste poging leverde al zonnecellen op met een efficiëntie van 3.33%.

### 5.2.1 CISCuT productieproces – van Cu-tape tot module

Als substraat wordt een 1 cm brede en 100  $\mu\text{m}$  dikke koperband gebruikt, waarop tijdens verschillende zogenaamde *roll-to-roll* processen<sup>4</sup> de zonnecelstructuur zal worden gevormd. Naast passief substraat zal deze kopertape ook dienst doen als achtercontact van de uiteindelijke zonnecel. Een schematische voorstelling van de verschillende productiestappen wordt weergegeven in figuur 5.3, en bestaat uit de volgende processen:



Figuur 5.3: Schematische voorstelling van het productieproces van de CISCuT zonnecel [Wink04]. Voor een beschrijving van iedere stap wordt verwezen naar de tekst.

- (a) Eerst wordt de kopertape *chemisch gereinigd* en gespoeld. De chemische reiniging gebeurt met een behandeling in verdund fosforzuur, waardoor enkele  $\mu\text{m}$  van het kopertape-oppervlak worden weggeëetst, samen met eventuele onzuiverheden. Vervolgens (in hetzelfde roll-to-roll proces) wordt aan één zijde<sup>5</sup> via elektrodepositie een *metallische indiumlaag* aangebracht. De dikte van deze laag bedraagt ongeveer 0.7  $\mu\text{m}$ .
- (b) Een volgende stap omvat de *sulfurisatie* van de In-Cu-precursorlaag: de meest essentiële en complexe fase in het volledige productieproces van de CISCuT zonnecel aangezien hier de actieve CIS-laag gevormd wordt.  
Hierbij wordt de In-Cu-tape door een reactiekamer (oven) gestuurd waar een zwavelatmosfeer heerst. Het zwavel is afkomstig van een kwarts kroes waarin zuiver zwavel gesmolten en opgewarmd wordt tot 350 °C en waarvan de zwaveldamp met een stikstof gasstroom meegevoerd wordt naar de reactiekamer. Bij het bereiken van de reactiekamer is deze  $S_x/N_2$  stroom reeds verder opgewarmd tot ongeveer

<sup>4</sup>Hiermee wordt bedoeld dat er gestart wordt met een opgerolde band kopertape die vervolgens afgerold wordt, door één of meerdere productiestappen wordt geleid en tegelijkertijd aan de andere kant van de productielijn weer wordt opgerold. (Men kan dit vergelijken met het tegelijkertijd af- en opwickelen van een audiocassette.)

<sup>5</sup>De zijde waar later de CIS-laag zal gevormd worden.

700 °C. Ook de In-Cu-tape zelf wordt opgewarmd doordat de achterkant over een grafietblok in de reactor glijdt, waarvan de temperatuur in verschillende zones kan geregeld worden. Via thermische geleiding doorheen de Cu-tape zal ook het In-Cu oppervlak temperaturen van 500 à 600 °C bereiken, met als gevolg dat er aan de voorzijde van de tape een vloeibare In/Cu-fase zal ontstaan<sup>6</sup>. Het verwarmde zwa-velgas zal dan snel reageren met deze vloeibare fase, met het ontstaan van een vaste Cu-In-S fase tot gevolg (waarvan een gedeelte ook zal oplossen in de In/Cu smelt). Merk op dat de totale reactietijd slechts een vijftal seconden bedraagt en dat de tape voortdurend in beweging blijft! Wanneer de tape de reactorkamer verlaat wordt ze zeer snel (in een tijdspanne van 2 tot 5 seconden) afgekoeld tot kamertemperatuur door een (koude) stikstof gasstroom, waarna ze terug op een spoel wordt gewikkeld. De sulfurisatieparameters zoals de druk van de  $S_x/N_2$ -gasstroom, de temperatuur van het grafietblok, de snelheid (typisch tussen 2 en 10 m/s) en de spanning van de kopertape<sup>7</sup> zullen bepalend zijn voor de uiteindelijke aard (kwaliteit, structuur) van de CIS-absorber en zullen zo voor een belangrijk deel de efficiëntie van de uiteindelijke zonnecel bepalen. Deze parameters moeten dan ook continu gecontroleerd worden.

- (c) Aan het oppervlak (bovenop de CIS-laag) wordt ook spontaan een  $Cu_{2-x}S$  fase gevormd, die dient verwijderd te worden vooraleer de zonnecelstructuur kan afge- werkt wordt. Dit gebeurt doormiddel van een  $KCN$ <sup>8</sup> *etst*, gevolgd door de nodige reinigungs- en droogstappen (die opnieuw allemaal in éénzelfde roll-to-roll proces geïmplementeerd zijn).
- (d) Daarna ondergaat de volledige spoel gedurende 30 minuten een *anneal* in een hoog- vacuüm bij een matige temperatuur.
- (e) Vervolgens wordt een *CuI bufferlaag*, met een dikte van ongeveer 70 nm, aangebracht op de CISCuT tape door tijdens een nieuw roll-to-roll proces een CuI-oplossing op de tape te *verstuiven*. Deze CuI laag is p-type en is met zijn grote verboden zone ( $E_G = 3.1$  eV bij kamertemperatuur) een goede kandidaat<sup>9</sup> voor een p-type vensterlaag op de (overwegend) n-type CIS absorberlaag. Later komen we nog wat meer in detail terug op de precieze functie van deze bufferlaag.

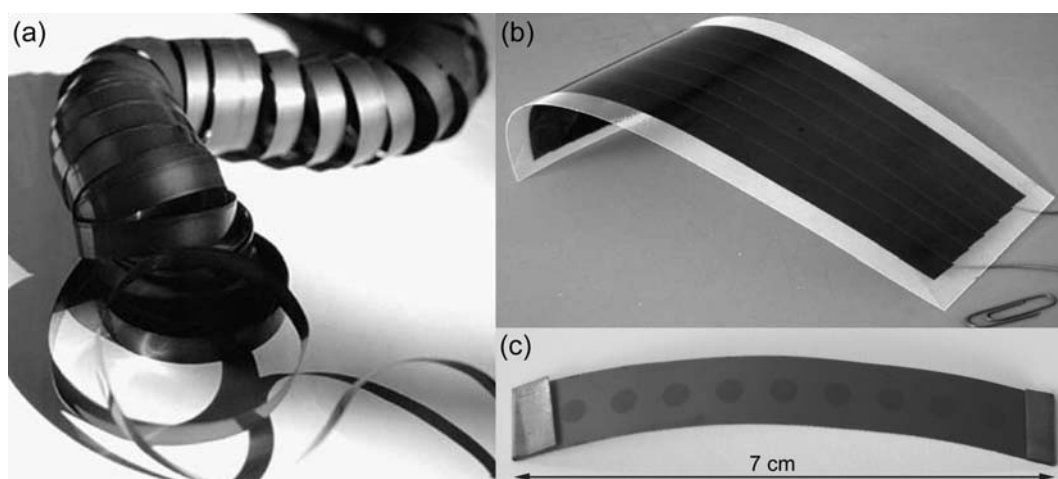
---

<sup>6</sup>Het smeltpunt van indium bedraagt 156 °C, dat van koper 1084 °C.

<sup>7</sup>De tapespanning heeft een sterke invloed op de snelheid van de warmteoverdracht van grafietblok naar kopertape (grotere spanning → snellere warmteoverdracht) en is aldus bepalend voor de effectieve temperatuur van de In-Cu laag [Wink01].

<sup>8</sup>KCN: kaliumcyanide

<sup>9</sup>Door de grote bandgap is de CuI-laag transparant voor het grootste deel van het visuele spectrum, zodat het zonlicht kan doordringen tot in de CIS-laag waar het wel geabsorbeerd wordt.



Figuur 5.4: Enkele foto's van de CISCuT zonnecel. a: Resultaat van het CISCuT proces, een quasi eindeloze CISCuT-tape [Wink04]. b: Testmodule opgebouwd uit 6 CISCuT strips (van 22 cm) [Wink04]. c: Typisch tijdens dit onderzoek bestudeerd CISCuT sample, bestaande uit één strip met 9 individuele ZnO:Al contacten.

- (f) De randen van de CISCuT tape worden vervolgens bedekt met een isolerend laagje, dit om kortsluiting bij het connecteren van de cellen tot een module te voorkomen (zie stap (h)).
- (g) De CISCuT-zonnecelstructuur wordt vervolgens vervolledigd met de depositie van een *transparant geleidend voorcontact*, zodat een goede stroomcollectie mogelijk wordt. Eerst wordt hiertoe een *dunne intrinsieke ZnO-laag gesputterd* met een dikte van 100 nm, gevolgd door een *sterk geleidende n-type ZnO:Al film* van 1  $\mu\text{m}$ . Het op die manier verkregen voorcontact vertoont een transparantie van ongeveer 90%.  
De oorspronkelijke kopertape is op dit moment omgevormd tot een quasi eindeloze en flexibele CISCuT-zonnecel (zie figuur 5.4a).
- (h) De verkregen CISCuT zonneceltape kan nu tot een volwaardige module geassembleerd worden. CISCuT-strips van gelijke lengte worden geknipt en met de CIS-zijde op een plastic folie geplaatst die dienst zal doen als beschermende bovenlaag. De strips worden zo gearrangeerd dat ze elkaar ‘dakpansgewijs’ net overlappen (ongeveer 1 mm overlap) zodat alle zonnecelstrips in serie komen te staan. Een goed elektrisch contact tussen twee opeenvolgende cellen wordt verzekerd door een geleidende lijm<sup>10</sup>. De twee contacten van de module worden gevormd door de koperzijde

<sup>10</sup>De lijm is geleidend door een hoge concentratie metaaldeeltjes.

van de eerste en de laatste CISCuT-strip<sup>11</sup>. Tenslotte wordt ook de achterzijde afgewerkt met een plastic folie zodat een volledig ingecapselde flexibele module ontstaat. Een voorbeeld van een kleine testmodule wordt getoond in figuur 5.4b.

Het volledige productieproces vindt plaats aan een pilootlijn die als doel heeft de haalbaarheid van de productie van deze zonnecellen aan te tonen. Een dergelijke eerder kleinschalige pilootlijn laat bovendien gemakkelijker toe bepaalde procesparameters continu te optimaliseren. We denken hierbij vooral aan de sulfurisatieparameters (temperatuur, snelheid, druk...), die bepalend zijn voor de groei van de CIS-laag.

### Onderzochte CISCuT samples

Om een meer gedetailleerde studie van de CISCuT zonnecel mogelijk te maken, werden kleinere CISCuT samples gemaakt en ons ter beschikking gesteld. Deze onderzoekssamples bestaan uit 7 cm lange, in de pilootlijn gegroeide, CISCuT strips (enkel stap (a) tot en met (d)), die vervolgens verder manueel werden afgewerkt met negen cirkelvormige contacten. Iedere strip bestaat dus eigenlijk uit 9 kleine, individuele en identieke zonnecellen (zie figuur 5.4c). Om de invloed van de contactstructuur te kunnen onderscheiden van deze van de CIS-laag, werden strips geleverd met verschillende contactstructuren. Een overzicht van de beschikbare samples met de aangebrachte contactstructuur wordt gegeven in tabel 5.2. Er waren samples beschikbaar die geproduceerd werden in drie verschillende periodes en aangezien de productieparameters (i.e. de sulfurisatieparameters) voortdurend geoptimaliseerd werden, zou dit kunnen impliceren dat die CIS-lagen niet equivalent zijn<sup>12</sup>. Later zal blijken dat ze echter geen merkbare verschillen vertonen. Wel kunnen we opmerken dat samples geproduceerd vóór december 2002 wel verschilden van de door ons bestudeerde samples. Zo vertoonden ze bijvoorbeeld lagere en minder consistente efficiënties [Vers04b, Vers07a]<sup>13</sup>. Ook de structurele eigenschappen van de CIS-laag blijken verschillend in de eerder geproduceerde samples (zie bijvoorbeeld [Wink00]). Hier komen we echter later nog uitgebreider op terug (zie hoofdstuk 6).

---

<sup>11</sup>Merk op dat op deze manier de eerste CISCuT zonnecelstrip geen bijdrage levert tot de energieopbrengst van de module. Om de bijdrage van de eerste cel niet te verliezen zou een bijkomend metallisch contact aan de voorkant van de eerste strip moeten geplaatst worden waardoor de module geen esthetisch homogeen uitzicht meer zou hebben.

<sup>12</sup>De CIS-lagen van verschillende strips die tijdens dezelfde periode (en dus onder dezelfde omstandigheden) werden gegroeid, kunnen wel als equivalent beschouwd worden.

<sup>13</sup>Dergelijke oudere samples werden aanvankelijk wel onderworpen aan een elektrische karakterisatie aan de onderzoeksgroep ELIS van de Universiteit Gent. Hiervoor verwijzen we naar de doctoraatsthesis van Johan Verschraegen[Vers07a].

<i>Productiedatum</i>	<i>Samplenaam</i>	<i>Contactstructuur</i>
december 2002	G1C	CuI/i-ZnO/ZnO:Al
juni 2004	A1	i-ZnO/ZnO:Al
juni 2004	A3	CuI
juni 2004	A6	CuI/ZnO:Al
mei 2005	G1	CuI/i-ZnO/ZnO:Al
mei 2005	G5	i-ZnO/ZnO:Al
mei 2005	G11	CuI

Tabel 5.2: Overzicht van de beschikbare samples. De naamgeving van de samples gebeurde arbitrair en is specifiek voor dit doctoraatsonderzoek.

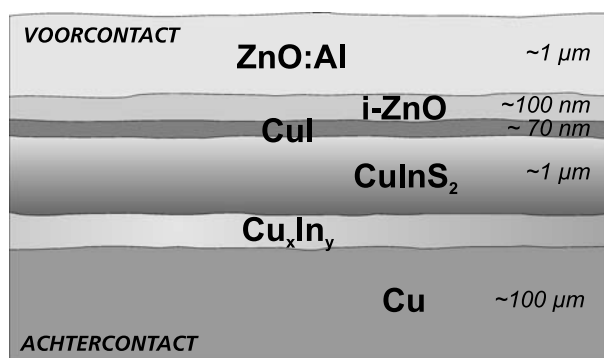
### 5.2.2 De CISCuT celstructuur

In deze paragraaf gaan we wat meer in detail in op de opbouw en de elektrische structuur van de CISCuT zonnecel. Een schematische voorstelling van de volledige zonnecelstructuur wordt gegeven in figuur 5.5.

De eigenlijke zonnecel wordt gedragen door de flexibele kopertape die tegelijkertijd ook dienst doet als achtercontact. Tussen de Cu-tape en de CIS-laag heeft zich een intermetallische  $\text{Cu}_x\text{In}_y$  transitie laag gevormd, waarvan de stoichiometrie over een groot bereik kan variëren. Deze laag is een overblijfsel van de oorspronkelijke gesmolten In-Cu precursorlaag, die tijdens de sulfurisatiereactie niet helemaal werd omgezet in  $\text{CuInS}_2$ .

Eigenlijk wordt tijdens de sulfurisatiereacties eerst een  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ -fase gevormd die daarna (onder invloed van continue Cu-diffusie vanuit de Cu-tape) omgezet wordt in  $\text{CuInS}_2$  [Wink01, Wink04]. Afhankelijk van de sulfurisatieparameters gebeurt deze laatste omzetting al of niet volledig. Zo kwamen in de eerste generaties van de CISCuT zonnecellen beide fasen voor [Wink00]. In hoofdstuk 6 zal aangetoond worden dat de CIS-laag van de samples die tijdens dit onderzoek bestudeerd werden, echter enkel de  $\text{CuInS}_2$  fase bevatten.

De gevormde CIS-laag heeft een dikte van de orde van één  $\mu\text{m}$  en blijkt (overwegend) n-type te zijn. Dit is in tegenstelling met de meeste publicaties over zonnecellen op basis van  $\text{CuInS}_2$ , waar de CIS-laag steevast p-type is [Sche93, Ogaw94, Klen97, Siem01]. Aangezien het  $\text{CuInS}_2$  niet opzettelijk werd gedoteerd, moeten intrinsieke defecten dus verantwoordelijk zijn voor dit n-type karakter van de absorberlaag in de CISCuT zonnecel. Mogelijke defecten die aanleiding kunnen geven tot een dergelijke n-type geleidbaarheid zijn zwavelvacatures ( $V_S$ ) en  $\text{In}_{\text{Cu}}$  anti-site defecten. Vandaar dat verondersteld wordt dat de gegroeide CIS-laag zwaveldeficiënt of indiumrijk is. De tijdens dit doctoraatsson-



Figuur 5.5: Schematische voorstelling van de structuur van de CISCuT zonnecel.

derzoek bestudeerde CIS-lagen vertonen een intrinsieke doteringsconcentratie van 2 tot  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Voor een meer uitgebreide studie van de elektrische eigenschappen van de CIS-laag en de volledige CISCuT-cel verwijzen we naar hoofdstuk 8. De structurele karakterisatie en een PL studie van de CIS-laag komen uitgebreid aan bod in hoofdstuk 6 en 7.

Aangezien de absorberlaag n-type is, dient een p-type materiaal gebruikt te worden als vensterlaag om tot een werkende zonnecel te komen. De n-type CdS vensterlaag die andere auteurs standaard gebruiken [Sche93, Ogaw94, Klen97, Siem01], kan dus nu niet gebruikt worden. In een eerste testfase werd daarom een 50 nm dikke  $\text{p}^+$ -Cu(S,O)-laag aangebracht op de CIS-laag (na wegetsen van het  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ )<sup>14</sup>, wat resulteerde in werkende zonnecellen [Penn98, Wien00, Degr00].

In een latere fase werd de celstructuur verder verbeterd door de Cu(S,O)-laag te vervangen door de reeds eerder vermelde  $\text{p}^+$ -type CuI bufferlaag [Wien01]. Dit maakte de productie van zonnecellen met een hogere efficiëntie mogelijk. De voornaamste verklaring voor deze vooruitgang is te vinden bij de grotere bandgap van CuI. Het Cu(S,O)-materiaal heeft immers een verboden zone van 2.6 eV, zodat licht met een golflengte kleiner dan 475 nm<sup>15</sup> in deze laag geabsorbeerd wordt, in plaats van door te dringen tot de CIS-absorberlaag. CuI daarentegen, heeft een verboden zone van 3.1 eV ( $\lambda \approx 400 \text{ nm}$ ), zodat een groter deel van het zonnenspectrum (het volledige visuele gebied) kan benut worden.

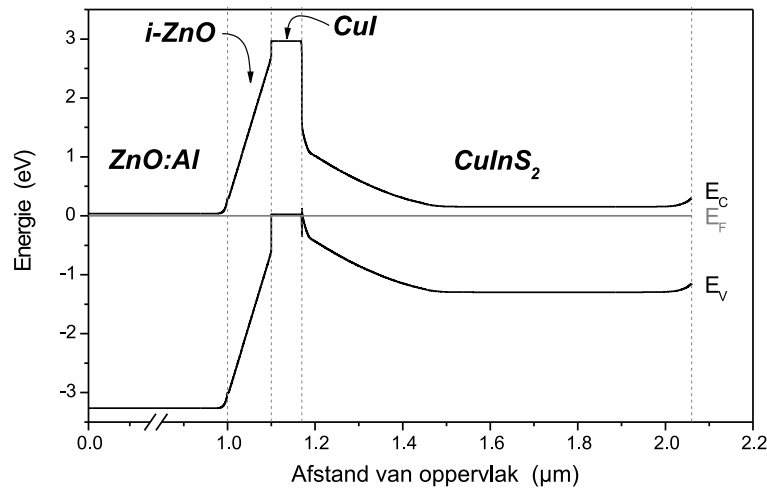
Ook de banduitlijning van CuI met CuInS<sub>2</sub> is optimaal. Het bandenschema van de CISCuT-zonnecel wordt getoond in figuur 5.6. Aan de CuI/CuInS<sub>2</sub> interface is er een kleine, smalle piek (Eng.: 'spike') te zien in de valentieband. Alhoewel een dergelijke piek een barriere kan vormen voor het stroomtransport door de junctie, blijkt uit zowel simulaties met SCAPS<sup>16</sup>, als experimentele metingen dat een dergelijke piek met een be-

<sup>14</sup>Deze oudere cellen met een Cu(S,O)-bufferlaag werden tijdens dit doctoraat evenwel niet bestudeerd.

<sup>15</sup>Met andere woorden het blauwe gedeelte van het zichtbaar licht.

<sup>16</sup>In deze simulaties werd geen rekening gehouden met het eventuele tunnelen doorheen deze piek.





Figuur 5.6: Bandenschema van de CISCuT zonnecel [Vers07a]. *Gegenereerd met het softwarepakket SCAPS [Burg00].*

perkte hoge zelfs een positief effect heeft op de efficiëntie van de zonnecel [Kono03]<sup>17</sup>. Een recente uitbreiding van het simulatieprogramma SCAPS met intrabandtunneling wijst uit dat ook hogere pieken geen negatief effect hebben op de efficiëntie (op voorwaarde dat het een nauwe piek betreft) [Vers07a, Vers07b].

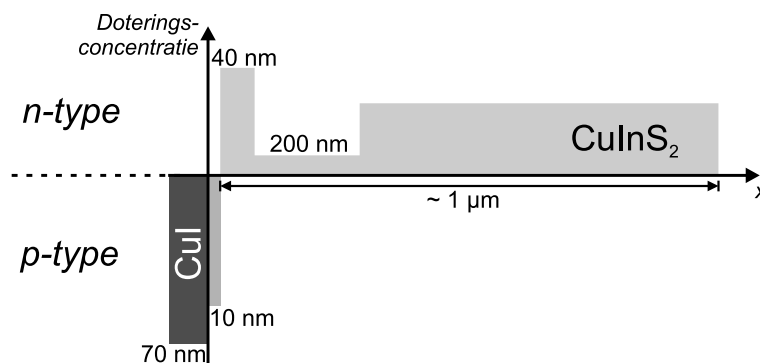
Er zijn echter ook enkele nadelen verbonden aan CuI, zoals zijn UV-gevoeligheid en de instabiliteit van het materiaal<sup>18</sup>. Aangezien de folie waarin de modules worden ingekapseld, chemisch inert is voor jodium en bovendien het UV-licht absorbeert, vormen de genoemde minpunten geen groot probleem meer. De CuI bufferlaag heeft typisch een zeer grote doteringsconcentratie van  $10^{19}$  tot  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ .

Met de CuI/CuInS<sub>2</sub> p<sup>+</sup>n-structuur hebben we eigenlijk reeds een zonnecel. Om een goede stroomcollectie te kunnen verzekeren is er echter ook nog een goed geleidende voorcontactstructuur nodig. Hiervoor zijn er twee mogelijkheden: ofwel wordt er op de CuI-laag een metallisch grid aangebracht, ofwel wordt het volledige oppervlak bedekt met een transparante geleidende laag<sup>19</sup>. Alhoewel beide methodes in theorie equivalent kunnen zijn, bleek uit onderzoek [Wien01] dat de tweede mogelijkheid de beste resultaten opleverde. Als transparante geleider werd gekozen voor ZnO, gedoteerd met aluminium. Om een goed contact met de CuI laag te verzekeren, wordt eerst een dunne (ongeveer 100 nm) on-

<sup>17</sup>Het ontbreken van een dergelijke piek, dus een vlakke overgang of een afgrond (*Eng.*: ‘cliff’) aan de interface, leidt zelfs tot een verlaagde efficiëntie [Kono03].

<sup>18</sup>Het CuI is immers vatbaar voor de uitdiffusie van jodium, zodat een adequate inkapseling van de laag vereist wordt. Dit werd ook in de praktijk tijdens dit doctoraatsonderzoek duidelijk: de samples die enkel een aan de lucht blootgestelde CuI bufferlaag hadden (m.a.w. zonder ZnO lagen), konden niet meer elektrisch uitgemeten worden, omdat het CuI door jodium uitdiffusie onvoldoende geleidend geworden was.

<sup>19</sup>Aangezien dit steeds oxides zijn spreekt men ook van *TCO* of *Transparent Conducting Oxide*.



Figuur 5.7: Voorgestelde doteringsstructuur van de CISCuT zonnecel [Vers05a, Vers07a]. Let op de dunne p-type CIS-laag aan de CuI/CuInS<sub>2</sub>-interface.

gedoteerde ZnO-film gesputterd, gevolgd door een dikkere film ZnO:Al (ongeveer 1  $\mu\text{m}$ ). De i-ZnO tussenlaag kan bovendien fungeren als eventuele diffusiebarrière voor zowel het I uit de CuI laag, als het Al uit de ZnO:Al film. We moeten hierbij wel onmiddellijk opmerken dat ZnO:Al een sterke n-type geleiding vertoont, waardoor er dus een n<sup>+</sup>-p<sup>+</sup>-n structuur verkregen wordt<sup>20</sup>. Het is evident dat een p-type transparante geleider een logischere keuze zou zijn geweest, zodat de eenvoudige pn-structuur kon behouden worden. Er zijn echter maar weinig p-type TCO's bekend<sup>21</sup> en die waren nog onvoldoende beschikbaar ten tijde van de ontwikkeling van het CISCuT proces. Bovendien evenaren ze de geleidbaarheid van de bekende n-type TCO's nog niet.

Ondanks de onorthodoxe n-p-n structuur blijkt de cel zich toch als een gewone pn-junctie te gedragen. De verklaring hiervoor is dat de ZnO/CuI-junctie een zogenaamde *tunnel-junctie* vormt, waarbij de elektronen nagenoeg ongehinderd doorheen de junctie tunnelen (ofwel rechtstreeks van band naar band, ofwel indirect via grensvlaktoestanden). Hierdoor is het net alsof de ZnO structuur een *ohms contact* vormt met het CuI. De hiermee overeenstemmende bandstructuur wordt gegeven in figuur 5.6. Een tunneljunctie wordt wel vaker gebruikt als ohms contact bij onder andere multi-junctie a-Si zonnecellen [Kwak06] en UV-laserdiodes [Kami04].

We beëindigen deze paragraaf met een laatste belangrijke vaststelling: ook zonder CuI laag (of andere p<sup>+</sup>-laag) blijkt de CISCuT structuur zich als een diode te gedragen! Dit impliceert dat er zich binnen de CIS-laag nog een junctie moet bevinden. Het bestaan van een dergelijke *interne pn-junctie* wordt zowel bevestigd door IV- en CV- metingen, met bijhorende simulaties [Degr00, Vers05a], als door meer rechtstreekse metingen, zoals EBIC en thermo-elektische krachtmetingen [Kono01]. Ook onze eigen elektrische metingen aan

<sup>20</sup>Rekening houdend met de instrinsieke ZnO laag, kunnen we zelfs spreken van een n<sup>+</sup>-i-p<sup>+</sup>-n structuur

<sup>21</sup>Enkele voorbeelden van transparante materialen die een p-type geleiding kunnen vertonen zijn CuAlO<sub>2</sub> [Kawa97], CuGaO<sub>2</sub> [Ueda01] en SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Kudo98].

cellen met en zonder CuI-laag (hoofdstuk 8) bevestigden dat.

De pn-junctie wordt gevormd door een dunne p-type CIS-laag aan het oppervlak van de n-type CuInS<sub>2</sub> film. Een mogelijk model voor de CISCuT-doteringsstructuur werd opgesteld aan het ELIS tijdens het doctoraatswerk van Johan Verschraegen [Vers05a, Vers07a]<sup>22</sup> en wordt gegeven in figuur 5.7. Naast de dunne p-type CuInS<sub>2</sub>-laag aan de CuI/CuInS<sub>2</sub> interface, wordt ook een niet-homogene doteringsconcentratie verondersteld in een gebied nabij de junctie [Vers04a].

Zelfs met de aanwezigheid van een interne pn-junctie, blijft de CuI-laag echter noodzakelijk om een voldoende grote openklemspanning te verkrijgen [Wien01, Vers05a].

---

<sup>22</sup>Het model werd opgesteld op basis van CV- en IV-metingen, samen met uitgebreide simulaties in SCAPS.



## Hoofdstuk 6

# Structurele karakterisatie van de CISCuT zonnecel.

Alhoewel er in de literatuur enkele publicaties beschikbaar zijn over de structuur van de CISCuT zonnecel, betreft het daar CISCuT-cellen van een oudere generatie die (zoals zal blijken) structureel verschillen van de samples onderzocht tijdens dit doctoraatswerk. Om een inzicht te verkrijgen in de structurele eigenschappen van de beschikbare samples, was een nieuw karakterisatieonderzoek dus nodig. Aangezien een dergelijk onderzoek echter niet tot de kern van deze doctoraatsstudie behoort, beperkten we ons tot een aantal standaardmetingen met in het labo beschikbare technieken, maar die ons desalniettemin waardevolle informatie kunnen opleveren.

### 6.1 X-stralen diffractie (XRD)

Wat betreft de structurele karakterisatie van de CISCuT-zonnecel, interesseren we ons vooral in de structuur van de CIS-absorberlaag die in een belangrijke mate bepalend is voor de eigenschappen van de zonnecel. Deze laag wordt gevormd door de sulfurisatie van de In-Cu precursorlaag tijdens een complex proces van verschillende zowel achtereenvolgende als gelijktijdige reacties [Wink04]. Afhankelijk van de procesparameters komen verschillende fasen voor in de uiteindelijke absorberlaag.

Ook de eigen samples werden onderzocht met XRD<sup>1</sup>. De opstelling bestond uit een commerciële *Siemens D5000  $\theta$ - $2\theta$  diffractometer*, waarbij gebruik gemaakt werd van de  $\text{Cu-K}\alpha$ -emissielijn als stralingsbron ( $E = 8038$  eV;  $\lambda \approx 0.1542$  nm). We gebruikten telkens een stukje van de CISCuT-strip waar geen voorcontactstructuur ( $\text{CuI}/\text{ZnO}$ ) was op aangebracht. Op die manier wordt de interpretatie van het uiteindelijke spectrum niet nodeloos gecompliceerd en hoeven we enkel de CIS-laag en de onderliggende Cu-tape te beschouwen. Er werden verscheidene samples uitgemeten van verschillende samplereeksen (mogelijks overeenkomend met verschillende sulfurisatieparameters en dus verschillende structuur). Alle samples vertonen echter hetzelfde diffractiespectrum.

Een dergelijk spectrum wordt getoond bovenaan in figuur 6.1. Het in de figuur weergegeven spectrum werd reeds gecorrigeerd voor een continu *achtergrondsignaal*. Aangezien deze achtergrond niet analytisch kan beschreven worden, werd hij gefit met een zesdegraadspolynoom en daarna van het spectrum afgetrokken.

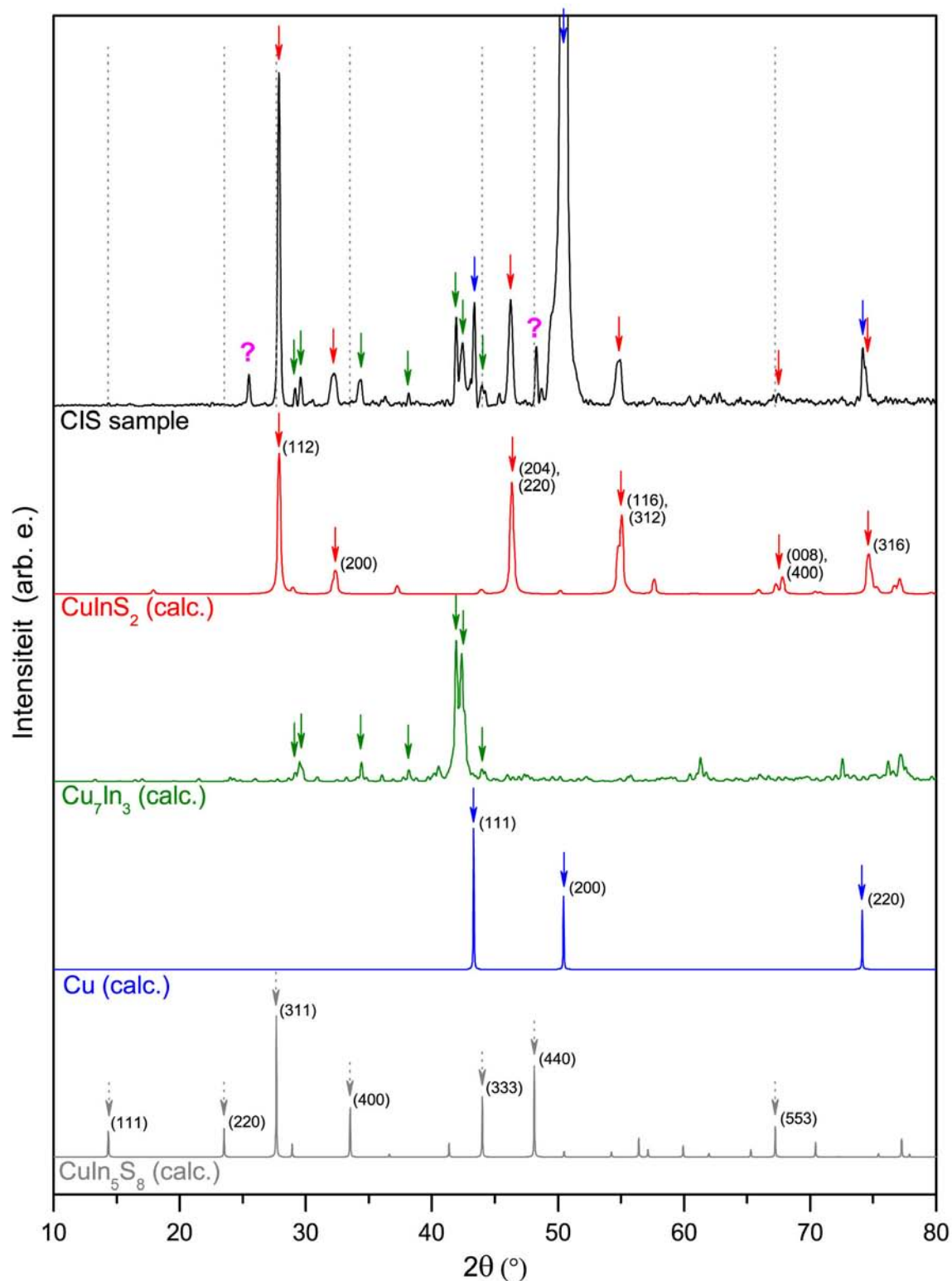
Om de identificatie van de verschillende fasen aan de hand van de gevonden diffractiepieken op een goed onderbouwde manier mogelijk te maken, werd het volledige XRD-spectrum van enkele mogelijk voorkomende fasen berekend aan de hand van hun kristalstructuur<sup>2</sup>. Hiervoor werd beroep gedaan op het vrij beschikbare softwarepakket POWDERCELL 2.4<sup>3</sup> [Nolz98], dat niet alleen toelaat het theoretisch XRD-spectrum te berekenen aan de hand van een ingegeven kristalstructuur, maar dat hierbij ook rekening houdt met een aantal experimentele parameters (zoals geometrie van de opstelling, gebruikte stralingsbron, gebruik monochromator, slits...), teneinde het spectrum waarheidsgetrouw te kunnen simuleren. Daarnaast is het met deze software mogelijk een zogenaamde ‘*verfijning*’ door te voeren waarbij het berekende spectrum gefit wordt aan het experimentele spectrum door variatie van één of meerdere parameters. Onder mogelijke verfijningsparameters vallen onder andere voor iedere fase een schaalfactor, de roosterparameters, lijnverbreding (bijvoorbeeld ten gevolge van korrelgrootte en stress) en preferentiële oriëntatie. Voor onze toepassing werden echter enkel de schaalfactoren en de lijnverbreding gevarieerd, waarmee zoals zal blijken het experimentele spectrum voor het grootste deel reeds voldoende getrouw kon gereproduceerd worden. Dergelijke gesimuleerde XRD-spectra van enkele belangrijke fasen worden ook getoond in figuur 6.1, samen met de Miller-indices van de meest intense pieken. De hiervoor gebruikte kristalstructuur is terug te vinden in

---

<sup>1</sup>Een korte uiteenzetting van XRD wordt gegeven in bijlage A.1.

<sup>2</sup>Dit in tegenstelling tot wanneer we enkel een beroep zouden doen op de patroon (PDF) database van een welliswaar groot aantal verschillende stoffen, maar die enkel de positie en de intensiteit van de XRD-pieken bevat voor de materialen in homogene poedervorm, gemeten onder ideale omstandigheden. Men beperkt zich in dat geval dus tot discrete lijnen, wat in het geval van een groot aantal dicht bij elkaar gelegen lijnen en voor samples die niet in poedervorm worden uitgemeten, soms onvoldoende uitsluitsel kan geven.

<sup>3</sup>Slechts één van verschillende mogelijke softwarepakketten.



Figuur 6.1: Gemeten XRD-spectrum van een CISCuT-tape (bovenaan), samen met de berekende XRD-spectra van de constituerende enkelvoudige fasen. De reflecties van een CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-fase (onderaan weergegeven) zijn niet terug te vinden in het gemeten spectrum (voor de duidelijkheid worden de posities van de meest prominente XRD-pieken van deze fase in het experimenteel spectrum weergegeven met stippellijnen).

de literatuur en wordt gegeven in bijlage C.

De veruit meest intense diffractiepiek in het gemeten spectrum komt voor bij  $2\theta \approx 50^\circ$  en wordt, omdat hij bijna 40 maal (!) groter is dan de tweede grootste piek (bij  $2\theta \approx 28^\circ$ ), niet volledig weergegeven in de figuur. Deze piek komt overeen met de (200)-diffractiepiek van Cu en is zonder twijfel afkomstig van het *Cu-tape substraat*. Merkwaardig is dat er een *duidelijke preferentiële oriëntatie* is volgens de  $\langle 200 \rangle$ -richting. Om hiervoor een gefundeerde verklaring te geven, beschikken we echter over onvoldoende informatie. De preferentiële oriëntatie kan het gevolg zijn van het verwarmen en gedeeltelijk smelten van het Cu tijdens het sulfurisatieproces, eventueel in combinatie met de spanning in de koperband, maar kon ook reeds aanwezig zijn in de oorspronkelijke kopertape (vóór depositie). Bij de verfijning van het theoretische spectrum werden de  $2\theta$ -bereiken van de Cu-pieken uitgesloten, vanwege de grote intensiteit van de (200)-piek in vergelijking met de andere pieken en de sterke preferentiële oriëntatie.

De tweede meest intense diffractiepiek bij  $2\theta \approx 28^\circ$  kan samen met enkele kleinere pieken toegeschreven worden aan de *CuInS<sub>2</sub>-chalcopyrietstructuur*. De experimentele piekposities komen zeer goed overeen met de berekende en bovendien komen ook de onderlinge intensiteiten vrij goed overeen met de theoretische waarden voor poeders. We kunnen dus stellen dat de CuInS<sub>2</sub> absorberlaag *geen preferentiële orientatie* vertoont.

Bij een structurele karakterisatie van CISCuT-lagen van vroegere generaties [Wink00, Wink04], bleek er naast een CuInS<sub>2</sub>-fase ook een belangrijke aandeel CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> aanwezig (dat een afzonderlijke laag vormde tussen twee CuInS<sub>2</sub> lagen). In de door ons onderzochte samples was er met XRD geen spoor te vinden van een dergelijke CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-fase. Het theoretische spectrum van het CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> spinel wordt getoond onderaan in figuur 6.1 en de posities van de belangrijkste diffractiepieken worden bijkomend aangeduid met stipellijnen in het experimentele spectrum (bovenaan). Aangezien de meest intense piek (de (311)-piek) nagenoeg samenvalt met de (112)-piek van CuInS<sub>2</sub>, blijkt de *afwezigheid van CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>* vooral uit het ontbreken van de (111), (220) en (400)-diffractiepieken (die trouwens in referenties [Wink00] en [Wink04] wel zichtbaar waren).

Na identificatie van de Cu- en CuInS<sub>2</sub>-pieken (en uitsluiting van CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>), blijven er nog steeds een groot aantal kleinere pieken onbenoemd, waarvan de toewijzing minder triviaal is. Na evaluatie van verschillende mogelijkheden blijkt dat de aanwezigheid van een *Cu<sub>7</sub>In<sub>3</sub> intermetallische fase* bijna alle resterende pieken kan verklaren. Aangezien Cu<sub>7</sub>In<sub>3</sub> een triklien rooster heeft, de roostervorm met de laagste symmetrie, zijn er een zeer groot aantal diffractiepieken mogelijk. Een theoretische berekening levert meer dan 700 (!) mogelijke lijnen op in het  $2\theta$ -gebied van  $10^\circ$  tot  $80^\circ$ . Aangezien vele verschillende diffractielijnen zeer dicht bij elkaar liggen (dichter dan de experimentele resolutie) is het



nagenoeg onmogelijk om zich een realistisch beeld te vormen van het werkelijke spectrum. Hier wordt de kracht geïllustreerd van een programma zoals POWDERCELL dat rekening houdend met de experimentele instellingen en een bepaalde lijnverbreding een meer realistisch spectrum kan genereren. Dit uit zich vooral in het succesvol reproduceren van de ‘dubbele’ piekstructuren rond  $2\theta \approx 29^\circ$  en  $2\theta \approx 42^\circ$ , die elk opgebouwd zijn uit meerdere dicht bij elkaar liggende diffractielijnen. Deze fase is een restant van de *In-Cu precursor-laag*. Ook hier wordt geen duidelijke preferentiële oriëntatie waargenomen.

Tenslotte blijven nog twee ongeïdentificeerde pieken over bij  $2\theta \approx 26^\circ$  en  $2\theta \approx 48^\circ$ . Alhoewel een definitieve toewijzing van deze diffractiepieken aan de hand van de beschikbare PDF<sup>4</sup>-database niet succesvol was, wordt aangenomen dat het hier met waarschijnlijk gaat om een andere  $\text{Cu}_m\text{In}_n$  fase [Penn98].

We merken om af te sluiten nog op dat het XRD-spectrum ook geen diffractiepieken afkomstig van  $\text{Cu}_2\text{S}$  bevatte, in overeenstemming met feit dat het tijdens (of vlak na) de sulfurisatie gevormde  $\text{Cu}_2\text{S}$  aan het oppervlak reeds verwijderd werd met een KCN-ets, maar ook een indicatie dat een dergelijke binaire verbinding zich niet gevormd heeft binnen de CIS-laag. Ook de andere mogelijke binaire In-S verbindingen werden trouwens niet teruggevonden.

### XRD-informatiediepte

Om de XRD-bespreking af te ronden gaan we nog even in op de informatiediepte van dergelijke XRD-metingen; met andere woorden: met welk deel van het sample komt het spectrum uit figuur 6.1 overeen? X-stralendiffractie is immers in essentie wel een ‘oppervlaktechniek’, maar als de onderzochte laag zeer dun is (zoals bij de CISCuT samples) is dit niet meer zo éénduidig.

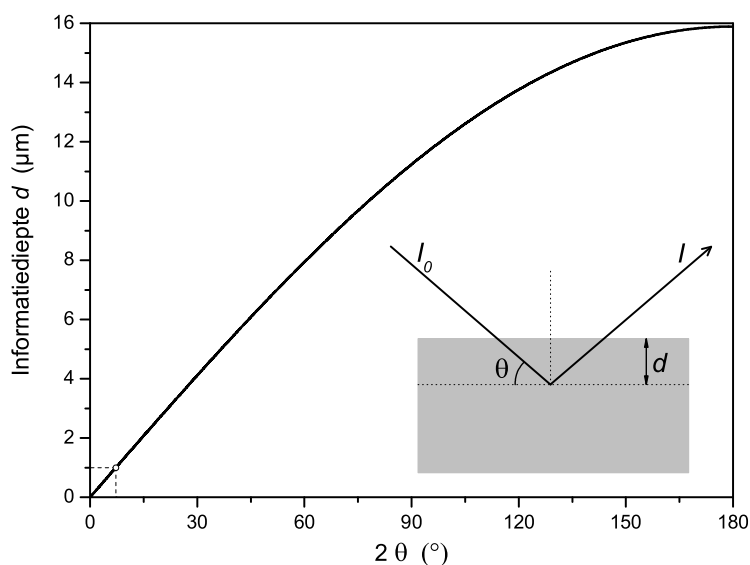
De informatiediepte van XRD is rechtstreeks gerelateerd aan de indringdiepte van de X-stralen in het materiaal, wat bepaald wordt door de absorptiecoëfficiënt van dat materiaal voor deze X-stralen. De attenuatie van de stralingsintensiteit door het samplemateriaal gebeurt exponentieel en kan beschreven worden door een typische extinctiewet:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu\ell} \quad (6.1)$$

Hierin zijn  $I_0$  en  $I$  respectievelijk de oorspronkelijke en de gereflecteerde intensiteit,  $\mu$  is de absorptiecoëfficiënt en  $\ell$  de weglengte doorheen het materiaal. Op basis van deze formule kan dan eenvoudig een uitdrukking voor de informatiediepte  $d$  in functie van de

---

<sup>4</sup>Powder Diffraction File



Figuur 6.2: XRD-informatiediepte in functie van de detectorhoek  $2\theta$  voor de bestraling van  $\text{CuInS}_2$  met  $\text{Cu-K}\alpha$  straling. Berekend voor een attenuatie van 90% ( $I/I_0 = 0.1$ ).

invalshoek  $\theta$  afgeleid worden (zie ook inzet in figuur 6.2):

$$d = -\frac{1}{2\mu} \cdot \sin \theta \cdot \ln \frac{I}{I_0}, \quad (6.2)$$

waarin  $\theta$  de hoek is tussen sample-oppervlak en invalrichting van de X-stralen. De factor 2 in de noemer van formule (6.2) houdt rekening met het ook opnieuw uittreden van de gereflecteerde straling, teneinde te kunnen gedetecteerd worden.

We passen deze formule nu toe op de CISCuT structuur, waarbij we de parameters van de meest prominente fase, zijnde  $\text{CuInS}_2$  gebruiken. Voor dat materiaal bedraagt de absorptiecoëfficiënt bij bestraling met  $\text{Cu-K}\alpha$ -straling<sup>5</sup>  $\mu = 724.5 \text{ cm}^{-1}$ . Het resultaat van deze berekening wordt grafisch weergegeven in figuur 6.2, waar de informatiediepte getoond wordt in functie van de detectorhoek  $2\theta$ . De informatiediepte neemt logischerwijs toe naarmate de invalshoek groter wordt, om maximaal te worden bij loodrechte inval. Uit de figuur wordt ook duidelijk dat de informatiediepte groot is in vergelijking met de dikte van de CIS-laag ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ). Zodra  $2\theta$  groter wordt dan  $10^\circ$ , zal reeds de volledige laag uitgemeten worden en er dus ook informatie over de onderliggende lagen ( $\text{Cu}_x\text{In}_y$ -laag en Cu-tape) worden verkregen. In dit opzicht is het trouwens ook logisch dat de Cu-tape de grootste bijdrage levert in het XRD-spectrum. Bij deze XRD-metingen is het dus onmogelijk om diepte-informatie te relateren aan de diffractiehoek (dit in tegenstelling tot de CdS/CdTe zonnecellen, waar dat wel mogelijk was, vooral omdat de CdTe-absorberlaag 10 maal dikker was [Vers05c]).

<sup>5</sup>Berekend met POWDERCELL op basis van de massa-absorptiecoëfficiënten van de individuele atomen en de kristalstructuur.

## 6.2 X-stralen foto-elektronspectroscopie (XPS)

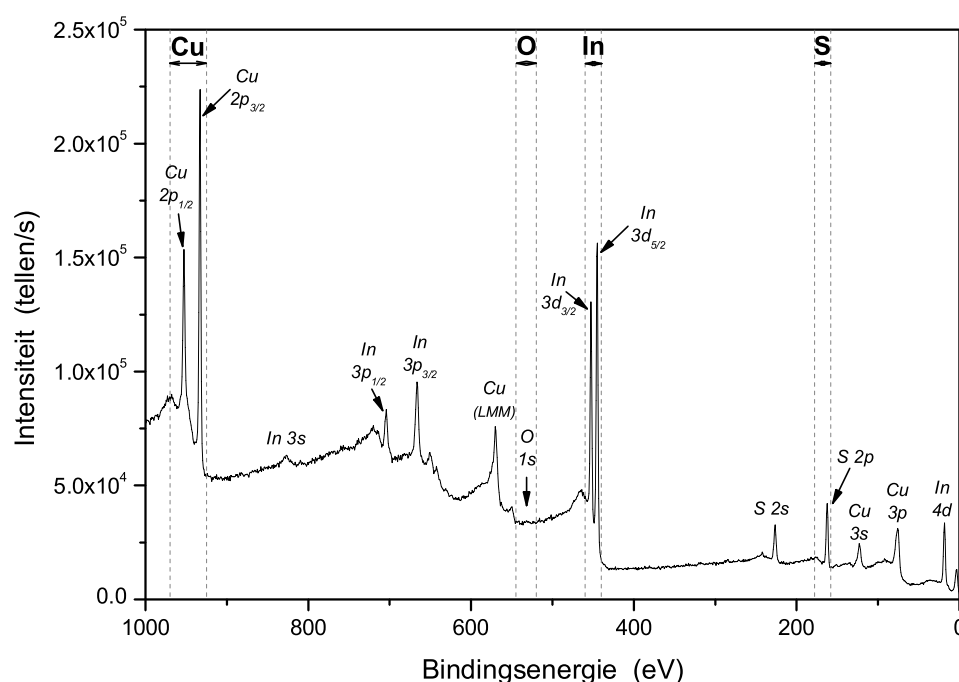
XPS-spectra<sup>6</sup> werden gemeten met een *Perkin Elmer PHI<sup>7</sup> ESCA 5500* systeem, waarin gebruik gemaakt werd van de gemonochromatiseerde Al-K $\alpha$ -emissielijn ( $E = 1486.6$  eV;  $\lambda \approx 0.834$  nm) als X-stralingsbron. Aangezien XPS een zuivere oppervlaktechniek is (de informatiediepte is slechts enkele nanometers), wordt er van de te bestuderen film sequentieel in-situ een dunne laag weggesputterd om zo ook informatie te verkrijgen over dieper gelegen gebieden. Op basis van de serie spectra opgenomen na iedere sputterstap, kan dan een diepteprofiel opgesteld worden. Het sputteren zelf gebeurt met Argon-ionen met een energie van 3 keV, telkens gedurende één minuut, wat resulteert in het verwijderen van ongeveer 10 nm per sputterstap. We kunnen hierbij echter onmiddellijk een aantal bemerkingen maken:

- De opgegeven *sputtersnelheid* van 10 nm/min is slechts een schatting gebaseerd op het verkregen diepteprofiel en de veronderstelde dikte van de CIS-laag ( $\approx 1\mu\text{m}$ ). Om een meer exacte relatie te vinden tussen de sputterduur en de weggesputterde laagdikte, is een calibratie vereist waarbij men gebruik maakt van dunne filmen waarvan de dikte exact gekend is. De sputtersnelheid varieert echter van element tot element, en de sputtersnelheid van een verbinding kan niet zomaar afgeleid worden uit de sputtersnelheid van de constituerende elementen, zodat in principe een calibratie zou moeten uitgevoerd worden voor elk bestudeerd materiaal. Vandaar dat men in de praktijk dergelijke calibraties meestal achterwege laat en voor het verkrijgen van absolute dieptewaarden een beroep doet op bijkomende meettechnieken (zoals bijvoorbeeld SEM-cross-secties). XPS-profileringsdata wordt dan ook standaard gegeven in functie van de totale sputtertijd; een conventie die we ook verder in deze paragraaf zullen toepassen.
- Een inherent nadeel aan het profileren door middel van sputteren, is dat de oppervlaktelaag van de gesputterde film (de laag die nu juist met XPS wordt onderzocht) hierdoor in meer of mindere mate kan veranderd worden. Bij de botsingscascade worden atomen immers verplaatst van hun roosterposities, wat zorgt voor de vermenging van verschillende lagen aan een interface. Daarnaast kunnen ook nog één of meerdere van volgende fenomenen optreden [Poat78]:
  - Het veroorzaken of versnellen van fasetransities of reacties aan interfaces als gevolg van het ionenbombardement.

---

<sup>6</sup>Voor een beknopte beschrijving van de XPS-techniek verwijzen we naar appendix A.2.

<sup>7</sup>Physical Electronics Incorporated



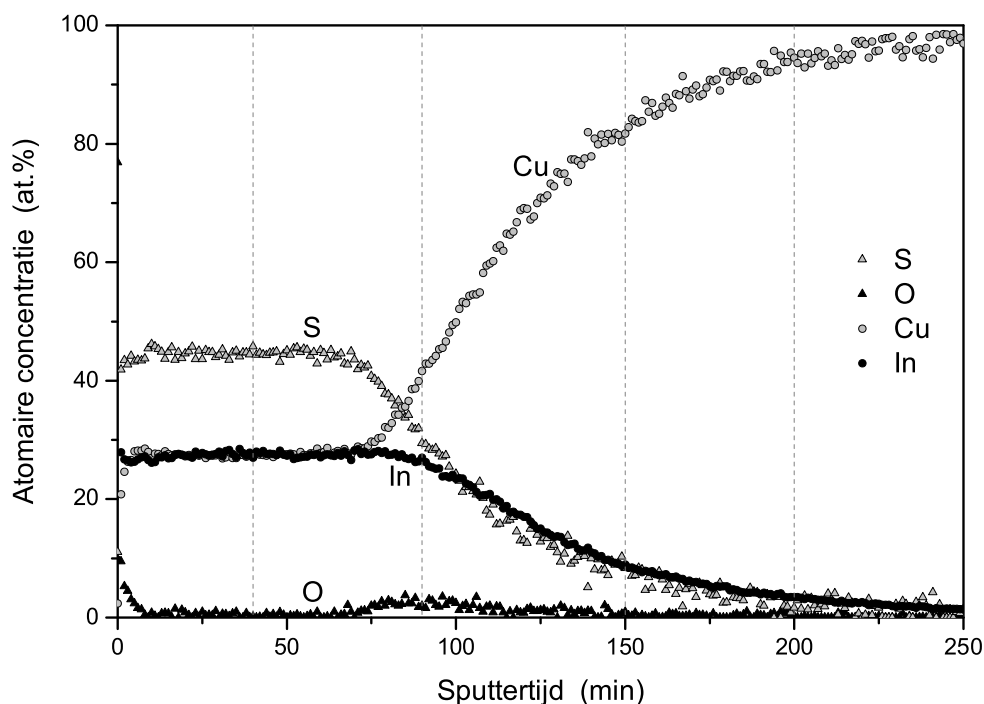
Figuur 6.3: Een XPS-overzichtsspectrum van een CISCuT-sample (na een sputtertijd van 5 min). De energiegebieden die in detail opgenomen werden tijdens de profielmeting worden aangeduid met stippellijnen.

- Het preferentieel sputteren van bepaalde elementen (in verbindingen), waardoor *kegelvorming* optreedt (zie ook paragraaf 7.2.3).
- Het preferentieel sputteren aan korrelgrenzen in polykristallijne films (of omgekeerd).
- ...

Al deze fenomenen leiden tot een degradatie van de diepteresolutie, een degradatie die toeneemt naarmate er meer gesputterd wordt. Dat betekent dat de effectieve resolutie ook in het geval van onze metingen een stuk lager zal zijn dan de eerder vermelde 10 nm.

Voor de XPS-studie werd opnieuw een stukje CISCuT-tape gebruikt zonder voorcontactstructuur. Een typisch overzichts-XPS-spectrum van een dergelijk sample wordt getoond in figuur 6.3, samen met de (meest waarschijnlijke) oorsprong van de verschillende pieken. Het betreft hier een meting die uitgevoerd werd na 5 min sputteren, dit om eventuele oppervlaktecontaminaties te verwijderen<sup>8</sup>. Voor het opmeten van het diepteprofiel werden logischerwijs de elementen Cu, In en S gevolgd met als bijkomend element O, een mogelijke onzuiverheid. De vier energiegebieden die daartoe in detail werden opgemeten, worden

<sup>8</sup>Het oppervlak van de CISCuT-samples werd immers gedurende lange tijd blootgesteld aan de atmosfeer, waardoor het oppervlak vervuild kan zijn (met bijvoorbeeld koolstof), wat dan weer een vertekend beeld zou kunnen geven van de samenstelling van de CIS-laag.



Figuur 6.4: XPS-diepteprofiel van de CISCuT-tape (op een plaats zonder voorcontact). De stippellijnen duiden de positie aan van de overeenkomstige XPS-spectra die weergegeven worden in de figuren 6.5 en 6.6.

ook op de figuur aangeduid.

Het gevonden diepteprofiel wordt gegeven in figuur 6.4, waar de procentuele atomaire concentratie werd uitgezet in functie van de totale sputterduur. Enkele van de volledige detailspectra worden per element en op verschillende sputtertijden (dieptes) gegeven in de figuren 6.5 en 6.6. De atomaire concentraties werden berekend op basis van de piekoppervlakte van de meest intense piek voor ieder element (namelijk Cu  $2p_{3/2}$ , In  $3d_{5/2}$ , S  $2p$  en O  $1s$ ), rekening houdend met de juiste gevoeligheidsfactoren<sup>9</sup> voor de gebruikte XPS-opstelling. Voor de verwerking werd gebruik gemaakt van het commerciële softwarepakket PHI MULTIPAK 6.1.

Op basis van de verkregen resultaten kunnen we volgende opmerkingen maken:

- We vinden een constante zwavelconcentratie van ongeveer 45%, samen met een constante Cu en In concentratie van 27% doorheen de CIS-laag (gebied: 5 - 70 min). Met een concentratie van 45% (in plaats van de stoichiometrisch verwachte 50%) lijkt de absorberlaag een kleine *zwaveldeficiëntie* te vertonen. Alhoewel dit consistent is met de n-type geleidbaarheid van de onderzochte film (wat kan veroorzaakt worden door zwavelvacatures [Kazm75, Mass81, Ueng90a, Look76]), is het niet onwaar-

<sup>9</sup>Dit zijn calibratiefactoren die het verband aangeven tussen de piekoppervlakte van een piek en de relatieve concentratie. De gevoeligheidsfactoren zijn afhankelijk van de geometrie van de XPS-opstelling en verschillend per element.

schijnlijk dat de schijnbare zwaveldeficiëntie veeleer geïntroduceerd werd ten gevolge van een hogere sputtersnelheid van zwavel, wat een reactief element is [Izum99]. Bovendien valt een experimentele fout van enkele procenten op de verkregen waarde voor de concentratie, binnen de nauwkeurigheid van de meettechniek.

Op basis van de constante Cu/In 1:1 verhouding doorheen de laag, kunnen we echter toch concluderen dat de samenstelling van de CIS-absorberlaag homogeen is in de diepte en dat enkel de  $\text{CuInS}_2$  fase aanwezig is. Het voorkomen van een  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  zou immers aanleiding geven tot een overmaat aan In, wat hier duidelijk niet het geval is. Merk op dat dit resultaat consistent is met de XRD-resultaten uit paragraaf 6.1. (In de CISCuT-cellen van eerdere generaties werd met SNMS-diepteprofilering wel een gebied gevonden met een veel lagere Cu/In verhouding, overeenkomend met de aanwezigheid van een  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ -laag [Wink00]. Deze fase kon dan trouwens ook teruggevonden worden in XRD-metingen op die samples.)

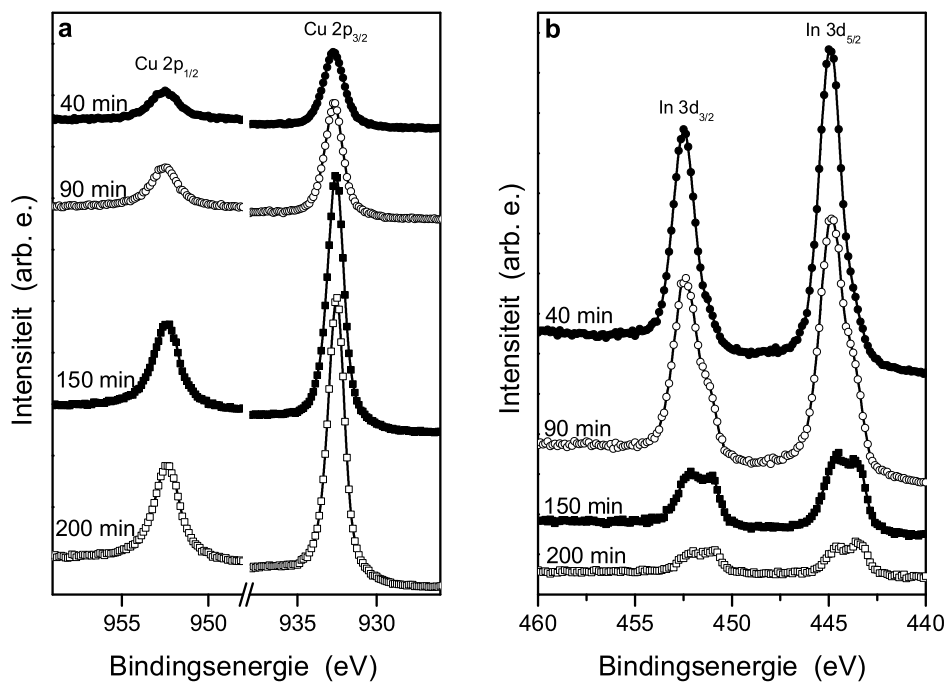
- De overgangen tussen de opeenvolgende lagen kunnen niet duidelijk geresolveerd worden. Zo is er geen abrupte overgang tussen de CIS-laag en de  $\text{Cu}_x\text{In}_y$ -laag of tussen deze laatste en de Cu-tape zichtbaar. Dit is echter weer een gevolg van de reeds eerder vermelde opmenging tussen opeenvolgende lagen aan een interface. Een fenomeen dat cumulatief verergert naarmate de totale sputtertijd toeneemt.
- Naast de verwachte *zuurstofcontaminatie aan het oppervlak*<sup>10</sup>, is er ook een gebied met een 2-3% zuurstofgehalte te zien gelokaliseerd tussen de stoichiometrische  $\text{CuInS}_2$ -laag en de onderliggende  $\text{Cu}_x\text{In}_y$ -laag en Cu-tape. De CIS-laag zelf is zuurstofvrij, wat aantoont dat er tijdens het sulfurisatieproces geen contaminatie met zuurstof optreedt<sup>11</sup>. De zuurstofcontaminatie wordt hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt door oxidatie van de metallische In-laag die op de koperband wordt aangebracht. Indium oxideert immers vrij snel wanneer het blootgesteld wordt aan de atmosfeer.

XPS-metingen kunnen ons ook informatie geven over de *bindingstoestand* van de gedetecteerde elementen, meer in bijzonder met welke verbindingen ze voorkomen. Dit wordt het best geïllustreerd wanneer we de XPS-spectra van het In-energiegebied bekijken (figuur 6.5b). Daar is duidelijk zichtbaar dat naarmate er langer gesputterd wordt, de  $\text{In}3d_{5/2}$  piek, bij 444.91 eV, afneemt terwijl een piek bij 443.8 eV zichtbaar wordt. Deze energieën komen goed overeen met de gedocumenteerde bindingsenergieën horend bij In-S bindingen (444.8 eV) en metallisch indium (443.8 eV). Hetzelfde fenomeen is zichtbaar bij de

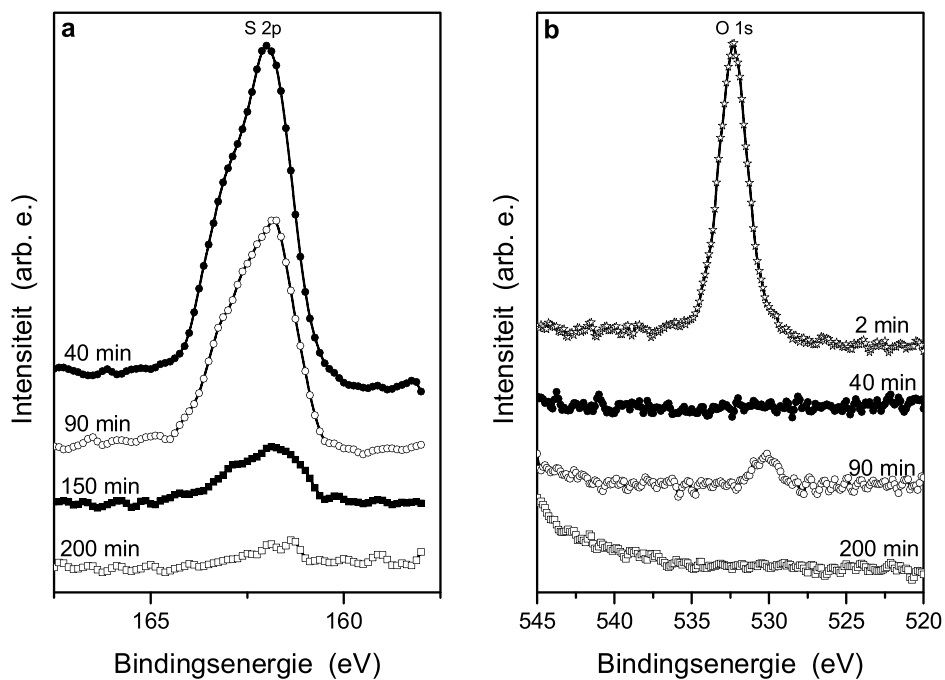
---

<sup>10</sup>Het sample was reeds geruime tijd blootgesteld aan de atmosfeer, zodat een zekere oxidatie van het oppervlak te verwachten was.

<sup>11</sup>De sulfurisatiereactor is immers niet afgesloten van de atmosfeer (aangezien de Cu-tape er continu door loopt).



Figuur 6.5: XPS-detailspectra van koper (a) en indium (b) na verschillende sputtertijden (zie ook figuur 6.4).



Figuur 6.6: XPS-detailspectra van zwavel (a) en zuurstof (b) na verschillende sputtertijden (zie ook figuur 6.4).

In $3d_{3/2}$  piek.

Wat betreft de andere elementen, vinden we het volgende:

- De Cu $2p_{3/2}$  piek (figuur 6.5a) vertoont een zeer kleine verschuiving van 930.41 eV, gerelateerd aan Cu-S bindingen, naar 932.55 eV, voor metallisch koper.
- Het 2p zwavelsignaal (figuur 6.6a) lijkt te bestaan uit 2 pieken, waarvan de meest intense bij 162.0 eV overeenkomt met de gekende waarde voor S-Cu bindingen. De schouder bij de iets hogere energie van 162.9 eV, zou dan eventueel kunnen horen bij de S-In binding (alhoewel hier geen referentiedata kon voor gevonden worden).
- Ook bij het O1s venster (figuur 6.6b) is er een duidelijk verschil te zien tussen de zuurstofpiek aan het oppervlak bij 532.31 eV en de piek die dieper in de laag tevoorschijn komt bij 529.8 eV, een energie die overeenkomt met die voor O-In bindingen.

### 6.3 SEM en EDX

SEM-metingen vormen een zeer intuïtieve bron van structurele informatie, aangezien hiermee het *oppervlak* van het te bestuderen sample met zeer sterke vergroting en voldoende contrast ‘visueel’ kan worden weergegeven. De SEM-opnames werden uitgevoerd met een *Quanta 200 FEG-SEM*<sup>12</sup> van *FEI Company*. Het toestel is bovendien uitgerust met een EDX-systeem, zodat de elementaire samenstelling van de laag kan achterhaald worden<sup>13</sup>. Een SEM-opname van het oppervlak van een CISCuT-sample (zonder voorcontactstructuur) wordt getoond in figuur 6.7. De laag vertoont gebieden met grote korrels (tot 1.3 $\mu\text{m}$ ), omgeven door randen van kleinere korrels (< 0.4  $\mu\text{m}$ ). In de grotere korrels zijn scherp afgelijnde hoeken en vlakken te zien, een uiting van de sterke kristalliniteit van die korrels. Dezelfde morfologie komt voor in alle onderzochte samples en werd ook waargenomen in de CISCuT-samples van oudere generaties [Penn98]. Deze structuur is een gevolg van de specifieke groei- en nucleatieprocessen die optreden tijdens de sulfurisatie van de In-Cu precursorlaag. De precieze mechanismen hierachter zijn echter nog onduidelijk.

EDX metingen leverden (binnen de foutenmarge van EDX<sup>14</sup>) een elementaire Cu:In:S

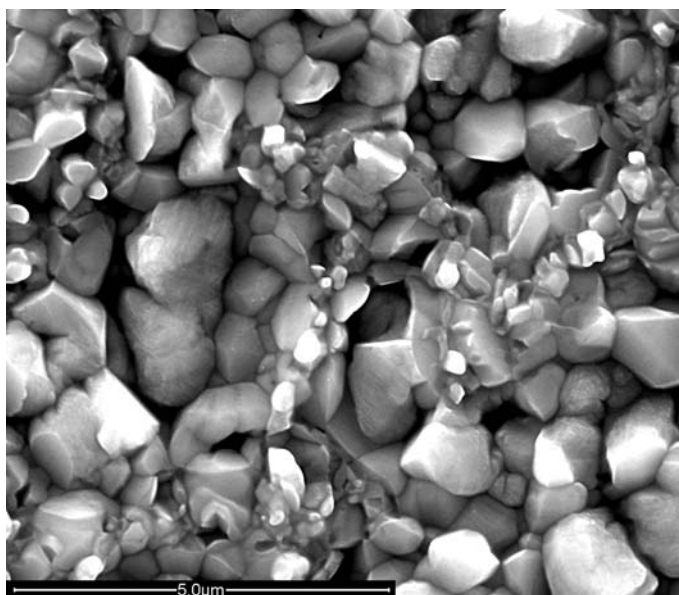
---

<sup>12</sup>De FEG-SEM is een uitbreiding op de standaard SEM, waarbij de elektronenbron werkt op basis van veld-emissie, waardoor een hogere resolutie mogelijk wordt.

<sup>13</sup>Een beknopte beschrijving van de basisprincipes van SEM en EDX metingen, is te vinden in bijlages A.3 en A.4.

<sup>14</sup>Verschillende EDX metingen werden uitgevoerd op verschillende plaatsen, wat binnen een fout van 3%, telkens de stoichiometrische 1:1:2 Cu:In:S verhouding opleverde.

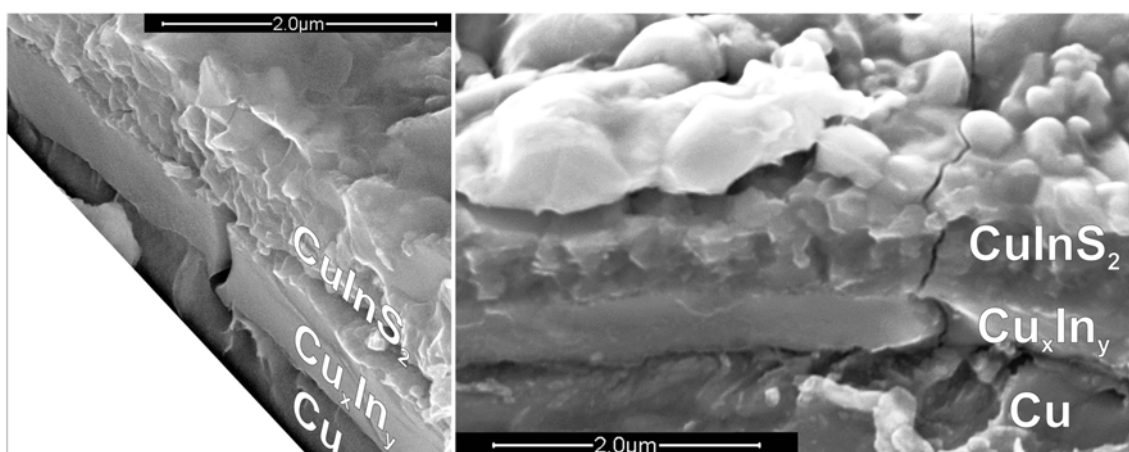




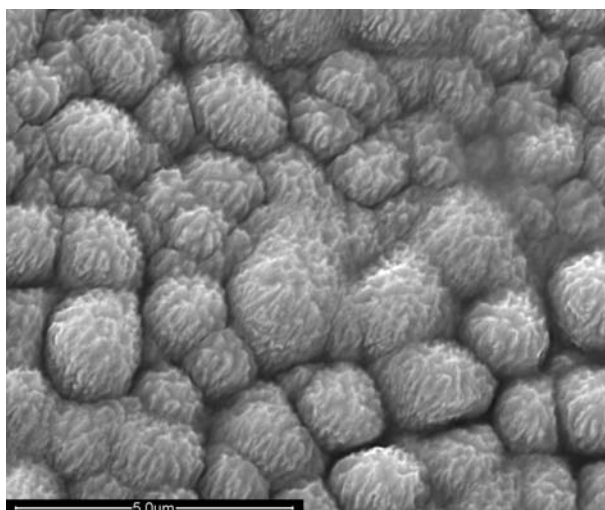
Figuur 6.7: SEM-opname van het oppervlak van de CIS-absorberlaag.

verhouding van 1:1:2, consistent met de chalcopyriet  $\text{CuInS}_2$ -structuur.

Om ook informatie te verkrijgen over de interne structuur van de CISCuT-zonnecel, kunnen SEM cross-secties gemeten worden. De karakteristieke cel-opbouw van de CISCuT-zonnecel zorgt er echter voor dat dit niet evident is. Vooraleer de SEM cross-sectie kan gemeten worden moet het sample immers gekliefd worden. Dunne lagen op een glassubstraat of wafermateriaal kunnen vrij eenvoudig gekliefd worden. De flexibele Cu-tape is echter zacht en rekbaar en ook de CIS-laag zelf kan (tot op zekere hoogte) meebuigen. Dat alles bemoeilijkt het bekomen van een zuiver kliefoppervlak. Verschillende methoden werden geprobeerd van knippen tot scheuren, zelfs bij vloeibare stikstoftemperatuur. Meestal werd echter ofwel de CIS-laag in het Cu-gewreven, of werd het sample op de klieflijn zodanig vervormd dat geen duidelijke metingen meer mogelijk waren. Bij een aantal pogingen werd er echter toch op bepaalde plaatsen een zuivere breuklijn verkregen, waar de interne structuur kon geresolveerd worden. In figuur 6.9 worden twee succesvolle opnames (van twee verschillende cellen) getoond. We onderscheiden in beide gevallen drie duidelijk verschillende lagen. Vanaf het oppervlak zien we eerst een microkristallijne  $\text{CuInS}_2$ -laag van ongeveer één micrometer, gevolgd door een dunnere structuurloze laag en tenslotte een onderliggende laag, opnieuw zonder merkbare structuur, die zonder twijfel het Cu-tape substraat uitmaakt. De middelste laag is hoogstwaarschijnlijk de  $\text{Cu}_x\text{In}_y$ -laag, alhoewel dit niet onomstotelijk kan aangetoond worden. EDX metingen op deze cross-secties zijn niet mogelijk vanwege de niet optimale geometrie (van de eerder bij toeval bekomen cross-sectie) en de beperkte EDX-resolutie. Alhoewel de exciterende elektronenbundel immers



Figuur 6.8: SEM cross-sections van twee CISCuT-samples (zonder voorcontactstructuur).



Figuur 6.9: SEM-opname van het oppervlak van een ZnO-contact.

wel degelijk op een voldoende klein punt kan gefocuseerd worden, zijn de met EDX gedetecteerde X-stralen zelf afkomstig van een veel groter (dieper en breder) ‘druppelvormig’ gebied onder dit punt.

Voor de volledigheid wordt in figuur 6.9 een SEM-opname van het oppervlak van een ZnO-contact getoond. Het gesputterde ZnO:Al-oppervlak vertoont ronde korrels met een diameter tussen 1.4 en 2  $\mu\text{m}$ . Bij sterke vergrotingen kan een ‘koraalachtige’ structuur onderscheiden worden aan het oppervlak van de korrels.

## 6.4 Besluit

- Zowel de XRD-metingen als de XPS-diepteprofilering wijzen uit dat de CIS-absorberlaag van de onderzochte cellen enkel de  $\text{CuInS}_2$  chalcopyrietfase bevat en er geen  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  aanwezig is.

*Merk op dat dit ook indirect bevestigd werd door quantumefficiëntiemetingen uitgevoerd aan het ELIS [Vers07a]. Dergelijke metingen vertoonden immers geen bijdrage aan de lage energiekant ( $1.31 \text{ eV} < h\nu < 1.45 \text{ eV}$ ) ten gevolge van de absorptie van  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  dat een kleinere verboden zone ( $E_G = 1.31 \text{ eV}$ ) heeft dan  $\text{CuInS}_2$  ( $E_G = 1.45 \text{ eV}$ ).*

- Uit de XRD-metingen blijkt dat de  $\text{CuInS}_2$ -laag geen preferentiële oriëntatie vertoont. De CIS-laag is te dun om met X-stralendiffractie, diepte-informatie te resoluëren.
- Op SEM cross-secties is een ongeveer  $1 \mu\text{m}$  dikke kristallijne CIS-laag te zien, duidelijk afgelijnd ten opzichte van de onderliggende lagen. Een EDX analyse van het oppervlak duidt op een 1:1:2 Cu:In:S verhouding en is dus in overeenstemming met aanwezigheid van de  $\text{CuInS}_2$ -fase.



# Hoofdstuk 7

## Fotoluminescentie-onderzoek van de CISCuT-absorberlaag.

In dit hoofdstuk komen de fotoluminescentiemetingen op de CISCuT-samples aan bod. Om die metingen met hun interpretatie duidelijk te kunnen plaatsen, beginnen we met een beknopt literatuuroverzicht.

### 7.1 Inleiding en literatuuroverzicht

Alhoewel  $\text{CuInS}_2$  een veel minder onderzocht (en dus minder gekend) materiaal is dan de hiermee verwante verbinding  $\text{CuInSe}_2$ , zijn er toch verschillende studies te vinden die de fotoluminescente eigenschappen van zowel  $\text{CuInS}_2$  éénkristallen als dunne filmen bespreken. Een uitvoerig PL-onderzoek van  $\text{CuInS}_2$ -éénkristallen werd bijvoorbeeld gepubliceerd door Binsma et al. [Bins82a, Bins82b] in 1982, alhoewel de vroegste (zij het minder volledige) PL-studies reeds dateren van begin de jaren 70 [Tell71]. Met de ontwikkeling van de dunne filmtechnologie werden meer recentelijk ook  $\text{CuInS}_2$ -dunne filmen op hun fotoluminescente eigenschappen onderzocht.

Bij de vergelijking van de resultaten van de verschillende studies moeten we echter wel eerst een bedenking maken. De defectstructuur en dus het emissiegedrag, kan variëren naargelang de specifieke stoichiometrie van het materiaal (denk aan het geval van intrinsieke defecten in ongedoteerd materiaal). Bovendien kunnen Cu-In-S verbindingen voorkomen in verschillende samenstellingen en dat met een grote tolerantie wat betreft de

stoichiometrie [Bins80] (dit is trouwens de reden waarom  $\text{CuInS}_2$  bijvoorbeeld zowel n- als p-type kan zijn). Dat zorgt ervoor dat een dergelijke (licht) verschillende stoichiometrie niet alleen kan resulteren in het al of niet voorkomen van bepaalde emissiepieken (gerelateerd aan het wel of niet aanwezig zijn van bepaalde defectniveaus), maar ook in subtielere afwijkingen van de emissie-energieën afkomstig van in principe dezelfde defecttransities. Er is dus enige terughoudendheid geboden bij het rechtstreeks vergelijken van PL-spectra van verschillende studies, een probleem dat zich vooral stelt bij de luminescentiestudies van  $\text{CuInS}_2$  dunne filmen die met een veelheid aan depositietechnieken werden gegroeid.

In plaats van alle publicaties één voor één uitgebreid te overlopen, zullen we ons hier beperken tot een beknopt overzicht van de in de literatuur waargenomen PL-emissiepieken, samen met de daaraan toegewezen elektronische transities. Dit overzicht wordt gegeven in tabel 7.1. Bij de interpretatie van de eigen metingen verder in dit hoofdstuk, zal waar nodig meer gedetailleerd naar de literatuur worden verwezen.

Aangezien fotoluminescentiemetingen uiteindelijk de identificatie van de verschillende defectniveaus tot doel hebben, wordt in tabel 7.2 ook een overzicht gegeven van de meest voorkomende defecten in (ongedoteerd)  $\text{CuInS}_2$ , samen met hun in de literatuur toegewezen energetische ligging, voornamelijk bepaald op basis van PL-metingen. Het is duidelijk dat alhoewel er een bepaalde spreiding aanwezig is op de door de verschillende auteurs gevonden donor en acceptor ionisatie-energieën, we toch kunnen stellen dat de verschillende auteurs een vrij éénduidig beeld schetsen van de intrinsieke defectstructuur van  $\text{CuInS}_2$ .

Wat de  $\text{CuInS}_2$  absorberlagen gegroeid via de CISCuT-methode betreft, kunnen we opmerken dat er in de literatuur nog geen luminescentiemetingen gepubliceerd werden.

<i>PL-emissie</i>	<i>type</i> <sup>1</sup>	<i>Elektronische transitie</i>	<i>Referentie(s)</i>	<i>Opmerkingen</i>
(eV)				
1.551	EX <sub>F</sub>	vrij exciton recombinatie	[Bins82b]	éénkristal
1.535	EX <sub>F</sub>	vrij exciton recombinatie	[Bins82b, Waki03b, Waki03a]	éénkristal
1.531	EX <sub>B</sub>	gebonden exciton recombinatie	[Tö97, Waki03b, Waki03a]	éénkristal
1.530	EX <sub>B</sub>	gebonden exciton recombinatie	[Bins82b]	éénkristal
			[Rudi05]	dunne film
1.527	EX <sub>B</sub>	gebonden exciton recombinatie	[Eber07]	dunne film ( <i>polykristallijn</i> )
1.525	EX <sub>B</sub>	gebonden exciton recombinatie	[Bins82b, Waki03b, Waki03a]	éénkristal
1.525	BF	$V_S \rightarrow$ valentieband	[Nanu04]	dunne film
1.520	BF	$V_S \rightarrow$ valentieband	[Bins82a, Bins82b, Ueng90b, Lewe93, Waki03b, Waki03a]	éénkristal
1.5185	EX <sub>B</sub>	gebonden exciton recombinatie	[Bins82b]	éénkristal
1.5165	EX <sub>B</sub>	gebonden exciton recombinatie	[Bins82b]	éénkristal
1.513	EX <sub>B</sub>	gebonden exciton recombinatie	[Bins82b]	éénkristal
1.509	EX <sub>B</sub>	gebonden exciton recombinatie	[Bins82b]	éénkristal
1.485	FB	conductieband $\rightarrow V_{Cu}$	[Eber05, Eber07]	dunne film ( <i>epitaxiaal</i> )
1.465	BF	$\dots \rightarrow$ valentieband	[Eber07]	dunne film ( <i>polykristallijn</i> )

<sup>1</sup>EX<sub>F</sub>: vrij exciton; EX<sub>B</sub>: gebonden exciton; FB: 'free-to-bound' transitie; BF: 'bound-to-free' transitie; DA: donor-acceptor transitie.

1.45	DA	$V_S \rightarrow V_{Cu}$	[Lewe93]	éénkristal
1.44–1.447	DA	$V_S \rightarrow V_{Cu}$	[Nanu04, Rudi05]	dunne film
1.445	DA	$V_S \rightarrow V_{Cu}$	[Ueng90b]	éénkristal
1.44	DA	$\dots \rightarrow V_{Cu}$	[Tö97]	dunne film
1.439	DA	$V_S \rightarrow V_{Cu}$	[Bins82a]	éénkristal, <i>In-rijk</i>
1.436	FB	conductiveband $\rightarrow V_{In}$	[Eber07]	dunne film ( <i>epitaxiaal</i> )
1.435	DA	$\dots$	[Eber07]	dunne film ( <i>polykristallijn</i> )
1.42–1.44	DA	$In_i \rightarrow V_{Cu}$	[Lewe93]	éénkristal
1.40	DA	$In_i \rightarrow V_{Cu}$	[Ueng90b]	éénkristal
1.40	DA	$\dots \rightarrow V_{Cu}$	[Bins82a]	éénkristal, <i>In-rijk</i>
1.4	DA	$In_i \rightarrow V_{Cu}$ of $Cu_{In}$	[Nanu04]	dunne film
1.39–1.40	DA	$In_{Cu} \rightarrow V_{Cu}$	[Lewe93]	éénkristal
1.392	DA	$V_S \rightarrow V_{In}$	[Eber05, Eber07]	dunne film ( <i>epitaxiaal</i> )
1.39	DA	$\dots \rightarrow V_{In}$ of $Cu_{In}$	[Bins82a]	éénkristal, <i>Cu-rijk</i>
1.37	DA	$In_{Cu} \rightarrow V_{Cu}$	[Ueng90b]	éénkristal
1.36	DA	$\rightarrow V_{In}$ of $Cu_{In}$	[Bins82a]	éénkristal, <i>Cu-rijk</i>
1.35	DA	$In_{Cu} \rightarrow V_{Cu}$	[Nanu04]	dunne film
1.349	DA	$\dots \rightarrow V_{In}$	[Eber05, Eber07]	dunne film ( <i>epitaxiaal</i> )
1.309	DA	$\dots$	[Eber05, Eber07]	dunne film ( <i>epitaxiaal</i> )



1.23-1.37	transities met diepe defect-complexen	[Ueng90b]	éénkristal
1.25-1.3	...	[Tö97]	dunne film
1.27-1.29	DA $In_{Cu} \rightarrow S_i$	[Lewe93]	éénkristal
1.27-1.29	DA $In_{Cu} \rightarrow \dots$	[Nanu04]	dunne film
1.199	DA ...	[Eber05, Eber07]	dunne film ( <i>epitaxiaal</i> )
0.8-1.2	<i>transities tussen (conductieband, <math>V_S, In_i, In_{Cu}</math>) en twee diepe niveaus bij <math>E_V + 350</math> meV en <math>E_V + 625</math> meV</i>	[Lewe93]	<i>éénkristal, via BAS</i> <sup>2</sup>
1.1	brede emissieband	[Rudi05]	dunne film
1.034	DA ...	[Eber05, Eber07]	dunne film ( <i>epitaxiaal</i> )

 Tabel 7.1: Overzicht van de in de literatuur gepubliceerde emissiebanden in CuInS<sub>2</sub> en de hieraan toegewezen transities.

<sup>2</sup>Brewster Angle Spectroscopy [Lewe91]

<i>Defect</i>	<i>type</i>	<i>Energetische ligging</i>	<i>Referentie(s)</i>
V <sub>S</sub>	donor	E <sub>C</sub> − 35 meV	[Bins82a, Bins82b, Ueng90a, Lewe93, Nanu04]
		E <sub>C</sub> − 43 meV	[Tö97]
		E <sub>C</sub> − 44–46 meV	[Eber05, Eber07]
		E <sub>C</sub> − 45 meV	[Mass81]
In <sub>i</sub>	donor	E <sub>C</sub> − 70 meV	[Lewe93]
		E <sub>C</sub> − 70–90 meV	[Ueng90a]
In <sub>Cu</sub>	donor	E <sub>C</sub> − 110 meV	[Lewe93]
		E <sub>C</sub> − 145 meV	[Ueng90a]
S <sub>i</sub>	acceptor	E <sub>V</sub> + 170–180 meV	[Lewe93]
Cu <sub>In</sub>	acceptor	E <sub>V</sub> + 150 meV	[Bins82a, Nanu04]
V <sub>In</sub>	acceptor	E <sub>V</sub> + 150 meV	[Bins82a, Bins82b, Nanu04]
		E <sub>V</sub> + 116–119 meV	[Eber05, Eber07]
V <sub>Cu</sub>	acceptor	E <sub>V</sub> + 100 meV	[Ueng90a]
		E <sub>V</sub> + 90 meV	[Mass81]
		E <sub>V</sub> + 80 meV	[Lewe93]
		E <sub>V</sub> + 72 meV	[Bins82a]
		E <sub>V</sub> + 70 meV	[Tö97, Eber05, Eber07]

Tabel 7.2: Overzicht van meest voorkomende intrinsieke defecten in CuInS<sub>2</sub> en hun gepubliceerde energetische ligging in de verboden zone, bepaald op basis van PL-metingen.

## 7.2 Experimenteel

Bij de fotoluminescentiemetingen van de CISCuT-cellen werd gebruik gemaakt van de *Edinburgh* fotoluminescentie-opstelling waarbij als excitatiebron de 514 nm emissielijn van de argonlaser of een 662 nm diodelaser gebruikt werd. PL-spectra werden opgenomen bij temperaturen van 6 K tot kamertemperatuur en bij excitatie-intensiteiten tot 100 mW.

De meeste fotoluminescentiemetingen werden uitgevoerd op het vrije oppervlak van de CIS-absorberlaag (dus het deel zonder voorcontactstructuur). Metingen waarbij geëxciteerd werd doorheen het ZnO/CuI voorcontact werden ook uitgevoerd maar leverden dezelfde resultaten op.

### 7.2.1 Fotoluminescentiemetingen en defectstructuur van de CISCuT absorberlaag

Het PL-spectrum van een CISCuT sample (sample G1C) gemeten bij een temperatuur van 6 K wordt getoond in figuur 7.1 voor verschillende excitatie-intensiteiten<sup>3</sup>. Deze laatste werd over verschillende ordes van grootte gevarieerd gaande van de laagste excitatie-intensiteit van 35  $\mu\text{W}$  tot 99 mW. Merk op dat zelfs bij de laagste laserintensiteit nog een emissiespectrum kan geregistreerd worden, zoals geïllustreerd wordt in de inzet van figuur 7.1 en wat wijst op een vrij efficiënte luminescentie van de onderzochte samples.

We kunnen onmiddellijk opmerken dat de waargenomen luminescentie is opgebouwd uit meerdere brede PL-banden die elkaar gedeeltelijk (tot volledig) overlappen. Als we kijken naar de PL-spectra bij lage excitatie-intensiteit, dan wordt het spectrum overheerst door twee brede PL-banden rond  $\pm 1$  eV en  $\pm 1.35$  eV. Bij hogere excitatie-intensiteiten komen verschillende bijkomende emissies te voorschijn bij hogere energieën, terwijl er tegelijk ook extra componenten lijken op te duiken in het lagere energiegebied, alhoewel die niet kunnen geresolveerd worden. Vanwege de verregaande overlap van de verschillende emissiepieken, is het dan ook niet altijd evident<sup>4</sup> om hun piekposities ondubbelzinnig te bepalen. Toch zullen we in wat volgt, aan de hand van de verschillende metingen in functie van de excitatie-intensiteit en de temperatuur en op basis van vergelijkingen met de literatuur, zo goed als mogelijk de oorsprong van de emissie-banden proberen te achterhalen en uiteindelijk aan de hand daarvan een defectmodel trachten op te stellen. Voor de duidelijkheid van de bespreking wijzen we de belangrijkste emissiepieken een arbitraire naam toe (piek A–H), zoals aangeduid in figuur 7.1. In tabel 7.3 wordt een overzicht gegeven van de posities van deze PL-banden. Spectra die werden opgenomen bij verschillende temperaturen (van 6 K tot 205 K) met een middelmatige laserintensiteit van 16 mW, worden weergegeven in figuur 7.2. Op de temperatuursafhankelijkheid van de emissie komen we later nog terug.

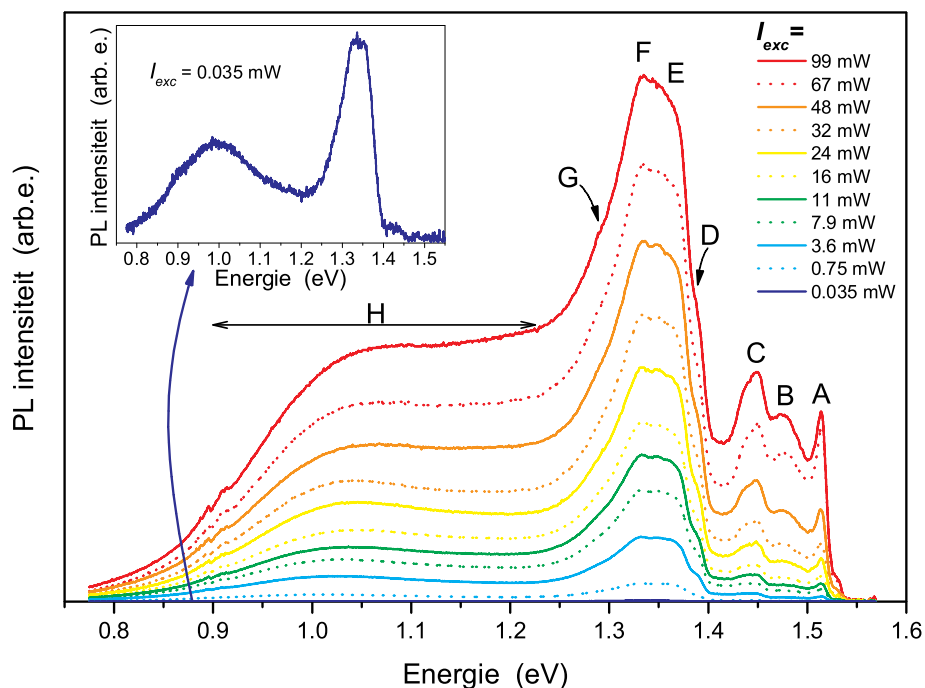
#### Piek A

Piek A (1.514 eV) is een vrij intense en duidelijk afgelijnde piek met een breedte op halve hoogte van ongeveer 12 meV. Het is de hoogst energetische emissie in het PL-spectrum, met uitzondering van een klein schoudertje bij ongeveer 1.53 eV, waarover later meer. In eerste instantie lijkt een toewijzing van deze piek aan de *recombinatie van gebonden excitonen* voor de hand liggend.

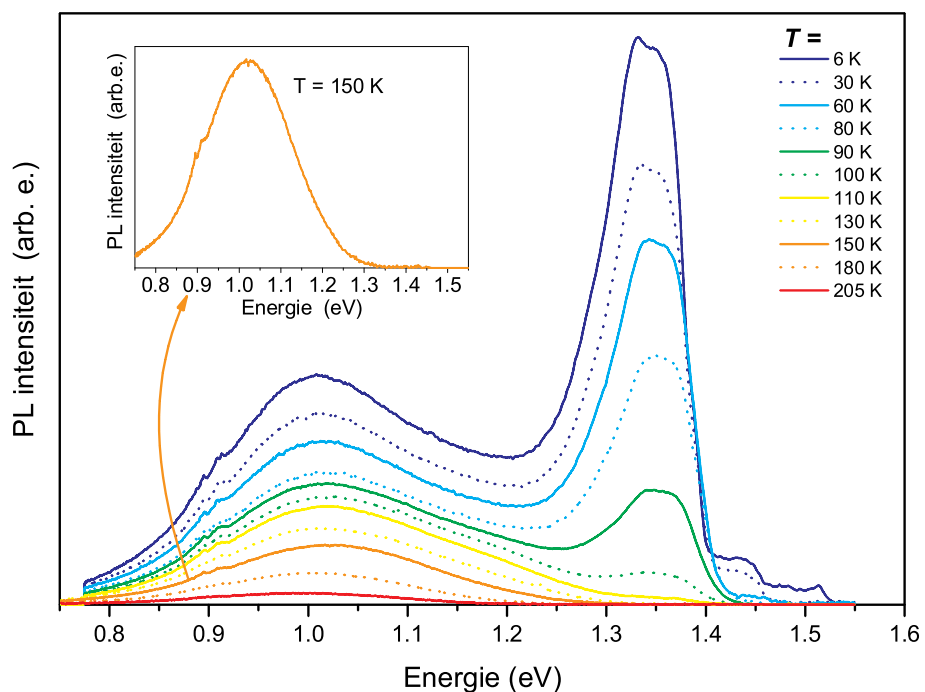
---

<sup>3</sup>Voor de duidelijkheid van de figuur worden slechts enkele spectra getoond.

<sup>4</sup>soms zelfs nagenoeg onmogelijk



Figuur 7.1: PL spectra van CISCuT sample G1C bij 6 K voor verschillende excitatie-intensiteiten. De inzet toont een uitvergroting van het spectrum bij de laagste excitatie-intensiteit van 0.035 mW.



Figuur 7.2: PL spectra van CISCuT sample G1C bij verschillende temperaturen en bij een excitatie-intensiteit van 16 mW. De inzet toont een uitvergroting van het spectrum bij 150 K.

<i>Piek</i>	<i>Piekpositie</i>
A	1.514 eV
B	1.478 eV
C	1.442 eV
D	$\pm 1.39$ eV
E	1.36 eV
F	1.333 eV
G	$\pm 1.29$ eV
H	1.0–1.2 eV

Tabel 7.3: Overzicht van de waargenomen PL-emissiebanden in de CISCuT-samples bij een temperatuur van 6 K.

Dat deze piek zou toegeschreven worden aan de recombinatie van *vrije* excitonen kunnen we zo goed als uitsluiten. In polykristallijne dunne filmen hebben deze immers een zeer korte levensduur omdat ze makkelijk vernietigd kunnen worden aan korrelgrenzen (zonder daarbij radiatief te recombineren) of omdat ze snel worden ‘gevangen’ door onzuiverheden om zo gebonden excitonen te vormen. Een belangrijke bijdrage van de recombinatie van vrije excitonen tot de luminescentie wordt dan ook alleen maar waargenomen in zeer zuivere éénkristallen (bij lage temperatuur).

Het schouderdje bij 1.53 eV zou eventueel wel afkomstig kunnen zijn een kleine bijdrage van de recombinatie van vrije excitonen. Om een idee te krijgen van de bindingsenergie  $E_x$  van dergelijke vrije excitonen kunnen we de Coulomb-interactie berekenen op basis van de aangepaste Bohr-formule voor het waterstofatoom (vergelijking (2.3)). Voor CuInS<sub>2</sub> vinden we dan op basis van de waarden in tabel 5.1 een bindingsenergie van 16 tot 20 meV (afhankelijk van de gebruikte waarde voor  $\epsilon_r$ ). De som van deze bindingsenergie en de emissie-energie komt overeen met de verboden zone van CuInS<sub>2</sub> van 1.55 eV, wat consistent is met de theoretische emissie-energie van de recombinatie van vrije excitonen volgens vergelijking (2.2).

De afhankelijkheid van de emissie-intensiteit van de excitatie-intensiteit kan beschreven worden volgens vergelijking (2.7) en werd uitgezet in figuur 7.3. Dit levert ons voor piek A een exponent  $k$  van 1.15, een waarde groter dan 1, zoals te verwachten is voor de recombinatie van excitonen<sup>5</sup>.

De temperatuursafhankelijkheid van piek A wordt weergegeven in figuur 7.4, waar het duidelijk wordt dat de intensiteit snel daalt bij toenemende temperatuur, zodat piek A bij 50 K reeds nagenoeg volledig verdwenen is. Ook dit kan gerijmd worden met een gebonden excitontransitie omdat bij een beperkte temperatuurstijging de bindingsenergie tussen

<sup>5</sup>We kunnen wel opmerken dat de  $k$ -waarde slechts in beperkte mate groter is dan 1.

exciton en defect<sup>6</sup> reeds kan overwonnen worden, waardoor de gebonden excitontransitie niet meer kan waargenomen worden.

Normaal gezien zijn de breedtes op halve hoogte van exciton gerelateerde emissiepieken ongeveer 1 meV voor de recombinatie van vrije excitonen en zelfs maar van de orde van 0.1 meV voor gebonden excitontransities [Pank75]. De waargenomen piekbreedte is echter veel groter (een factor 10). Deze schijnbare discrepantie kan echter verklaard worden door *lijnverbreding* tengevolge van een hoge defectconcentratie en lokale variaties in de compositie van de absorberlaag. We moeten er immers rekening mee houden dat het gebied dat door de excitatielaser belicht wordt ( $\pm 1 \text{ mm}^2$ ) groot is ten opzichte van de korrelgrootte van de CIS-laag, zodat duizenden korrels en korrelgrenzen<sup>7</sup> tegelijkertijd worden onderzocht. Verschillende individuele excitontransities zullen daardoor overlappen tot één brede emissiepiek. Merk op dat een dergelijke lijnverbreding natuurlijk ook van toepassing zal zijn op de rest van het spectrum.

De toewijzing van piek A aan een gebonden excitontransitie is echter niet de enige mogelijkheid! Op basis van de literatuur (zie ook tabel 7.1) zien we dat er in het betrokken energiegebied ook een zogenaamde *gebonden-naar-vrije (BF) transitie* waargenomen kan worden. Het betreft hier dan een transitie van een donorniveau ( $V_S$ ) naar de valentieband [Bins82b]<sup>8</sup>. Er zijn verschillende redenen om een dergelijke verklaring voor piek A waarschijnlijker te achten dan een gebonden excitontransitie:

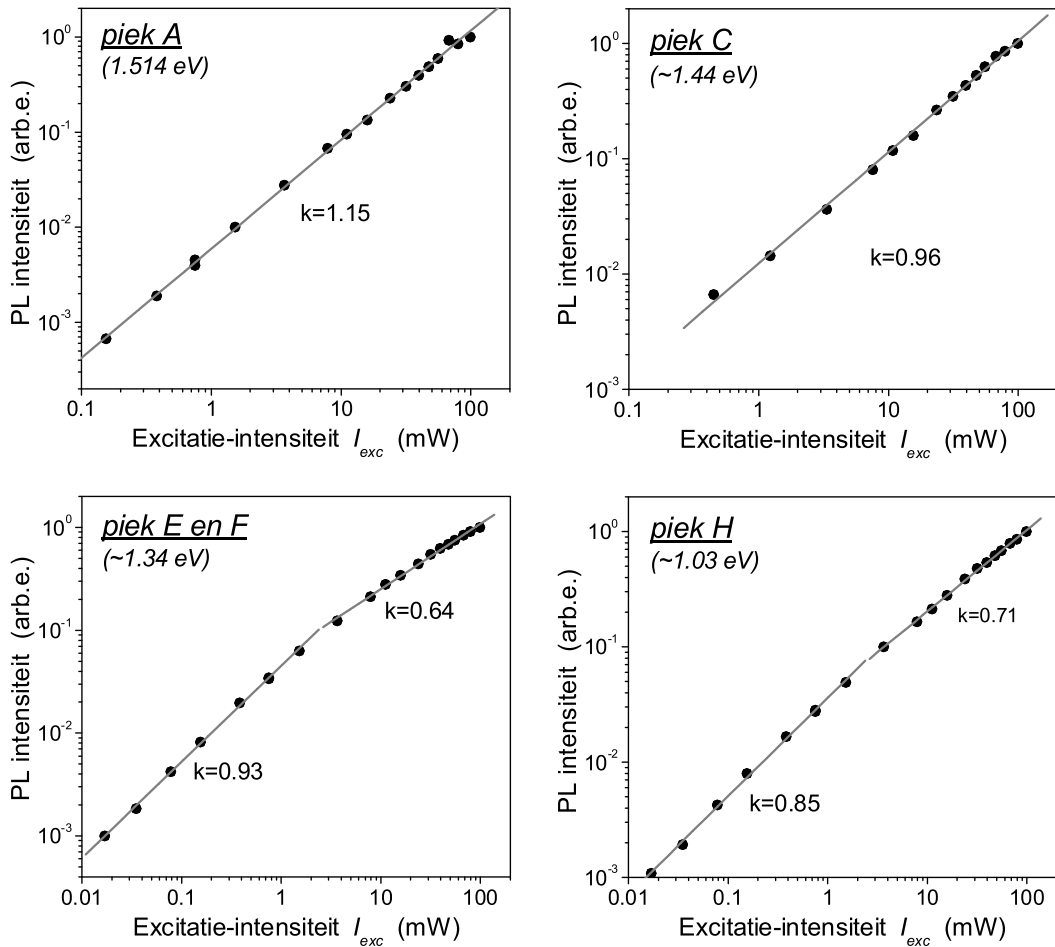
- Voor de breedte op halve hoogte van de BF-emissie vond Binsma waarden tussen 2 en 12 meV, waarvan de grootste waarde overeenkomt met de waargenomen breedte van piek A. Rekening houdend met de reeds eerder vermelde verwachte lijnverbreding in de onderzochte samples, is dit dus een goede overeenkomst.
- De afhankelijkheid van de excitatie-intensiteit van piek A vertoont een superlineair gedrag met een exponent  $k$  die groter is dan 1 ( $k = 1.15$ ). Alhoewel we voor een transitie van een defectniveau naar één van de banden eerder een  $k$ -waarde kleiner dan 1 zouden verwachten, werd bij de metingen van Binsma [Bins82b] voor deze BF-transitie toch een exponent groter dan 1 gevonden!

---

<sup>6</sup>De bindingsenergie tussen exciton en defect is doorgaans kleiner dan de interne bindingsenergie  $E_x$  van de (vrije) excitonen [Bins82b].

<sup>7</sup>Die elk verschillende defectconcentraties en kristalliniteit kunnen vertonen.

<sup>8</sup>Binsma kon een duidelijk onderscheid zien tussen de piek die hij toeschreef aan een BF-transitie en de verschillende gebonden excitonemissielijnen (BE) op basis van metingen op een groot aantal monokristalijne samples. Zo kwam de BF-emissielijn ofwel enkel alleen voor of samen met verschillende BE-lijnen, terwijl deze laatste nooit alleen voorkwamen (wat erop wijst dat de BF-emissie niet beïnvloed wordt door Coulomb-screening). De BF-emissielijn was bovendien een stuk breder ( $\approx 12 \text{ meV}$ ) dan de excitonlijnen ( $\leq 2 \text{ meV}$ ). De intensiteitsevolutie in functie van de temperatuur was ook verschillend en impliceerde een activatie-energie van 35 meV (te veel voor een BE-bindingsenergie). Tenslotte werd de BF-toewijzing ook bevestigd via CL-metingen van Dirochka et al. [Diro75].

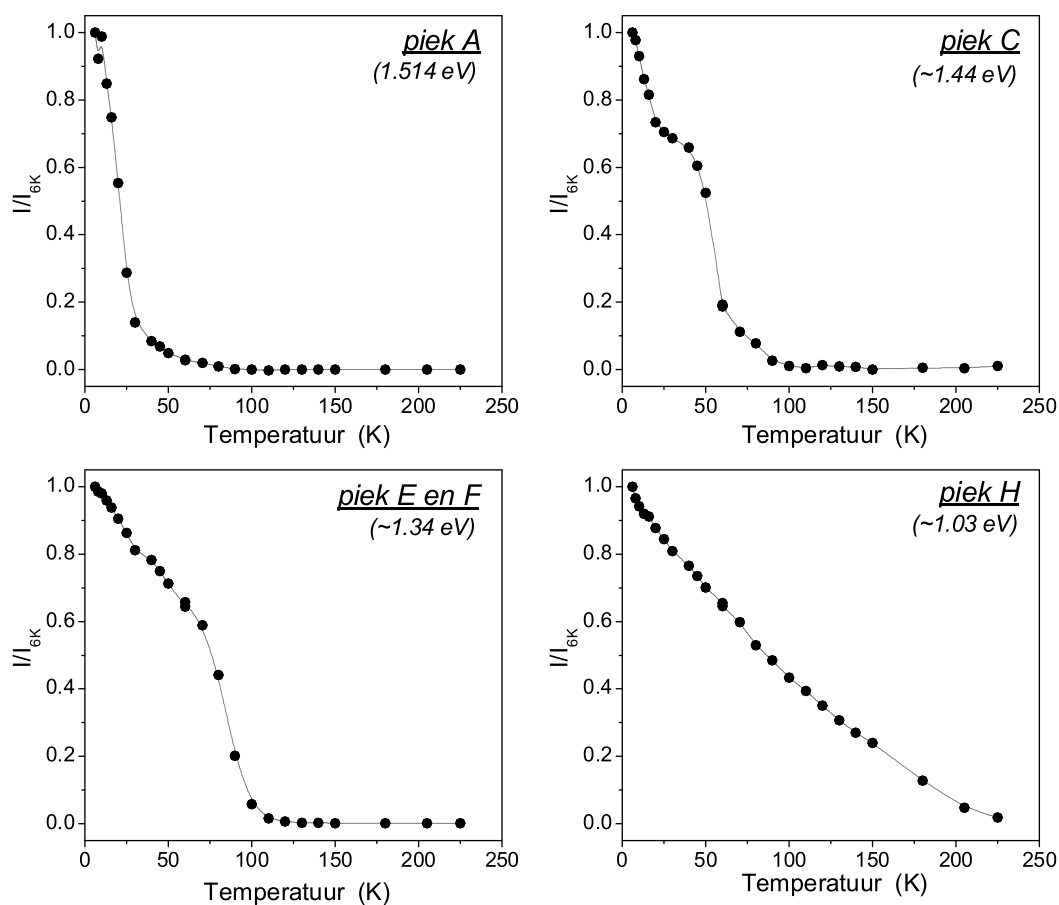


Figuur 7.3: Relatieve emissie-intensiteit (t.o.v. de maximale intensiteit bij 99 mW) in functie van de excitatie-intensiteit van de belangrijkste PL-banden, weergegeven op dubbellogaritmische grafieken (overeenkomend met de metingen uit figuur 7.1).

- Een laatste belangrijke indicatie is het feit dat de BF-transitie bij het onderzoek van Binsma et al. dominant aanwezig was in samples die een n-type conductiviteit vertoonden. Dit is nu net ook het geval voor de onderzochte CISCuT-absorberlagen!

Als we een BF-transitie veronderstellen kunnen we onmiddellijk de defect-ionisatie-energie afleiden via vergelijking (2.8). Op deze manier vinden we een ionisatie-energie van 36 meV, een waarde die goed overeenkomt met de in de literatuur gegeven ionisatie-energieën voor de zwavelvacature  $V_S$  (zie tabel 7.2). Deze waarde is voldoende klein om de snelle daling van de emissieband bij stijgende temperatuur te verklaren.

We kunnen besluiten dat vooral op basis van vergelijking met de uitvoerige PL-studie van  $CuInS_2$  éénkristallen [Bins82b], piek A waarschijnlijk kan gerelateerd worden aan een transitie van een  $V_S$  donorniveau naar de valentieband. Een aandeel van de recombinatie van gebonden excitonen tot deze PL-band valt echter niet uit te sluiten.



Figuur 7.4: Relatieve emissie-intensiteit (t.o.v. de intensiteit bij 6 K) in functie van de temperatuur van enkele PL-banden (zie figuur 7.2).

### Piek B

Piek B kan maar net geresolveerd worden tussen de A en de C emissie en heeft een maximum bij 1.478 eV. Fotoluminescentie bij een dergelijke energie werd enkel recentelijk gerapporteerd in epitaxiale  $\text{CuInS}_2$  dunne filmen [Eber05, Eber07], waar de emissie werd toegeschreven aan de transitie van een elektron uit de conductieband naar een acceptorniveau, meer bepaald de kopervacature  $V_{\text{Cu}}$ . Dit is dus een zogenaamde *vrij-naar-gebonden (FB) overgang*.

Op basis van het piekmaximum en vergelijking (2.8) vinden we een ionisatie-energie van 72 meV, wat inderdaad vrij goed overeenkomt met de ligging van het  $V_{\text{Cu}}$  niveau volgens verschillende auteurs (zie tabel 7.2).

### Piek C

De C-emissie met een maximum bij ongeveer 1.442 eV lijkt vooral bij hogere excitatie-



intensiteiten te bestaan uit een dubbele piek, alhoewel de individuele componenten niet kunnen geresolveerd worden<sup>9</sup> Het excitatiegedrag wordt opnieuw getoond in figuur 7.3, waar we een k-exponent vinden die kleiner is dan 1, wat wijst op een *donor-acceptorpaar recombinatie* (DA). Vele auteurs vinden een emissie in dit energiegebied en wijzen deze inderdaad consequent toe aan een transitie van een energieniveau geïntroduceerd door een zwavelvacature  $V_S$  naar een kopervacatureniveau  $V_{Cu}$  [Ueng90a, Lewe93, Tö97, Nanu04, Rudi05, Eber05, Eber07]. Een dergelijke emissie wordt typisch gevonden in In-rijk CIS-materiaal [Bins82a].

Als we aannemen dat de betrokken acceptor dezelfde is als in de FB-overgang van piek B ( $V_{Cu}$ ), dan kunnen we de donorionisatie-energie schatten door het verschil te maken tussen de emissie-energie van piek B en C, zodat we 36 meV vinden<sup>10</sup>. Slechts in een enkele publicatie wordt ook de dubbele structuur van deze emissiepiek waargenomen [Tö97], alhoewel een volledige resolvering ook daar niet mogelijk was. Als eventuele verklaring voor de dubbele structuur werd daar voorzichtig geopperd dat  $V_S$  zich zou kunnen gedragen als een dubbele donor [Tö97, Mass90]. We kunnen opmerken dat het in het geval van het geciteerde artikel ging om CuInS<sub>2</sub> dunne filmen, terwijl andere bij publicaties van hoge-resolutiemetingen op éénkristallen een dergelijke ontdubbeling niet werd waargenomen. Deze verklaring voor de dubbele structuur is dus twijfelachtig, alhoewel we ze natuurlijk niet definitief kunnen afwijzen. Op basis van de hypothese van  $V_S$  als dubbele donor, zouden we in ons geval bovendien ook bij piek A een dergelijke dubbele structuur kunnen verwachten, wat niet het geval is. Een andere meer onderbouwde verklaring kunnen we hier op basis van onze metingen echter niet vooropstellen.

De temperatuursafhankelijkheid van de emissie-intensiteit van piek C wordt gegeven in figuur 7.4. We zien duidelijk twee gescheiden ‘quench’ processen. Dit is consistent met een donor-acceptor recombinatie, waarbij de intensiteit sterk daalt wanneer de temperatuur voldoende hoog is om de meest ondiepe van de twee betrokken defectniveaus (in dit geval die van de  $V_S$  donor) te ioniseren. Als de temperatuur verder stijgt om zo ook het acceptorniveau thermisch te legen, zal de emissie volledig verdwijnen. Een dergelijk mechanisme in twee stappen wordt zeer duidelijk geïllustreerd op de figuur.

### Piek D

Aan de hoog-energetische zijde van de intense E- en F-emissieband is er een schouder zichtbaar bij ongeveer 1.39 eV. Vanwege de sterke overlap met de aanliggende emissiebanden, is een betrouwbaar onderzoek van het excitatie- en temperatuursgedrag echter

---

<sup>9</sup>We kunnen een energiescheiding schatten van ongeveer 16 meV.

<sup>10</sup>Merk op dat deze energie groter is, dan wat we kunnen berekenen op basis van de effectieve-massatheorie. Op basis van vergelijking 4.3 vinden we een donorionisatie-energie van 18 à 23 meV.

onmogelijk. De PL-band bij deze energie kan hoogstwaarschijnlijk toegewezen worden aan een *donor-acceptortransitie* (DA) tussen een  $V_S$  defectniveau en ofwel een indiumvacature  $V_{In}$  ofwel een koper ion op een indium plaats  $Cu_{In}$  [Bins82a, Nanu04, Eber05, Eber07]. Een dergelijke emissie is karakteristiek voor bulk Cu-rijk materiaal [Bins82a].

Merk op dat de CISCuT-absorberlagen dus zowel defecten kenmerkend voor In-rijk (piek C) als Cu-rijk (piek D) materiaal vertonen, wat suggereert dat de lagen microscopische inhomogeniteiten vertonen wat betreft de samenstelling<sup>11</sup>.

### Emissie E, F en G

De meest prominente emissieband is die bij 1.35 eV en bestaat uit minstens twee, maar nagenoeg even intense componenten (E en F). Deze emissie is reeds detecteerbaar bij de laagste excitatie-intensiteiten. Aangezien de E- en de F-band een analoge excitatie- en temperatuursafhankelijkheid vertonen (zie figuren 7.1 en 7.2), lijkt het aannemelijk dat ze ook een gelijkaardige oorsprong zullen hebben. Aan de lage energiekant van de E- en F-emissie kunnen we bovendien, vooral bij hogere excitatie-intensiteiten, nog net een schouder resolveren bij ongeveer 1.29 eV, die we de G-piek hebben genoemd en waarop we verder nog terugkomen. Omdat de intense E- en F-pieken onvoldoende kunnen geresolveerd worden, zullen we ze in de volgende bespreking eerst als één emissieband behandelen.

De afhankelijkheid van de excitatie-intensiteit wordt getoond in figuur 7.3, terwijl de temperatuursafhankelijkheid wordt weergegeven in figuur 7.4. De  $k$ -exponent is kleiner dan één, maar niet constant over het volledige bereik van het gebruikte excitatievermogen<sup>12</sup>. Dit is echter niet ongewoon aangezien het semi-empirische model van formule (2.7) enkel een benadering is, geldig voor een beperkte variatie van de excitatie-intensiteit. Afwijkingen van het superlineair gedrag komen immers vaak voor<sup>13</sup> en kunnen verklaard worden met een meer uitgebreid model dat doorgerekend werd door Schmidt et al. [Schm92]. In ieder geval is het waargenomen excitatie-afhankelijk gedrag van de E-F-piek consistent met een *donor-acceptorpaar recombinatie* (DA).

Het temperatuursafhankelijk gedrag (figuur 7.4) lijkt op dat van piek C, met duidelijk twee gebieden met verschillende temperatuursafhankelijkheid<sup>14</sup> en dus in overeenstemming met een DA-transitie. Bovendien zien we een kleine verschuiving van het emissiemaximum

---

<sup>11</sup>Merk op dat dit met zowel XPS als EDX niet direct kon gedetecteerd worden vanwege het vrij grote laterale (en voor EDX ook in de diepte) informatiegebied, waardoor enkel een gemiddelde compositie kon bepaald worden.

<sup>12</sup>Ter illustratie van deze afwijking wordt in de dubbel-logaritmische plot voor twee arbitrair gekozen bereiken een rechte gefit (met verschillende helling).

<sup>13</sup>Dergelijke afwijkingen van het eenvoudige semi-empirische model zijn al zeer lang bekend, zie bijvoorbeeld referentie [Maed65].

<sup>14</sup>De emissie-intensiteit daalt evenwel geleidelijker bij de lage temperaturen dan piek C, mogelijk als gevolg van de overlap van de verschillende componenten.

naar hogere energieën bij stijgende temperaturen (zie figuur 7.2; 6–80 K). Ook dit gedrag is kenmerkend voor een DA-transitie [Ding69]. Bij stijgende temperaturen kunnen de ladingsdragers zich immers makkelijker naar een meer energetisch gunstige plaats begeven. Dit kan ofwel door een verhoogde hopping mobiliteit, ofwel worden de ladingsdragers eerst thermisch geïoniseerd en kunnen ze zich zo verplaatsen naar een gunstiger gelegen defect vanwaar vervolgens recombinatie kan optreden. Een gunstigere plaats wijst hier op een kleinere afstand  $r$  tussen donor en acceptor, wat leidt tot een iets grotere emissie-energie volgens vergelijking (2.10).

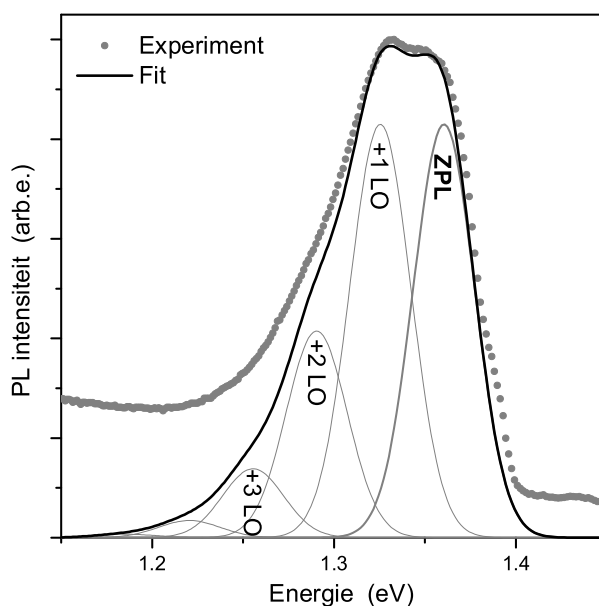
De afstand tussen piek E ( $\pm 1.36$  eV) en piek F ( $\pm 1.33$  eV) bedraagt ongeveer 30 meV, wat vergelijkbaar is met de belangrijkste LO-fonon energie in CuInS<sub>2</sub> van 33 à 36 meV [Bace94, Eryi03, Rudi05, Enze06]. Het is dus mogelijk dat piek F en ook de G-emissie fonon replica's zijn van piek E. Vanwege de gelijke intensiteit van piek E en F kunnen we een Huang-Rhys factor  $S \approx 1$  verwachten, wat een zwakke roosterkoppeling van het betrokken defect impliceert. Deze hypothese wordt geïllustreerd in figuur 7.5 voor een emissiespectrum bij 6 K en een niet al te hoge excitatie-intensiteit<sup>15</sup>. De figuur toont het experimentele spectrum, samen met een theoretisch spectrum van een nul-fononlijn en een aantal fononreplica's op basis van vergelijking (2.19) met een Huang-Rhysfactor  $S = 1$  en een LO-fononenergie van 35 meV. Het weze duidelijk dat op basis van een dergelijk model, niet alleen de E- en F-emissie kan verklaard worden, maar ook (tenminste gedeeltelijk) de G-emissie. De bijdrage van de fononreplica's is echter onvoldoende om, vooral bij nog hogere excitatie-intensiteiten (zie figuur 7.1), de emissie in het gebied 1.15–1.3 eV volledig te verklaren. In dat gebied zullen dus ook nog andere niet-geresolveerde emissiebanden aanwezig zijn.

Een toewijzing van piek E (en zijn fononreplica's) op basis van de literatuur is niet zo voor de hand liggend, aangezien emissiebanden rond 1.36 meV aan verschillende transitie worden toegewezen. Een mogelijkheid is de transitie van een indium atoom op een koperplaats (In<sub>Cu</sub>) naar een koper atoom op een indiumplaats (Cu<sub>In</sub>) of een indiumvacature (V<sub>In</sub>) [Bins82a].

Ook de oorsprong van de bijkomende emissie in het gebied van piek G is, vanwege de overlap met de E-piek en zijn fononreplica's, moeilijk te duiden. Sommige auteurs vermelden een emissieband in dit energiegebied die ze toeschrijven aan een donor-acceptorrecombinatie van de donor In<sub>Cu</sub> naar een acceptorniveau dat eventueel interstitieel zwavel S<sub>i</sub> zou kunnen zijn [Lewe93, Nanu04].

---

<sup>15</sup>Bij hogere excitatie-intensiteiten neemt de bijdrage van andere emissiebanden immers toe, zowel aan de hoge als de lage energie kant van de E- en F- emissie, waardoor de individuele componenten moeilijker te onderscheiden zijn.

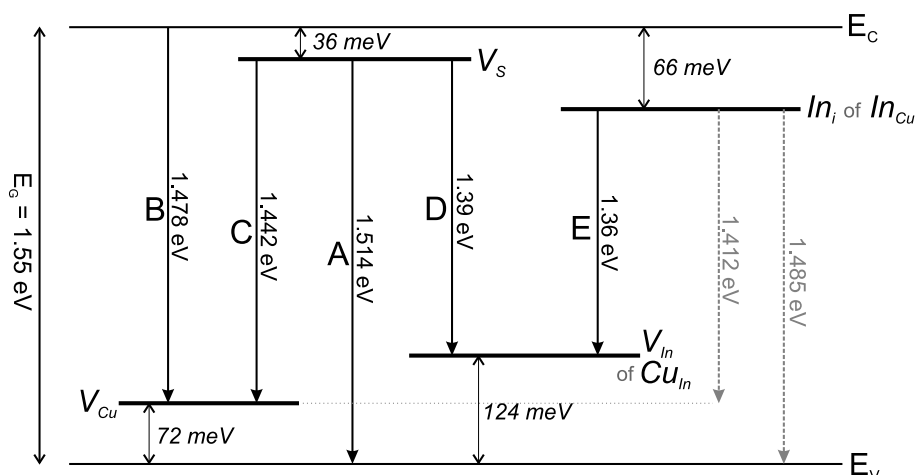


Figuur 7.5: Een mogelijke fit op basis van vergelijking (2.19) van de pieken E en F met een nul-fononemissiepiek (ZPL) bij 1.36 eV en meerdere fononreplica's. De fit werd uitgevoerd met een LO-fononenergie van 35 meV en een Huang-Rhys factor  $S = 1$ .

### Emissieband H

Tenslotte wordt het PL-spectrum bepaald door een brede band H bij lage energieën, die bij lage excitatieintensiteit een vrij Gaussiaanse vorm heeft, maar naarmate de laserintensiteit toeneemt breder wordt en opschuift naar hogere energieën om uiteindelijk over te gaan in een zeer brede structuurloze schouder. Deze band is hoogstwaarschijnlijk opgebouwd uit meerdere PL-banden. Vooral bij de hoge excitatie-intensiteiten lijken er bijkomende emissiebanden tevoorschijn te komen rond 1.2 eV, alhoewel deze niet kunnen geresolveerd worden. De H-band kunnen we toeschrijven aan meerdere *donor-acceptorpaar recombinaties*, een hypothese die gestaafd wordt door de verschuiving van de piek naar hogere energie bij stijgende temperatuur (zie figuur 7.2), om dezelfde reden als de E-F-band. De verschuiving van deze band terug naar lagere energie bij nog verder stijgende temperatuur ( $T > 100$  K) kan verklaard worden door de kleine vermindering van de bandkloof. Deze diepe PL-emissie is reeds aanwezig bij de laagste laserintensiteit en blijft ook het langst detecteerbaar bij stijgende temperatuur. Vanaf 150 K is deze band de enige overblijvende emissie. De afhankelijkheid van de emissie-intensiteit van de temperatuur wordt weer geïllustreerd in figuur 7.4, waar we een geleidelijk quench-gedrag zien in functie van de temperatuur. Ook de afhankelijkheid van het excitatievermogen (zie figuur 7.3) vertoont weer een  $k$ -waarde kleiner dan 1, in overeenstemming met het DA-karakter van de transitie.

Alhoewel verschillende auteurs luminescentie zien in dit gebied is een specifieke defect-toewijzing echter nog onmogelijk. Hoogstwaarschijnlijk gaat het om transitie tussen bij-



Figuur 7.6: Energieschema opgesteld op basis van de eigen fotoluminescentiemetingen. Een mogelijke toewijzing van elk defectniveau wordt ook vermeld. (De figuur is niet op schaal getekend.)

komende diepere niveaus die kunnen geïntroduceerd worden door complexen van defecten.

### Conclusie

De zopas hierboven besproken fotoluminescentiemetingen kunnen we nu trachten te combineren tot één defectmodel. Het resultaat van een dergelijke oefening wordt getoond in figuur 7.6, waar de verschillende defectniveaus en de waargenomen PL-overgangen worden aangeduid. Wegens gebrek aan definitieve informatie kan de brede H-emissieband (samen met de bijhorende defectniveaus) nog niet aan het model worden toegevoegd. Op basis van het gemaakte energieschema kunnen we besluiten dat het wel degelijk mogelijk is om de meeste PL-transities samen in een sluitend defectmodel te gieten.

De transities die in de figuur aangeduid worden met grijze stippellijnen zijn transities die misschien ook kunnen plaatsvinden, maar niet kunnen geresolveerd worden tussen de andere emissies.

### 7.2.2 Verschillen tussen de CISCuT-samples onderling

Om de bespreking van het luminescentie-onderzoek van het vrije CIS-oppervlak af te ronden, moeten we volledigheidshalve eerst nog een opmerking maken over de verschillen die waargenomen werden tussen de CISCuT-samples onderling. Vooral de samplereeks van juni 2004 (zie tabel 5.2, samples A1, A3 en A6) vertoonde een iets anders luminescentie-

gedrag dan de in de vorige paragraaf besproken spectra. De PL-spectra van deze samples, opgenomen bij een temperatuur van 10 K en een excitatie-intensiteit van 80 mW, worden getoond in figuur 7.7.

De spectra vertonen allen een zeer prominente emissie van piek E en F, terwijl de brede emissieband H minder aanwezig is, alsook de hoog-energetische emissie (pieken A tot C)<sup>16</sup>. Het ontbreken (of het veel minder intens zijn) van enkele PL-banden zou eventueel veroorzaakt kunnen worden door een ofwel een lagere koper- en zwavelvacatureconcentratie, ofwel een groter aandeel van concurrerende niet-radiatieve processen<sup>17</sup>. Een gebrek aan meer informatie verhindert het vormen van een meer onderbouwde verklaring.

We merken ook op dat met andere karakterisatietechnieken (zowel structurele als elektrische) geen duidelijk verband kon gevonden worden met het afwijkend PL-gedrag van deze samples.

### 7.2.3 Effect van Ar-sputteren op de luminescente eigenschappen

Tot nu toe bespraken we enkel de fotoluminescente eigenschappen van de vrije CIS-absorberlaag. Met een absorptiecoëfficiënt  $\alpha$  van  $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , wordt 90% van het excitatielicht geabsorbeerd in de eerste 230 nm van de CIS-laag (zie figuur 7.8), terwijl de totale dikte van de laag ongeveer 1  $\mu\text{m}$  is. We kunnen dus stellen dat de uitgevoerde PL-metingen inderdaad hoofdzakelijk informatie opleveren over het bovenste deel van de CIS-laag. Wegens de specifieke opbouw van de CISCuT-samples met de Cu-tape als achtercontact/substraat, is het onmogelijk om net als bij de CdTe/CdS zonnecellen de luminescentie aan het achtercontact te bestuderen<sup>18</sup>.

Door het wegsputteren van een deel van de CIS-laag, kan echter wel informatie verkregen worden over dieper gelegen gebieden en zou het dus in principe mogelijk moeten zijn om sequentieel een soort van PL-diepteprofiel op te stellen. Bij een dergelijke methode moeten we er impliciet van uit gaan dat het sputteren zelf de luminescente eigenschappen niet beïnvloedt. Maar zoals reeds gebleken is bij de bespreking van de XPS-metingen (zie paragraaf 6.2), is dat echter niet het geval! Het sputterproces zal wel degelijk de structuur en de compositie van de CIS-laag, en daarmee ook de defectstructuur, beïnvloeden<sup>19</sup>. We kunnen deze methode dus niet toepassen.

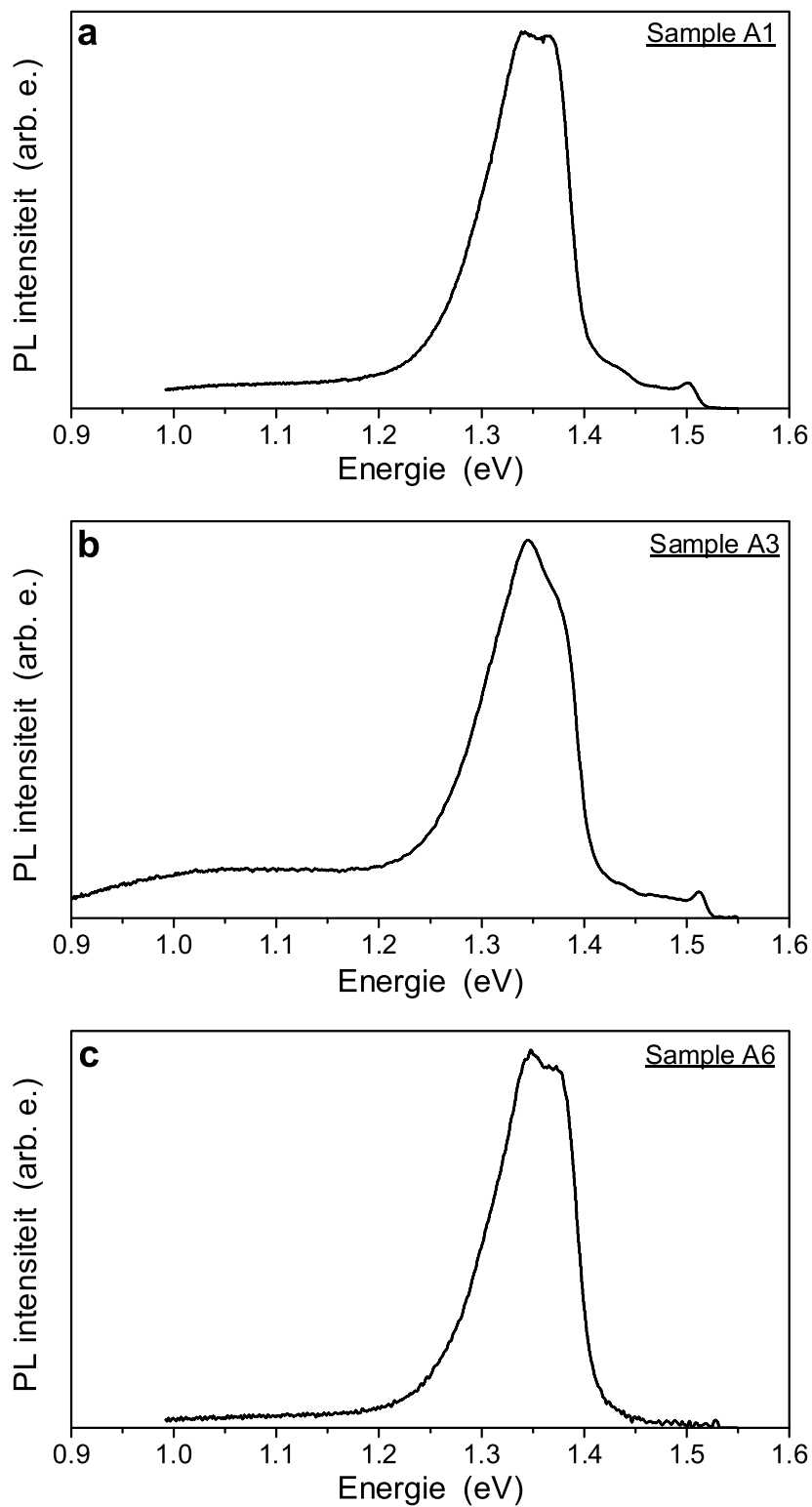
---

<sup>16</sup>In sample A6 kon zelfs geen enkele hoog-energetische emissie gedetecteerd worden.

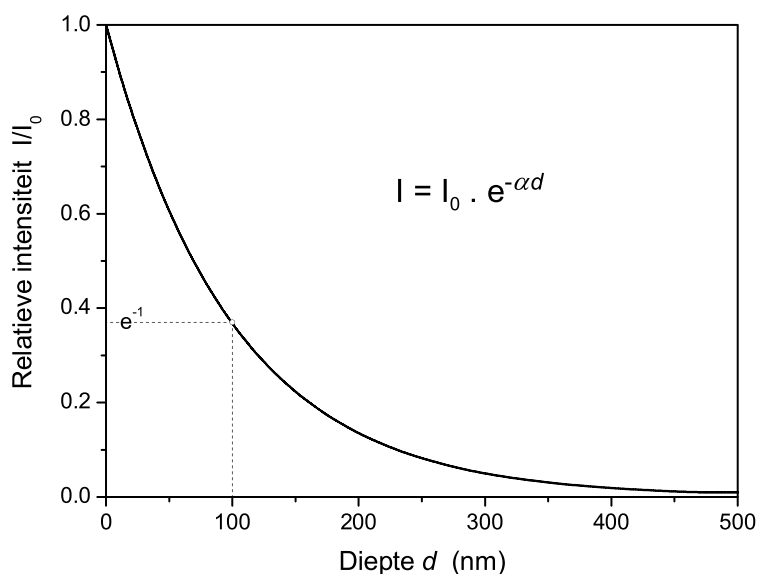
<sup>17</sup>Voor de hoog-energetische emissie is typisch gevoelig aan de concurrentie met niet-radiatieve processen.

<sup>18</sup>Het verwijderen van een deel van het Cu-tape substraat om de achterkant van de CIS-laag bloot te leggen is immers nagenoeg onmogelijk.

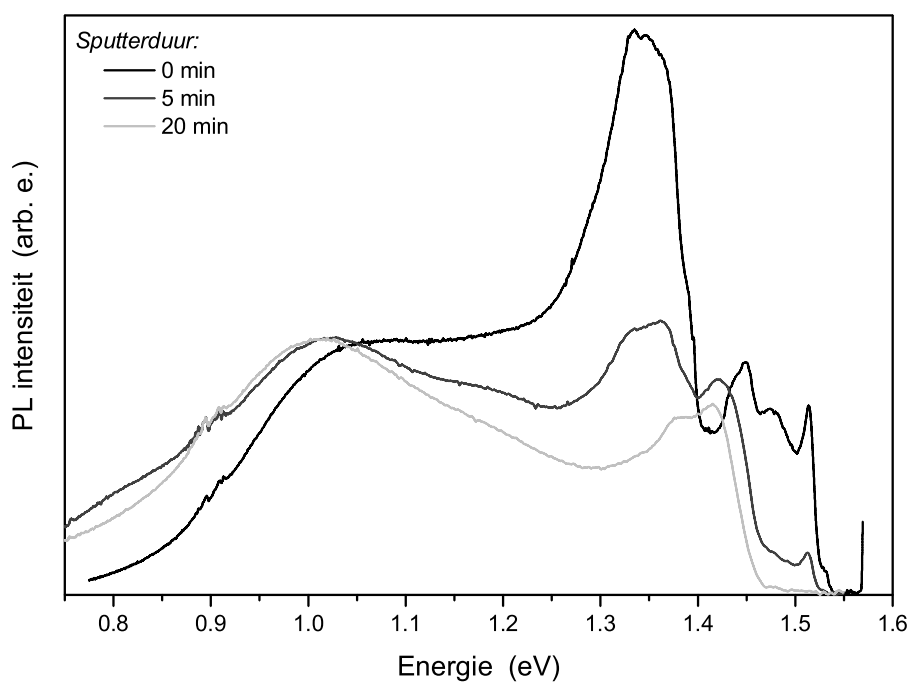
<sup>19</sup>Merk op dat dit bij het onderzoek van de CdTe/CdS zonnecellen geen probleem was.



Figuur 7.7: PL spectra van de CISCuT samples A1 (a), A3 (b) en A6 (c) bij 10 K en een excitatie-intensiteit van 80 mW.



Figuur 7.8: Penetratiediepte van het excitatie-licht in de CISCuT absorberlaag.



Figuur 7.9: Effect van Ar-sputteren op de fotoluminescentie van de CISCuT-samples ( $I_{\text{excitatie}} = 80$  mW;  $\lambda = 514$  nm). De spectra werden genormeerd op de brede emissieband bij  $E = \pm 1$  eV.

Dit wordt geïllustreerd in figuur 7.9 waar PL-spectra worden gegeven na verschillende sputtertijden. De spectra werden (arbitrair) genormeerd op de brede band bij 1 eV, om een betere vergelijking mogelijk te maken. Het is immers zo dat de globale luminescentie-



intensiteit zeer sterk afnam, zelfs na een korte sputterduur<sup>20</sup>. De reden hiervoor is dat het sputteren de roosterstructuur beschadigt en zo massaal centra creëert waar niet-radiatieve recombinatie kan optreden.

Naast de globale intensiteit verandert ook de relatieve verhouding van de verschillende pieken sterk. Zo vermindert de hoogenergetische emissie sterk (vooral wegens de concurrentie van niet-radiatieve recombinatiemechanismen) en ook de relatieve intensiteit van de F-piek neemt af en verdwijnt zelfs volledig in de achtergrond bij langere sputtertijden. Door de afname van de E- en F-piek wordt de D-piek, die in de oorspronkelijke laag zichtbaar was als een schouder naast de intense E-emissieband, duidelijker zichtbaar. Bovendien duikt er in het energiegebied 1.41–1.42 eV een extra component op. Als we terugkijken naar het opgestelde defectmodel in figuur 7.6, zien we dat deze emissieband kan overeenkomen met een transitie van  $\text{In}_i$  of  $\text{In}_{\text{Cu}}$  naar het  $V_{\text{Cu}}$  niveau. Dit is bovendien consistent met een lagere sputtersnelheid van de indiumatomen [Fros98], waardoor de concentratie  $\text{In}_i$ - of  $\text{In}_{\text{Cu}}$ -defecten toeneemt. Het is goed mogelijk dat deze emissie ook in beperkte mate in het niet-gesputterde sample aanwezig was.

### 7.3 Besluit

De fotoluminescentiespectra van de CISCuT-absorberlagen vertonen een brede emissie met verschillende overlappende banden. Desalniettemin was het toch mogelijk aan de hand van de literatuur en metingen in functie van de excitatie-intensiteit en de temperatuur om de verschillende emissiepieken te relateren aan specifieke energietransities en een consistent defectmodel op te stellen (zie figuur 7.6).

Het sputteren met argonionen verandert de defectstructuur van de CIS-lagen, zodat het verkrijgen van PL-informatie over dieper gelegen gebieden niet mogelijk was.

---

<sup>20</sup>Bij de kortste sputtertijd werd een laagdikte verwijderd die een stuk dunner was dan de penetratiediepte (en dus informatiediepte) van het excitatielicht. Als het sputteren geen invloed zou hebben, zou een korte sputtertijd slechts resulteren in een kleine verandering van het emissiespectrum, wat hier duidelijk niet het geval is.



# Hoofdstuk 8

## DLTS studie van $\text{CuInS}_2$ – op Cu-tape – zonnecellen

In dit hoofdstuk bespreken we de elektrische karakterisatie van de CISCuT zonnecellen. Deze karakterisatie omvat niet alleen de standaard statische elektrische metingen (CV- en IV-metingen) maar ook en vooral een uitgebreid DLTS-onderzoek (Deep Level Transient Spectroscopy), wat ons meer inzicht moet geven in de defectstructuur van deze cellen. We beginnen echter eerst met een uiteenzetting van de theoretische achtergrond.

### 8.1 Deep level transient spectroscopy - Theorie

#### 8.1.1 Karakteristieken van p-n junctions in evenwicht ('steady-state')

In deze paragraaf zullen we kort het capaciteits- en stroom-spanningsgedrag van p-n junctions bespreken in evenwichtsregime<sup>1</sup>. We beperken ons tot de belangrijkste formules afgeleid voor ideale, éénzijdige junctions.

---

<sup>1</sup>Met de term 'evenwichtsregime', bedoelen we de statische evenwichtssituatie die zich na een bepaalde tijd instelt volgend op een spanningsverandering. Het ogenblikkelijk ('transiënt') gedrag wordt voorlopig nog buiten beschouwing gelaten.

### 8.1.1.a Elektrostatistische analyse van halfgeleiders.

De theoretische analyse van halfgeleiders omvat de berekening van de elektrostatistische potentiaal in functie van de aanwezige ladingsdistributie. De beschrijving van een p-n junctie is daarom volledig gesteund op de wet van Gauss en de Poissonvergelijking, waarbij we ons hier beperken tot het ééndimensionele geval. De wet van Gauss (ook gekend als de eerste Maxwell vergelijking) drukt het verband uit tussen de elektrische veldsterkte  $\xi$  in een punt en de ladingsdichtheid  $\rho$  in dat punt.

$$\frac{d\xi(x)}{dx} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad (8.1)$$

Het elektrisch veld  $\xi$  wordt op zijn beurt gedefinieerd als de negatieve<sup>2</sup> afgeleide van de elektrostatistische potentiaal  $\phi$ .

$$\frac{d\phi(x)}{dx} = -\xi(x) \quad (8.2)$$

Combinatie van vergelijking 8.1 en 8.2 levert dan uiteindelijk de Poissonvergelijking, die het verband geeft tussen de elektrostatistische potentiaal en de ladingsdistributie.

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad (8.3)$$

### 8.1.1.b Depletiebreedte en evenwichtscapaciteit

De breedte  $W$  van het depletiegebied is afhankelijk van de aangelegde externe spanning  $V$  en wordt in een éézijdige abrupte p-n junctie gegeven door

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r \left( V_{bi} - V - \frac{2k_B T}{q} \right)}{qN_D}} \quad (8.4)$$

De term  $\frac{2k_B T}{q}$  in vergelijking 8.4 is een correctie<sup>3</sup> die rekening houdt met de bijdrage van vrije ladingsdragers aan de ladingsdistributie in het depletiegebied. Deze bijdrage kan echter vaak (en vooral bij lage temperatuur) verwaarloosd worden ten opzichte van  $V$ , aangezien deze zelfs bij kamertemperatuur klein is ( $\frac{k_B T}{q} \approx 25\text{meV}$ ).

---

<sup>2</sup>Het minteken drukt uit dat het elektrisch veld gericht is van hoge naar lage potentiaal.

<sup>3</sup>De correctie kan beschouwd worden als de bijdrage van 2 extra dipolen aan de randen van het depletiegebied.

De capaciteit van de junctie kan gemeten worden door een kleine en snelle wisselspanning<sup>4</sup> te superponeren op de aangelegde spanning en de daardoor geïnduceerde ladingsveranderingen te meten. De zogenaamde differentiële capaciteit van een éénzijdige abrupte junctie met contactoppervlak  $O$  wordt dan gegeven door

$$C = \left| \frac{dQ}{dV} \right| = \left| \frac{d(qN_D W O)}{dV} \right| \quad (8.5)$$

Zodat uiteindelijk we via vergelijking 8.4 vinden

$$C = O \cdot \sqrt{\frac{q\varepsilon_0\varepsilon_r N_D}{2 \left( V_{bi} - V - \frac{2k_B T}{q} \right)}} \quad (8.6)$$

Merk op dat deze uitdrukking ook kan geschreven worden onder de vorm van een klassieke capaciteit bestaande uit een diëlektricum tussen twee planparallele platen met oppervlakte  $O$  en tussenafstand  $W$ <sup>5</sup>:

$$C = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r O}{W} \quad (8.7)$$

Uit een meting van de evenwichtscapaciteit in functie van de aangelegde spanning, kunnen we dus informatie bekomen over de doteringsdichtheid (de zogenaamde ondiepe of achtergrondconcentratie). Dit gebeurt in de praktijk door het opstellen van een Mott-Schottky plot, waarbij het inverse kwadraat van de capaciteit wordt uitgezet in functie van de aangelegde spanning. Uit de helling van een dergelijke curve kan de achtergrondconcentratie eenvoudig bepaald worden. We vinden immers via vergelijking 8.6:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{O^2\varepsilon_0\varepsilon_r q N_D} \cdot \left[ -V + \left( V_{bi} - \frac{2k_B T}{q} \right) \right] \quad (8.8)$$

De Mott-Schottky plot is dus een rechte waarvan de helling bepaald wordt door de achtergrondconcentratie  $N_D$ .

Een afwijking van dit lineair gedrag kan optreden wanneer we te maken krijgen met een niet uniforme dotering in de diepte van de halfgeleider. Voor de helling van de Mott-Schottky curve bij een bepaalde spanning (en dus een bepaalde depletiebreedte) vinden we:

$$\left. \frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV} \right|_V = -\frac{2}{q\varepsilon_0\varepsilon_r O^2} \cdot \frac{1}{N_D} \quad (8.9)$$

---

<sup>4</sup>De door ons gebruikte capaciteitsmeter (*Boonton 72B*) gebruikt een meetspanning van 100 mV aan 1 MHz.

<sup>5</sup>Let wel dat  $W$  in tegenstelling tot bij een klassieke capaciteit hier wel spanningsafhankelijk is (zie vgl. 8.4).

zodat:

$$N_D(W) = -\frac{2}{q\varepsilon_0\varepsilon_r O^2} \cdot \left[ \frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV} \Big|_V \right]^{-1} \quad (8.10)$$

Uit een C-V meting kan dus het doteringsprofiel berekend worden, waarbij men de doteringsconcentratie bepaalt in functie van de afstand tot de junctie (die overeenkomt met de depletiebreedte bij een bepaalde spanning  $V$ ).

Alhoewel het bepalen van de doteringsconcentratie uitgaande van een C-V meting een snelle en eenvoudige methode is, moeten we echter ook rekening houden met een aantal nadelen:

- De junctie-oppervlakte  $A$  moet nauwkeurig gekend zijn <sup>6</sup>.
- Het dieptegebied waarin de dotering kan bepaald worden is beperkt. Nabij de junctie wordt de informatiediepte beperkt tot de depletiebreedte bij aangelegde spanning  $V = 0$ , terwijl de informatiediepte verder van de junctie beperkt wordt door de maximale sperspanning die kan aangelegd worden zonder dat de lekstroom te groot wordt<sup>7</sup>.

### 8.1.1.c Stroom-spanningskarakteristiek

De stroom  $I$  door een p-n-junctie kan geschreven worden als

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (8.11)$$

Hierin is  $n$  de zogenaamde idealiteitsfactor die gelijk is aan 1 voor een ideale p-n-junctie, zonder recombinatie of generatie in het depletiegebied.

### 8.1.2 Diepe defecten

Defecten kunnen op tal van manieren en in tal van vormen in halfgeleiders en halfgeleidercomponenten worden geïntroduceerd. Het gaat vaak om al dan niet opzettelijk toegevoeg-

---

<sup>6</sup>De bepaling van de effectieve contactoppervlakte kan bemoeilijkt worden, wanneer het diodeoppervlak niet volledig vlak is, maar een bepaalde oppervlakruwheid vertoont.

<sup>7</sup>Vele diodes gedragen zich in de praktijk meestal niet als ideale juncties, maar vertonen een zogenaamde 'soft-karakteristiek': een niet te verwaarlozen, toenemende lekstroom bij grotere sperspanningen. Bij nog grotere sperspanningen kan bovendien doorslag optreden, waarbij de junctie vernietigd wordt.

de onzuiverheden, maar ook roosterfouten zoals vacatures, zelfinterstitiëlen, precipitaten, dislokaties en stapelfouten zijn vaak voorkomende defecten. Dergelijke defecten verstoren de periodieke structuur van het rooster, wat aanleiding geeft tot de introductie van één of meerdere energieniveau's in de verboden zone, die karakteristiek zijn voor dat bepaald defect. We maken onderscheid tussen diepe en ondiepe defecten naargelang hun energieligging in de verboden zone (met name hun bindingsenergie).

*Ondiepe* donoren en acceptoren hebben een kleine bindingsenergie, typisch<sup>8</sup> van de orde 10 meV en hebben een niet zo sterk gelokaliseerde potentiaal. Het zijn vaak onzuiverheidselementen die opzettelijk worden geïntroduceerd om de achtergronddotering te verzorgen en spelen dan ook een belangrijke rol bij het ladingstransport in de halfgeleider.

*Diepe* defecten hebben een grotere bindingsenergie en hun golf functies zijn ook sterker gelokaliseerd. Ze komen vaak (maar niet noodzakelijk) voor in kleinere concentraties, maar kunnen zelfs dan een grote rol spelen bij vangst en recombinatie, wat bepalend is voor de levensduur van ladingsdragers.

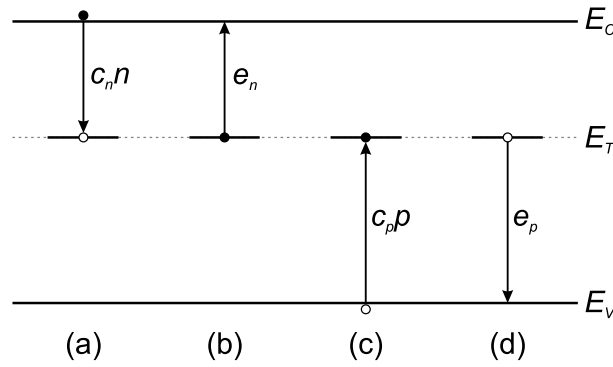
De aanwezigheid van een (diep) niveau in een halfgeleider kan aanleiding geven tot verschillende vangst- en emissieprocessen die schematisch worden weergegeven in figuur 8.1. Het defect kan bijvoorbeeld een vrij elektron vangen uit de conductieband (proces a), wat gekarakteriseerd wordt door een vangstnelheid  $c_n n$ . Hierin stelt  $n$  de vrije elektronenconcentratie voor en is  $c_n$  de *elektronvangstcoëfficiënt* die specifiek is voor het betreffende defect. Vervolgens kan dit elektron terug geëmitteerd worden naar de conductieband (proces b), gekarakteriseerd door de elektronenemissiesnelheid  $e_n$ . Analoog kan een gat gevangen worden uit de valentieband (proces c) met snelheid  $c_p p$ , dat dan vervolgens weer terug kan geëmitteerd worden naar de valentieband (proces d) met een snelheid  $e_p$ . Wanneer enkel vangst en emissie optreedt tussen het defectniveau en één van de banden (dus enkel proces a en b of proces c en d) spreken we van een *vangstcentrum* of kortweg 'val' (<Eng.: 'trap').

Wanneer (a) gevolgd wordt door (c) of (b) gevolgd wordt door (d), worden naast het defectniveau zowel de conductie- als de valentieband betrokken en hebben we te maken met respectievelijk *recombinatie-* of *generatiecentra*.

Hoe het centrum zich uiteindelijk zal gedragen hangt af van de verhouding tussen de vangst- en emissiesnelheden (die ook afhankelijk is van de temperatuur).

---

<sup>8</sup>De grenswaarde van de bindingsenergie die het onderscheid maakt tussen ondiepe en diepe defecten ligt evenwel niet vast en is vaak afhankelijk van de context.



Figuur 8.1: Energiediagram van een halfgeleider met een diep niveau, waarop de mogelijke vangst- en emissieprocessen met hun snelheden zijn weergegeven.

### 8.1.3 Vangst- en emissiekinetiek – transiëntgedrag

De bezetting van een diep niveau in functie van de tijd, vertrekkend van een niet-evenwichtssituatie (en evoluerend naar evenwicht voor  $t \rightarrow \infty$ ) wordt beschreven door de ‘tempovergelijking’ (die eenvoudig af te leiden is uit figuur 8.1):

$$\frac{dn_T(t)}{dt} = (c_n n + e_p)[N_T - n_T(t)] - (e_n + c_p p)n_T(t) \quad (8.12)$$

Hierin is  $N_T$  de totale defectconcentratie en  $n_T(t)$  de concentratie van de defecten die bezet zijn met een elektron. De algemene oplossing van deze vergelijking wordt gegeven door:

$$n_T(t) = n_T(\infty) - [n_T(\infty) - n_T(0)] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (8.13)$$

waarbij

$$\tau = \frac{1}{c_n n + e_p + c_p p + e_n} \quad (8.14)$$

en  $n_T(\infty)$  de evenwichtsbezetting is, gegeven door

$$n_T(\infty) = \frac{c_n n + e_p}{c_n n + e_p + c_p p + e_n} N_T \quad (8.15)$$

Vergelijking (8.13) illustreert dus dat de bezetting van een defectniveau, vertrekkend vanuit een niet-evenwichtssituatie, *exponentieel* naar een evenwichtssituatie evolueert met een *tijdsconstante*  $\tau$ .

In veel gevallen is één van de snelheden dominant. Bijvoorbeeld: voor een elektronentrap (waarbij  $e_n \gg e_p$ ) in het depletiegebied (waar  $c_n n$  en  $c_p p$  verwaarloosbaar zijn) reduceert vergelijking (8.14) zich tot

$$\tau = \frac{1}{e_n} \quad (8.16)$$



zodat in dit geval de vervalcontante enkel bepaald wordt door de emissiesnelheid.

We gaan nu wat dieper in op de wiskundige beschrijving van vangst en emissie van elektronen<sup>9</sup> door het diepe defect.

De *elektron-vangstcoëfficiënt* wordt gedefinieerd als

$$c_n = \sigma_n \langle v_n \rangle \quad (8.17)$$

waarin  $\langle v_n \rangle$  de gemiddelde thermische snelheid is van de elektronen en  $\sigma_n$  de *vangst werkzame doorsnede* voor elektronen (ook wel *cross-sectie* genoemd). De gemiddelde thermische snelheid van de elektronen kan berekend worden via

$$\langle v_n \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_e^*}} \quad (8.18)$$

maar men gebruikt hiervoor ook vaak de benaderde formule

$$\langle v_n \rangle \approx \sqrt{\langle v_n^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_e^*}} \quad (8.19)$$

We kunnen met behulp van vergelijking (8.17) ook een uitdrukking voor de emissiesnelheid  $e_n$  opstellen, uitgaande van het principe van ‘detailed balance’ bij evenwicht. Bovendien veronderstellen we dat de *emissie- en vangstcoëfficiënten ongewijzigd blijven bij niet-evenwicht*<sup>10</sup>. Er kan dan aangetoond worden dat

$$e_n = c_n n \exp\left(\frac{E_T - E_F}{k_B T}\right) \quad (8.20)$$

$$= \sigma_n \langle v_n \rangle n \exp\left(\frac{E_T - E_F}{k_B T}\right) \quad (8.21)$$

waaruit blijkt dat de emissiesnelheid afhankelijk is van de energetische ligging  $E_T$  en de werkzame doorsnede  $\sigma_n$  van het defectniveau. Houden we rekening met de uitdrukkingen voor de vrije elektronenconcentratie en de effectieve toestandsdichtheid in de conductieband:

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{k_B T}\right) \quad (8.22)$$

---

<sup>9</sup>Voor gaten gelden analoge uitdrukkingen.

<sup>10</sup>Voor kleine afwijkingen van evenwicht vormt deze veronderstelling een goede benadering, maar bij grote sperspanningen waarbij in het ruimteladingsgebied sterke elektrische velden aanwezig zijn, is ze twijfelachtiger. Het aangelegde elektrisch veld zorgt voor een bandafbuiging waardoor de effectieve emissie-energie kleiner zal zijn dan de energie bij afwezigheid van een elektrisch veld (Poole-Frenkel effect). Desalniettemin wordt deze veronderstelling veelvuldig gebruikt en men moet dan ook de hierdoor mogelijk geïntroduceerde afwijkingen steeds in het achterhoofd houden.

en

$$N_C = 2 \left( \frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (8.23)$$

dan kan de uitdrukking voor de emissiesnelheid geschreven worden onder de vorm

$$e_n = K_T T^2 \exp \left( -\frac{\Delta E}{k_B T} \right) \quad (8.24)$$

met

$$K_T = \frac{2\sqrt{3} (2\pi)^{\frac{3}{2}} m_n^* k_B^2}{h^3} \sigma_n \quad (8.25)$$

Hierin wordt  $K_T$  de *pre-exponentiële factor* genoemd en deze is dus gerelateerd aan de werkzame doorsnede. Vergelijking (8.24) is een belangrijke uitdrukking die het verband geeft tussen de emissiesnelheid en zijn defectparameters: de werkzame doorsnede (indirect via  $K_T$ ) en de *activatie-energie*  $\Delta E$  (= de energie die nodig is om een elektron thermisch te exciteren van het defectniveau naar de conductieband<sup>11</sup>).

Beschouwen we nu weer het concrete geval van een elektronenval in het depletiegebied waarvoor geldt  $e_n = 1/\tau$  (zie vergelijking (8.16)), dan kan vergelijking (8.24) omgevormd worden tot

$$\ln(\tau T^2) = \frac{\Delta E}{k_B} \cdot \frac{1}{T} - \ln(K_T) \quad (8.26)$$

Dit is de vergelijking van een rechte in een grafiek waarbij  $\ln(\tau T^2)$  uitgezet wordt in functie van  $1/T$ . Een dergelijke plot wordt een *Arrheniusdiagram* genoemd. Uit de helling van de rechte kan de activatie-energie eenvoudig bepaald worden, terwijl uit de intercept met de y-as  $K_T$  (en daarmee ook indirect  $\sigma_n$ <sup>12</sup>) kan berekend worden.

### 8.1.4 DLTS - Basisprincipes

Vergelijking (8.26) laat zien dat als we de vervalconstante van de emissie van ladingsdragers uit een defectniveau kunnen meten in functie van de temperatuur, we ook de *defectparameters* kunnen afleiden. Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) is een experimentele techniek die dat bepalen van vervalconstanten mogelijk maakt en bovendien

---

<sup>11</sup>In realiteit is deze energie een Gibbs vrije energie die een enthalpie- en een entropieverandering bevat:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Voor de eenvoud laat men in de praktijk de entropieverandering opslorpen in de pre-exponentiële factor (zodat de effectieve werkzame doorsnede bekomen via vergelijking (8.24) hier eigenlijk nog voor moet gecorrigeerd worden om de werkelijke waarde te bekomen) en beschouwt men de enthalpieverandering stilzwijgend als de activatie-energie  $\Delta E$ . Een gedetailleerde uiteenzetting is te vinden in [Schr98].

<sup>12</sup>Zie ook voetnoot 11.

meerdere verschillende defecten (die aanleiding geven tot voldoende verschillende vervalconstanten) kan onderscheiden. De DLTS-techniek werd in 1974 voor het eerst beschreven en toegepast door Lang[Lang74].

## Basisprincipes

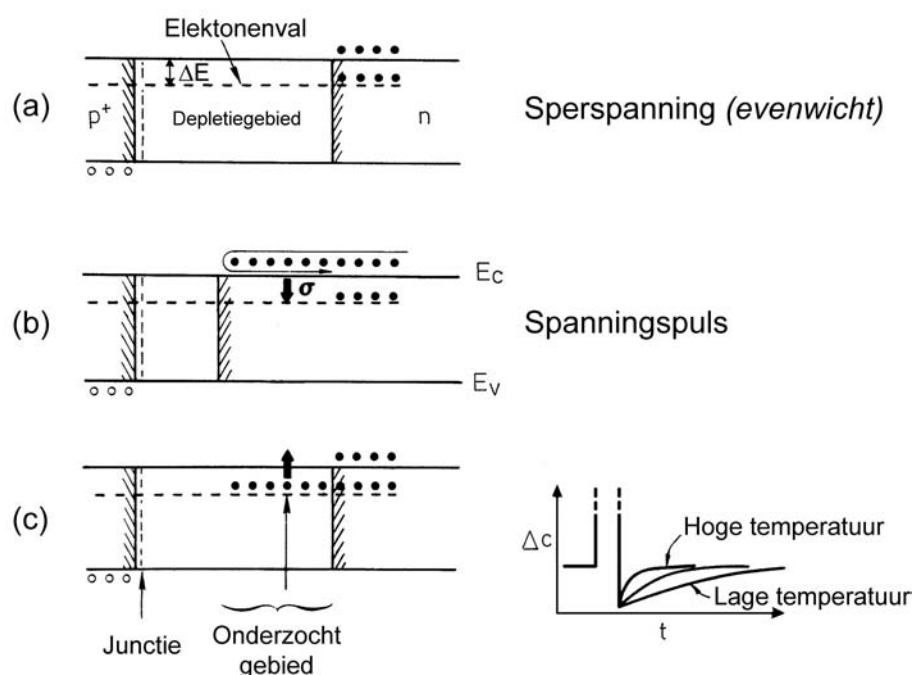
DLTS maakt gebruik van de spanningsafhankelijkheid van de depletiebreedte (vergelijking (8.4)) en de junctiecapaciteit (vergelijking (8.6)), waarbij nu ook de bijdrage van de diepe defecten in rekening gebracht wordt. De uitdrukking voor de capaciteit vlak na een spanningsverandering wordt dan bijvoorbeeld voor een donorniveau (in vgl. (8.6)  $N_D$  vervangen door  $N_D - n_T(t)$ ):

$$C(t) = C_0 \sqrt{1 - \frac{n_T(t)}{N_D}} \quad (8.27)$$

waarbij  $C_0$  de junctiecapaciteit is als er geen defecten zouden aanwezig zijn (gegeven door vergelijking (8.6)) en gelijk is aan de evenwichtscapaciteit  $C(t \rightarrow \infty)$  bij de aangelegde spanning.

Door herhaaldelijk spanningspulsen over de junctie aan te leggen, kan afwisselend vangst en emissie van ladingsdragers door de defecten geïnduceerd worden. Dit wordt schematisch geïllustreerd in figuur 8.2, waarin we een p<sup>+</sup>n junctie beschouwen met een diep defectniveau in de bovenste helft van de verbonden zone dat zich als een elektronenval gedraagt:

- (a) Er is een constante sperspanning  $V_R$  aangelegd over de junctie. De defecten die zich in het depletiegebied bevinden (en zich dus boven het ferminiveau bevinden) zijn thermisch geëegd. De junctie bevindt zich in evenwicht en heeft een bepaalde evenwichtscapaciteit  $C(t \rightarrow \infty) \equiv C_R$  (de zogenaamde reversecapaciteit).
- (b) Wanneer vervolgens de junctie naar een kleinere sperspanning (of nul) wordt gepulst, worden ogenblikkelijk elektronen geïntroduceerd in dat deel van het vroegere depletiegebied dat nu neutraal is geworden. De defecten die zich in dat gebied bevinden (en zich dus nu onder het ferminiveau bevinden) zijn in staat elektronen te vangen zodat ze na korte tijd nagenoeg allemaal gevuld zijn (vangst  $\gg$  emissie). De vermindering van de depletiebreedte resulteert bovendien in een ogenblikkelijke sterke toename van de capaciteit van de junctie.
- (c) Onmiddellijk na de puls bevinden die gevulde defectniveaus zich terug in het depletiegebied (boven het ferminiveau) en zullen ze hun gevangen elektronen thermisch



Figuur 8.2: Effect van een spanningspuls (zonder voorwaarts te pulsen) op een  $p^+n$  junctie. Dit is een schematische voorstelling van de depletiebreedte en de bezetting van een onzuiverheidsniveau vóór, tijdens en na de puls. (De bandafbuiging wordt hier niet getoond.) (figuur aangepast uit [Lang74])

emitteren (emissie  $\gg$  vangst). Dit gebeurt niet ogenblikkelijk, maar exponentieel volgens vergelijking (8.24)). Onmiddellijk na het afschakelen van de puls kunnen de nog door elektronen bezette niveaus in het depletiegebied geen bijdrage leveren tot de capaciteit, die daarom lager zal zijn dan de oorspronkelijke evenwichtscapaciteit  $C_R$ . Het emitteren van de gevangen elektronen gaat dan gepaard met een capaciteitstransiënt die exponentieel ‘vervalt’ naar de evenwichtscapaciteit.

Er kan eenvoudig berekend worden [Schr98] dat de capaciteitsverandering, die optreedt als gevolg van de emissie van elektronen met snelheid  $e_n$ , in functie van de tijd gegeven wordt door<sup>13</sup>

$$\Delta C(t) \equiv C(t) - C(\infty) \approx -\Delta C_{max} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (8.28)$$

met  $\Delta C_{max} \equiv C(\infty) - C(0)$  de totale *amplitude* gegeven door<sup>14</sup>

$$\Delta C_{max} = \frac{n_T(0)}{2N_D} \cdot C_R \approx \frac{N_T}{2N_D} \cdot C_R \quad (8.29)$$

<sup>13</sup>Voor  $N_T \ll N_D$ .

<sup>14</sup>In geval van volledige vulling van het defect.

en (zie vgl. 8.24)

$$\frac{1}{\tau} = e_n = K_T T^2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (8.30)$$

De vervalconstante van de transiënt komt dus overeen met die van de emissie, zodat de capaciteitstransiënt een experimenteel meetbare grootte vormt waaruit rechtstreeks de emissiesnelheid en daarmee ook de defectparameters kunnen bepaald worden (via het opstellen van een Arrheniusdiagram).

In de praktijk moet nog rekening gehouden worden met het gedeelte van het depletiegebied waarin de vulling plaats heeft en met de transitielengte aan de rand hiervan, zodat de maximale capaciteitsamplitude t.g.v. emissie (uitdrukking (8.29)) moet aangepast worden tot<sup>15</sup>

$$\Delta C_{max} = \frac{N_T}{2N_D} C_R \cdot \frac{L_R^2 - L_P^2}{W_R^2} \quad (8.31)$$

Hierin zijn  $L_R$  en  $L_P$  de voor de transitielengte gecorrigeerde depletiebreedtes bij respectievelijk sper- en pulsspanning en is  $W_R$  de gewone depletiebreedte bij perspanning. De toegevoegde correctiefactor noemt men ook wel de *pulscorrectiefactor* PCF en kan benaderd worden als

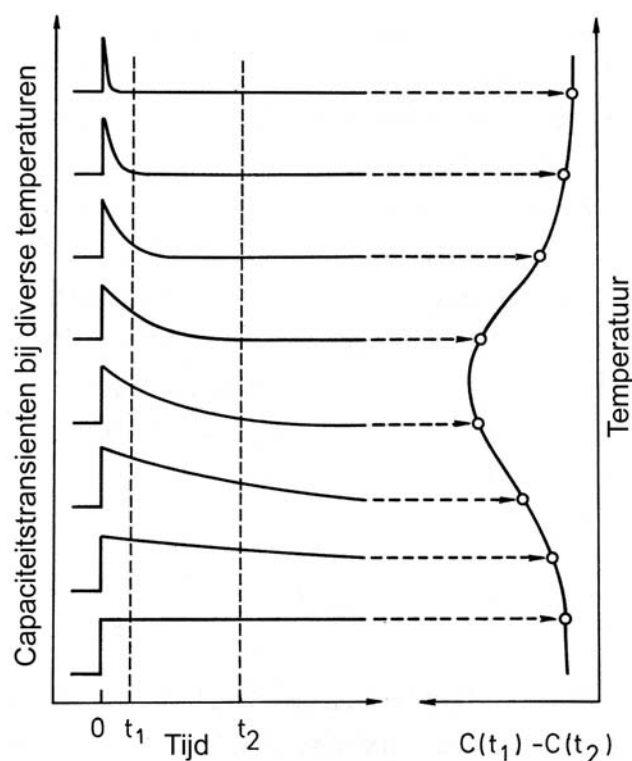
$$\text{PCF} \approx \frac{V_R - V_P}{V_R + V_{bi}} \quad (8.32)$$

## Implementatie

Vroegere technieken die gebaseerd waren op het meten van capaciteitstransiënten (C i.f.v. t) waren veelal zogenaamde ‘single shot’ technieken wat het meetproces en de daarop volgende analyse zeer tijdrovend en langdradig maakte. Het vernieuwende in de implementatie van DLTS ten opzichte van deze vroegere meettechnieken is de introductie van een *emissievenster* of ‘rate window’ [Lang74], wat de analyse van de capaciteitstransiënten sterk vereenvoudigt. Zoals eerder uitgelegd zorgt het aanleggen van een reeks spanningspulsen over een te bestuderen junctie telkens voor een capaciteitstransiënt (die overeenkomt met de emissie van de gevangen ladingsdragers uit de diepe defecten). Wanneer de temperatuur gevarieerd wordt, zal de tijdsconstante van de gemeten transiënten exponentieel veranderen met  $1/T$  volgens vergelijking (8.30). Op het gemeten transiëntsignaal wordt een bepaalde filter toegepast die een maximum genereert wanneer de vervalconstante van de transiënt overeenkomt met het inverse van een ingesteld emissievenster. Het is dit gefilterde signaal dat uitgezet in functie van de temperatuur het DLTS-spectrum oplevert. De temperatuurspositie van het maximum geeft samen met het ingestelde emis-

---

<sup>15</sup>Voor een afleiding van deze vergelijking verwijzen we naar paragraaf 8.3.5.



Figuur 8.3: Schematische voorstelling van de generatie van een DLTS-spectrum op basis van een emissievenster (hier geïllustreerd voor de dubbele boxcar techniek). (figuur aangepast uit [Bra79])

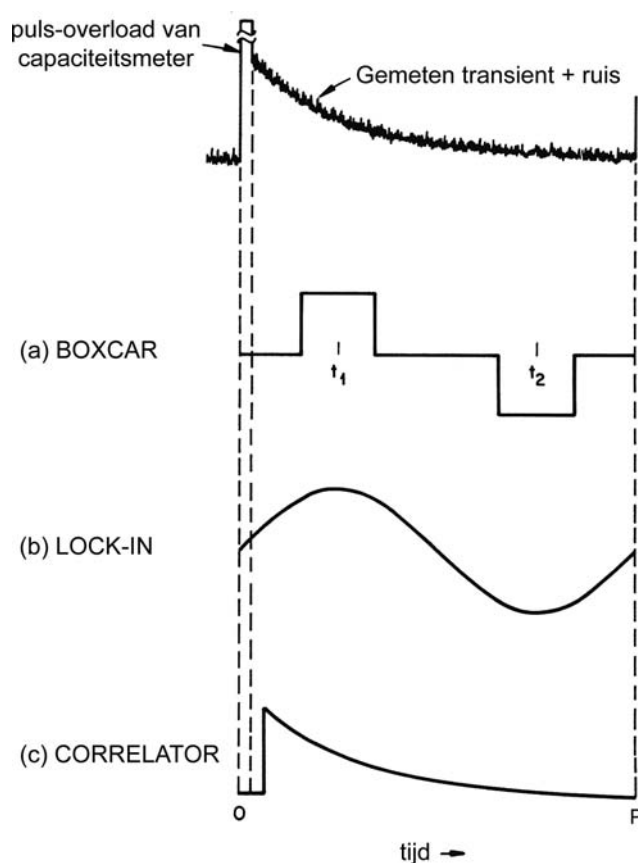
sievenster één punt in het Arrheniusdiagram. Er zijn dus meerdere (minstens 2) temperatuurscans met verschillende emissievensters nodig om een lineair verband te verkrijgen in het Arrheniusdiagram en om de defectparameters te kunnen bepalen.

De algemene mathematische uitdrukking voor het DLTS-signaal kan geschreven worden als

$$S(T) = \frac{1}{P} \int_0^P \Delta C(t, T) f(t) dt \quad (8.33)$$

waarin  $P$  het tijdsinterval is waarin de transiënt gemeten werd en  $f(t)$  de *filterfunctie* is. Het principe van een emissievenster wordt geïllustreerd in figuur 8.3 voor de eenvoudigste (en oorspronkelijk door Lang toegepaste) filterfunctie, de dubbele boxcar. Deze dubbele boxcar sampelt de transiënt op twee vaste tijdstippen en geeft het verschil tussen beide. Hoe deze filterfunctie er zelf uit ziet wordt getoond in figuur 8.4(a), samen met enkele andere vaak gebruikte filterfuncties. Een diepgaande bespreking van deze filterfuncties kan onder andere gevonden worden in referentie [Simo85a].

Dergelijke filterfuncties worden langs elektronische weg onmiddellijk op het transiëntsignaal toegepast en enkel het resultaat van de filteroperatie wordt geregistreerd. We spreken hier dan van analoge DLTS. Dankzij de verbetering van acquisitietechnieken en de doorbraak



Figuur 8.4: Voorstelling van verschillende vaak gebruikte filterfuncties: boxcar (a), lock-in (b) en correlator (c). (figuur aangepast uit [Bra79])

van de computer kan tegenwoordig ook het volledige transiëntsignaal gedigitaliseerd en opgeslagen worden, zodat er achteraf verschillende filterfuncties kunnen op toegepast worden. Bovendien laat zo'n digitale uitlezing ons toe om de capaciteitstransiënten gedurende een aantal verschillende tijdsvensters op te nemen in één enkele temperatuurscan<sup>16</sup>. Tijdens dit doctoraatsonderzoek werd gebruik gemaakt van een digitaal DLTS-systeem, waarbij de filtering van de opgeslagen transiënten gebeurt op basis van Fourieranalyse. Dit wordt verder uitgelegd in paragraaf 8.1.5.

Een aantal voordelen van DLTS ten opzichte van andere technieken zoals TSC ('Thermally Stimulated Conductivity') en TSCAP ('Thermally Stimulated Capacitance') is dat DLTS volledig reversibel is. Het bekomen DLTS spectrum is immers onafhankelijk van de richting (opwarmen of afkoelen) en de snelheid<sup>17</sup> van de temperatuursvariatie. Bovendien is het mogelijk de temperatuur bijvoorbeeld op een piekmaximum constant te houden om een aantal bijkomende metingen te doen (bijvoorbeeld profielmetingen of cross-sectie metingen).

<sup>16</sup>Bij analoge DLTS was men beperkt tot één tijdsvenster per temperatuurscan.

<sup>17</sup>Op voorwaarde dat de snelheid niet zo hoog wordt dat naijl-effecten niet-fysische verbredingen of verschuivingen van DLTS-pieken veroorzaken.

### 8.1.5 Fourier Transform DLTS (FT-DLTS)

Een methode voor het filteren van transiënten (met als doel hun tijdsconstanten te bepalen) op basis van Fourieranalyse werd ontwikkeld door Weiss en Kassing in 1988 [Weis88]<sup>18</sup>.

De methode is gebaseerd op een digitaal DLTS systeem dat het analoog transiëntsignaal  $C(t)$  via een analoog-digitaal convertor (ADC) discretiseert in  $N$  datapunten op de equidistante tijdstippen  $k\Delta t$ , met  $k = 0, 1, \dots, N-1$ . De *periodebreedte*<sup>19</sup>  $T_W$  is gelijk aan  $N\Delta t$  en omvat  $N + 1$  reële capaciteitswaarden:  $C_0, \dots, C_N$ .  $\Delta t$  noemt men het *sample-interval* en is dus de tijd tussen twee opeenvolgende meetpunten.

#### Theorie

De functie  $C(t)$  (= de gemeten capaciteitstransiënt) die gedefinieerd is in het interval  $[0, T_W]$  en daarbuiten door zijn periodieke uitbreiding (met periode  $T_W$ ), kan geschreven worden als een goniometrische reeks, de *Fourierreeks*:

$$C(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} [a_n \cos(n\omega t) + b_n \sin(n\omega t)] \quad (8.34)$$

waarin

$$\omega = \frac{2\pi}{T_W} \quad (8.35)$$

De *continue (analytische) Fouriercoëfficiënten*  $a_n$  en  $b_n$  worden gegeven door

$$a_n = \frac{2}{T_W} \int_0^{T_W} C(t) \cos(n\omega t) dt \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.36)$$

$$b_n = \frac{2}{T_W} \int_0^{T_W} C(t) \sin(n\omega t) dt \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (8.37)$$

of met complexe notatie met  $c_n = \frac{1}{2}(a_n - ib_n)$

$$c_n = \frac{1}{T_W} \int_0^{T_W} C(t) \exp(-in\omega t) dt \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.38)$$

Wanneer we de uitdrukkingen voor de Fouriercoëfficiënten (8.36) en (8.37) vergelijken

---

<sup>18</sup>Fouriertransformaties werden ook al gebruikt bij DLTS-metingen in referenties [Iked82, Kirc81, Okuy83]. De toepasbaarheid was daar echter minder universeel en liet ook geen computerautomatisatie van de meting toe.

<sup>19</sup>De periodebreedte  $T_W$  houdt verband met het emissievenster en is de tijd gedurende dewelke de transiënt wordt geregistreerd.



met de algemene uitdrukking voor een DLTS-sigitaal (vergelijking (8.33)) wordt duidelijk dat de coëfficiënten zelf een DLTS-sigitaal vormen met sinus- en cosinusfuncties als filterfuncties.

We passen deze Fourierontwikkeling nu toe op de capaciteitstransiënt, waarvoor we een verloop voorop stellen van de vorm

$$C(t) = A \exp\left(-\frac{t+t_0}{\tau}\right) + B \quad (8.39)$$

Hierin is  $A$  de totale amplitude van de transiënt,  $\tau$  de tijdsconstante en  $B$  een bepaalde (capaciteits-)offset. De tijd  $t_0$  is de vertraging of *dode tijd* tussen het afschakelen van de vulpuls en het begin van de opname van de transiënt.  $-t_0$  is dus het tijdstip bij het einde van de vulpuls. Deze ‘dode tijd’ moet ten minste gelijk zijn aan de tijd die de capaciteitsmeter nodig heeft om te herstellen van de ogenblikkelijke grote capaciteitssprong van de onderzochte diode bij het afschakelen van de puls<sup>20</sup>.

In het geval van het voorgesteld transiëntverloop (vergelijking (8.39)) kunnen via de formules (8.36) en (8.37) de Fouriercoëfficiënten berekend worden:

$$a_0 = \frac{2A}{T_W} \exp\left(-\frac{t_0}{\tau}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{T_W}{\tau}\right)\right] \tau + 2B \quad (8.40)$$

$$a_n = \frac{2A}{T_W} \exp\left(-\frac{t_0}{\tau}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{T_W}{\tau}\right)\right] \frac{\frac{1}{\tau}}{\frac{1}{\tau^2} + n^2\omega^2} \quad (8.41)$$

$$b_n = \frac{2A}{T_W} \exp\left(-\frac{t_0}{\tau}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{T_W}{\tau}\right)\right] \frac{n\omega}{\frac{1}{\tau^2} + n^2\omega^2} \quad (8.42)$$

Hierbij kunnen we opmerken dat de offset  $B$  enkel nodig is bij de berekening van  $a_0$ .

Op basis van deze Fouriercoëfficiënten kunnen we nu eenvoudig de amplitude  $A$  van de transiënt berekenen (die verband houdt met de defectconcentratie) via

$$A = a_n \frac{T_W}{2} \frac{\exp\left(\frac{t_0}{\tau}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T_W}{\tau}\right)} \frac{\frac{1}{\tau^2} + n^2\omega^2}{\frac{1}{\tau}} \quad (8.43)$$

$$= b_n \frac{T_W}{2} \frac{\exp\left(\frac{t_0}{\tau}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T_W}{\tau}\right)} \frac{\frac{1}{\tau^2} + n^2\omega^2}{n\omega} \quad (8.44)$$

Analoog kan ook de vervalconstante  $\tau$  berekend worden op basis van de verhouding tussen

---

<sup>20</sup>Deze hersteltijd is klein in vergelijking met  $T_W$  en is typisch van de orde  $200\mu s$ .

twee Fouriercoëfficiënten, en dat op drie verschillende manieren:

$$\begin{aligned}
 \tau(a_n, a_k) &= \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{a_n - a_k}{k^2 a_k - n^2 a_n}} \\
 \tau(b_n, b_k) &= \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{k b_n - n b_k}{k^2 n b_k - n^2 k b_n}} \\
 \tau(b_n, a_n) &= \frac{1}{n \omega} \frac{b_n}{a_n}
 \end{aligned} \tag{8.45}$$

Merk op dat de vervalconstante dus onafhankelijk van de amplitude  $A$  (en de offset  $B$ ) kan berekend worden.

### Praktijk – Discrete Fourierontwikkeling

In de praktijk beschikken we echter niet over het continue transiënt verloop  $C(t)$ , maar enkel over een eindig aantal discrete datapunten ( $C_0, \dots, C_N$ ). We doen daarom een beroep op de *discrete (numerieke) Fouriertransformatie* (DFT), die gedefinieerd wordt als<sup>21</sup>

$$F_n = \sum_{k=0}^{N-1} C_k \exp\left(-\frac{2\pi i n k}{N}\right) \quad n = 0, 1, \dots, N - 1 \tag{8.46}$$

Formule (8.46) is enkel geldig wanneer begin- en eindpunt van de functie  $C(t)$  gelijk zijn, m.a.w. wanneer  $C_0 = C_N$ . Dit is natuurlijk niet het geval voor de opgenomen transiënten, zodat de uitdrukking moet aangepast worden tot

$$F_n = \frac{C_0}{2} + \sum_{k=0}^{N-1} C_k \exp\left(-\frac{2\pi i n k}{N}\right) + \frac{C_N}{2} \quad n = 0, 1, \dots, N - 1 \tag{8.47}$$

Het verband tussen de discrete Fouriertransformatie en de analytische Fouriercoëfficiënten wordt uiteindelijk gegeven door

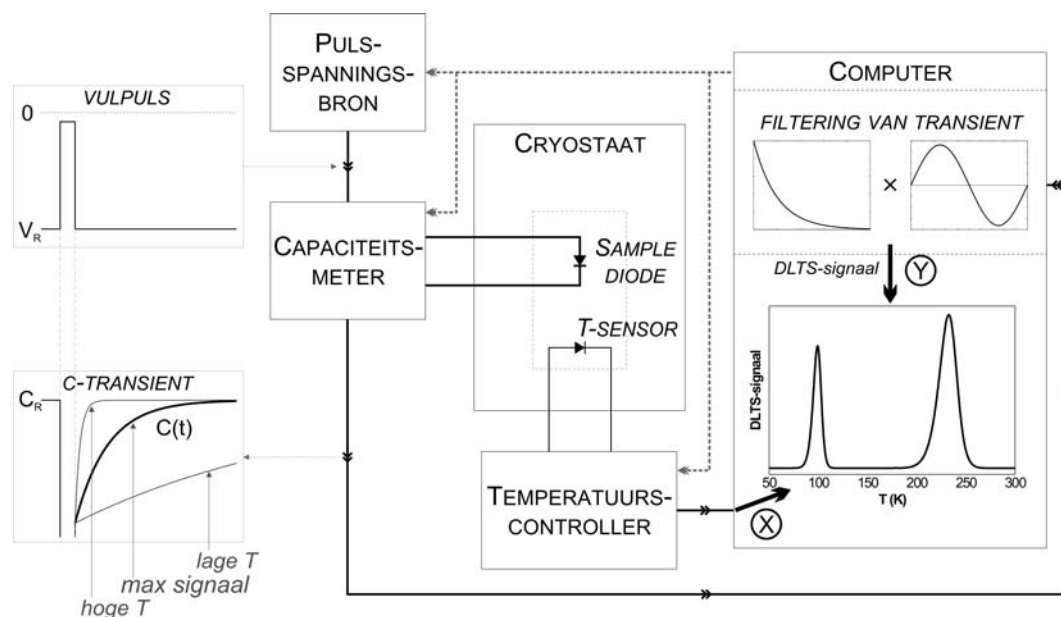
$$F_n = N c_n \tag{8.48}$$

In paragraaf 8.1.7 zal via een aantal simulaties de praktische werking van deze discrete Fourieranalyse duidelijk worden geïllustreerd. Eerst bespreken we kort de experimentele DLTS opstelling.

---

<sup>21</sup>Vergelijk met de uitdrukking voor de analytische coëfficiënten (8.38).

<sup>22</sup>Omdat de gemeten waarden reëel zijn, bestaan er maar  $N/2$  onafhankelijke coëfficiënten  $F_n$ .



Figuur 8.5: Schematische (vereenvoudigde) voorstelling van de gebruikte DLTS opstelling.

### 8.1.6 Experimentele DLTS opstelling

Bij dit onderzoek werd het commercieel beschikbaar FT1030 DLTS systeem van het Duitse bedrijf PhysTech GmbH gebruikt. Dit volledig computergestuurd DLTS systeem digitaliseert de capaciteitstransiënten en gebruikt vervolgens FT-DLTS voor de analyse ervan. Het te onderzoeken sample wordt gemonteerd in een He-contactgas-cryostaat<sup>23</sup> van Leybold-Heraeus, waarvan de heliumflow manueel kan geregeld worden via een elektrische needle-valve. De temperatuur wordt accuraat gemeten met een gekalibreerde Si-diode temperatuursensor (LakeShore DT-470) die zo dicht mogelijk bij het sample is gemonteerd. De cryostaat beschikt bovendien over een ingebouwd verwarmingselement waarvan het vermogen geregeld wordt door een temperatuurscontroller (LakeShore 331), die op zijn beurt uitgelezen en ingesteld wordt door de meetsoftware. Met dit systeem kan de specimentemperatuur gecontroleerd gevarieerd worden van 4K tot 310K. Een schematische voorstelling van de DLTS opstelling samen met het meetprincipe wordt gegeven in figuur 8.5.

<sup>23</sup>De cryostaat kan ook gekoeld worden met vloeibare stikstof, wat de laagst bereikbare temperatuur beperkt tot ongeveer 70K.

### 8.1.7 Simulatie van FT-DLTS

In deze paragraaf worden een aantal simulaties van FT-DLTS uitgevoerd met als doel een duidelijker beeld te geven van de praktische toepassing van FT-DLTS, terwijl tegelijkertijd de mogelijkheden en beperkingen van deze techniek geïllustreerd worden. Het effect van de discretisatie zal hierbij ook nagegaan worden. Gelijkaardige simulaties vormen bovendien de basis van fits aan experimentele spectra verderop in dit werk.

#### Discretisatie van de transiënt

Bij de simulaties gaan we uit van een exponentiële transiënt van de vorm

$$C(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (8.49)$$

waarin  $A$  de amplitude is (die voor deze simulaties tenzij anders vermeld, steeds gelijk aan 1 wordt gekozen) en de vervalconstante  $\tau$  afhankelijk is van de defectparameters en de temperatuur via (zie vgl. (8.30)):

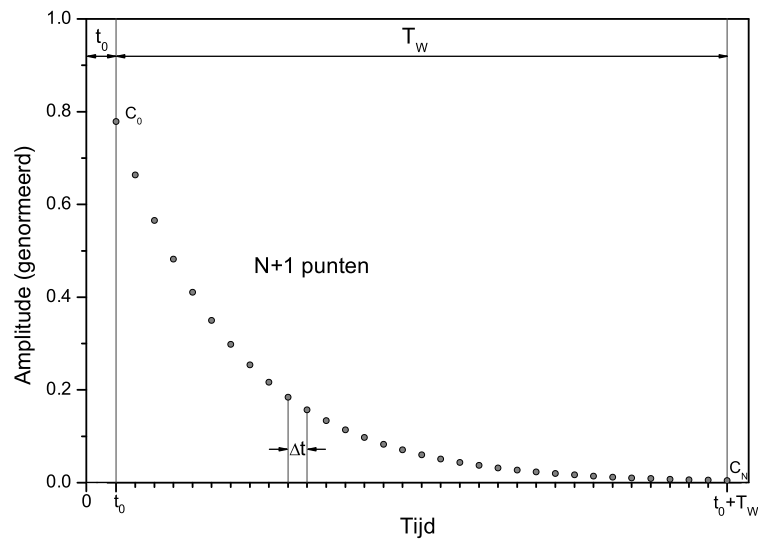
$$\frac{1}{\tau} = K_T T^2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (8.50)$$

Een korte ‘dode’ tijd  $t_0$  na de start van het verval, wordt de transiënt over een ingesteld tijdsvenster  $T_W$  gediscrètiseerd in  $N + 1$  punten<sup>24</sup>. Dit wordt geïllustreerd in figuur 8.6. De discretisatie gebeurt echter niet alleen in de tijd: ook de amplitude wordt gedigitaliseerd in een eindig aantal mogelijke waarden. De nauwkeurigheid van deze digitalisatie wordt bepaald door de analoog-digitaalconverter (ADC) die het analoge signaal uit de capaciteitsmeter na versterking omzet in digitale vorm. Dit wordt schematisch weergegeven in figuur 8.7.

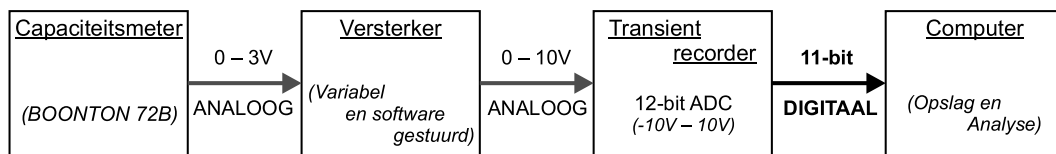
De door ons gebruikte ADC is in staat een analoog spanningssignaal van  $\pm 10$  volt om te zetten in een digitale waarde met 12 bit resolutie. Aangezien het analoge signaal geleverd door de capaciteitsmeter steeds positief is, gaat er echter al 1 bit verloren, zodat we in het beste geval een resolutie van 11-bit kunnen halen. Die resolutie is alleen bereikbaar wanneer de versterking van het analoge signaal zodanig gebeurt dat de maximale capaciteitswaarde overeenkomt met 10V en de minimale met 0V. In de praktijk is dat natuurlijk

---

<sup>24</sup>Het DLTS-systeem maakt een discretisatie tot  $N = 4096$  mogelijk (afhankelijk van de gekozen  $T_W$ , met  $\Delta t$  als beperkende factor), maar in de praktijk wordt standaard  $N = 512$  gekozen, wat ruimschoots voldoende is.



Figuur 8.6: Illustratie van de discretisatie van de capaciteitstransiënt in  $N+1$  punten (hier  $N = 32$ ) over een tijdsvenster  $T_W$ , na een dode tijd  $t_0$ .



Figuur 8.7: Schematische voorstelling van de omzetting van het analoge transiëntsignaal uit de capaciteitsmeter naar digitale vorm.

niet realiseerbaar<sup>25</sup> en zal de resolutie eerder rond de 10 bit liggen.

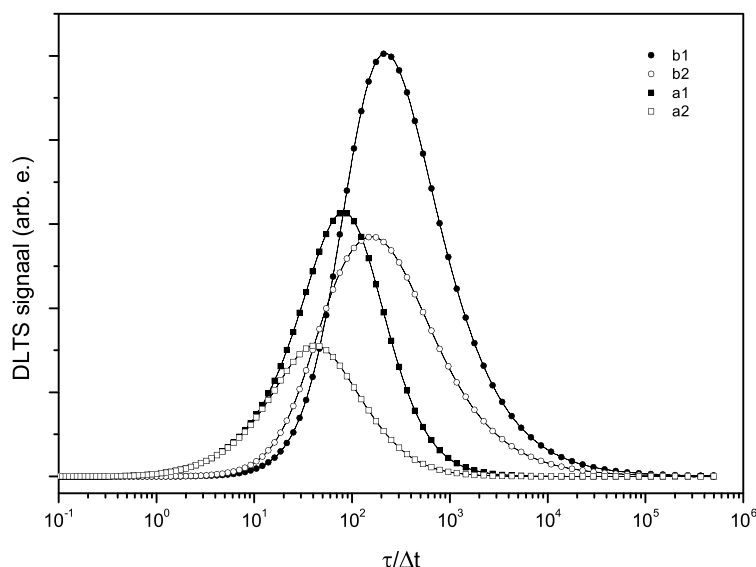
Wanneer de transiënt eenmaal geregistreerd is, wordt ze gefilterd op basis van de discrete Fourieranalyse (zie paragraaf 8.1.5), om zo telkens een punt van het DLTS signaal te bekomen. Figuur 8.8 toont de eerste en tweede orde Fouriercoëfficiënten in functie van  $\tau/\Delta t$ :  $b_1$  &  $b_2$  (sinus) en  $a_1$  &  $a_2$  (cosinus). De punten stellen de discrete Fouriercoëfficiënten voor, rekening houdend met de discretisatieparameters uit tabel 8.1. Ter vergelijking worden ook de overeenstemmende continue coëfficiënten weergegeven, berekend via de analytische uitdrukkingen (vergelijkingen (8.41-8.42)). De x-as werd hier gekozen als  $\tau/\Delta t$  in plaats van  $\tau$ , omdat de vorm van het exponentieel verval binnen een (willekeurig) tijdsvenster  $T_W$  juist bepaald wordt door  $\tau/\Delta t$ . Op deze manier is figuur 8.8 niet enkel onafhankelijk van de defectparameters<sup>26</sup> (deze zitten vervat in  $\tau$ ), maar ook van het gekozen tijdsvenster  $T_W$  (dankzij de  $1/\Delta t$  factor). Aangezien over het algemeen de amplitude van de spectra daalt naarmate coëfficiënten van grotere orde worden gebruikt, en bovendien de afwijking ten opzichte van de analytische waarden dan groter

<sup>25</sup>De versterking wordt weliswaar automatisch door de software afgeregeld op de meest geschikte waarde, maar dan nog moet een bepaalde marge in acht genomen worden om een overload van de ADC en de daarmee gepaard gaande ‘aliasing’ effecten te vermijden.

<sup>26</sup>voor één defectniveau

<i>Parameter</i>	<i>Omschrijving</i>	<i>Ingestelde waarde</i>
$N$	aantal punten per transiënt	512
$t_0$	dode tijd	$\Delta t \left( \equiv \frac{T_w}{N} \right)$
ADC	resolutie van de amplitude-discretisatie	10 bit

Tabel 8.1: Discretisatieparameters gebruikt bij de simulatie van discrete FT-DLTS.



Figuur 8.8: Eerste en tweede orde Fouriercoëfficiënten met discretisatieparameters uit tabel 8.1. De punten geven de discrete coëfficiënten weer, terwijl de lijnen de continue Fouriercoëfficiënten tonen.

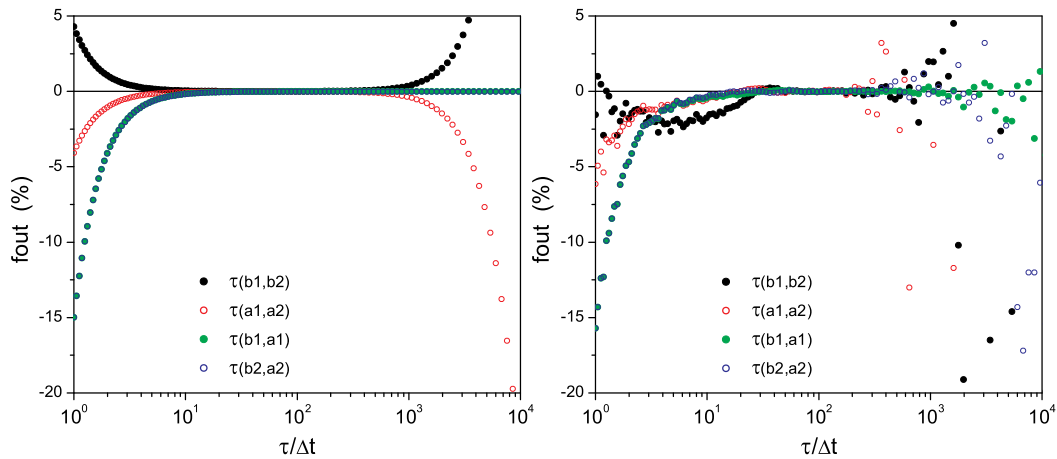
wordt [Weis88], worden de hogere ordes niet gebruikt.

Uit de verhouding van twee verschillende coëfficiënten kan de tijdsconstante berekend worden. Dat kan op de drie principieel verschillende manieren, weergegeven door vergelijking (8.46). Aangezien de bepaling van de tijdsconstante de essentie vormt van de DLTS-techniek, staan we even stil bij het effect van de discretisatie van de transiënt op de berekening van de vervalconstante. Figuur 8.9 toont de procentuele afwijking tussen de berekende en de werkelijke waarde van de vervalconstante<sup>27</sup>. In de linker figuur wordt enkel rekening gehouden met de discretisatie in de tijd-as (m.a.w. een beperkt aantal samplepunten). In de rechter figuur wordt ook de amplitude gediscetiseerd.

Het weze duidelijk dat het  $\tau/\Delta t$  bereik waarvoor de afwijking binnen aanvaardbare grenzen valt, beperkt is en vooral wanneer ook de discretisatie van de amplitude wordt gesimuleerd<sup>28</sup>. De beste resultaten worden in beide gevallen voornamelijk gegenereerd door  $\tau(b1, a1)$  (vooral bij iets hogere  $\tau/\Delta t$ -waarden blijft de afwijking langer beperkt). De

<sup>27</sup>Eigen berekeningen die hetzelfde resultaat geven als in referentie [Weis88].

<sup>28</sup>Dat is ook de meest waarheidsgetrouwe simulatie.



Figuur 8.9: *Links*: Procentuele fout op de berekening van de vervaltijd  $\tau$  met continue capaciteitswaarden ( $N = 512$ ;  $t_0 = \Delta t$ ). *Rechts*: Procentuele fout op de berekening van de vervaltijd  $\tau$  met gediscretiseerde capaciteitswaarden ( $N = 512$ ;  $t_0 = \Delta t$ ; 10 bit ADC).

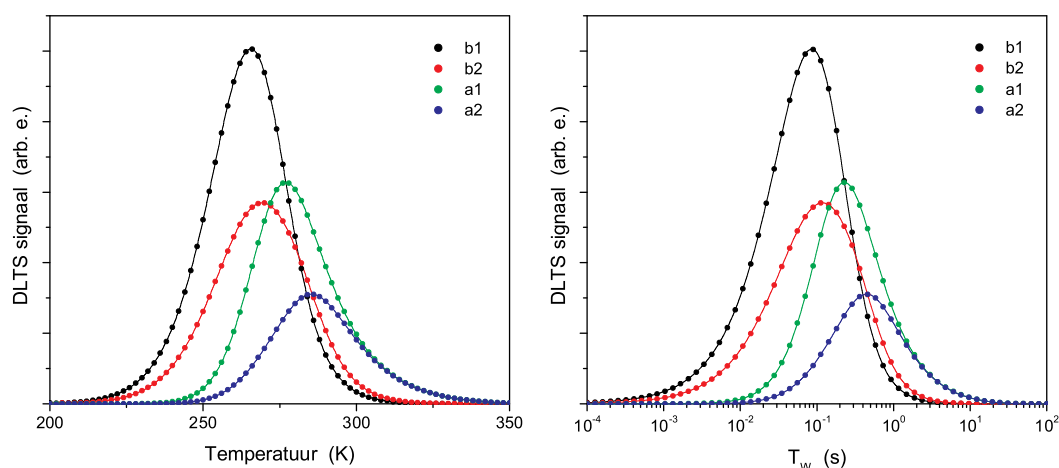
verkregen grafieken kunnen als volgt worden verklaard:

- (a) Bij de berekening van  $\tau(b1, b2)$  en  $\tau(a1, a2)$  wordt het verschil gemaakt tussen verschillende coëfficiënten. Hierbij wordt de absolute fout op beide coëfficiënten opgeteld. De relatieve fout wordt dus groter naarmate het verschil tussen de coëfficiënten kleiner wordt. Dit is het geval voor zowel de kleine als de grote  $\tau/\Delta t$  verhoudingen waar de coëfficiënten nagenoeg gelijk zijn aan nul (zie figuur 8.8).
- (b) Aangezien  $\tau(b1, a1)$  en  $\tau(b2, a2)$  berekend worden door enkel de verhouding te nemen van twee coëfficiënten, worden enkel de procentuele fouten opgeteld (dus als de coëfficiënten kleiner worden, is ook hun fout kleiner). Dit verklaart het grotere  $\tau/\Delta t$ -bereik met goede nauwkeurigheid van  $\tau(b1, a1)$  en, zij het in iets mindere mate, van  $\tau(b2, a2)$ .
- (c) De toenemende afwijking in het gebied van kleinere  $\tau/\Delta t$  waarden bij alle  $\tau$ -berekeningsmethodes is vooral het gevolg van een te grote sampletijd  $\Delta t$  in vergelijking met de op te nemen vervaltijd van de transiënt, zodat deze niet met voldoende punten wordt bepaald<sup>29</sup>.

## Simulaties met één defectniveau

We bekijken vervolgens de simulatie van een FT-DLTS spectrum voor één enkel defectni-

<sup>29</sup>Dit is het zogenaamde Nyquist of sample theorema dat stelt dat de samplingfrequentie  $1/\Delta t$  groter moet zijn dan twee maal de hoogste frequentie van het te registreren transiëntsignaal. Zoniet zullen frequenties overlappen (ook wel ‘aliasing’ genoemd), waardoor het oorspronkelijke signaal niet meer kan gereconstrueerd worden uit de meetpunten.



Figuur 8.10: Berekening van de 1ste en 2de orde Fouriercoëfficiënten  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $a_1$  en  $a_2$ . De punten geven de discrete coëfficiënten, terwijl de lijnen de continue Fouriercoëfficiënten tonen. De gebruikte defect- en discretisatieparameters staan in respectievelijk tabel 8.2 en 8.1. *Links*: Temperatuursscan bij vaste  $T_W = 51.2$  ms. *Rechts*: Frequentiescan bij constante  $T = 260$  K.

veau, waarvan de signatuur gegeven wordt in tabel 8.2 en met de discretisatieparameters uit tabel 8.1. Bij een standaard DLTS opname wordt de temperatuur gevarieerd terwijl de transiënt telkens opgenomen en gefilterd wordt in een constant (ingesteld) tijdsvenster  $T_W$ . Een simulatie van een dergelijke *temperatuursscan* wordt getoond in figuur 8.10-*links* voor  $T_W = 51.2$  ms. De eerste en tweede orde Fouriercoëfficiënten worden er weergegeven.

<i>Parameter</i>	<i>Omschrijving</i>	<i>Ingestelde waarde</i>
$\Delta E$	activatie-energie van het defect	0.5 eV
$K_T$	pre-exponentiële factor	$2 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$

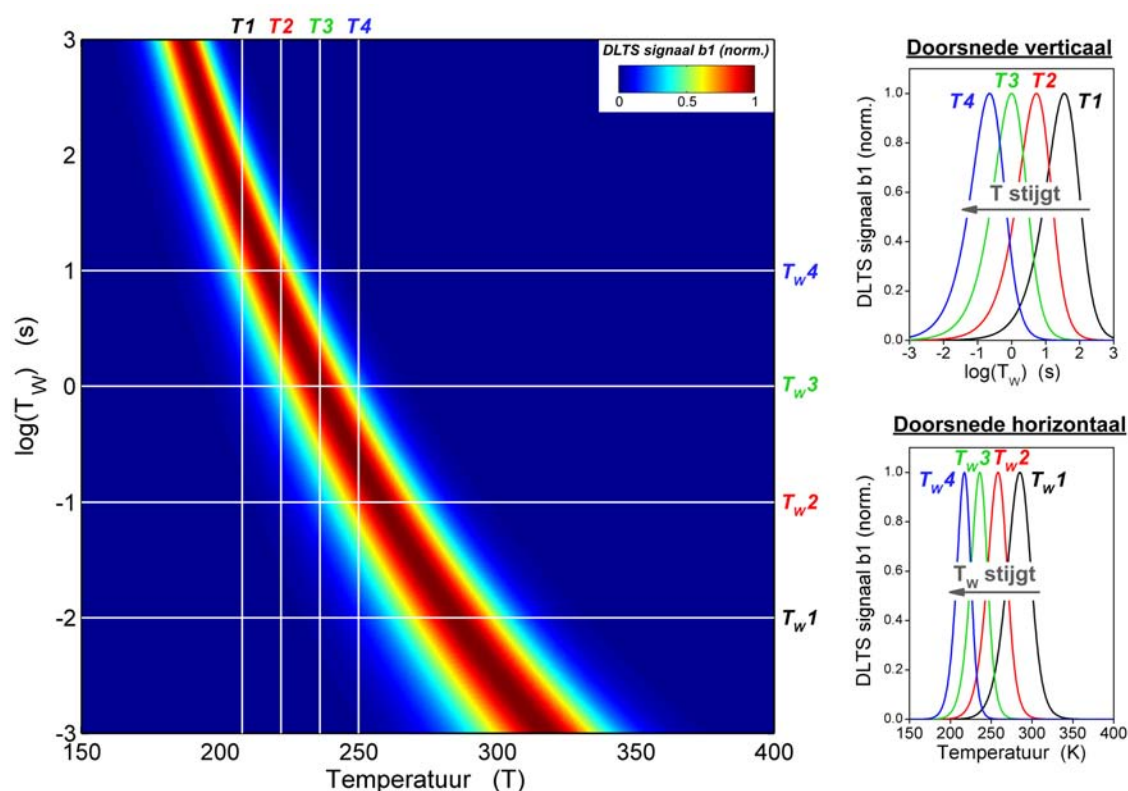
Tabel 8.2: Defectparameters gebruikt bij de simulatie van DLTS-spectra op basis van één enkel defectniveau.

We kunnen echter ook een ander soort DLTS-spectrum bekomen door de temperatuur constant te houden en  $T_W$  te variëren<sup>30</sup>. Een dergelijke *frequentiescan* (ook wel isothermale DLTS-meting genoemd) wordt geïllustreerd in de rechter helft van figuur 8.10 bij dezelfde defect- en discretisatieparameters en bij  $T = 260$  K.

De volledige afhankelijkheid van het DLTS signaal van de temperatuur  $T$  en het tijdsvenster  $T_W$  wordt nog eens uitgebreid geïllustreerd in figuur 8.11 voor  $b_1$ . We zien dat de DLTS-piek (van één en hetzelfde defectniveau) verschuift naar lagere temperatuur wan-

<sup>30</sup>Merk op dat de mogelijkheid om dergelijke frequentiescans uit te voeren een belangrijk voordeel is van het digitaal DLTS-systeem. Dergelijke metingen zijn met een klassiek analoog DLTS systeem zeer langdradig en arbeidintensief (voor elk punt moet het tijdsvenster immers telkens manueel worden ingesteld).





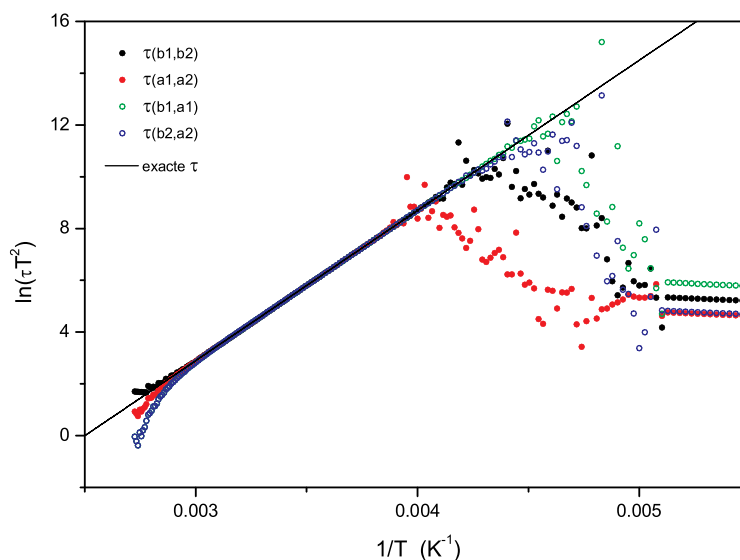
Figuur 8.11: Verandering van het DLTS signaal b1 in functie van zowel de temperatuur en het tijdsvenster.

meer grotere tijdsvensters  $T_w$  gebruikt worden. Analoog zien we dat de DLTS-piek bij isothermale frequentiescans verschuift naar grotere tijdsvensters wanneer de meting bij lagere temperatuur wordt uitgevoerd.

Hieruit volgt dan ook een groot voordeel van isothermale DLTS-metingen: door grote tijdsvensters te gebruiken kan het DLTS-spectrum opgenomen worden bij lagere temperatuur. Dat kan van belang zijn wanneer het temperatuursgebied waarover het sample kan gevarieerd worden beperkt is door de specificaties van de cryostaat of door de vereisten van het te onderzoeken sample<sup>31</sup>. Men kan immers in principe een temperatuurscan uitvoeren met een groot tijdsvenster, maar bij een temperatuurscan is  $T_w$  in de praktijk beperkt tot maximaal 1 à 2 seconden. Bij grotere tijdsvensters zou tijdens de opname van één punt uit het spectrum de temperatuur immers te veel veranderen (zelfs als de temperatuursverandering traag gebeurt)<sup>32</sup>, met vervorming van het spectrum tot gevolg. Bij frequentiescans wordt de temperatuur constant gehouden zodat men dat probleem

<sup>31</sup>In ons geval is de temperatuur van de cryostaat beperkt tot maximaal 310 K. Bovendien kan het verder opwarmen van bepaalde samples leiden tot (snellere) achteruitgang van die samples met hogere lekstromen (al dan niet reversibel) tot zelfs vernietiging van de samplediode als gevolg.

<sup>32</sup>Om een goede signaal ruis verhouding te krijgen wordt de transiënt immers meerdere malen opgenomen en uitgemiddeld. Deze opnames moeten natuurlijk bij dezelfde temperatuur gebeuren!



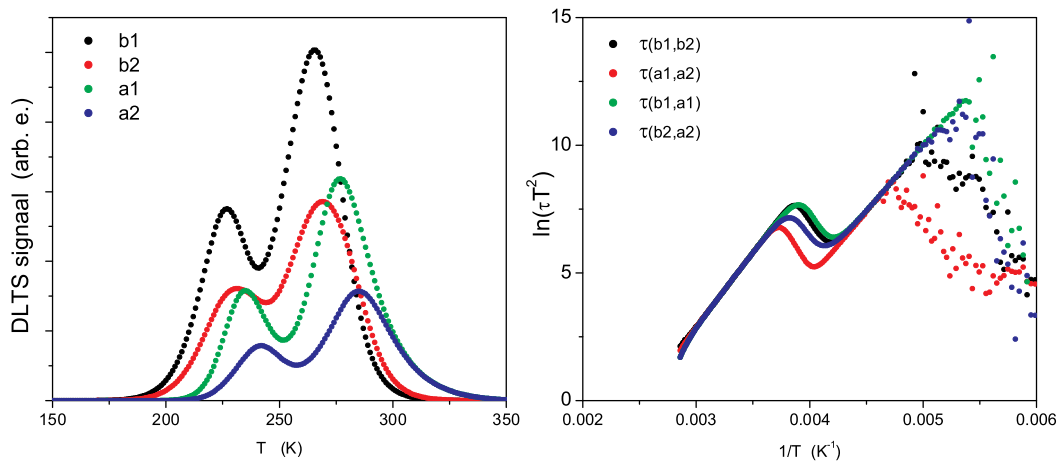
Figuur 8.12: Arrheniusdiagram horend bij de temperatuurscan uit figuur 8.10, waarbij  $\tau$  op 4 verschillende manieren uit de coëfficiënten werd berekend. De rechte toont het resultaat voor de werkelijke vervalconstante.

niet heeft. Er kan dus zonder probleem geopteerd worden om te meten tot bij grotere tijdsvensters<sup>33</sup>.

Om nu uit het DLTS-spectrum de signatuur van het defect te berekenen wordt een Arrheniusdiagram opgesteld (waarbij  $\ln(\tau T^2)$  wordt uitgezet in functie van  $1/T$ ). Wanneer we dit doen voor ons gesimuleerd defectniveau, bekommen we figuur 8.12, waarbij de  $\tau$  waarden weer op verschillende manieren werden berekend. We verkrijgen een grafiek met een duidelijk lineair deel over een beperkt  $1/T$  gebied, waarbinnen de berekende punten samenvallen met de exacte Arrheniusrechte die aangeduid wordt door de zwarte lijn. De afwijking van de punten buiten dit lineair deel is weer een gevolg van de discretisatie en de berekening van de vervalconstanten. Net zoals bij het onderzoek naar de fout bij de berekening van  $\tau$  (zie figuur 8.9), wordt (rechtstreeks daaruit volgend) het beste resultaat gegeven op basis van de berekening via  $\tau(b1, a1)$  (m.a.w. het grootste lineaire deel in het Arrheniusdiagram).

We moeten hier ook opmerken dat een isothermale frequentiescan, aangezien deze logischerwijze gebeurt bij constante temperatuur, slechts één punt oplevert in een Arrheniusdiagram. Indien het nodig of aangewezen is om dergelijke isothermale DLTS-metingen uit te voeren (in situaties die eerder reeds genoemd werden), dan moet men metingen uitvoeren bij enkele verschillende temperaturen om aldus voldoende punten te bekommen in het Arrheniusdiagram. De verdere afleiding van de defectparameters blijft natuurlijk ongewijzigd.

<sup>33</sup>Tijdsvensters van 1000 s en meer behoren dan in principe tot de mogelijkheden.



Figuur 8.13: *Links*: Gesimuleerd DLTS-spectrum (1st en 2de orde coefficienten) voor twee defecten met verschillende signatuur (met parameters: zie tabel 8.3. *Rechts*: Bijhorend Arrheniusdiagram.

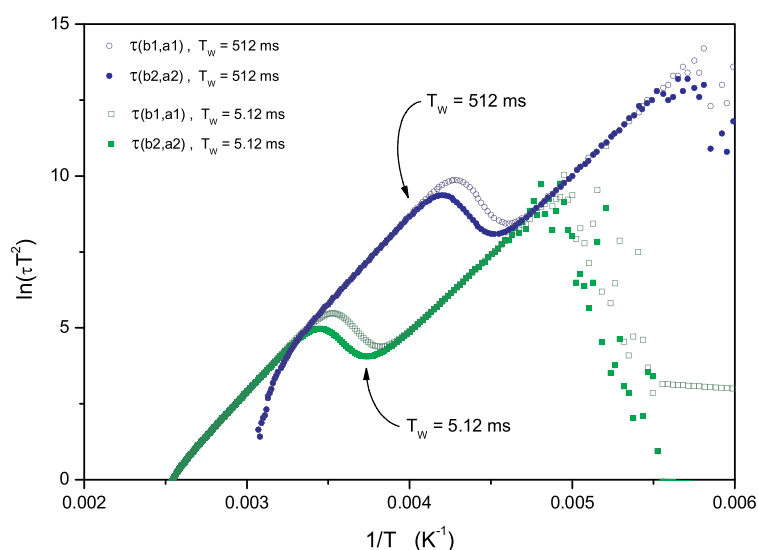
### Simulaties met twee defectniveaus

Tot nog toe hebben we enkel de situatie met een enkelvoudig defectniveau beschouwd. We kunnen ons nu afvragen wat er gebeurt wanneer meerdere defectniveaus aanwezig zijn en meer in het bijzonder wanneer we bijvoorbeeld te maken hebben met twee defectniveaus met onderling weinig verschillende signaturen, zodat hun DLTS-pieken zullen overlappen. Een dergelijke situatie werd gesimuleerd, gebruik makend van dezelfde discretisatieparameters als voorheen (zie tabel 8.1) en op basis van de signaturen gegeven in tabel 8.3. Het resultaat wordt getoond in figuur 8.13, waar links de DLTS-temperatuursscan wordt getoond voor de eerste en tweede orde Fouriercoëfficiënten en rechts het daaruit berekende Arrheniusdiagram.

	$\Delta E$	$K_T$	Amplitude
<i>Niveau 1:</i>	0.45 eV	$1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2}$	1
<i>Niveau 2:</i>	0.50 eV	$2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2}$	2

Tabel 8.3: Defectparameters gebruikt bij de simulatie van DLTS-spectra op basis van twee defectniveaus met (een weinig) verschillende signatuur. De ‘amplitude’ kan gezien worden als een aanduiding van hun respectieve relatieve defectconcentraties.

In het bekomen DLTS-spectrum zijn duidelijk twee, weliswaar gedeeltelijk overlappende pieken te onderscheiden. Ook in het hieruit berekend Arrheniusdiagram worden duidelijk twee lineaire gedeeltes zichtbaar, die in elkaar overvloeien in een bepaald overgangsgedebied. Hierdoor zijn de lineaire delen beperkt tot een kleiner temperatuursgebied in vergelijking



Figuur 8.14: Arrheniusdiagram voor 2 defecten met verschillende signatuur op basis van de simulatie van een DLTS meting met 2 verschillende tijdsvensters (5.12 ms en 512 ms). Let op de merkelijke uitbreiding van de lineaire gedeeltes door gebruik te maken van verschillende vensters.

met de situatie van slechts één defectniveau (zie figuur 8.12), wat natuurlijk de correcte bepaling van de signatuur bemoeilijkt.

De nauwkeurigheid kan echter op een eenvoudige manier sterk verbeterd worden, door een temperatuurscan met twee of meerdere verschillende tijdsvensters op te nemen<sup>34</sup>. Een meting bij een ander tijdsvenster zorgt immers voor een verschuiving van de DLTS-pieken naar een ander temperatuurgebied, zodat ook het lineair gedeelte in het Arrheniusdiagram in een ander temperatuurgebied valt. Dit wordt geïllustreerd in figuur 8.14 waar het Arrheniusdiagram getoond wordt dat berekend werd uit een FT-DLTS simulatie bij twee verschillende tijdsvensters (5.12 ms en 512 ms). We zien dat door twee tijdsvensters te gebruiken, de lineaire gedeeltes in de Arrheniusplot inderdaad significant kunnen uitgebreid worden, wat de nauwkeurigheid bij de bepaling van de signatuur ten goede komt (een numeriek voorbeeld hiervan wordt verderop nog gegeven).

### Arrhenius via maximevaluatie (klassieke methode)

Tot nog toe hebben we enkel besproken hoe de signatuur van een defect kan bepaald worden uit een Arrheniusdiagram dat opgesteld werd door de berekening van  $\tau$  op basis van Fourieranalyse (formules (8.46)). Oorspronkelijk moest bij de klassieke (analoge)

<sup>34</sup>Het digitale DLTS-systeem is in staat bij iedere temperatuur de transiënt op te nemen gedurende meerdere verschillende tijdsvensters. In één temperatuurscan wordt also een DLTS-spectrum bekomen voor ieder tijdsvenster. Standaard worden in de praktijk telkens drie verschillende  $T_W$ -waarden ingesteld.

DLTS-techniek de Arrheniusgrafiek op een andere manier opgesteld worden (zie ook paragraaf 8.1.4 - Implementatie). Aangezien de transiënten zelf niet opgeslagen konden worden, werden ze onmiddellijk gefilterd door slechts één beschikbare filterfunctie (zie bijvoorbeeld figuur 8.4). De filterfunctie, samen met de periode waarin ze wordt toegepast, peilt naar één karakteristieke waarde voor  $\tau$ . Wanneer de vervalconstante van de transiënt bij een bepaalde temperatuur overeenkomt met deze karakteristieke waarde, vertoont het DLTS-spectrum een maximum. Deze maximumtemperatuur levert dan samen met de karakteristieke  $\tau$ -waarde één punt op in het Arrheniusdiagram. Om meerdere punten te bekomen moesten dus verschillende temperatuursscans uitgevoerd worden met verschillende periodebreedtes (die dus peilden naar verschillende vervalconstanten). Het op deze wijze opstellen van een Arrheniusdiagram en de daaruit volgende bepaling van de signatuur zullen we in het vervolg kortweg de methode van de *maximumevaluatie* noemen.

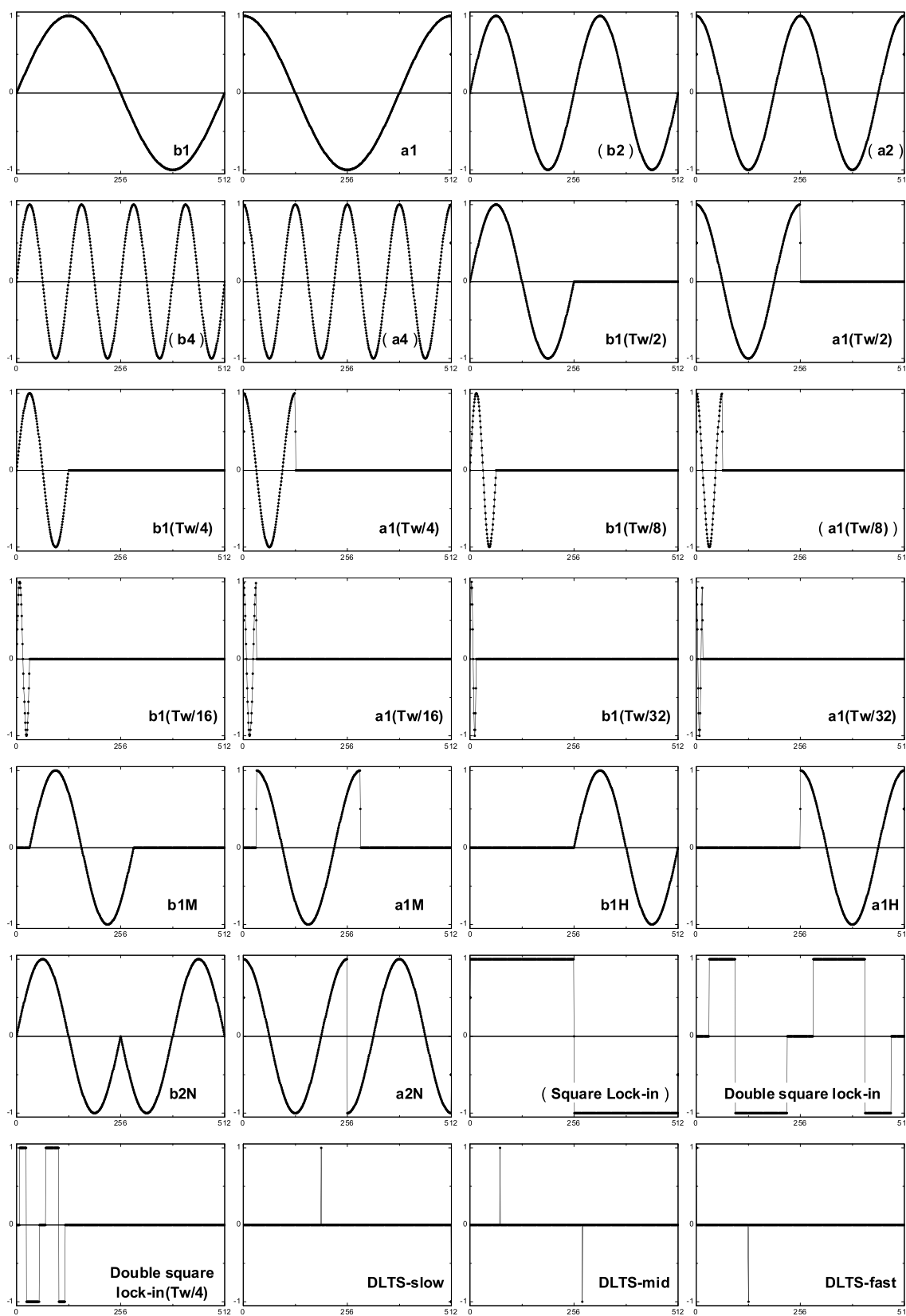
Aangezien bij digitale DLTS de transiënten opgeslagen en verwerkt worden via een computer, kunnen meerdere filterfuncties (met verschillende karakteristieke vervaltijden<sup>35</sup>) op de transiënten toegepast worden. In totaal beschikt de DLTS-software standaard over 28 verschillende filterfuncties, met de mogelijkheid om desgewenst zelf bijkomende filterfuncties te definiëren. Deze filterfuncties worden allemaal weergegeven in figuur 8.15. Naast filterfuncties op basis van de Fouriercoëfficiënten, zijn ook meer klassieke filterfuncties zoals de dubbele ‘square lock-in’ en een aantal boxcar filters (in de figuur gewoon DLTS genoemd) beschikbaar. Enkele van deze filterfuncties worden niet gebruikt bij de maximumevaluatie omdat ze peilen naar nagenoeg gelijke vervalconstanten en dus geen bijkomende informatie opleveren, maar wel de totale evaluatietijd verlengen. Zo worden bijvoorbeeld de a2, a4, b2 en b4 Fouriercoëfficiënten niet gebruikt omdat hun karakteristieke  $\tau$ -waarde slechts een weinig verschilt van die van a1 en b1, maar wel een slechtere signaal/ruis verhouding opleveren (dus een minder nauwkeurig resultaat). Dit kan bijvoorbeeld gezien worden in figuur 8.10-*links*, waar duidelijk is dat het b1 en b2 signaal een maximum opleveren bij ongeveer dezelfde temperatuur, maar dat b1 een grotere amplitude heeft (idem voor a1 en a2). Uiteindelijk worden 22 van de 28 filterfuncties weerhouden.

Bij de methode van de maximumevaluatie wordt iedere reeks transiënten opgenomen met een tijdvenster  $T_W$  gedurende één temperatuursscan, gefilterd door 22 filterfuncties, wat dus aanleiding zal geven tot 22 punten in het Arrheniusdiagram. Wanneer bepaalde filterfuncties geen duidelijk maximum opleveren<sup>36</sup> kan natuurlijk altijd geopteerd worden om die filterfunctie buiten beschouwing te laten. In de praktijk wordt een DLTS-meting standaard uitgevoerd met drie verschillende  $T_W$ -waarden per temperatuursscan, zodat

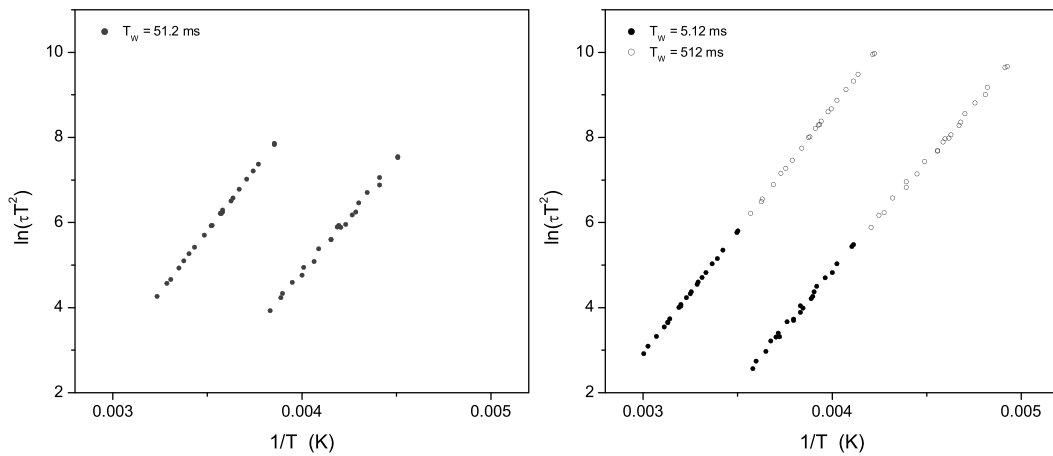
---

<sup>35</sup>De karakteristieke vervaltijd behorend bij een filterfunctie wordt bepaald door de vorm van die filterfunctie en het tijdsvenster  $T_W$  waarin ze toegepast wordt.

<sup>36</sup>afhankelijk van signaalsterkte en ruis



Figuur 8.15: Overzicht van de 28 in de software beschikbare filterfuncties. (De tussen haakjes geplaatste filterfuncties worden niet gebruikt bij de standaard maximumevaluatie.)



Figuur 8.16: Arrheniusdiagram opgesteld via maximumevaluatie. *Links*: voor één opgenomen tijdsvenster ( $T_W = 51.2$  ms)      *Rechts*: bij gebruik van twee verschillende tijdsvensters ( $T_W = 5.12$  ms en 512 ms)

we in het beste geval een Arrheniusdiagram met maar liefs 66 punten bekomen (zij het evenwel in mogelijks overlappende temperatuursgebieden)! Bij de digitale DLTS techniek is één temperatuurscan dus voldoende om een Arrheniusdiagram met voldoende punten op te kunnen stellen.

We kunnen aantonen dat in de praktijk de methode van de maximumevaluatie net iets betere resultaten oplevert dan de FTDLTS-evaluatie, tenzij bijkomende correcties kunnen in rekening gebracht worden [Weis88]. Hier staat tegenover dat de maximumevaluatie meer tijd in beslag neemt aangezien per tijdsvenster de evaluaties van alle 22 filterfuncties moeten overlopen worden om telkens de maxima manueel aan te duiden. Wegens de niet te vermijden aanwezigheid van een bepaalde hoeveelheid ruis (die sterk kan variëren naargelang de gebruikte filterfunctie), ligt het echte piekmaximum niet noodzakelijk bij het datapunt met de grootste amplitude. Hier zal dus het inzicht van de gebruiker een weliswaar kleine rol spelen. We kunnen echter opmerken dat dit ook het geval is bij de FTDLTS-evaluatie waarbij het aanduiden van het bereik van het lineair gedeelte ook enigszins arbitrair gebeurt. Om de effectiviteit van beide methodes te evalueren, vergelijken we tenslotte nog even de signaturen bekomen via de FTDLTS-evaluatie en deze bepaald via de maximumevaluatie in het geval van onze simulaties met twee defecten (parameters: zie tabel 8.1 en 8.3). In tabel 8.4 worden de resultaten getoond in het geval waarbij één tijdsvenster ( $T_W = 51.2$  ms) opgenomen werd, met bijhorende Arrheniusdiagrammen in figuren 8.13 en 8.16-*links*. Vervolgens doen we hetzelfde voor de simulatie met de twee verschillende tijdsvensters ( $T_W = 5.12$  ms en 512 ms) in tabel 8.5, met de bijhorende Arrheniusdiagrammen gegeven in figuren 8.14 en 8.16-*rechts*.

## Hoofdstuk 8

We kunnen besluiten dat:

- de maximumevaluatie consequent betere resultaten oplevert voor zowel de energie als de pre-exponentiële factor.
- voor de activatie-energieën goede tot zeer goede resultaten gevonden worden.
- de pre-exponentiële factor  $K_T$  wel een grote afwijking kan vertonen. (Dit is omdat  $K_T$  bepaald wordt door extrapolatie van de gefitte rechte naar  $x = 0$ , zodat kleine afwijkingen in de helling aanleiding geven tot grote fouten op  $K_T$ .)
- de grootste afwijkingen gevonden worden voor het defect met de kleinste amplitude (concentratie). (Dit komt omdat aangezien de twee DLTS-pieken gedeeltelijk overlappen, de piek met de kleinste amplitude meer zal beïnvloed worden door de grotere piek, dan omgekeerd.)
- het gebruik van meerdere tijdsvensters een gevoelige verbetering van de nauwkeurigheid oplevert voor beide methoden.

Om bovenstaande redenen werd bij de experimentele DLTS-metingen in dit doctoraat voornamelijk gebruik gemaakt van de methode van de maximumevaluatie om de DLTS-metingen te analyseren.

<i>Parameter</i>	FT-DLTS		Maximum-	
	berekening	% <i>afw.</i>	evaluatie	% <i>afw.</i>
$\Delta E_1$ (eV)	0.423	6.00 %	0.455	1.11 %
$\Delta E_2$ (eV)	0.503	0.60 %	0.499	0.20 %
$K_{T,1}$ ( $s^{-1}K^{-2}$ )	$2.13 \times 10^6$	78.7 %	$1.18 \times 10^7$	18.4 %
$K_{T,2}$ ( $s^{-1}K^{-2}$ )	$2.29 \times 10^6$	14.5 %	$1.89 \times 10^6$	5.58 %

Tabel 8.4: Vergelijking van de waarden voor de defectsignaturen afgeleid op basis van Fourier analyse (via vergelijking (8.46)) versus deze bekomen via de maximumevaluatie, in het geval van één opgenomen tijdsvenster ( $T_W = 51.2$  ms). De procentuele afwijking ten opzichte van de exacte waarde wordt ook vermeld.

<i>Parameter</i>	FT-DLTS		Maximum-	
	berekening	% <i>afw.</i>	evaluatie	% <i>afw.</i>
$\Delta E_1$ (eV)	0.443	1.56 %	0.449	0.22 %
$\Delta E_2$ (eV)	0.499	0.20 %	0.499	0.20 %
$K_{T,1}$ ( $s^{-1}K^{-2}$ )	$6.46 \times 10^6$	35.4 %	$9.13 \times 10^6$	8.73 %
$K_{T,2}$ ( $s^{-1}K^{-2}$ )	$1.91 \times 10^6$	4.50 %	$1.96 \times 10^6$	1.94 %

Tabel 8.5: Vergelijking van de waarden voor de defectsignaturen afgeleid op basis van Fourier analyse (via vergelijking (8.46)) versus deze bekomen via de maximumevaluatie, in het geval van twee opgenomen tijdsvensters ( $T_W = 5.12$  ms en 512 ms). De procentuele afwijking ten opzichte van de exacte waarde wordt ook vermeld.



## 8.2 Statische eigenschappen van CISCuT – zonnecellen

We beginnen de elektrische karakterisatie van de CISCuT – zonnecellen met een evaluatie van hun statische eigenschappen. Hiermee bedoelen we zowel capaciteits- als stroommetingen in functie van de aangelegde spanning, die uitgevoerd werden bij verschillende temperaturen. We merken op dat alle statische metingen die in dit werk worden besproken integraal plaatsvonden in het donker (dus zonder belichting). Meer uitvoerige metingen, waaronder metingen tijdens belichting, werden uitgevoerd en bestudeerd in de onderzoeksgroep ‘Zonnecellen’ van het laboratorium voor Elektronica en Informatiesystemen (ELIS). Voor de resultaten en bespreking van deze metingen wordt verwezen naar de referenties [Vers04b, Vers05b] en het doctoraatswerk van Johan Verschraegen [Vers07a]. Het typisch stroom- en capaciteitsgedrag bij kamertemperatuur van de onderzochte cellen in functie van de aangelegde spanning, wordt getoond in figuur 8.17.

### IV- en CV-metingen bij kamertemperatuur

Laat ons nu eerst even het stroom-spanningsgedrag wat nader bekijken. In figuur 8.18-*links* wordt de IV-meting bij kamertemperatuur weergegeven met een lineaire stroom-schaal. Het is duidelijk dat deze curve geen zichtbaar ‘roll-over’ effect vertoont bij grote voorwaartse spanningen. Het roll-over effect uit zich normaal als een afbuiging van het IV-verloop bij grotere voorwaartse spanningen, waardoor de stroomsterkte beperkt wordt en uiteindelijk satureert.

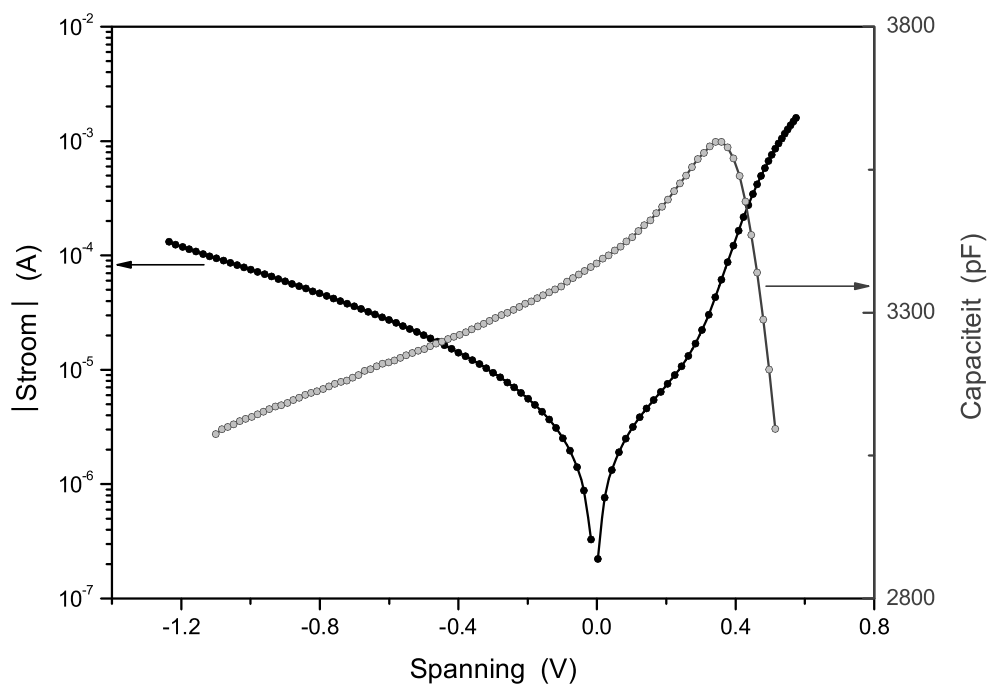
Een dergelijk effect komt vaak voor bij CdS/CdTe dunne-filmzonnecellen, waar het meestal verklaard wordt door de aanwezigheid van een tweede junctie aan het achtercontact die in sper staat ten opzichte van de hoofdjunctie en aanleiding geeft tot het ontstaan van een ‘achtercontactbarrière’ [Niem97, Noll04, Burg05, Vers05c].

*In dat geval kan de stroom doorheen de hoofdjunctie  $I_j$  en die doorheen de achtercontactjunctie  $I_c$  respectievelijk geschreven worden als*

$$I_j = I_{j0} \left[ \exp \left( \frac{qV_j}{nk_B T} \right) - 1 \right] \quad (8.51)$$

en

$$I_c = I_{c0} \left[ \exp \left( -\frac{qV_c}{k_B T} \right) - 1 \right] \quad (8.52)$$



Figuur 8.17: Capaciteit en stroom in functie van aangelegde spanning, bij kamertemperatuur.

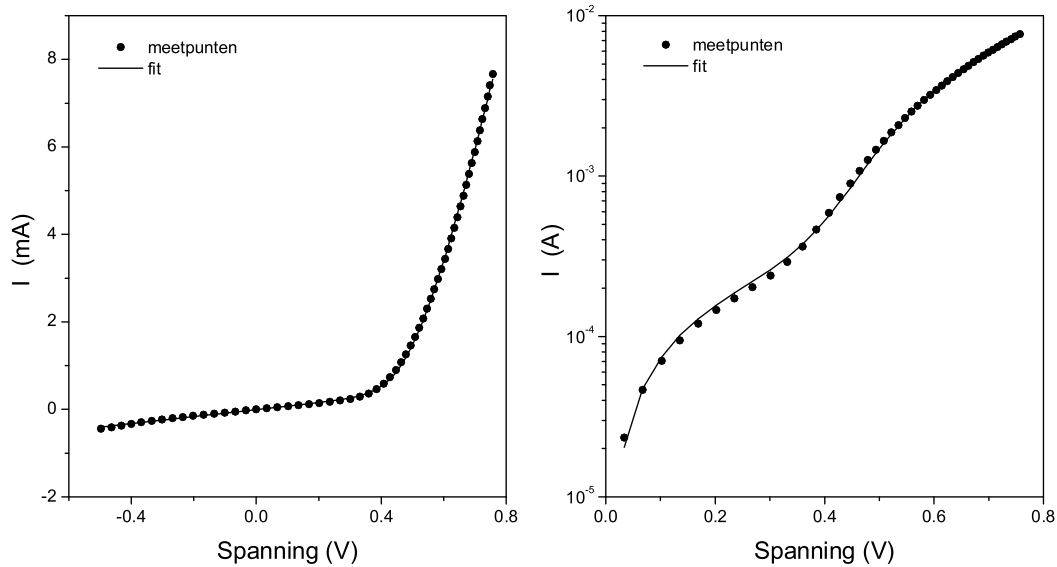
waarbij  $V_j$  en  $V_c$  de spanning over respectievelijk hoofd- en achtercontactjunctie voorstelt met  $V = V_j + V_c$ .  $I_{j0}$  en  $I_{c0}$  zijn de respectieve saturatiestromen. Het minteken in de exponent van de stroom door het achtercontact impliceert dat deze in sper staat ten opzichte van de hoofdjunctie.

Er kan aangetoond worden dat bij kleine voorwaartse spanningen het spanningsverval hoofdzakelijk over de hoofdjunctie staat. Bij grotere voorwaartse spanningen zal steeds meer spanning over het achtercontact komen te staan, met als gevolg dat de totale stroom doorheen de cel satureert op de achtercontact saturatiestroom  $I_{c0}$  en roll-over optreedt<sup>37</sup>. Voor een meer gedetailleerde uitwerking verwijzen we naar [Niem97].

Het optreden van roll-over is nadelig voor de efficiëntie van de zonnecel, aangezien dit gepaard gaat met een verlaging van de vulfactor.

Wanneer we het voorwaarts verloop van het stroom-spanningsgedrag bekijken op een semi-log schaal (figuur 8.18-*rechts*), zien we dat er toch een lichte afbuiging optreedt bij grote spanningen. Het is duidelijk dat dit stroom-spanningsgedrag niet kan beschreven worden met het ideale 1-diode model (vergelijking (8.51)). In werkelijkheid moeten we veelal ook rekening houden met een bepaalde serieweerstand  $R_S$  en parallelconductantie

<sup>37</sup>Onder belichting zal de spanning over de junctie satureren bij een hogere waarde, terwijl de stroom doorheen de cel opnieuw zal satureren bij  $I_{c0}$ .



Figuur 8.18: *Links*: IV-meting bij kamertemperatuur, weergegeven op een lineaire stroomschaal. *Rechts*: Zelfde IV-meting, weergegeven op een logaritmische stroomschaal bij voorwaartse spanningen. In beide figuren stellen de punten de gemeten data voor, terwijl de continue lijn de fit volgens het 1-diodemodel (vergelijking (8.53)) aanduidt.

$G_P$ <sup>38</sup>. Het equivalente schema van dat model, dat we vanaf nu kortweg *1-diode model* zullen noemen, wordt geïllustreerd in figuur 8.19, waarbij de stroom in functie van de spanning wordt gegeven door

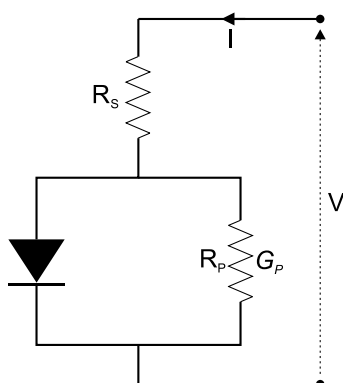
$$I = I_0 \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - IR_S)}{nk_B T} \right] - 1 \right\} + G_P(V - IR_S) \quad (8.53)$$

Hierin heeft de parallelconductantie vooral invloed op de vorm van de IV-curve bij lage spanningen, terwijl de serieweerstand het gedrag (met name de afbuiging) bij hogere spanningen bepaalt. Met deze vergelijking kan een aanvaardbare fit bekomen worden<sup>39</sup>, die in figuur 8.18 wordt aangeduid met een continue lijn. De bekomen fitparameters worden gegeven in tabel 8.6.

We vinden een relatief kleine waarde voor de serieweerstand, wat natuurlijk in overeenstemming is met de zeer bescheiden afbuiging van de stroom bij hoge spanning. Aangezien de serieweerstand hier toch vrij beperkt is, is het nog te voorbarig om op basis hiervan al gewag te maken van een (weliswaar beperkte) achtercontactjunctie in serie met de hoofdjunctie naar analogie met de CdS/CdTe zonnecellen. Een dergelijke kleine serieweerstand kan immers evengoed eigen zijn aan het halfgeleidermateriaal zelf (het quasi neutrale gebied van de halfgeleider kan aanleiding geven tot een kleine serieweerstand). In ieder geval

<sup>38</sup>met  $G_P = \frac{1}{R_P}$

<sup>39</sup>Voor het uitvoeren van de fit werd gebruik gemaakt van het vrij beschikbare fitprogramma IVFIT van A.R. Burgers[Burg96].



Figuur 8.19: Elektrisch schema van het 1-diodemodel rekening houdend met serieweerstand en parallelconductantie.

kunnen we wel al besluiten dat deze serieweerstand nagenoeg geen effect zal hebben op de efficiëntie van de zonnecel bij normale werkingsomstandigheden.

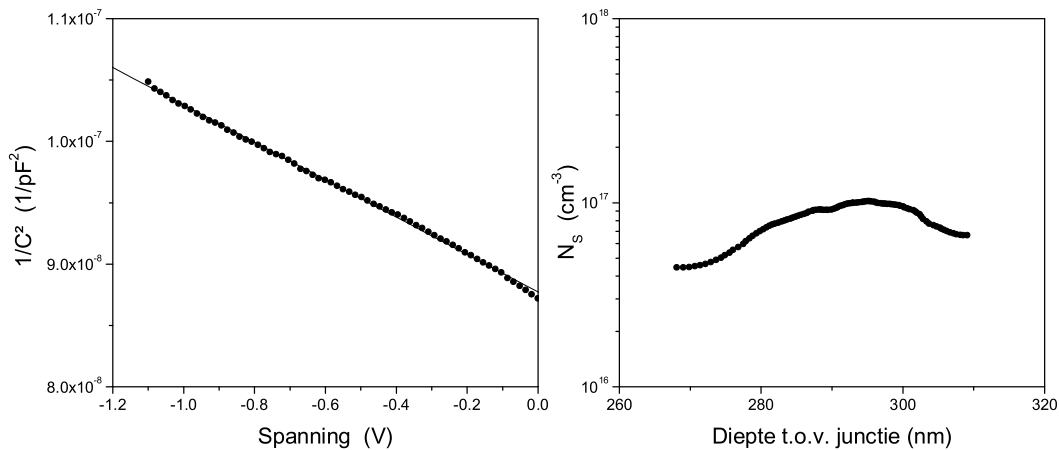
<i>Parameter</i>	<i>Fitwaarde</i>
$R_S$	$2.83 \Omega$
$G_P$	$8.12 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$
$n$	1.78
$I_0$	$4.4 \times 10^{-8} \text{ A}$

Tabel 8.6: Parameters horend bij de fit volgens het 1-diodemodel rekening houdend met serieweerstand en parallelconductantie (zie figuur 8.18).

We maken tenslotte nog een opmerking over de lekstroom van de onderzochte samples (best te zien in figuur 8.17). Deze is vrij groot, maar toch niet van die aard dat ze een nefaste invloed heeft op de DLTS-metingen die verder zullen besproken worden, zeker als men het grote oppervlak van de onderzochte diodes ( $0.1 \text{ cm}^2$ ) in acht neemt, waardoor de stroomdichtheid toch nog beperkt is.

Naast IV-metingen vormen CV-metingen ook een belangrijke bron van informatie bij de elektrische karakterisatie van halfgeleiders.

Zoals reeds besproken in paragraaf 8.1.1.b kan de netto-ladingsdragersconcentratie in functie van de diepte tot de junctie bepaald worden uit de CV-karakteristiek op basis van de formules (8.7) en (8.10). De Mott-Schottky plot horend bij de CV-meting bij kamertemperatuur in figuur 8.17 wordt (voor sperspanning) getoond in figuur 8.20-*links*. De curve is nagenoeg recht, wat impliceert dat over het gemeten gebied de concentratie constant blijft. In de rechter figuur wordt het eigenlijke diepteprofiel gegeven op basis van



Figuur 8.20: *Links*: Mott-Schottky plot op basis van een CV meting bij kamertemperatuur. *Rechts*: Bijhorend diepte-profiel van de doteringsconcentratie.

de afgeleide van de Mott-Schottky curve in ieder punt (vergelijking (8.10)). Aangezien het bepalen van de lokale afgeleide zeer ruis gevoelig is, werd op het weergegeven diepte-profiel een bepaalde smooth toegepast. We verkrijgen dan inderdaad een vrij vlak diepte-profiel. Het feit dat toch nog een bepaalde vorm te zien is, heeft meer te maken met de ruisgevoeligheid van de methode dan dat dit wijst op een echt fysisch doteringsverschil.

De standaardformules die gebruikt worden bij het berekenen van het diepte-profiel gelden enkel in het geval we te maken hebben met een éénzijdige abrupte junctie. Alhoewel de onderzochte polykristallijne CISCuT-cellen zeker niet ideaal zijn, kunnen we ze toch benaderen als abrupte éénzijdige juncties. Bij de cellen die beschikken over een CuI-bufferlaag, zorgt deze sterk gedoteerde p-type CuI-laag ( $N_A \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) ervoor dat het depletiegebied zich enkel aan de n-type kant (de  $\text{CuInS}_2$ -laag) van de junctie uitstrekt. De cellen zonder de CuI-bufferlaag beschikken over een zeer dunne p-type CIS-laag ( $N_A$  van de orde  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) [Vers07a], zodat ook hier de abrupte-junctie-benadering opgaat.

We kunnen nog een aantal algemene bedenkingen maken bij de CV-meting bij kamertemperatuur in figuur 8.17):

- De capaciteit van de samples is vrij hoog, wat natuurlijk een gevolg is van de typisch hoge doteringsconcentratie bij zonnecellen en ook het grote contactoppervlak van de cellen ( $0.1 \text{ cm}^2$ ). De hoogste capaciteit valt nog net binnen het bereik van de gebruikte *Boonton* capaciteitsmeter<sup>40</sup>. Bij sommige samples werd het maximale bereik van de capaciteitsmeter overschreden bij voorwaartse spanningen (vooral bij temperaturen boven kamertemperatuur<sup>41</sup>, waardoor de capaciteitsmeter satureerde

<sup>40</sup>De capaciteitsmeter is onderdeel van de DLTS-opstelling.

<sup>41</sup>Hier komen we later nog op terug (zie paragraaf 8.3.8)

en er dus in dat gebied geen CV-opname kon gebeuren.

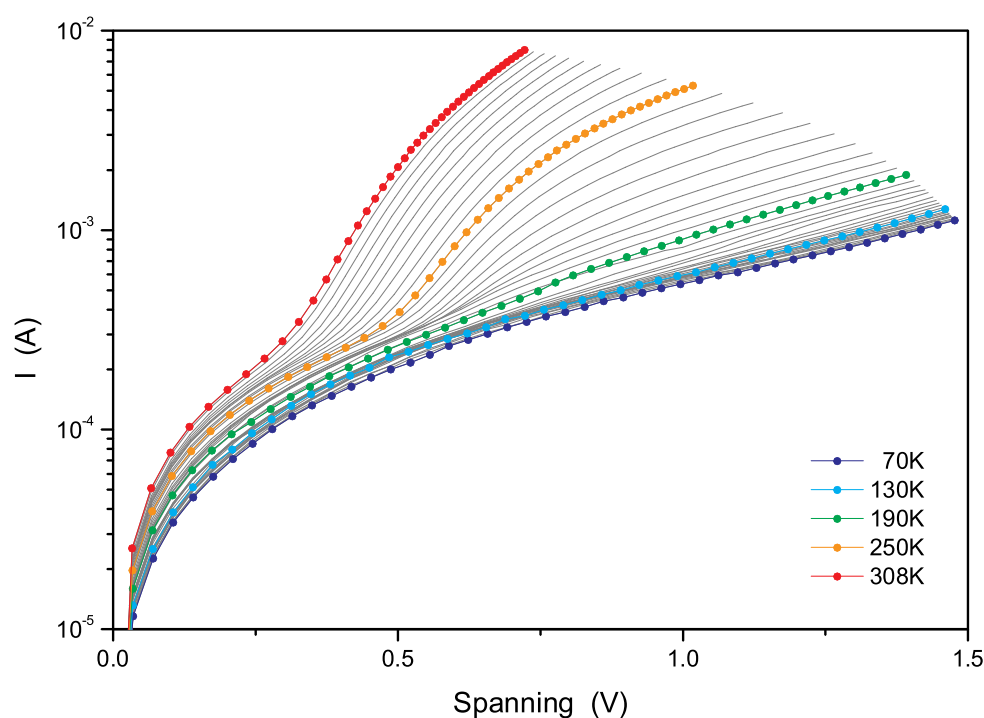
- De meeste CV-opnames werden beperkt tot metingen bij sperspanningen, ondermeer om de hierboven genoemde reden, maar ook aangezien dat het gebied is dat gebruikt wordt bij de DLTS metingen.

Uitgebreide CV-metingen, ook bij voorwaartse spanningen werden uitgevoerd tijdens het doctoraatswerk van Johan Verschraegen [Vers07a] aan het ELIS. Deze metingen wezen op een mogelijk bestaan van een energiebarrière, die dan zou veroorzaakt worden door een in serie geschakelde diode in serie met de zonneceljunctione [Vers04b].

- Bij het diepteprofiel in figuur 8.20-*rechts* merken we op dat slechts over een dunne laag van de halfgeleider informatie verkregen wordt. Deze informatiediepte bedraagt hier slechts ongeveer 40 nm, wat zeer klein is in vergelijking met de dikte van de laag (zo'n 800 à 900 nm). Dit gebied kan in principe (beperkt) uitgebreid worden door het spanningsbereik van de CV-meting uit te breiden tot kleine voorwaartse spanningen (dotering dicht bij de junctie) en grotere sperspanningen (dotering verder van de junctie). Door voldoende grote sperspanningen te gebruiken kan op die manier in principe de ladingsdragersconcentratie over de volledige laag bepaald worden. In de praktijk kunnen dergelijke grote sperspanningen echter niet gebruikt worden, aangezien de polykristallijne CISCuT-zonnecellen hiertegen niet bestand zijn. Bij grote sperspanning neemt de lekstroom immers toe, wat de capaciteitsmeting kan beïnvloeden en uiteindelijk zal leiden tot irreversibele beschadiging of zelfs vernietiging van de cel. Dit maakt dat de spanning in de meeste gevallen beperkt werd tot -1 à -1.2 V.

- We merken op dat de Mott-Schottky plot weliswaar lineair is in het gemeten spanningsbereik, maar dat extrapolatie naar voorwaartse spanningen een intercept met de x-as oplevert van meerdere volt (afhankelijk van het gemeten sample:  $V_{bi} = 3$  à 6 eV). Dergelijke grote waarden zijn echter niet realistisch. *CV-metingen uitgevoerd aan het ELIS[Vers07a] toonden een steiler dalende Mott-Schottky curve bij kleine voorwaartse spanningen, wat wijst op een lagere doteringsconcentratie dicht bij de junctie. Hieruit kan afgeleid worden dat we dus eigenlijk te maken hebben met een soort p-i-n structuur (waarbij i hier wijst op een lager gedoteerde CIS laag nabij de junctie). Op basis van dit model kon het CV-gedrag gesimuleerd worden via SCAPS[Vers07a].*

Merk ook op dat dit bovendien een verklaring levert voor het optreden van de eerder besproken beperkte informatiediepte.



Figuur 8.21: IV-metingen bij voorwaartse spanningen, gemeten bij verschillende temperaturen.

- Als laatste kunnen we nog vermelden dat alle gemeten samples (zowel met als zonder CuI bufferlaag) een gelijkaardige capaciteitskarakteristiek vertonen in functie van de spanning. Er zijn weliswaar kleine variaties tussen samples onderling, die eerder te maken hebben met kleine variaties in het productieproces, dan met een (opzettelijk geproduceerde) verschillende celstructuur (bijvoorbeeld met of zonder CuI-bufferlaag). Alle samples vertoonden een doteringsconcentratie tussen  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  en  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

#### IV- en CV-metingen in functie van de temperatuur

We zullen in deze paragraaf de invloed van de temperatuur bespreken op de statische stroom- en capaciteitskarakteristieken die in de vorige paragraaf aan bod kwamen, te beginnen met de IV-metingen.

Figuur 8.21 toont het voorwaartse deel van de stroom-spanningskarakteristiek bij temperaturen die variëren van 308 K tot 70 K. We zien dat naarmate de temperatuur daalt de afbuiging bij hogere spanningen groter wordt en dat de ‘knik’ in het semilogaritmische IV-gedrag naar hogere spanningen verschuift. Dit gedrag kan verklaard worden door een temperatuursafhankelijkheid van de diode idealiteitsfactor  $n$  en de serieweerstand. In

principe zou een fit met het 1-diode model (met verschillende fitparameters voor iedere temperatuur) ons de celparameters in functie van de temperatuur kunnen opleveren, net zoals we dat deden bij kamertemperatuur (zie vergelijking 8.53 en figuur 8.18). Jammer genoeg worden de bekomen fitparameters onbetrouwbaar naarmate de specifieke S-vorm verdwijnt bij lagere temperaturen ( $T \leq 220$  K). We kunnen enkel vermelden dat de bekomen fits inderdaad een stijgende trend aanduiden van zowel de serieweerstand als de idealiteitsfactor.

Een andere manier om informatie te bekomen over de diodeparameters in functie van de temperatuur werd uitgevoerd aan het ELIS en is gebaseerd op het meten van de openklemspanning  $V_{oc}$  ( $= V|_{I=0}$ ) en kortsluitstroom  $I_{sc}$  ( $= -I|_{V=0}$ ) bij verschillende belichtingsintensiteiten [Vers05b]. De techniek kan als volgt omschreven worden:

*Men beschouwt de 1-diodevergelijking gecorrigeerd voor serieweerstand en parallelconductantie (zie vergelijking (8.53)) maar nu ook uitgebreid met een bijdrage van de lichtstroom  $I_L$ :*

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - IR_S)}{nk_B T} \right] - 1 \right\} + G_P(V - IR_S) - I_L \quad (8.54)$$

*Wordt deze vergelijking toegepast in het geval van openklemspanning ( $I = 0$ ) en kortsluitstroom ( $V = 0$ ) dan vinden we respectievelijk:*

$$I_L = I_0 \left[ \exp \left( \frac{qV_{oc}}{nk_B T} \right) - 1 \right] + G_P V_{oc} \quad (8.55)$$

en

$$-I_{sc} = I_0 \left[ \exp \left( \frac{qI_{sc}R_S}{nk_B T} \right) - 1 \right] + G_P I_{sc} R_S - I_L \quad (8.56)$$

*Men maakt hierbij nog een aantal veronderstellingen:*

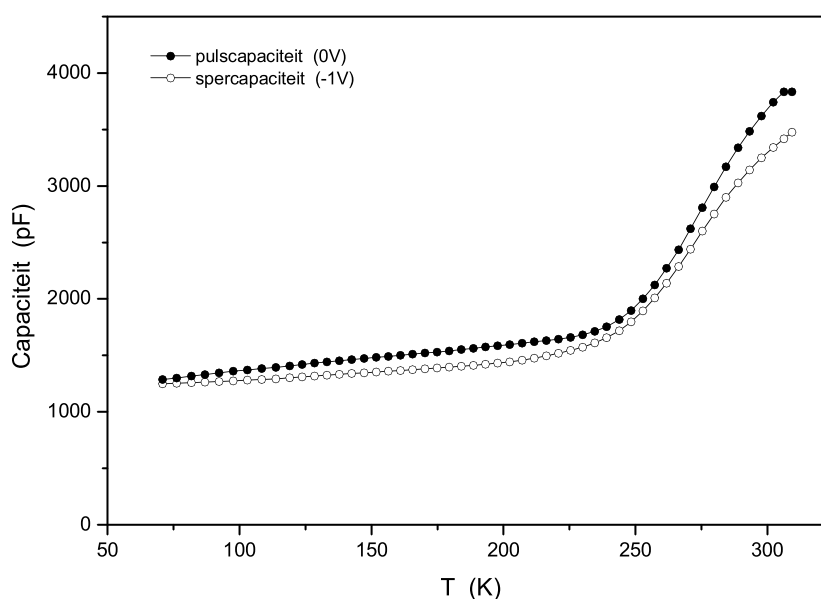
- *De diodeparameters zijn onafhankelijk van de belichtingsintensiteit.*
- *De lichtstroom  $I_L$  is onafhankelijk van de aangelegde spanning.*
- *Als de serieweerstand klein is (en  $G_P R_S \ll 1$ ) wordt vergelijking (8.56) herleid tot  $I_{sc} \approx I_L$  zodat vergelijking (8.55) uitdrukt dat  $I_{sc}$  en  $V_{oc}$  zich gedragen volgens het 1-diodemodel zonder de invloed van de serieweerstand. Er rest enkel nog een kleine invloed van de parallelconductantie:*

$$I_{sc} \approx I_0 \left[ \exp \left( \frac{qV_{oc}}{nk_B T} \right) - 1 \right] + G_P V_{oc} \quad (8.57)$$

*Een semilogaritmische plot van  $I_{sc}$  in functie van  $V_{oc}$  levert dan vanaf voldoende hoge  $V_{oc}$  <sup>42</sup> een rechte op, waarvan uit de helling de diodefactor eenvoudig kan bepaald worden.*

<sup>42</sup>Waarbij de invloed van de parallelconductantie verwaarloosbaar wordt.





Figuur 8.22: Variatie van de capaciteit in functie van de temperatuur. De statische capaciteit bij 0V ('pulscapaciteit') en bij -1V ('spercapaciteit') wordt gegeven.

*Deze methode levert betrouwbaardere resultaten op dan wanneer enkel gebruik gemaakt wordt van metingen in het donker.*

Uiteindelijk wordt gevonden dat de idealiteitsfactor sterk temperatuursafhankelijk is en toeneemt met dalende temperatuur (in overeenstemming met de voorlopige trend gevonden uit de eigen fits aan in het donker opgenomen IV-metingen). De verklaring hiervoor wordt gezocht bij het voorkomen van tunnelling-stomen (doorheen een bepaalde barrière) die de recombinatie domineren. De meer precieze oorsprong hiervan is echter nog onduidelijk[Vers05b].

We bestudeerden ook de invloed van de temperatuur op het capaciteit-spanningsgedrag van de CISCuT-zonnecellen. We beginnen onze bespreking van deze metingen met een kijkje naar het verloop van de statische capaciteit in functie van de temperatuur bij -1 V en 0 V (de normale sper- en pulscapaciteit bij de standaard DLTS-metingen), weergegeven in figuur 8.22. Hierbij vallen al onmiddellijk een aantal zaken op:

- We zien een zeer sterke daling van de capaciteit (meer dan een halvering) vanaf de maximaal gemeten temperatuur van 310 K tot 250 K, gevolgd door een minder uitgesproken geleidelijke daling bij nog lagere temperaturen.

De sterke daling van de capaciteit vanaf kamertemperatuur wijst op de invriezing van een defectniveau met een vrij hoge concentratie. Aangezien deze invriezing reeds bij hoge temperaturen plaats vindt, moeten we te maken hebben met een defect dat

zich vrij diep in de verboden zone bevindt (i.e. meerdere tienden elektronvolt onder de conductieband).

- We merken ook weer het vrij beperkte verschil op tussen de capaciteit bij -1 V en die bij 0 V, wat eerder al bij de bespreking van de CV-karakteristiek bij kamertemperatuur aan bod kwam en resulteert in het beperkte dieptebereik van de CV- en DLTS-metingen.
- Bij temperaturen lager dan 70 K, is er nauwelijks nog een verschil tussen beide capaciteiten, zodat er bij deze temperaturen geen sprake meer is van een ‘normale’ CV-karakteristiek<sup>43</sup> en de cel zich nagenoeg volledig in depletie bevindt<sup>44</sup>. Volledigheid gebiedt ons te vermelden dat er een kleine variatie was tussen de verschillende samples wat betreft de temperatuur waarbij de normale CV-karakteristiek volledig verdwenen was. Bij bepaalde cellen was nog een beperkte CV-karakteristiek meetbaar tot 50 à 60 K. Dergelijke kleine variaties zijn eigen aan het productieproces en zijn slechts van secundair belang. Ze wijzen immers niet op fundamentele fysische verschillen.
- De geleidelijke daling van de capaciteit bij lage temperaturen zet zich voort tot zeer lage temperaturen (4 K), zodat eigenlijk nooit een echte bodemcapaciteit bereikt wordt<sup>45</sup> (hier niet getoond). Toch komt deze capaciteit ongeveer overeen met de verwachte geometrische capaciteit, die bereikt wordt wanneer de cel zich volledig in depletie bevindt.

We kunnen deze depletiecapaciteit niet exact berekenen, aangezien zowel de dikte van de laag als de oppervlakte van het contact, vanwege de topografie en structuur van de polykristallijne cellen, niet precies kan bepaald worden. Een cel met een CIS-laag met een dikte van 800 tot 900 nm en een contactoppervlakte van ongeveer 10 mm<sup>2</sup>, heeft een geometrische capaciteit tussen 1000 en 1250 pF.

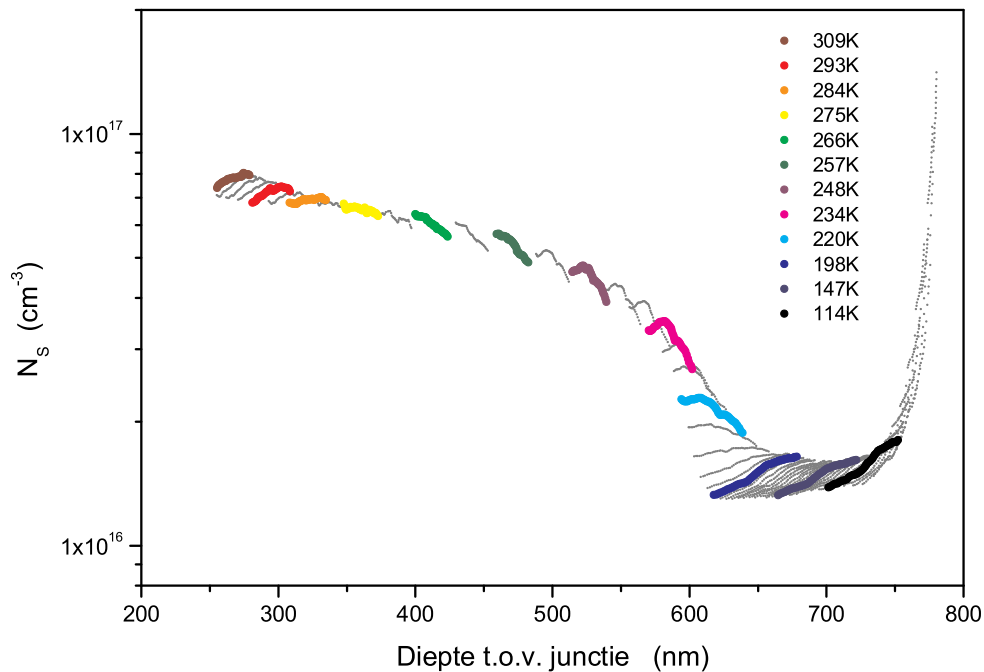
CV-metingen werden uitgevoerd van 310 K tot 70 K (en lager), waaruit vervolgens bij iedere temperatuur het diepteprofiel van de netto-ladingsdragersconcentratie bepaald werd (zie ook de bespreking van de CV-meting bij kamertemperatuur in de vorige paragraaf). Het resultaat hiervan wordt getoond in figuur 8.23. De gemiddelde doteringsconcentratie in functie van de temperatuur wordt weergegeven in figuur 8.24. We merken het volgende op:

---

<sup>43</sup>Een dalende capaciteit bij grotere sperspanningen.

<sup>44</sup>Wat betekent dat het depletiegebied zich uitstrekt over de volledige CIS halfgeleiderlaag.

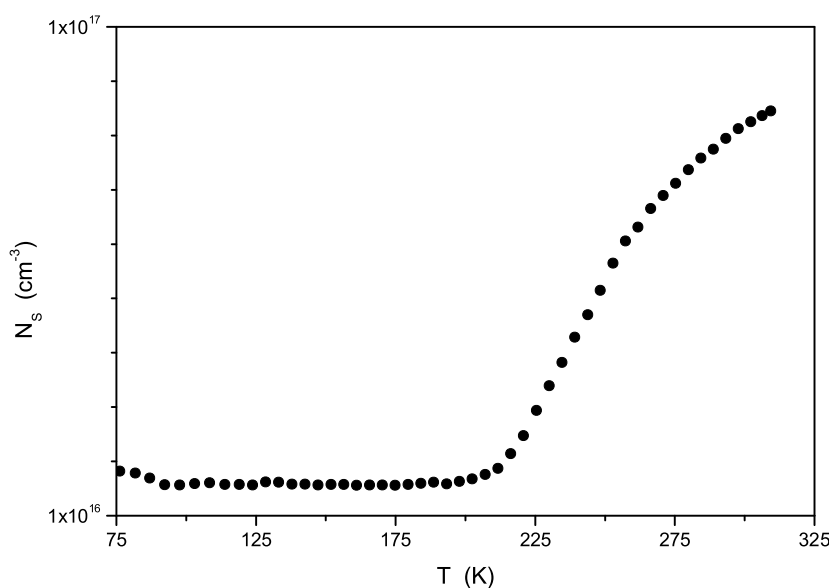
<sup>45</sup>Waarbij de capaciteit onveranderd blijft bij dalende temperatuur.



Figuur 8.23: Reeks achtergronddotingsprofielen opgenomen bij verschillende temperaturen. (Merk op dat deze figuur niet mag geïnterpreteerd worden als een globaal doteringsprofiel over de volledige diepte van cel!)

- Figuur 8.24 bevestigt duidelijk het geleidelijk invriezen van een energetisch vrij diep gelegen defect in het temperatuurbereik van 225 K tot 325 K (in overeenstemming met figuur 8.22). Bij lagere temperaturen valt de achtergrondconcentratie terug op een constante waarde van ongeveer  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Hier valt ook op dat zelfs bij de hoogst gemeten temperatuur van 309 K<sup>46</sup> er nog steeds een (kleine) fractie van het defect ingevroren is, waardoor de maximale achtergrondconcentratie nog niet bereikt is.
- Figuur 8.23 toont eveneens eerst een geleidelijke daling van de netto ladingsdragersconcentratie bij dalende temperatuur. Hierdoor wordt ook het depletiegebied groter, waardoor het onderzochte dieptebereik steeds verder van de junctie komt te liggen. Over het volledige temperatuurbereik varieert de meetdiepte van 250 nm van de junctie tot bijna 800 nm van de junctie, wat overeenkomt met de achterkant van de CIS-laag.
- Bij temperaturen onder 75 K zien we een sterke stijging van de achtergrondconcentratie aan de achterkant van de cel. Dit mag echter niet geïnterpreteerd worden als een werkelijke hoge dotering aan het achtercontact (bij die lage temperaturen). De schijnbare stijging valt immers samen met de temperatuur waarop het sample

<sup>46</sup>Bepaald door de maximale temperatuur van de gebruikte cryostaat opstelling.



Figuur 8.24: Gemiddelde netto ladingsdragersconcentratie in functie van de temperatuur. (Merk op dat elk punt eigenlijk correspondeert met een verschillende diepte in de junctie.)

volledig in depletie komt te staan en de geometrische capaciteit bereikt wordt. De cel zal zich vanaf dan in essentie gedragen als een klassieke capaciteit, waarbij deze onafhankelijk wordt van de aangelegde spanning en we dus een praktisch horizontale CV-curve krijgen. De helling van de raaklijn aan de Mott-Schottky curve wordt dan ook zeer klein, zodat we op basis van formule 8.10 een zeer grote (maar niet reële) concentratie bekomen.

- We besluiten met de vaststelling dat alle onderzochte samples een analoog als hierboven beschreven gedrag vertonen, met slechts kleine variaties in de snelheid waarmee het defect invriest en volledige depletie bereikt wordt. De dikte van de CIS-laag, afgeleid uit dergelijke metingen varieerde tussen 700 en 850 nm, wat mogelijk wijst op een reële variatie in de dikte van sample tot sample. Dat is volledig in lijn met wat kan verwacht worden bij het gebruikte productieproces.

Terugdenkend aan het IV-gedrag in functie van de temperatuur (zie figuur 8.21) merken we nog op dat dit gedrag volledig consistent is met het invriezen van een defect en de toename van het depletiegebied bij lagere temperaturen. De IV-karakteristiek kan immers ook geïnterpreteerd worden als opgebouwd uit een stroomcomponent ten gevolge van recombinatie/generatie in het ruimteladingsgebied, die het IV-gedrag bepaalt bij kleine voorwaartse spanningen, en een component ten gevolge van recombinatie/generatie in het quasi-neutraal gebied van de CIS-laag, die dan weer bepalend is voor de stroom bij grotere voorwaartse spanningen. Naarmate de temperatuur zakt en het ruimteladingsgebied toeneemt, zal de tweede component in belang inboeten ten voordele van de eerste,

totdat uiteindelijk de cel volledig in depletie komt te staan en het stroomgedrag nagenoeg volledig bepaald wordt door recombinatie/generatie in het ruimteladingsgebied.

### Conclusies en algemene opmerkingen

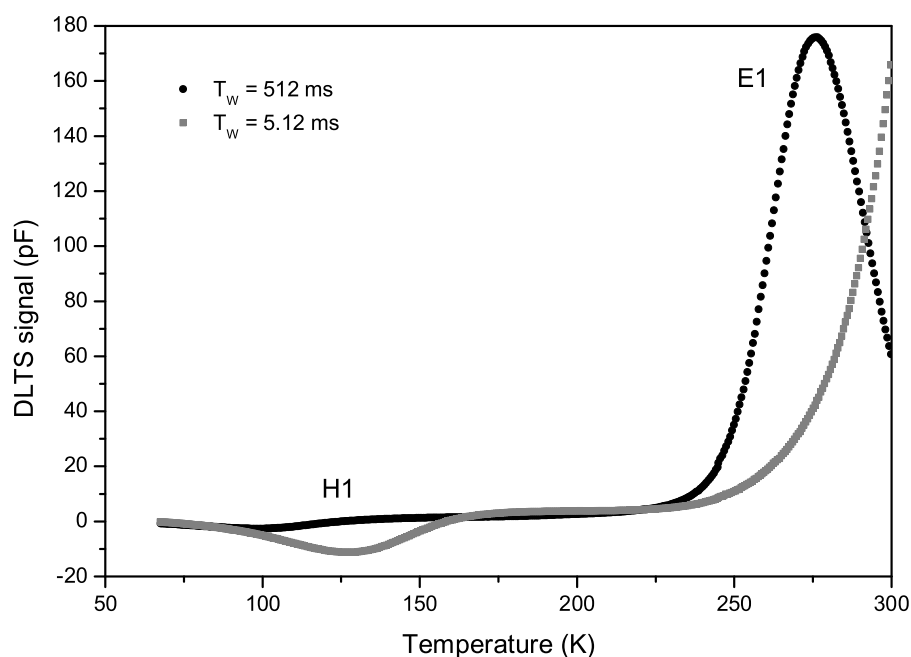
Op basis van de statische metingen kunnen we reeds enkele belangrijke conclusies trekken:

- Uit de CV-metingen bij verschillende temperaturen wordt reeds duidelijk dat de CISCuT-cellen minstens één diep defect zullen bevatten dat een substantiële bijdrage zal leveren tot de doteringsconcentratie. Dit defect moet behoorlijk diep in de verboden zone liggen, aangezien het reeds begint in te vriezen vanaf kamertemperatuur.
- Bij temperaturen lager dan ongeveer 110 K, komt de diode volledig in depletie te liggen (zie figuur 8.23), waardoor een sterke schijnbare (doch niet reële) toename van de achtergrondconcentratie gevonden wordt uit CV-metingen bij die temperaturen. Een dergelijk gedrag werd ook reeds gevonden bij de vacuüm behandelde CdTe/CdS zonnecellen [Vers05c].
- We merken tenslotte nog op de vele parallellen tussen de CISCuT zonnecellen en de (hoofdzakelijk vacuüm behandelde) CdTe/CdS zonnecellen. Die vertoonden immers een gelijkaardig CV-gedrag: een sterke daling van de capaciteit vanaf kamertemperatuur (zelfs reeds vanaf hogere temperaturen). Deze cellen vertoonden wel ook nog een kleine bijkomende capaciteitsdaling bij het invriezen van enkele ondieper gelegen defecten (met een kleinere concentratie); iets wat niet merkbaar is bij de CISCuT-cellen.

## 8.3 DLTS-onderzoek van CISCuT – zonnecellen

### 8.3.1 Inleiding – overzichtsmeting

We beginnen de bespreking van het DLTS-onderzoek van de CISCuT-zonnecellen met een kijkje naar een typisch spectrum dat bekomen wordt wanneer een standaard DLTS-meting wordt uitgevoerd. Een dergelijke meting wordt getoond in figuur 8.25. Met ‘standaard’



Figuur 8.25: Standaard DLTS-spectrum van een CISCuT-cel opgenomen met twee verschillende emissievensters ( $T_W = 5.12$  ms en  $T_W = 512$  ms).  $V_R = -1$  V,  $V_P = -0.01$  V,  $t_p = 1$  ms.

DLTS-meting bedoelen we een meting waarbij de pulsspanning de junctie niet voorwaarts polariseert zodat geen minoritairen worden geïnjecteerd. Hierdoor kan enkel de vangst en emissie van meerderheidsladingsdragers<sup>47</sup> uit majoritairen traps gemeten worden, wat de interpretatie van de bekomen spectra eenduidiger maakt. We spreken in dat geval kortweg van *majoritairen DLTS*. Bij deze en de meeste andere DLTS-metingen werd de sperspanning beperkt tot -1 V om de lekstroom binnen de perken te houden en degradatie van de diode te vermijden. Voor de pulsspanning wordt net zoals in dit geval meestal -0.01 V gekozen.<sup>48</sup> De pulsduur  $t_p$  werd voor deze meting ingesteld op 1 ms, wat meestal voldoende is om genoeg vangstcentra te vullen en een duidelijk DLTS-signaal te verkrijgen. Bij verdere metingen zullen ook andere pulsduren gebruikt worden.

Wanneer in dit doctoraatswerk DLTS-metingen worden getoond, wordt telkens<sup>49</sup> het genormeerde b1-signaal gebruikt, aangezien dit signaal de grootste amplitude oplevert. De normalisatie betreft een herschaling naar de totale amplitude  $A$  ( $= \Delta C$ ) van de opgenomen transiënt bepaald via de FT-DLTS formule in vergelijking (8.44). Op deze manier kan de transiëntamplitude  $\Delta C$  onmiddellijk uit de grafiek afgelezen worden.

De weergegeven DLTS-meting van figuur 8.25 betreft twee (in één temperatuurscan opgenomen) spectra met verschillende tijdsvensters:  $T_W = 5.12$  ms en  $T_W = 512$  ms. Ze geven

<sup>47</sup>In het geval van de CISCuT-zonnecellen zijn dat elektronen.

<sup>48</sup>De waarde -0.01 V kreeg de voorkeur over 0 V omdat in principe in het digitale DLTS systeem 0 V niet exact gedefinieerd is. In de praktijk zal dit echter geen verschil opleveren.

<sup>49</sup>tenzij expliciet anders vermeld

een representatief beeld voor alle gemeten samples en vertonen in globlo twee belangrijke kenmerken:

- Een grote positieve piek bij kamertemperatuur, die we E1 zullen noemen. Het maximum van de piek valt enkel voor grote tijdsvensters binnen het opgenomen temperatuursbereik.
- Een kleine en vrij brede negatieve resonantie bij lagere temperatuur: H1. Dit signaal is enkel goed zichtbaar bij kleine tijdsvensters en verdwijnt nagenoeg volledig bij voldoende grote tijdsvensters. Dit lijkt te wijzen op een vrij snel transiëntfenomeen.

Deze twee banden zijn de enige resonanties die optreden bij de onderzochte samples in het temperatuursbereik van 4 K tot 310 K (4 - 65 K niet weergegeven in figuur 8.25).

In de volgende paragrafen zullen deze pieken meer in detail onderzocht en besproken worden.

### 8.3.2 Piek bij kamertemperatuur – E1

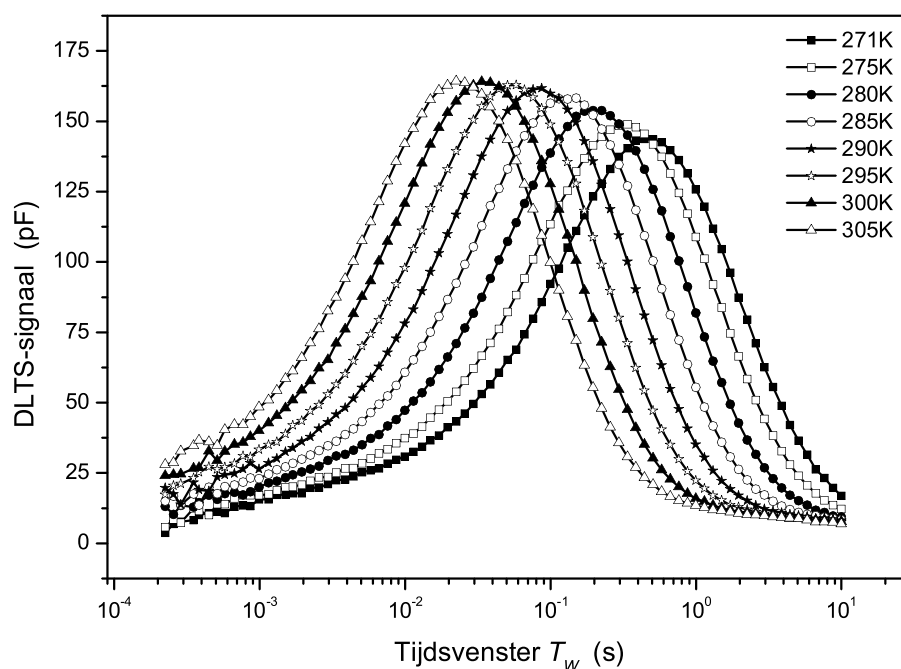
De piek E1 die optreedt in het DLTS-spectrum rond kamertemperatuur is zonder twijfel de meest significante resonantie van de onderzochte CISCuT-zonnecellen. De karakterisatie van deze piek stuit echter op een aantal beperkingen van een standaard DLTS-temperatuursscan.

Het gebruikte cryostaatsysteem is in principe enkel geschikt om te meten in een temperatuurgebied van 4 K tot kamertemperatuur. Door maximaal beroep te doen op het ingebouwd verwarmingselement, kan dit evenwel uitgebreid worden tot 310 à 320 K. Maar aangezien de correcte calibratie van de temperatuurssensor niet meer kan gegarandeerd worden wanneer deze boven 320 K wordt opgewarmd, werd uit voorzichtigheidsoverwegingen<sup>50</sup> gedurende dit ganse doctoraatswerk de maximale temperatuur van de cryostaatopstelling beperkt tot 310 K. In figuur 8.25 is duidelijk te zien dat het piekmaximum van E1 enkel in het beschikbare temperatuursgebied valt wanneer grote tijdsvensters gebruikt worden. Bij kortere tijdsvensters ligt het piekmaximum bij een hogere temperatuur. We hebben nu een aantal opties:

- Om E1 te karakteriseren in het beschikbaar temperatuursbereik kunnen we grote tijdsvensters gebruiken. Het gebruik hiervan bij een temperatuursscan is echter minder aangewezen aangezien de veronderstelling van een constante temperatuur

---

<sup>50</sup>Om geen twijfel te laten ontstaan over de correctheid van de temperatuursbepaling, een essentieel onderdeel van DLTS-metingen.



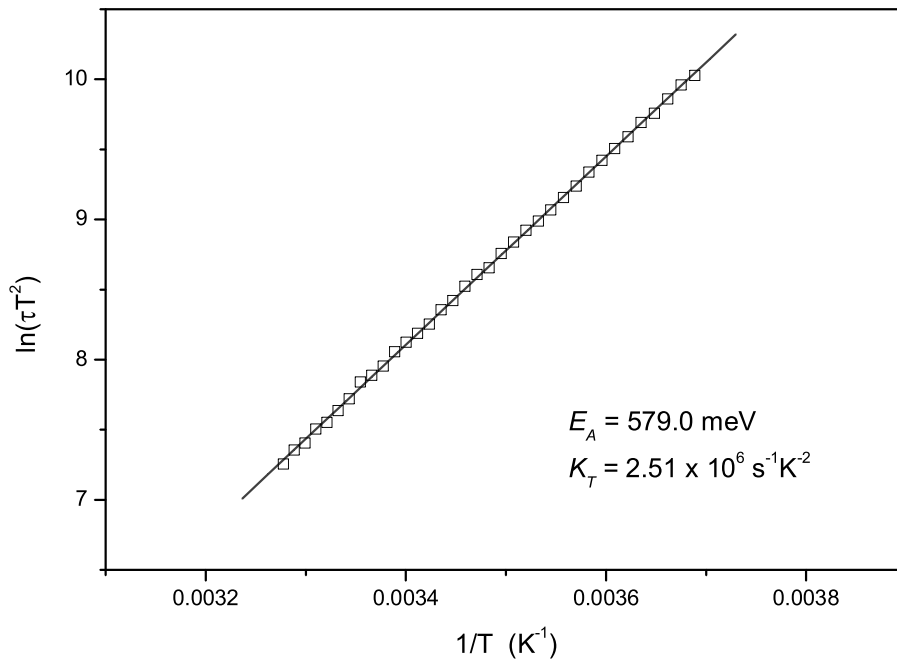
Figuur 8.26: Reeks isothermale DLTS-metingen van piek E1 bij temperaturen van 271 K tot 305 K. ( $V_R = -1$  V,  $V_P = -0.01$  V,  $t_p = 50$  ms, *sample G1*)

tijdens de transiëntopname minder evident wordt, zodat dit kan leiden tot piekverschuivingen en hysteresiseffecten tussen een meting bij opwarmen en afkoelen.

- Een andere mogelijkheid is om de experimentele opstelling zelf aan te passen, zodat het sample wel kan opgewarmd worden tot hogere temperaturen en het piekmaximum ook bij kleinere vensters zichtbaar wordt. Dit brengt echter een aantal bijkomende nadelen en praktische problemen met zich mee en zal geen goede oplossing blijken. We komen hier verder nog op terug bij de bespreking van hoge temperatuur DLTS (HT-DLTS).
- De voorgenoemde problemen kunnen omzeild worden door frequentiescan-DLTS-metingen uit te voeren bij constante temperaturen (kortweg *isothermale DLTS*; zie pagina 152). Aangezien de temperatuur tijdens de meting constant wordt gehouden is er geen bezwaar meer tegen het gebruik van grote tijdsvensters en kunnen defecten die zich dieper in de verboden zone bevinden toch gekarakteriseerd worden. Een nadeel is wel dat dergelijke metingen slechts één punt in het Arrheniusdiagram opleveren, zodat de meting moet herhaald worden bij verschillende temperaturen.

Isothermale frequentiescans werden uitgevoerd in het temperatuursbereik van 270 K tot 305 K in stappen van 1 K. De bekomen spectra worden weergegeven in figuur 8.26 (voor de duidelijkheid van de figuur worden niet alle spectra getoond):



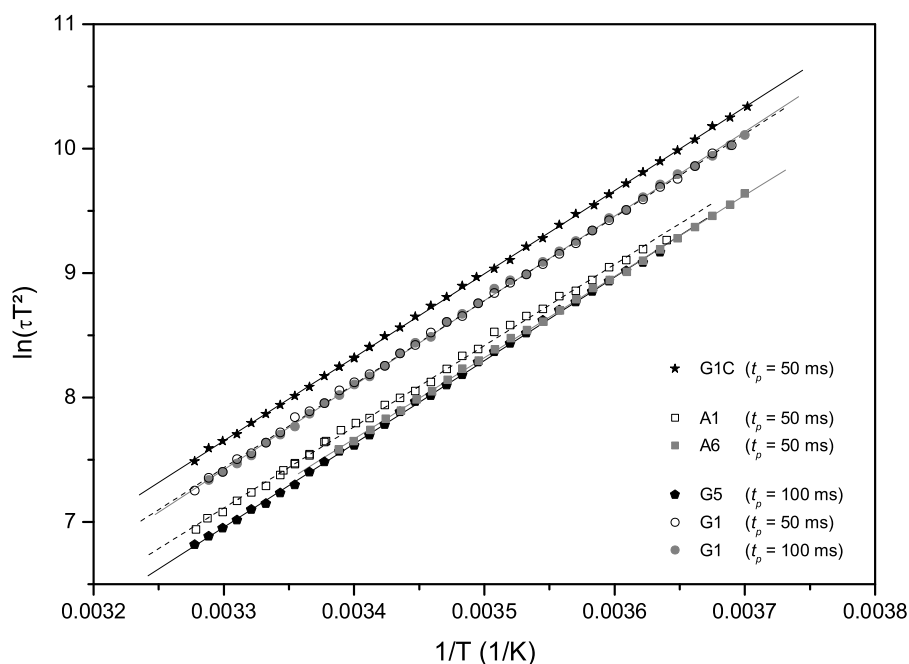


Figuur 8.27: Arrheniusdiagram opgesteld uit de isothermale DLTS-metingen in figuur 8.26. Resulterende signatuur:  $E_A = 579.0$  meV,  $K_T = 2.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2}$ .

- We krijgen bij iedere temperatuur een goed gedefinieerde DLTS-piek die er lichtjes asymmetrisch uitziet, dankzij een staart bij korte tijdsvensters (kleinere activatie-energie). Deze staart is echter niet zeer uitgesproken en een kleine asymmetrie van de piekvorm is standaard bij isothermale DLTS-metingen. We moeten bovendien rekening houden met een grotere fout bij kleine  $T_W$ -waarden. Kleine vensters vereisen immers het uiterste van de capaciteitsmeter en transiëntrecorder, waardoor deze meetpunten ruisgevoeliger zijn. Voor tijdsvensters kleiner dan 1 ms komt hier nog eens de fout op een bijkomende correctie bij. Deze bijkomende correctie kan als volgt begrepen worden:

*Bij een isothermale meting wordt de verhouding tussen tijdsvenster  $T_W$  en dode tijd  $t_0$  constant gehouden met in de praktijk meestal  $T_W/t_0 = 4$ . Naarmate het tijdsvenster kleiner wordt zal  $t_0$  ook kleiner gekozen worden tot de minimale dode tijd van de capaciteitsmeter<sup>51</sup> bereikt wordt. Eenmaal die limiet bereikt is, wordt noodgedwongen afgeweken van de constante  $T_W/t_0$  verhouding, wat een faseverschuiving tot gevolg heeft. Die meetpunten zullen hierdoor een lagere amplitude hebben, dan het geval zou geweest zijn voor  $T_W/t_0 = 4$ . Wanneer de spectra genormeerd worden, zal de software hiervoor trachten te corrigeren. Deze correctie brengt echter ook altijd een bijkomende fout met zich mee.*

<sup>51</sup>De tijd die de capaciteitsmeter nodig heeft om te herstellen van de capaciteitssprong bij het schakelen van puls- naar sperspanning.



Figuur 8.28: Arrheniusdiagrammen opgesteld via maximevaluatie van reeksen isothermale metingen op verschillende specimens. De hieruit volgende signaturen staan in tabel 8.7.

We zullen de specifieke vorm van de piek meer in detail onderzoeken in paragraaf 8.3.3.

- De daling van de amplitude van de piek bij lagere temperatuur kan eenvoudig geïnterpreteerd worden als een reeds gedeeltelijke invriezing van het defect bij de lagere temperaturen. Dit is volledig consistent met de eerder besproken C-T- en C-V-metingen (zie figuur 8.22, 8.23 en 8.24).

Via een maximevaluatie van de bekomen spectra, kan een Arrheniusdiagram opgesteld worden om de defectsignature te bepalen. Het resultaat wordt weergegeven in figuur 8.27 en levert een activatie-energie van 579 meV en een pre-exponentiële factor van  $2.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2}$ .

Deze methode werd toegepast op de verschillende beschikbare CISCuT-zonnecellen. Aangezien de DLTS-spectra geen significante verschillen vertonen met deze in figuur 8.26, worden ze hier niet meer weergegeven. Wel worden in figuur 8.28 de bekomen Arrheniusdiagrammen getoond (merk op dat ieder punt in het Arrheniusdiagram overeenstemt met een isothermaal DLTS spectrum). De hieruit berekende signaturen worden gegeven in tabel 8.7.

Alle metingen werden uitgevoerd bij een sperspanning van -1 V en een pulsspanning van -0.01 V. Voor de pulsduur werd telkens een waarde gekozen die voldoende was om het

<i>Samplenaam</i>	<i>Productie- periode</i>	<i>Kenmerken</i>	<i>Pulsduur</i> (ms)	$E_A$ (meV)	$K_T$ ( $\text{s}^{-1}\text{K}^{-2}$ )
G1C	dec 2002	met CuI	50	577.3	$1.9 \times 10^6$
A1	juni 2004	zonder CuI	50	563.3	$1.9 \times 10^6$
A6	juni 2004	met CuI	50	561.3	$1.9 \times 10^6$
G1	mei 2005	met CuI	50	579.0	$2.5 \times 10^6$
G1	mei 2005	met CuI	100	584.8	$3.2 \times 10^6$
G5	mei 2005	zonder CuI	100	577.0	$3.8 \times 10^6$

Tabel 8.7: Overzicht gevonden defectsignaturen van piek E1 op basis van maxima-evaluatie van isothermale DLTS-metingen voor verschillende CISCuT samples (zie figuur 8.28).

defect volledig te vullen (aangegeven door een saturerende piekamplitude). Op de invloed van de pulsduur en de pulshoogte komen we later nog terug (zie paragraaf 8.3.4 en 8.3.5). Algemeen kunnen we stellen dat zowel voor de activatie-energie als de  $K_T$ -waarde gelijkaardige resultaten worden gevonden voor alle samples<sup>52</sup>. De toch optredende kleine verschillen lijken eerder gerelateerd aan de periode waarin de samples geproduceerd werden, dan aan hun specifieke celstructuur. Dit is evenwel niet onlogisch, aangezien enkel de (voor-)contactstructuur van de samples verschilt en de DLTS-metingen enkel informatie leveren over de gemeenschappelijke CIS-laag. Vermits het productieproces van de cellen continu geoptimaliseerd werd, zijn kleine veranderingen in de defectstructuur van de CIS-laag inderdaad te verwachten.

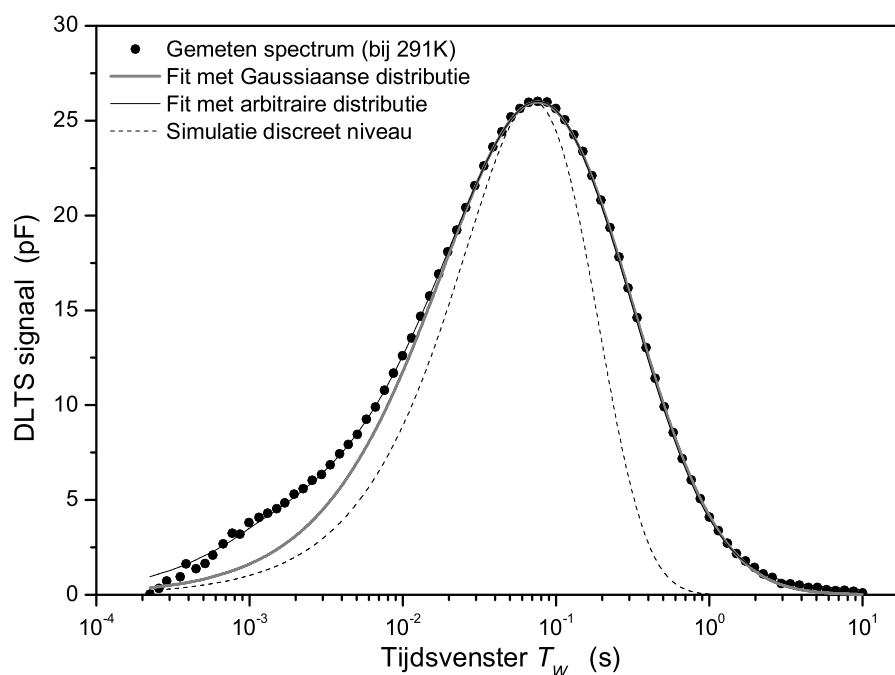
Aangezien zelfs met DLTS, één van de meest gevoelige defectkarakterisatietechnieken<sup>53</sup>, enkel zeer kleine variaties tussen de verschillende cellen worden waargenomen, kunnen we stellen dat deze verschillen nagenoeg geen invloed zullen hebben op de werking van de cellen en dus niet relevant zullen zijn voor onze verdere studie van de CISCuT-cellen.

### 8.3.3 E1 – Piekverbreding

In de vorige paragraaf werd de signatuur van het defect verantwoordelijk voor de DLTS-piek E1 bepaald via de klassieke maximumevaluatie van een reeks isothermale DLTS-opnames. Wanneer deze signatuur vervolgens gebruikt wordt om het DLTS-signaal terug te genereren, valt op dat de gesimuleerde DLTS-piek een stuk smaller is dan de experi-

<sup>52</sup>Merk op dat voor  $K_T$  rekening moet gehouden worden met een grote fout, aangezien  $K_T$  wordt bepaald als het snijpunt van de geëxtrapoleerde Arrheniusrechte met de y-as.

<sup>53</sup>Met andere (verwante) technieken zoals admittantiespectroscopie, zouden deze verschillen niet meetbaar zijn.



Figuur 8.29: Vergelijking tussen experimenteel DLTS-spectrum E1 en gesimuleerde DLTS-spectra. Naast een fit uitgaande van een Gaussiaanse en arbitraire distributie, wordt ook het gesimuleerde spectrum uitgaande van een enkel discreet defect getoond (met parameters afkomstig uit een klassieke maximevaluatie). (Experimentele parameters:  $V_R = -1$  V,  $V_P = -0.01$  V,  $t_p = 50$  ms; *sample G1*).

mentele opname. Dit wordt geïllustreerd in figuur 8.29, waar een dergelijk gesimuleerd DLTS-signaal<sup>54</sup> (aangeduid met de stippellijn) wordt weergegeven samen met een gemeten DLTS-spectrum (individuele datapunten). Er moet dus een verklaring gezocht worden voor deze piekverbreding.

Een eenvoudig algemeen model dat de verbreding van een DLTS signaal kan verklaren, werd voorgesteld en gepubliceerd door Omling [Oml83] voor halfgeleiderlegeringen (of mengfasen). Sindsdien werd dit model onder andere met succes toegepast op defecten in legeringen GaAsP [Oml83], InGaAs[Sroc94b], plastisch vervormd silicium [Oml85, Cava97, Knob96] en uitgestrekte defecten (zoals dislocaties) in silicium [Schr95]. Mogelijks is het model dus ook toepasbaar voor de Cu-In-S mengfase van de CISCuT zonnecellen.

*Het model stelt dat om de verbreding van het DLTS-signaal te verklaren een bepaalde defectdistributie moet beschouwd worden in plaats van een discreet defectniveau<sup>55</sup>. Omling*

<sup>54</sup>Merk ook op de asymmetrie van de piek, die standaard is voor een DLTS-frequentiescan.

<sup>55</sup>In het geval van mengfasen kan deze defectdistributie gezien worden als gelijkaardige defecten met een weinig verschillende omringing, waardoor ze kleine verschillen in signatuur vertonen.

stelt een Gaussiaanse verdeling van de activatie-energieën  $E_A$  voor, gegeven door:

$$g(E_A) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}S} \exp \left[ -\frac{(E_A - E_{A,C})^2}{2S^2} \right] \quad (8.58)$$

Hierin is  $E_{A,C}$  de activatie-energie bij het maximum van de distributie en is  $S$  een maat voor de breedte van de verdeling. De verbredingsparameter  $S$  kan vertaald worden in een meer herkenbare waarde, namelijk de piekbreedte op halve hoogte  $FWHM$  via

$$FWHM = 2S\sqrt{2\ln 2} \quad (8.59)$$

Voor de eenvoud veronderstellen we bovendien dat de distributie van de vangstwerkzame doorsneden verwaarloosbaar is, zodat dezelfde  $K_T$ -waarde kan gebruikt worden voor alle defecten in de distributie<sup>56</sup>.

Elk defect uit de distributie vertoont dan een licht verschillende emissiesnelheid, bepaald door zijn activatie-energie:

$$e_n(E_A) = K_T T^2 \exp \left( -\frac{E_A}{k_B T} \right) \quad (8.60)$$

De totale capaciteitstransiënt veroorzaakt door emissie uit al deze defecten zal nu niet meer zuiver exponentieel zijn, maar opgebouwd zijn uit een som van exponentiëlen met een distributie aan vervaltijden. Om deze transiënt te berekenen moet dus geïntegreerd worden over alle energieën van de distributie, gewogen met die distributie:

$$C(t) = \int_0^\infty g(E_A) C_0 \exp[-e_n(E_A) \cdot t] dE_A \quad (8.61)$$

Deze transiënt kan vervolgens gefilterd worden met de Fouriercoëfficiënten (of een andere filterfunctie) om het DLTS signaal te bekomen.

Een grondige analyse van dit model leidt tot een aantal bevindingen:

- Naarmate de verbredingsparameter  $S$  groter wordt, verbreden de DLTS-pieken nagenoeg symmetrisch. Bovendien verschuift het piekmaximum nagenoeg niet<sup>57</sup>. Dit betekent dat wanneer de signatuur van het defect ( $E_A$ ,  $K_T$ ) bepaald wordt via een klassieke maximumevaluatie, het bekomen resultaat onafhankelijk is van de verbreding van het defect en men als activatie-energie de centrale waarde  $E_{A,C}$  uit de distributie terugvindt.

---

<sup>56</sup>Deze veronderstelling is verantwoord aangezien kleine variaties in de  $K_T$ -waarden een verwaarloosbare invloed zullen hebben op het DLTS-signaal (zeker in vergelijking met de variaties van de activatie-energie.

<sup>57</sup>Dit is evident vanwege de vooropgestelde Gaussiaanse distributie.

De signatuur kan dus onmiddellijk uit het gemeten DLTS-spectrum bepaald worden.

- *Naarmate de verbredingsparameter  $S$  groter wordt, daalt de piekhoogte, terwijl de oppervlakte onder de piek constant blijft<sup>58</sup>. Dit geeft aanleiding tot een onderschatting van de defectconcentratie, wanneer deze op de klassieke manier (op basis van de piekhoogte) wordt bepaald.*

De piekoppervlakte is dus onafhankelijk van de verbreding.

- *Wanneer piekverbreding optreedt, daalt de piekhoogte in standaard DLTS-metingen (temperatuurskans) bij gebruik van grotere tijdsvensters, waarbij de DLTS pieken bij lagere temperatuur optreden<sup>59</sup>. Voor isothermale metingen (frequentieskans) betekent dit dat de piekamplitude afneemt af bij lagere temperatuur.*

Dit effect is niet eenvoudig intuïtief in te zien, maar is een gevolg van het niet meer exponentieel zijn van de transiënt (die nu bestaat uit een som van verschillende exponentiëlen).

Het verbredingsmodel van Omling werd gebruikt om de isothermale DLTS-spectra van de verschillende samples te fitten. Dit moet niet alleen duidelijk maken of het model inderdaad toepasbaar is op de CISCuT-samples, maar zal ons in dat geval ook een waarde opleveren voor het maximum van de energiedistributie  $E_{A,C}$  en de verbredingsparameter  $S$ .

Voor de simulatie van het verbrede DLTS-spectrum werd gebruik gemaakt van een discrete energiedistributie (stapgrootte: 5 meV) met Gaussiaans gemoduleerde amplitude in plaats van de continue Gaussiaanse distributie uit vergelijking (8.58). Op deze manier wordt de fit niet nodeloos complex en kan de fitprocedure later makkelijk aangepast worden om ook eventuele andere, niet Gaussiaanse distributies te fitten (zie verder). De simulaties van de DLTS-spectra worden dan op dezelfde manier uitgevoerd als in paragraaf 8.1.7 (p.155), waar nu in plaats van 2 discrete defecten, een (discrete) defectdistributie wordt gebruikt. De fitprocedure zelf werd geïmplementeerd in MATLAB.

De fit werd gelijktijdig uitgevoerd op de isothermale spectra gemeten bij verschillende temperaturen (uit figuur 8.26), dus met één set parameters ( $E_{A,C}, S$ )<sup>60</sup>.

We merken op dat alhoewel het model een verlaging van de piekamplitude oplevert bij lagere temperatuur, deze vermindering onvoldoende is om de daling van de gemeten piekamplitudes te verklaren (vooral bij de lagere temperaturen). Zoals eerder reeds vermeld,

---

<sup>58</sup>Dit werd geïntroduceerd in het model via de normeringsfactor in de gebruikte Gaussiaanse distributie (zie vergelijking (8.58)).

<sup>59</sup>Merk op dat wanneer we te maken hebben met een discreet defectniveau (geen piekverbreding) de piekhoogte in principe onafhankelijk is van de temperatuur.

<sup>60</sup>De signatuur van de defecten wordt immers geacht temperatuursonafhankelijk te zijn.

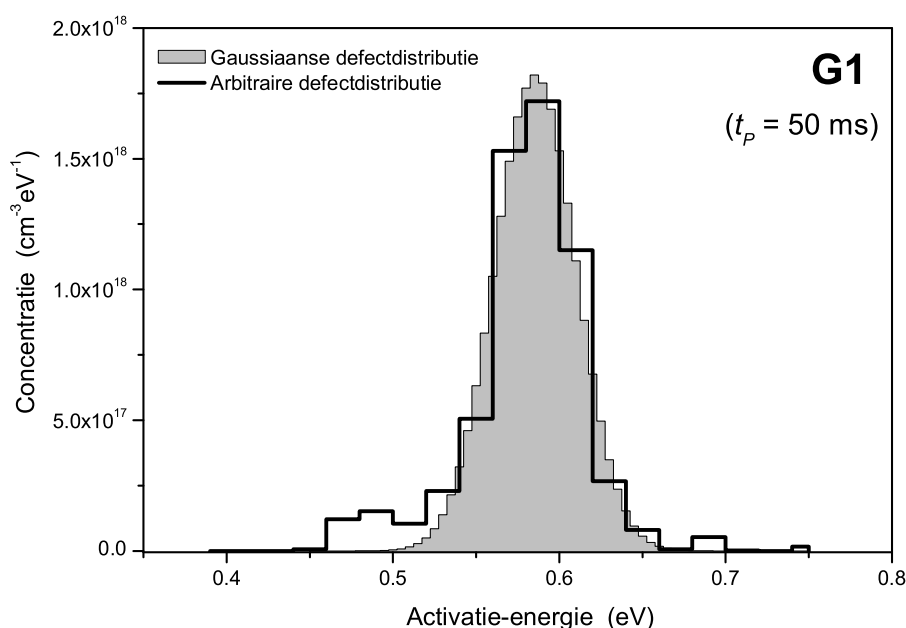
is de waargenomen daling echter hoofdzakelijk een gevolg van het reeds gedeeltelijk invriezen van het defect en de hieraan gerelateerde sterke daling van de capaciteit (figuur 8.22), waar het model geen rekening mee houdt. Om hiervoor te corrigeren wordt tijdens de fitprocedure bij iedere temperatuur een bijkomende herschaling van het gesimuleerde spectrum doorgevoerd. Op die manier kunnen de spectra bij verschillende temperaturen met één parameterset goed gefit worden. Een voorbeeld van een dergelijk gefit spectrum wordt getoond in figuur 8.29 samen met het gemeten spectrum. We bekommen inderdaad een vrij goede overeenkomst. Er is enkel een kleine afwijking bij korte vensters (waar we zo dadelijk nog op terug komen). De gefitte energiedistributie wordt grafisch weergegeven in figuur 8.30 en de gevonden fitparameters zijn:

$$\begin{aligned} E_{A,C} &= 584.6 \text{ meV} \\ S &= 24.4 \text{ meV} \quad \text{of} \quad FWHM = 57.4 \text{ meV} \end{aligned}$$

Als we dit resultaat vergelijken met de activatie-energie gevonden uit de klassieke Arrheniusanalyse ( $E_A = 579.0 \text{ meV}$ ), dan vinden we inderdaad een goede overeenkomst.

Men kan zich echter afvragen wat de significantie is van de kleine afwijking bij korte tijdsvensters tussen de experimentele data en de Gaussiaanse fit. Daarom fitten we de isothermale spectra opnieuw, maar dit keer met een arbitraire distributie. Ook hier wordt opnieuw de veronderstelling aangehouden dat de  $K_T$ -waarde (gerelateerd aan de vangstwerkzame doorsnede) dezelfde is voor alle defecten uit de distributie en (nagenoeg) temperatuursonafhankelijk is. Isothermale spectra bij verschillende temperaturen werden weer gelijktijdig gefit. Het gefitte DLTS-spectrum wordt weergegeven (voor één temperatuur) in figuur 8.29 en de overeenkomstige defectdistributie is te vinden in figuur 8.30. Allereerst valt op dat de overeenkomst tussen het gesimuleerde spectrum en het experimenteel gemeten spectrum nu zeer goed is over het volledige frequentiebereik, wat te verwachten is bij het gebruik van een dergelijke arbitraire fit. Wanneer we de distributie bekijken en deze vergelijken met de gefitte Gaussiaanse verdeling, dan zien we een goede overeenkomst tussen de twee, met uitzondering van een verwachtte, maar kleine contributie bij lage energieën (die overeenkomt met een bijdrage bij kleine frequenties in het isothermale DLTS-spectrum). Dit is een aanwijzing dat het gebruik van een Gaussiaanse distributie voor het fitten van de E1-defectband inderdaad gerechtvaardigd is.

Ook de andere beschikbare CISCuT-samples werden onderworpen aan zowel een fit met een Gaussiaanse als een arbitraire distributie. De gefitte energieverdelingen worden ge-



Figuur 8.30: Energiedistributies bekomen uit fits aan een reeks isothermale DLTS-metingen bij verschillende temperatuur (zie figuur 8.26 en 8.29) uitgaande van een Gaussiaanse en een arbitraire distributie. (*Sample G1*; fitparameters voor de Gaussiaanse distributie:  $E_{A,C} = 584.6$  meV;  $S = 24.4$  meV)

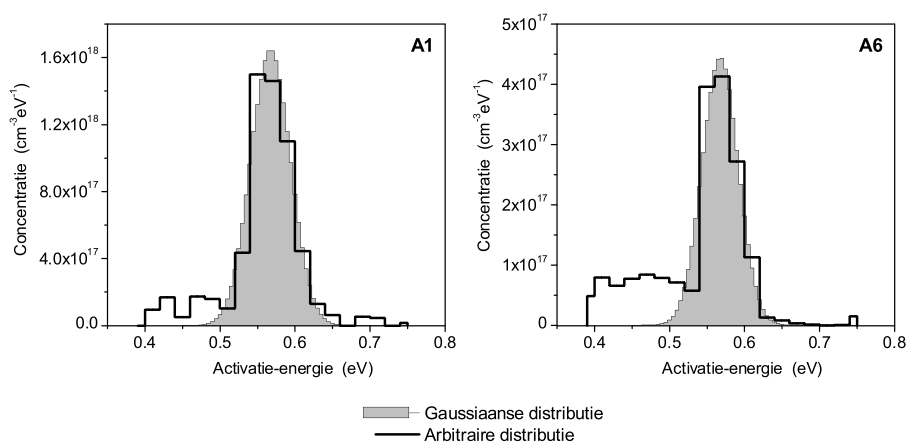
toond in figuur 8.31 en de parameters worden opgesomd in tabel 8.8. We kunnen nu een aantal zaken opmerken:

- We zien bij alle samples een goede overeenkomst tussen de Gaussiaanse energiedistributie en het belangrijkste deel van de arbitraire distributie. Dit betekent dat de modellen onderling consistent zijn en dat het gebruik van de Gaussiaanse energiedistributie gerechtvaardigd is.
- De grootte van de bijdrage van de kleine activatie-energieën die buiten de Gaussiaanse distributie vallen, varieert sterk van sample tot sample. Voor de eenvoud zullen we deze lage-energie-distributie voortaan E1b noemen.

Er kan bovendien geen causaal verband gevonden worden tussen de celstructuur of andere kenmerken van de CISCuT samples en de sterkte van deze E1b band. Vanwege de lage intensiteit van deze band en de dominantie van de veel intensere Gaussiaanse defectband (E1), is het nagenoeg onmogelijk om via bijkomende metingen meer duidelijkheid te creëren over zijn oorsprong. Er zijn verschillende mogelijkheden, waarvan we er hier enkele opsommen:

- We hebben te maken met een defectband die volledig onafhankelijk is van de E1-band. In dat geval kan het DLTS-sigitaal zowel veroorzaakt worden door een bulkdefect of door oppervlaktoestanden.





Figuur 8.31: Gefitte energiedistributies op basis van isothermale metingen van de defectband E1 bij verschillende temperaturen voor verschillende samples. Zowel het geval van een Gaussiaanse als van een arbitraire verdeling wordt getoond.

- Het gaat in essentie over hetzelfde defect als E1, en wordt veroorzaakt door een bijkomend asymmetrisch verbredingseffect waar het model van Omling geen rekening mee houdt.
- Een meer exotische verklaring kan gezocht worden in een model van Szkielko [Szki91], opgesteld voor uitgebreide defecten in silicium.

*Hij stelt dat onder bepaalde omstandigheden<sup>61</sup> tunneling van gevangen elektronen uit de defecten kan optreden[Nite85]. Deze tunneling is dan temperatuursonafhankelijk en leidt tot een schijnbare verlaging van de activatie-energie. In een DLTS spectrum is dit te zien als een uitgestrekte flank aan de lage temperatuurskant van een standaard DLTS-piek (of een flank bij kleine tijdsvensters bij een isothermale DLTS-piek). De grootte van deze flank ten opzichte van de intensiteit van de normale DLTS-piek wordt bepaald door de verhouding van*

<sup>61</sup>Er wordt verondersteld dat elektronen gevangen in uitgebreide defecten mobiel zijn binnen het defect (of binnen een deel van het defect) zodat hun distributie (ruimtelijk) kan aangepast worden aan het externe veld in de junctie, zodat lokaal de bezettingsfactor  $f$  nagenoeg 1 wordt. Deze hoge bezettingsfactor maakt dan dat tunneling waarschijnlijk wordt.

<i>Samplenaam</i>	<i>Productie- periode</i>	<i>Kenmerken</i>	<i>Pulsduur</i> (ms)	$E_{A,C}$ (meV)	<i>FWHM</i> (meV)
G1C	dec 2002	met CuI	50	582.9	56.0
A1	juni 2004	zonder CuI	50	567.6	62.8
A6	juni 2004	met CuI	50	567.7	56.7
G1	mei 2005	met CuI	50	584.6	57.4
G1	mei 2005	met CuI	100	585.6	57.4
G5	mei 2005	zonder CuI	100	584.5	60.0

Tabel 8.8: Overzicht van de resultaten van de fit met een Gaussiaanse distributie (zie ook figuren 8.30 en 8.31).

*de tunnelsnelheid tot de (normale) thermische emissiesnelheid.*

In het geval van de CISCuT-zonnecellen zou dan een kleine bijdrage van tunnelemissie uit defect E1 de schouder bij kleine emissievensters verklaren.

In elk geval kunnen we stellen dat de kleine E1b band nauwelijks of geen invloed heeft op de positie van de grotere Gaussiaanse defectband E1.

- Er is een vrij goede overeenkomst tussen de centrale activatie-energie bepaald uit de Gaussiaanse fit en deze bekomen uit de klassieke maximumevaluatie (vergelijk tabel 8.8 met tabel 8.7).

Wel valt op dat de activatie-energieën bepaald uit de Gaussiaanse fit systematisch net iets hoger liggen dan deze bekomen uit de Arrheniusevaluatie. Dit zou kunnen betekenen dat de kleine staart bij korte tijdsvensters (lage energieën) minder invloed heeft op de gaussiaanse fit dan op de Arrheniusanalyse.

- De activatie-energieën bepaald met de Gaussiaanse fit kunnen als net iets betrouwbaarder beschouwd worden. Bij de Gaussiaanse fit worden immers alle punten van de isothermale spectra bij verschillende temperaturen gebruikt, terwijl bij de Arrheniusevaluatie enkel de positie van het piekmaximum wordt gebruikt.

Dit wordt trouwens nog eens bevestigd wanneer we de twee metingen van sample G1 bekijken, die uitgevoerd werden met twee verschillende (lange) pulsduren<sup>62</sup> (zie tabellen 8.7 en 8.8). Voor beide metingen bekomen we met de Gaussiaanse fit nagenoeg dezelfde waarden, terwijl de overeenkomstige signatuur bepaald uit de Arrheniusevaluatie een grotere spreiding vertoont, alhoewel de Arrheniuspunten met het blote oog op dezelfde rechte lijken te liggen (zie fig 8.28).<sup>63</sup>

<sup>62</sup>In beide gevallen was de pulsduur voldoende om alle defecten te vullen (saturatie van de piekamplitude was bereikt), zodat de metingen in principe equivalent zijn.

<sup>63</sup>Hier moet weliswaar opgemerkt worden dat meerdere metingen vereist zijn om dit statistisch relevant te maken.

### Invloed op defectconcentratie

De piekverbreding en de hiermee gepaard gaande verlaging van de piekamplitude zal zoals gezegd ook een invloed hebben op de concentratieberekening. De defectconcentratie  $N_T$  wordt volgens de standaardtheorie<sup>64</sup> berekend uit de hoogte van de DLTS-piek volgens:

$$N_T = 2N_S \frac{\Delta C}{C_R} \quad (8.62)$$

Hierin is  $N_S$  de achtergrondconcentratie,  $\Delta C$  de totale amplitude van de transiënt (evenredig met en bepaald uit de hoogte van de DLTS-piek) en  $C_R$  de spercapaciteit.

Om de totale defectconcentratie te vinden moeten we dus eigenlijk de piekhoogte berekenen in het geval er geen verbreding zou optreden. Omdat de oppervlakte onder de piek nagenoeg onafhankelijk is van de verbreding, kan dit makkelijk berekend worden via:

$$h_{\text{piek}}(S = 0) = h_{\text{piek}}(S) \cdot \frac{\Delta_{\text{piek}}(S)}{\Delta_{\text{piek}}(S = 0)} \quad (8.63)$$

Met  $h_{\text{piek}}(S = 0)$  en  $h_{\text{piek}}(S)$  respectievelijk de hoogte van de (theoretische) niet verbrede piek ( $S = 0$ ) en de piekhoogte van het experimentele (en verbrede) DLTS-spectrum.  $\Delta_{\text{piek}}(S)$  en  $\Delta_{\text{piek}}(S = 0)$  zijn de breedtes op halve hoogte van respectievelijk de experimentele en de theoretische DLTS piek.

Aangezien  $N_T \propto \Delta C \propto h_{\text{piek}}$  vinden we uit vergelijking (8.62) en (8.63) de werkelijke defectconcentratie:

$$N_T(S = 0) = N_T(S) \cdot \frac{\Delta_{\text{piek}}(S)}{\Delta_{\text{piek}}(S = 0)} \quad (8.64)$$

De defectconcentratie kan dus gewoon via de standaardtheorie bepaald worden uit de piekhoogte van het gemeten spectrum ( $N_T(S)$ ) en daarna gecorrigeerd worden voor de piekverbreding.

In het geval van de meting in figuur 8.29 vinden we als correctiefactor:

$$\frac{\Delta_{\text{piek}}(S)}{\Delta_{\text{piek}}(S = 0)} \approx 1.39 \quad (8.65)$$

Dit betekent dus dat wanneer geen rekening wordt gehouden met de verbreding van de piek de defectconcentratie met 39 procent onderschat wordt!

Voor de defectconcentratie van G1 vinden we (uit de fit met Gaussiaanse defectdistribu-

---

<sup>64</sup>Dit is de meest eenvoudige theorie. Later zal blijken dat deze in het geval van de CISCuT-cellen niet tot een juist resultaat leidt, maar dat een aantal correcties moeten toegevoegd worden. We gaan hier meer uitgebreid op in in paragraaf 8.3.5.

<i>Samplenaam</i>	<i>N<sub>T</sub>-standaard</i> (cm <sup>-3</sup> )	<i>N<sub>T</sub>-Gauss-fit</i> (cm <sup>-3</sup> )	<i>N<sub>T</sub>-random-fit</i> (cm <sup>-3</sup> )
G1C	1.48 × 10 <sup>16</sup>	2.22 × 10 <sup>16</sup>	2.80 × 10 <sup>16</sup>
A1	7.59 × 10 <sup>16</sup>	1.10 × 10 <sup>17</sup>	1.20 × 10 <sup>17</sup>
A6	1.84 × 10 <sup>16</sup>	2.69 × 10 <sup>16</sup>	3.59 × 10 <sup>16</sup>
G1	8.03 × 10 <sup>16</sup>	1.12 × 10 <sup>17</sup>	1.19 × 10 <sup>17</sup>
G5	1.42 × 10 <sup>17</sup>	1.93 × 10 <sup>17</sup>	2.31 × 10 <sup>17</sup>

Tabel 8.9: Overzicht van de gevonden defectconcentraties voor de verschillende specimens. Zowel de concentraties bepaald via de standaardmethode (uit de piekhoogte), als deze bekomen uit de geïntegreerde gefitte Gauss en arbitraire distributies worden opgesomd.

tie):

$$N_T = 1.12 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad (8.66)$$

terwijl we uit een standaard analyse een kleinere concentratie van  $8.03 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  zouden bekomen. Gebruiken we de gefitte arbitraire distributie, dan vinden we (vanwege de bijkomende bijdrage bij kleinere activatie-energieën) een net iets grotere concentratie:  $N_T = 1.19 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Een overzicht van de gevonden defectconcentraties van alle CISCuT-cellen, wordt gegeven in tabel 8.9. Aangezien het defect E1 reeds gedeeltelijk ingevroren is bij kamertemperatuur<sup>65</sup>, werden voor de berekening van de defectconcentratie enkel de isothermale DLTS spectra bij temperaturen boven kamertemperatuur gebruikt.

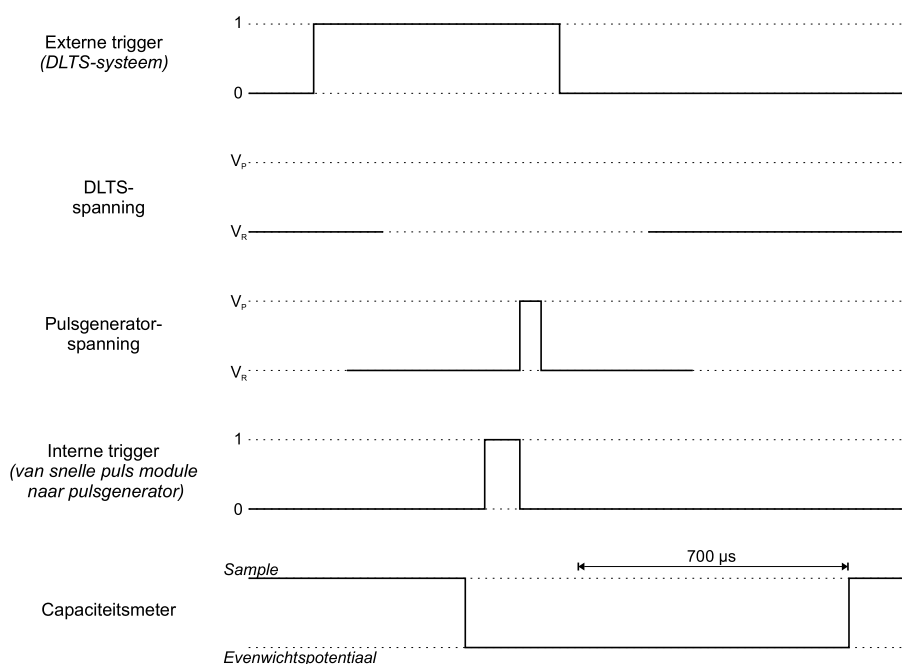
We kunnen concluderen dat alle samples een vrij hoge E1-defectconcentratie vertonen, die van dezelfde grootte-orde is als de achtergrondconcentratie. We kunnen dus stellen dat dit defect een substantiële bijdrage levert tot de effectieve dotering van de CISCuT-zonnecellen (en deze waarschijnlijk nagenoeg volledig voor zijn rekening neemt), wat volledig overeenstemt met het invriesgedrag van de cellen (zie figuren 8.22 tot 8.24 en bijhorende bespreking).

### 8.3.4 E1 – Pulsduurafhankelijkheid

Vooraleer we beginnen met de bespreking van de metingen, maken we eerst nog een opmerking over het meetprincipe bij korte pulsduren.

*De standaard configuratie van het gebruikte DLTS systeem laat niet toe om (betrouwba-*

<sup>65</sup>Hiervoor werd tijdens de fitprocedure gecorrigeerd via een arbitraire herschaling (zie p. 183).



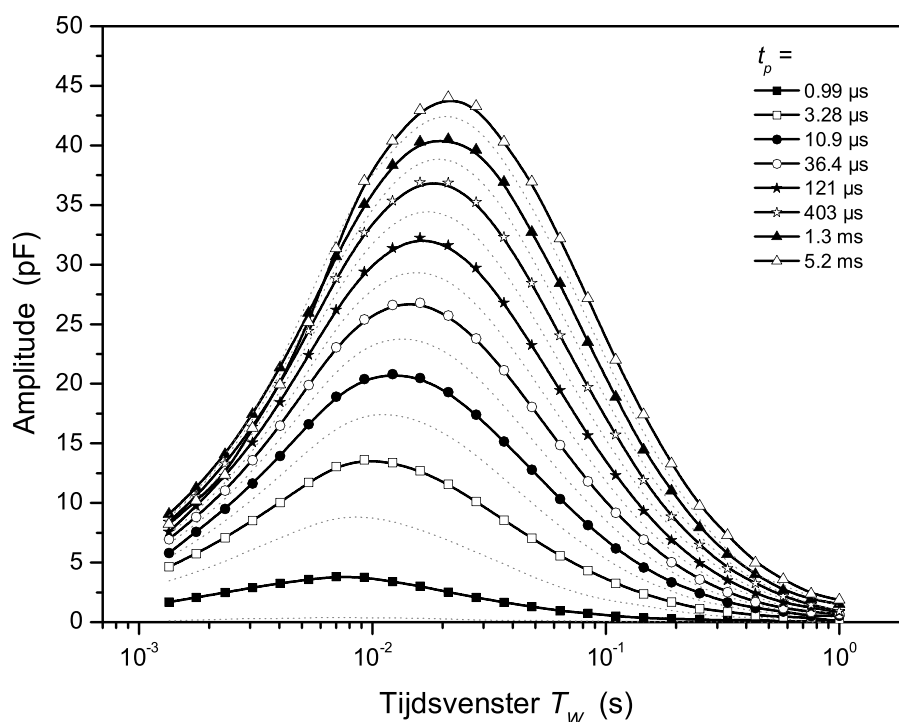
Figuur 8.32: Schakelschema van de snellepulsmodule.

re) metingen uit te voeren met pulsduren kleiner dan  $20 \mu\text{s}$ . Deze beperking wordt onder andere opgelegd door de reactiesnelheid van de capaciteitsmeter. Aangezien de aangelegde spanning over het sample door de capaciteitsmeter wordt gestuurd, zal bovendien de puls vervormd worden, zodat een betrouwbare meting onmogelijk wordt.

Aan het einde van dit doctoraatswerk werd de DLTS-setup uitgebreid met een kortepuls-module die pulsduren tot  $10 \text{ ns}$  mogelijk maakt. Bij deze ‘snellepulsmode’ wordt de spanningspuls niet langer geleverd door de inwendige pulsgenerator, maar door een snelle externe pulsgenerator<sup>66</sup>. Bovendien wordt het signaal dit keer rechtstreeks over het sample aangelegd zonder via de capaciteitsmeter te passeren. Dit wordt gerealiseerd met behulp van een computergestuurde schakelmodule die de samplecontacten kan schakelen tussen de pulsgenerator (vóór, tijdens en kort na de puls) en de capaciteitsmeter (na de puls, voor de opname van de transiënt). Opdat dit schakelen geen bijkomende spanningsvariaties over het sample zou veroorzaken, wordt een aangepast schakelcircuit gebruikt. Bovendien wordt de capaciteitsmeter, wanneer deze niet over het sample is geschakeld, niet simpelweg losgekoppeld, maar verbonden met een bepaalde evenwichtspotentiaal waardoor de capaciteitsmeter blijft staan bij een waarde dicht bij de spercapaciteit van het sample<sup>67</sup>. Aangezien de capaciteitsmeter pas na een bijkomende vertraging na het afschakelen van

<sup>66</sup>50 MHz Agilent 81101A

<sup>67</sup>Op deze manier wordt een grote capaciteitssprong (met gerelateerde lange hersteltijd) bij het terugschakelen naar het sample vermeden.



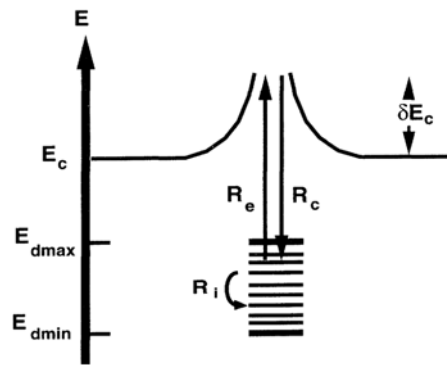
Figuur 8.33: Reeks isothermale DLTS-metingen bij kamertemperatuur gemeten met verschillende pulsduur. Merk op dat in de weergegeven spectra de pulsduur met logaritmische stapgrootte verandert. ( $V_R = -1$  V,  $V_P = -0.1$  V)

*de puls over het sample wordt geschakeld, vergroot de dode tijd wel met ongeveer 700  $\mu$ s. Het schakelprincipe wordt geïllustreerd in figuur 8.32.*

Een reeks isothermale DLTS-metingen werden uitgevoerd over een groot pulsduurbereik (450 ns - 1 s), waarvan er een aantal worden weergegeven in figuur 8.33 (voor de duidelijkheid van de figuur worden niet alle spectra getoond).

We merken eerst en vooral op dat de intensiteit toeneemt naarmate de pulsduur groter wordt. Dit is volledig normaal: bij langere pulsduren kunnen meer defecten elektronen vangen, zodat er na het afschakelen van de puls ook meer kunnen geëmitteerd worden, wat dan weer aanleiding heeft tot een groter transiëntsignaal. Bij voldoende grote pulsduur (> 5 ms) worden telkens alle diepe defecten gevuld en satureert het DLTS-signaal. De snelheid waarmee saturatie bereikt wordt (bij variatie van de pulsduur) geeft informatie over de snelheid waarmee elektronen gevangen worden, wat dan weer evenredig is met de vangstwerkzame doorsnede van het defect. Hier komen we verder nog op terug.

Een tweede merkwaardig feit is dat *het piekmaximum verschuift naar grotere tijdsvensters (grotere activatie-energie) naarmate de pulsduur toeneemt*. Een verklaring voor dit gedrag is echter minder voor de hand liggend. Het verschuiven van DLTS-piekmaxima bij



Figuur 8.34: Distributiemodel van Schröter [Schr95]. Uitgebreid defect met een distributie van diepe toestanden die elektronen uitwisselen met de conductieband via emissie met snelheid  $R_e$  en vangst met snelheid  $R_c$ . Binnen de distributie worden elektronen uitgewisseld met een snelheid  $R_i$ .

metingen met verschillende pulsduren is wel reeds bij enkele studies waargenomen. We zullen er de voornaamste overlopen samen met de hierin voorgestelde verklaring om zo te evalueren of deze hypothesen ook van toepassing kunnen zijn op de CISCuT-cellen.

- *Schröter[Schr95] stelt bij zijn onderzoek van uitgebreide defecten in silicium een distributie van defecten voor (met een distributie in de activatie-energie) die elektronen emitteren en vangen naar en uit de conductieband met snelheden  $R_e$  en  $R_c$ . Bijkomend stelt hij dat de defecten onderling elektronen kunnen uitwisselen met snelheid  $R_i$ . Er kan op die manier een onderscheid gemaakt worden tussen twee uitersten: een distributie van niet interagerende puntdefecten ( $R_i \ll R_c, R_e$ ) en een defectdistributie die zich gedraagt als een defectband ( $R_i \gg R_c, R_e$ ) (zie figuur 8.34). In het eerste geval geeft dit voor DLTS-spectra opgenomen met toenemende pulsduur aanleiding tot een verbreding van de DLTS-band aan de lage temperatuurskant (lagere activatie-energie), terwijl de piekpositie ongewijzigd blijft. Dit is niet het geval voor de CISCuT-cellen.*

*In het geval van een defectband uit zich dit in DLTS-metingen met een toenemende pulsduur als een verbreding van de DLTS-piek en een verschuiving van het piekmaximum naar lagere temperaturen (lagere activatie-energieën). Dit is net het tegenovergestelde gedrag als in de CISCuT-samples.*

Het model van Schröter is dus niet in staat de waargenomen pulsduurafhankelijkheid in de CISCuT-samples te verklaren.

- Ook in een publicatie van Grillot [Gril95] over  $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}/\text{Si}$  juncties werd een verschuiving van het piekmaximum gezien naar lagere activatie-energieën bij toenemende pulsduur. *Hierbij wordt verondersteld dat de defecten met de laagste ener-*

*gietoestand het eerst worden gevuld. Dit zijn de defecten die zich het verst van de conductieband bevinden en dus het diepst in de verboden zone liggen. Het zijn dus de defecten met de grootste activatie-energie die bij het aanleggen van een pulsspanning het eerst gevuld worden (dus eerst DLTS-sigitaal bij hogere temperatuur of grotere tijdsvensters).*

Deze interpretatie kan dus opnieuw geen verklaring leveren voor de piekverschuiving naar grotere tijdsvensters bij de CISCuT-cellen.

- Bij isothermale DLTS-metingen van CdTe/CdS zonnecellen[Vers05c] werd wel, net zoals in de CISCuT-samples, een piekverschuiving naar grotere tijdsvensters waargenomen bij langere pulsduren. Een verklaring voor dit gedrag kon weliswaar niet gegeven worden.
- Bij een studie van Fe gedoteerde InGaAs-legeringen door Srocka[Sroc94a] werd een piekverschuiving naar hogere temperatuur (grotere activatie-energie; grotere tijdsvensters) waargenomen voor grotere pulsduren. Dit is een gelijkaardig gedrag als de E1-band bij de CISCuT-cellen. *Om dit effect te verklaren gebruikte Srocka naast een energiedistributie (zoals bij het model van Omling [Oml85] en Schröter [Schr95]) ook een distributie van vangstwerkzame-doorsnedes  $\sigma_c(E_A)$ . Defecten in de distributie met lage activatie-energie worden dan gesteld een grotere vangstwerkzame doorsnede te hebben dan deze met hogere activatie-energieën. Hierdoor worden deze eerste sneller gevuld en zal bij korte pulsduur de emissie eerst afkomstig zijn van deze defecten. Naarmate de pulsduur groter wordt, zullen ook de defecten met grotere activatie-energieën gevuld worden en zal de bijdrage van de emissie uit deze defecten ook waargenomen worden in het DLTS-spectrum. Dit uit zich dan in een piekverschuiving naar hogere temperatuur (voor een temperatuursscan) of hogere tijdsvensters (voor een isothermale DLTS-meting). Een oorsprong van de grotere vangstwerkzame doorsnedes bij kleinere activatie-energieën werd echter niet gegeven.*  
(Merk op dat bij de DLTS studie van CdTe/CdS dunne-filmzonnecellen[Vers05c] een fit op basis van dit model er niet in slaagde, de waargenomen pulsduurafhankelijkheid te verklaren.)
- In de volgende paragraaf (8.3.5) zal blijken dat ook het laatste model bepaalde DLTS-metingen onvoldoende kan verklaren en dat er dus naar een nog andere (allesomvattende) verklaring moet gezocht worden.



### Vangstwerkzame doorsnede

Zoals we in het begin van deze paragraaf reeds vermeldden, kunnen DLTS-metingen in functie van de pulsduur ons informatie leveren over de vangstwerkzame doorsnede van de defecten.

Als men rekening houdt met zowel emissie van elektronen na de puls, als de vangst ervan tijdens de puls, dan wordt de gemeten capaciteitstransiënt gegeven door (zie ook vergelijking (8.28) en (8.29), p. 140):

$$\frac{\Delta C(t)}{C_R} = -\frac{1}{2N_D} \cdot N_T(t_p) \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \quad (8.67)$$

met

$$N_T(t_p) = N_T \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_p}{\tau_c}\right) \right] \propto \Delta C(t=0) \quad (8.68)$$

Hierin is  $N_T(t_p)$  het aantal gevulde diepe defecten op het einde van de vulpuls met pulsduur  $t_p$ ,  $N_T$  de totale defectconcentratie en zijn  $\tau_e$  en  $\tau_c$  de tijdsconstanten van respectievelijk het emissie- en vangstproces. Deze laatste worden gegeven door (zie paragraaf 8.1.3):

$$\tau_e = \frac{1}{e_n} \quad (8.69)$$

$$\tau_c = \frac{1}{nc_n} \quad (8.70)$$

Een meting van de amplitude van de emissietransiënt in functie van de pulsduur (bij een constante temperatuur) zal dan een vultransiënt opleveren met een verloop volgens vergelijking (8.68), waaruit de tijdsconstante  $\tau_c$  kan bepaald worden. Via vergelijkingen (8.70) en (8.17) kunnen we hiermee dan de vangstwerkzame doorsnede berekenen:

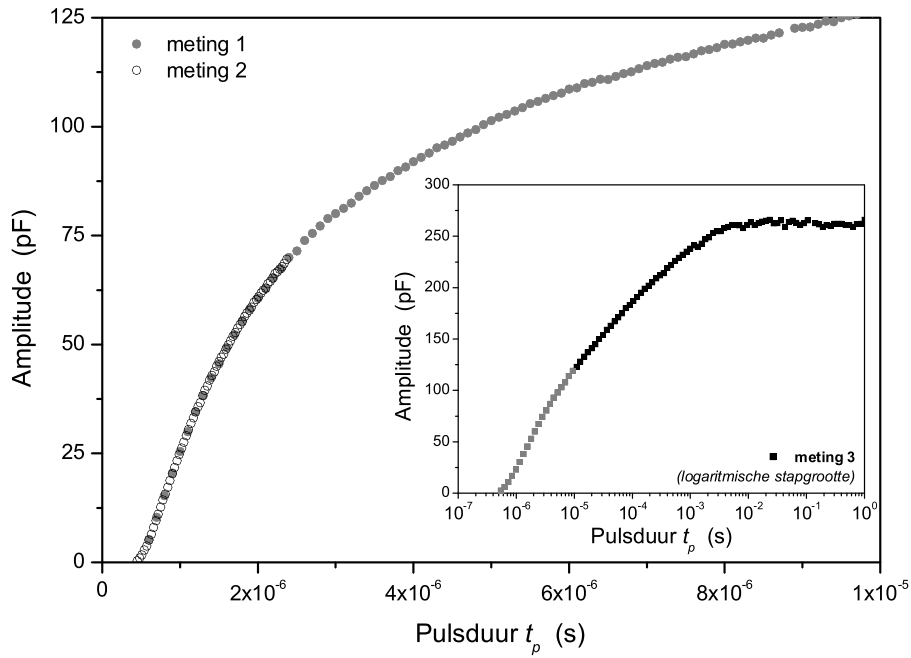
$$\sigma_c = \frac{1}{n \langle v_n \rangle \tau_c} \quad (8.71)$$

Normaal gezien wordt de verandering van de amplitude in functie van de pulsduur slechts bij één venster opgemeten. Dit houdt dan echter geen rekening met de piekverschuiving, die optreedt bij de CISCuT-zonnecellen. Daarom werd bij verschillende pulsduren telkens een volledig isothermale frequentiescan uitgevoerd en werd het maximum uitgezet in functie van de pulsduur<sup>68</sup>. Het resultaat wordt weergegeven in figuur 8.35<sup>69</sup>. We zien

---

<sup>68</sup>In principe kon hier ook de oppervlakte onder de piek uitgezet worden.

<sup>69</sup>Merk op dat met ieder punt in de grafiek één volledig DLTS-spectrum overeenkomt.



Figuur 8.35: Invloed van de pulsduur op de piekamplitude van het isothermale DLTS-sigitaal. Zie ook figuur 8.33. De hoofdgrafiek toont twee metingen met een verschillend  $t_p$ -bereik met lineaire stapgrootte. De subgrafiek toont het verloop over een zeer groot  $t_p$ -bereik, inclusief saturatie (let op de logaritmische pulsduursschaal).

dat de transiëntamplitude varieert van nul bij pulsduren kleiner dan 500 ns tot zijn saturatiewaarde vanaf een pulsduur van ongeveer 5 ms. Het weze duidelijk dat de snelle puls module hier wel degelijk noodzakelijk is. Zonder deze uitbreiding is de kleinste pulsduur immers beperkt tot 20  $\mu$ s, waarbij het signaal reeds ongeveer de helft van zijn totale amplitude heeft bereikt. Op basis van deze metingen en de hierboven beschreven theorie kan  $\tau_c$  eenvoudig bepaald worden. We hebben immers (uit vergelijking (8.68)):

$$\Delta C(t_p) = \Delta C(\infty) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_p}{\tau_c}\right) \right] \quad (8.72)$$

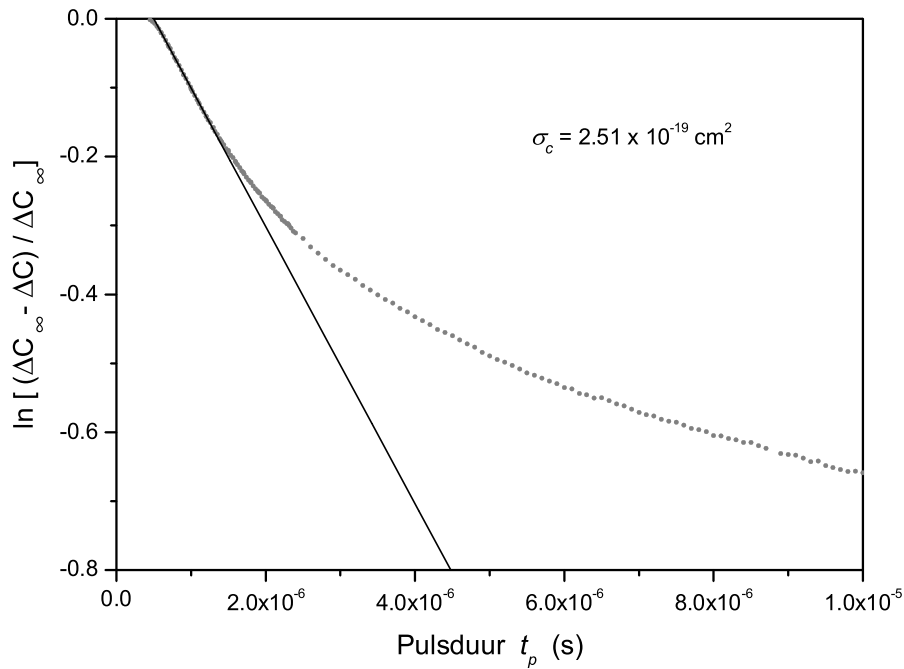
wat kan herschreven worden tot:

$$\ln\left(\frac{\Delta C(\infty) - \Delta C(t_p)}{\Delta C(\infty)}\right) = -\frac{1}{\tau_c} \cdot t_p \quad (8.73)$$

Een grafiek waar  $\ln\left(\frac{\Delta C(\infty) - \Delta C(t_p)}{\Delta C(\infty)}\right)$  uitgezet wordt in functie van  $t_p$  moet dus een rechte opleveren waarvan de helling  $\tau_c$  bepaalt. Een dergelijke plot wordt getoond in figuur 8.36<sup>70</sup>.

We zien duidelijk dat de curve reeds voor zeer kleine pulsduren afwijkt van dit lineair

<sup>70</sup>Voor  $\Delta C(\infty)$  werd de gesatureerde amplitude (bij  $t_p > 10$  ms) gebruikt.



Figuur 8.36: Semilogaritmische plot gebruikt bij de bepaling van de vangstwerkzamedoorsnede. De datapunten zijn afkomstig van de meting in figuur 8.35, de rechte is een fit aan het lineaire deel bij korte pulsduren.

verband. De oorzaak hiervoor is te vinden bij ‘trage vangst’ van elektronen in het transitiegebied aan de rand van het depletiegebied[Pons83, Huy189]. Een schatting voor de werkzame doorsnede kan evenwel bekomen worden door een rechte te fitten in het gebied van zeer kleine pulsduren, waar de invloed van trage vangst minder groot is. We vinden dan:

$$\sigma_c = 2.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \quad (8.74)$$

Trage vangst op deze manier volledig uitsluiten is echter onmogelijk, zodat de verkregen waarde slechts een ondergrens<sup>71</sup> geeft voor  $\sigma_c$ .

Wanneer we geen rekening houden met trage vangst kan de tijdsconstante ook bepaald worden via Fourieranalyse (op dezelfde manier als waarop de tijdsconstante van de emissietransiënt werd bepaald bij standaard DLTS-metingen). In het geval van de meting in figuur 8.35 levert dat de volgende waarde op voor de werkzame doorsnede (*analysebereik: 0.6  $\mu\text{s}$  - 2.5  $\mu\text{s}$* ):

$$\sigma_c = 3.6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \quad (8.75)$$

Merk op de goede overeenkomst tussen de twee gebruikte methodes.

<sup>71</sup>Wanneer er geen trage vangst zou optreden zou de vangst sneller gebeuren, wat overeenkomt met een grotere vangst werkzame doorsnede.

Als laatste wijzen we nog op een op het eerste gezicht vreemd gedrag van de pulsduurmetingen (figuren 8.35 en 8.36); namelijk het eerder dan verwacht op nul vallen van de gemeten amplitude bij kleine pulsduren. Dit uit zich in figuur 8.36 in het niet door de oorsprong gaan van de gefitte rechte. Net voor de rechte de X-as snijdt ( $\Delta C = 0$ ) zien we wel dat de meetpunten een kleine afbuiging van het lineaire verloop vertonen naar de oorsprong toe. We krijgen in de praktijk dus een soort van ‘drempelwaarde’ voor de pulsduur. Deze drempelwaarde is een ook gevolg van trage vangst in het transitiegebied (zie figuur 8.41) en zal slechts in bepaalde omstandigheden optreden. We zullen ons hier beperken tot een beknopte uiteenzetting van de oorsprong van dit effect; voor een volledige afleiding van de gebruikte formules verwijzen we naar referenties [Pons83, Simo85a].

*Tijdens de vulpuls worden defecten gevuld in het gebied tussen  $W_P - \lambda_P$  en  $W_R - \lambda_R$  en het zijn deze defecten die bij afschakelen van de puls hun elektronen terug zullen emitteren en het DLTS-signaal zullen genereren. Hieruit volgt dat we dus enkel een DLTS-signaal kunnen krijgen als*

$$W_P - \lambda_P < W_R - \lambda_R \quad (8.76)$$

*Voor grote pulsduren ( $t_p \geq \tau_e$ ) is de grootte van het transitiegebied bij sper- en pulsspanning gelijk en gegeven door:*

$$\lambda_R = \lambda_P(t_p \rightarrow \infty) = \sqrt{2}L_D \sqrt{\frac{E_F - E_T}{k_B T} - 1} \quad (8.77)$$

$$= \sqrt{2}L_D \sqrt{\ln\left(\frac{\tau_e}{\tau_c}\right) - 1} \quad (8.78)$$

*met  $L_D$  de Debijelengte:*

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{q^2 N_D}} \quad (8.79)$$

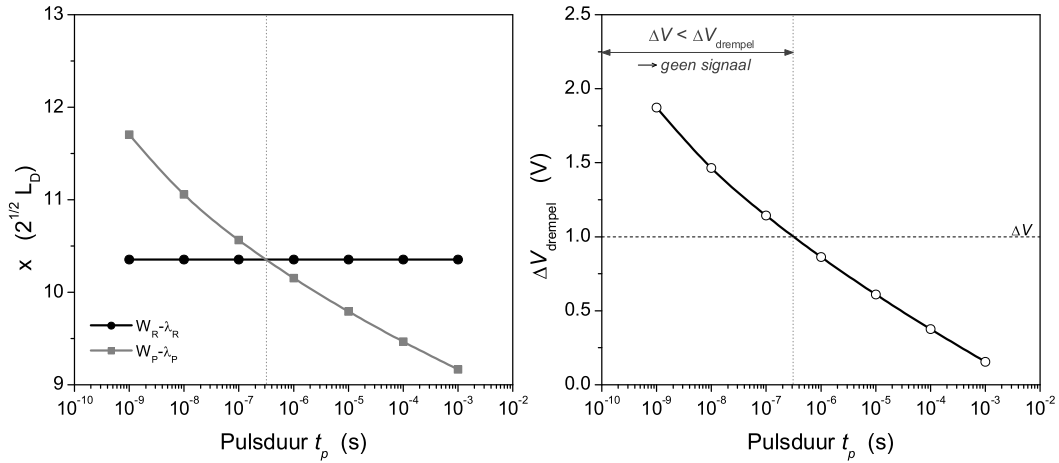
*Bij kleine pulsduren ( $t_p \ll \tau_e$ ) is  $\lambda_P$  echter wel afhankelijk van de pulsduur! We hebben dan dat  $\lambda_P$  stijgt naarmate  $t_p$  groter wordt [Pons83] en kan benaderd worden door [Pons83, Huyl89]:*

$$\lambda_P(t_p) \approx \sqrt{2}L_D \sqrt{\ln\left(\frac{\beta t_p}{\tau_c}\right) - 1} \quad (8.80)$$

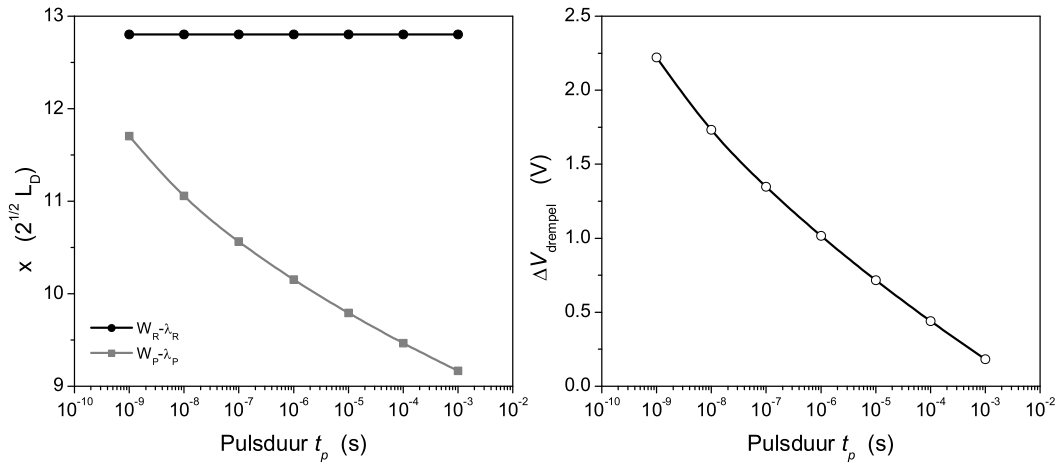
*met  $\beta$  gegeven door:*

$$\beta = \frac{1}{\ln[2 - e^{-e_n(P-t_p)}]} \quad (8.81)$$

*waarin  $P$  de pulsperiode voorstelt ( $P = t_0 + t_p + T_W$ ). Vanwege de spanningsafhan-*



Figuur 8.37: Berekening van  $W_{R,P} - \lambda_{R,P}$  en  $\Delta V_{drempel}$  met de formules uit de tekst. Parameters:  $V_R = -1$  V,  $V_P = 0$  V,  $\sigma_n = 2.5 \times 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>,  $E_T = 580$  meV.



Figuur 8.38: Berekening van  $W_{R,P} - \lambda_{R,P}$  en  $\Delta V_{drempel}$  met de formules uit de tekst. Parameters:  $V_R = -3$  V,  $V_P = 0$  V,  $\sigma_n = 2.5 \times 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>,  $E_T = 580$  meV.

kelijkheid van  $W_P$ , betekent dit bovendien dat er een drempelwaarde voor de pulshoogte ( $\Delta V = V_P - V_R$ ) bestaat voor iedere pulsduur, vanaf dewelke voorwaarde (8.76) geldt. Deze drempelwaarde wordt gegeven door [Pons83]:

$$\Delta V_{drempel}(t_p) = \frac{k_B T}{q} \frac{W_R^2}{2L_D^2} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\lambda_R}{W_R} - \frac{\lambda_P(t_p)}{W_R} \right)^2 \right] \quad (8.82)$$

De pulsduurafhankelijkheid van  $W_{R,P} - \lambda_{R,P}$  en  $\Delta V_{drempel}$  wordt geïllustreerd in figuur 8.37, voor een pulshoogte van 1 V (met  $V_R = -1$  V en  $V_P = 0$  V; dezelfde instellingen als tijdens de metingen). We zien in de linker figuur duidelijk een gebied met korte pulsspanningen waarbij de voorwaarde (8.76) niet geldt en er dus geen DLTS-sigitaal kan waargenomen worden. In de rechter figuur ligt de drempelspanning in dat pulsgebied dan

ook boven de in de metingen gebruikte pulshoogte van 1 V.

Hierin ligt dus de verklaring voor het gedrag van de piekamplitude in functie van de pulsduur en de waargenomen drempelwaarde van de pulsduur. Uit de berekeningen vinden we een drempelwaarde van ongeveer  $3 \times 10^{-7}$  s, wat vrij goed overeenkomt met de metingen ( $\approx 4 \times 10^{-7}$  s)<sup>72</sup>.

Voor de volledigheid van deze uiteenzetting wordt in figuur 8.38 de pulsduurafhankelijkheid van  $W_{R,P} - \lambda_{R,P}$  en  $\Delta V_{drempel}$  berekend voor een grotere pulshoogte van 3 V (met  $V_R = -3$  V en  $V_P = 0$  V). Het weze duidelijk dat in dit geval geen drempelwaarde zal zichtbaar zijn, aangezien zelfs voor de kleinste pulsduur van 1 ns de gebruikte pulshoogte ruim boven de drempelwaarde ligt. Het is voor de hand liggend dat het uitvoeren van metingen met een dergelijke grotere sperspanning en pulshoogte meer aangewezen is, dan de door ons gebruikte meetinstellingen. Zoals reeds eerder vermeld is dit echter onmogelijk, aangezien we beperkt zijn tot een maximale sperspanning van -1 V om degradatie en doorslag van de CIGuT cellen te vermijden.

Het optreden van een drempelwaarde voor de pulsduur, kan tenslotte ook ingezien worden aan de hand van exacte berekeningen van de fractie tijdens de puls gevulde defecten  $\Delta f(x, t_p)$  in functie van de afstand tot de junctie en de pulsduur.  $\Delta f(x, t_p)$  werd berekend voor verschillende pulsduren<sup>73</sup> zowel in het geval van een pulshoogte van 1 V en van een pulshoogte van 3 V. Voor de pulshoogte van 1 V (zie figuur 8.39) is de fractie tijdens de puls gevulde defecten zeer beperkt voor kleine pulsduren. Dezelfde berekeningen in het geval van de grotere sperspanning en pulshoogte<sup>74</sup> (zie figuur 8.40) tonen dat in dat geval zelfs voor de kleinste pulsduur van 1 ns er reeds een significante hoeveelheid defecten gevuld worden (voor  $t_p > 1$  ns is  $\Delta f \approx 1$  voor bepaalde waarden van  $x$ ).

### 8.3.5 E1 – Diepteprofiel/spanningsafhankelijkheid

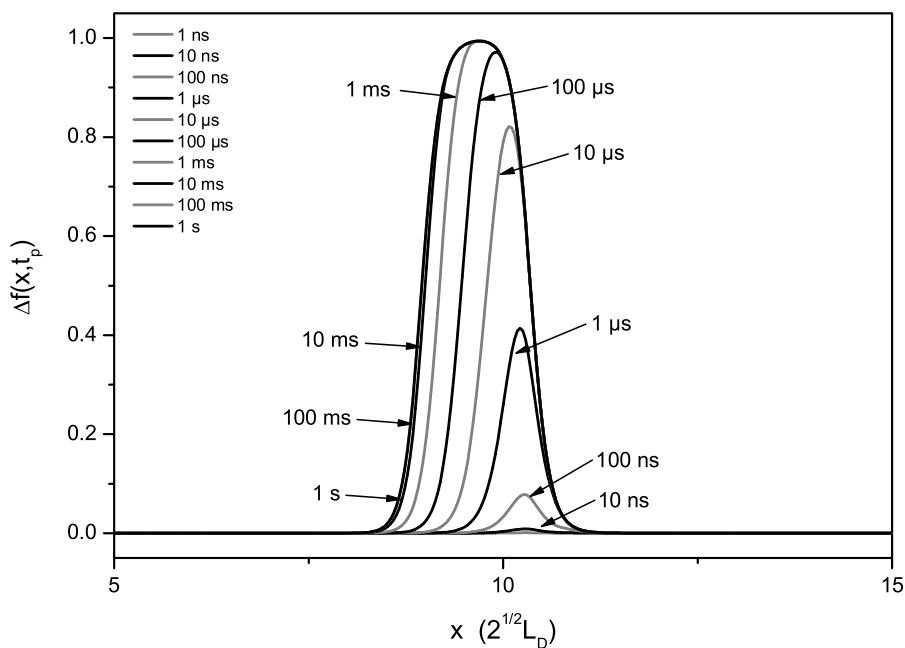
Op basis van DLTS-metingen met verschillende spanningen kan men een concentratieprofiel van de diepe defecten bepalen. Het opstellen van een dergelijk diepteprofiel is echter niet altijd éénduidig. Zelfs bij het bepalen van de gewone gemiddelde bulk defectconcentratie kunnen er zich in de praktijk een aantal complicaties voordoen, waarbij de

---

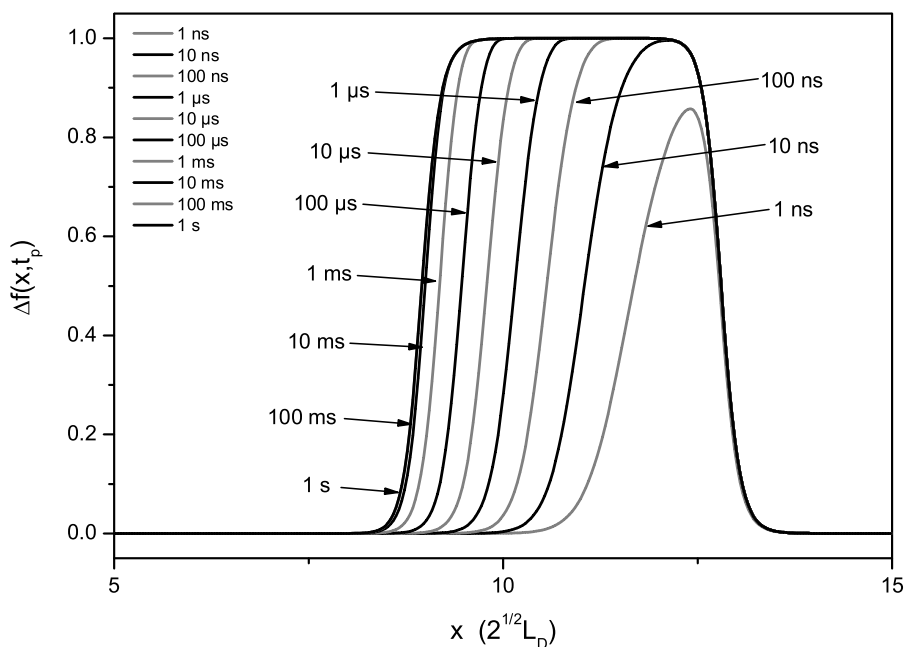
<sup>72</sup>Merk op dat de berekeningen steunen op een model voor  $N_T \ll N_D$ . Voor grote defectconcentraties zijn aanpassingen nodig die de berekeningen veel complexer maken. In dat geval wordt ook  $W_R$  afhankelijk van de pulsduur.

<sup>73</sup>Berekening uitgevoerd op basis van een model voor  $N_T \ll N_D$  [Huy189, Pons83].

<sup>74</sup>waar dus geen drempel effect aanwezig was



Figuur 8.39: Berekening van  $\Delta f(x, t_p)$  voor verschillende pulsduren. Zelfde parameters als in figuur 8.37.



Figuur 8.40: Berekening van  $\Delta f(x, t_p)$  voor verschillende pulsduren. Zelfde parameters als in figuur 8.38.

benaderende formules (8.28) en (8.29) niet meer geldig zijn. We zullen daarom in deze paragraaf eerst de achterliggende theorie van de concentratiebepaling kort bespreken.

### Berekening defectconcentratie – theorie

We beginnen met een algemene afleiding van de defectconcentratie  $N_T$ , vertrekkend van de algemene (1 dimensionale) Poissonvergelijking (vergelijking (8.3)):

$$\frac{\partial^2 V(x, t)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x, t)}{\varepsilon} \quad (8.83)$$

met  $\rho(x, t)$  de totale ladingsdichtheid die in het geval van een donor gegeven wordt door

$$\rho(x, t) = q \{N_D(x) - n(x, t) + N_T(x) [1 - f(x, t)]\} \quad (8.84)$$

met  $f(x, t)$  de fractie bezette diepe niveaus.

Een dubbele integratie van vergelijking (8.83) levert dan voor de potentiaal aan de junctie ( $x = 0$ ):

$$V_{ext} + V_{bi} \equiv V(0, t) = -\frac{1}{\varepsilon} \int_0^l \rho(x, t) x dx \quad (8.85)$$

met  $l$  een punt voldoende diep in het neutraal gedeelte van de halfgeleider waar de veldsterkte nul mag verondersteld worden.

Aangezien het aangelegde veld constant blijft in de tijd (zodat dus  $\frac{dV(0, t)}{dt} = 0$ ), vinden we vervolgens na afleiden en met behulp van vergelijking (8.84):

$$\int_0^l \frac{dn(x, t)}{dt} x dx = - \int_0^l N_T(x) \frac{df(x, t)}{dt} x dx \quad (8.86)$$

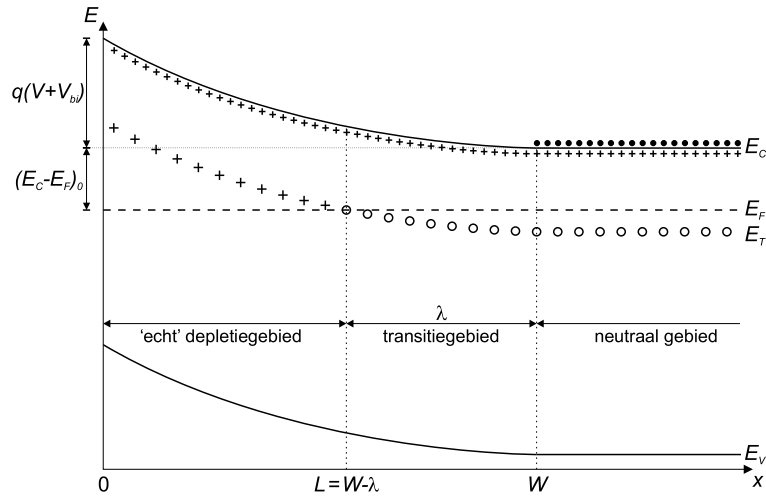
In het meest eenvoudige model, waar we veronderstellen dat de netto ladingsdragersconcentratie  $n(x)$  nul is in het depletiegebied ( $x < W$ ) en  $N_D(x)$  er buiten ( $x > W$ ), herleidt het linker lid van vergelijking(8.86) zich tot <sup>75</sup>

$$\int_0^l \frac{dn(x, t)}{dt} x dx = -W N_D(W) \frac{dW}{dt} \quad (8.87)$$

---

<sup>75</sup>Ook wanneer een meer uitgebreid model gehanteerd wordt, waar men rekening houdt met de exacte distributie van de netto ladingsdragers, kan aangetoond worden dat vergelijking (8.87) geldig blijft.





Figuur 8.41: Bandaufbuiging van een invers gepolariseerde  $p^+n$  junctie met één diepe donor.

Combinatie en integratie van vergelijkingen (8.86) en (8.87) levert dan:

$$\int_{W_R}^{W(t)} W N_D dW = \int_0^l N_T(x) \Delta f(x, t) x dx \quad (8.88)$$

met  $\Delta f(x, t) = f(x, t) - f(x, \infty)$ , de fractie diepe niveaus die gevuld worden tijdens de spanningspuls (met pulsduur  $t$ ).

Na uitwerking en rekening houdend met  $C = \frac{\epsilon_0 Q}{W}$  kan het linker lid van vergelijking (8.88) geschreven worden als:

$$\int_{W_R}^{W(t)} W N_D dW = \frac{1}{2} N_D W_R^2 \left( \frac{C_R^2}{C(t)^2} - 1 \right) \quad (8.89)$$

$$\approx -N_D W_R^2 \frac{\Delta C(t)}{C_R} \quad (8.90)$$

waarbij de benadering enkel geldt wanneer  $N_T \ll N_D$ .<sup>76</sup>

Het combineren van vergelijkingen (8.90) en (8.88) levert dan uiteindelijk de algemene uitdrukking voor de capaciteitstransiënt in functie van de diepe defectconcentratie:

$$\Delta C(t) = -\frac{C_R}{N_D} \cdot \frac{1}{W_R^2} \int_0^l N_T(x) \Delta f(x, t) x dx \quad (8.91)$$

De berekening van  $\Delta f(x, t)$  (rekening houdend met trage vangst) is echter niet evident (doch niet onmogelijk). Voor een volledige uitwerking hiervan verwijzen we naar de referenties [Pons83, Huy189]. We zullen hier trage vangst verwaarlozen en de overgang tussen

<sup>76</sup>Merk op dat met  $\Delta C(t)$  hier de maximale amplitude van de capaciteitstransiënt wordt bedoeld en niet de capaciteitstransiënt zelf.

bezet en onbezet gebied van het diepe niveau als abrupt beschouwen<sup>77</sup>. Wel houden we rekening met het transitiegebied  $\lambda$ <sup>78</sup>(zie figuur 8.41) benaderd gegeven door<sup>79</sup>:

$$\lambda \approx \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r(E_F - E_T)_0}{q^2 N_D}} \quad (8.92)$$

met  $(E_F - E_T)_0$  het energieverval tussen het Fermi- en defectniveau in de onverstoorde halfgeleider. In de hierboven beschreven benadering hebben we dan<sup>80</sup>

$$f(x, t) = 0 \quad \text{voor} \quad 0 < x < L \quad (8.93)$$

$$= 1 \quad \text{voor} \quad x > L \quad (8.94)$$

zodat vergelijking (8.91) herleid wordt tot:

$$\Delta C = -\frac{C_R}{N_D} \cdot \frac{1}{W_R^2} \int_{L_R}^{L_P} N_T(x) x dx \quad (8.95)$$

$$= \frac{\bar{N}_T}{2N_D} \cdot C_R \cdot \frac{L_R^2 - L_P^2}{W_R^2} \quad (8.96)$$

met  $L_R$  en  $L_P$  het ‘echte’ depletiegebied bij respectievelijk sper- en pulsspanning, en  $\bar{N}_T$  de gemiddelde diepe defectconcentratie in het gebied tussen  $L_R$  en  $L_P$ . Merk op dat in vergelijking (8.96) de pulscorrectiefactor, die reeds eerder gepostuleerd werd (zie pagina 141), op een natuurlijke wijze tevoorschijn komt.

We kunnen dus op deze manier uit de amplitude van capaciteitstransient de defectconcentratie in een bepaald gebied van de halfgeleiderjunctie berekenen:

$$\bar{N}_T = 2N_D \cdot \frac{\Delta C}{C_R} \cdot \frac{W_R^2}{L_R^2 - L_P^2} \quad (8.97)$$

## Bepaling diepteprofiel – meetmethode

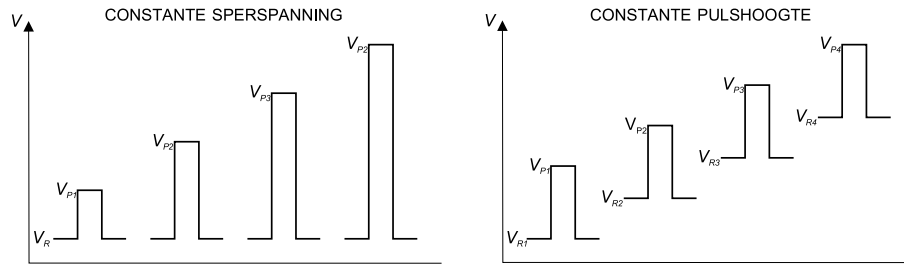
We kunnen formule (8.97) nu gebruiken om met behulp van een aantal DLTS-metingen met verschillende spanningen een diepteprofiel van de diepe defecten op te stellen. In

<sup>77</sup>Een behoorlijke benadering voor grote pulsduren, waarbij in het betrokken gebied nagenoeg alle defecten gevuld worden.

<sup>78</sup>Het gebied waar de ondiepe defecten onbezet zijn, maar het diepe defect (vanwege zijn energetische ligging) niet.

<sup>79</sup>Merk op dat  $\lambda$  spanningsafhankelijk is als de defectdistributie niet homogeen is[Simo85a]. Dit wordt hier verwaarloosd.

<sup>80</sup>Een goede benadering voor grote pulsduren.



Figuur 8.42: Schematische voorstelling van de gebruikte spanningspulsen bij de bepaling van het concentratieprofiel van een diep defect. *Links:* methode met constante sperspanning. *Rechts:* methode met constante pulshoogte.

de praktijk zijn er twee meetmethoden: een methode waarbij de sperspanning constant wordt gehouden en de pulsspanning wordt gevarieerd, en een methode waarbij zowel sper- als pulsspanning wordt veranderd, maar waarbij de pulshoogte constant blijft<sup>81</sup>. De meetmethodes worden geïllustreerd in figuur 8.42.

- De methode met constante sperspanning heeft het voordeel dat  $L_R$  (en de bijhorende  $\lambda$ ) constant blijft en enkel  $L_P$  telkens moet berekend worden. Een nadeel van deze methode is dat aangezien telkens de defectconcentratie van een groter gebied wordt gemeten, er moet gewerkt worden met de differentiële capaciteitstransiënt van twee opeenvolgende metingen om een diepteprofiel op te stellen. Men kan dan aantonen dat dit als volgt kan berekend worden:

$$\bar{N}_T(x_{ji}) = 2N_D \cdot \frac{\Delta C_{ji}}{C_R} \cdot \frac{W_R^2}{L_{Pi}^2 - L_{Pj}^2} \quad (8.98)$$

met  $\Delta C_{ji} = \Delta C_j - \Delta C_i$ , het amplitudeverschil tussen twee gemeten transiënten.

- Bij de methode met constante pulshoogte variëren beide grenzen bij iedere meting, maar wordt telkens een ongeveer even groot maar verschillend gebied onderzocht, zodat het profiel nu rechtstreeks kan berekend worden:

$$\bar{N}_T(x_i) = 2N_D \cdot \frac{\Delta C_i}{C_{Ri}} \cdot \frac{W_{Ri}^2}{L_{Ri}^2 - L_{Pi}^2} \quad (8.99)$$

Deze methode geniet dan ook een lichte voorkeur.

Merk op dat dergelijke metingen standaard worden uitgevoerd bij een constante temperatuur en bij één venster (bij het piekmaximum).

<sup>81</sup>In principe is er nog een derde methode waarbij de pulsspanning constant wordt gehouden en de sperspanning wordt gevarieerd. Het nadeel van deze methode is echter dat de relevante ladingen zich bevinden bij de kruising van Fermi- en defectniveau, waardoor deze methode minder betrouwbaar is.

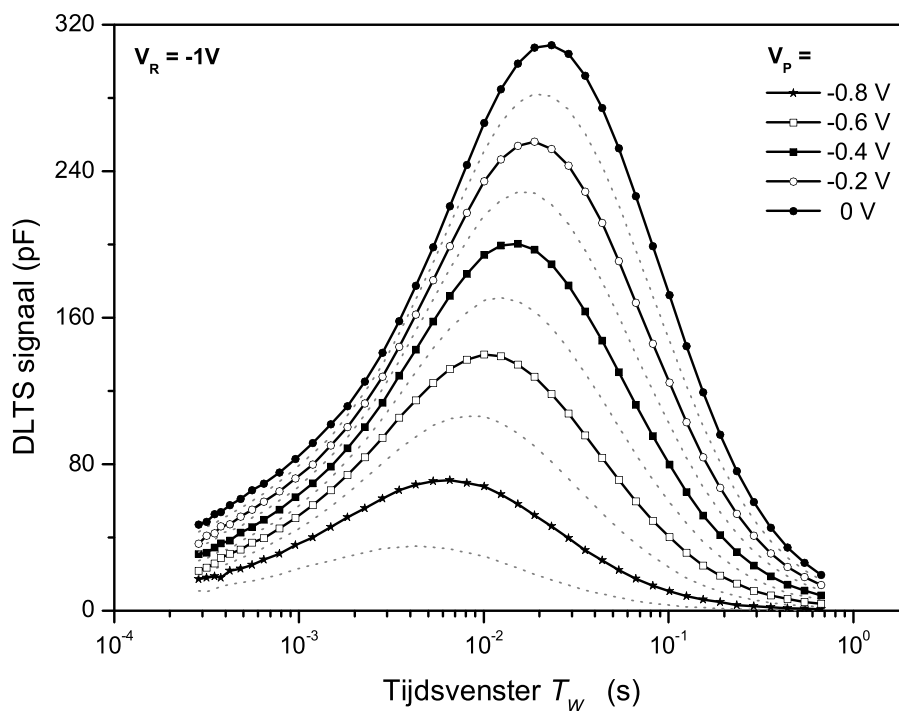
### Spanningsafhankelijkheid E1

In navolging van de metingen in functie van de pulsduur (paragraaf 8.3.4), is het aangewezen om ook hier eerst eens de invloed van de gebruikte sper- en pulsspanningen op het volledige spectrum te bekijken. Dergelijke metingen worden getoond in figuur 8.43 en figuur 8.44 voor respectievelijk constante sperspanning en constante pulshoogte. We kunnen een aantal merkwaardige constataties doen:

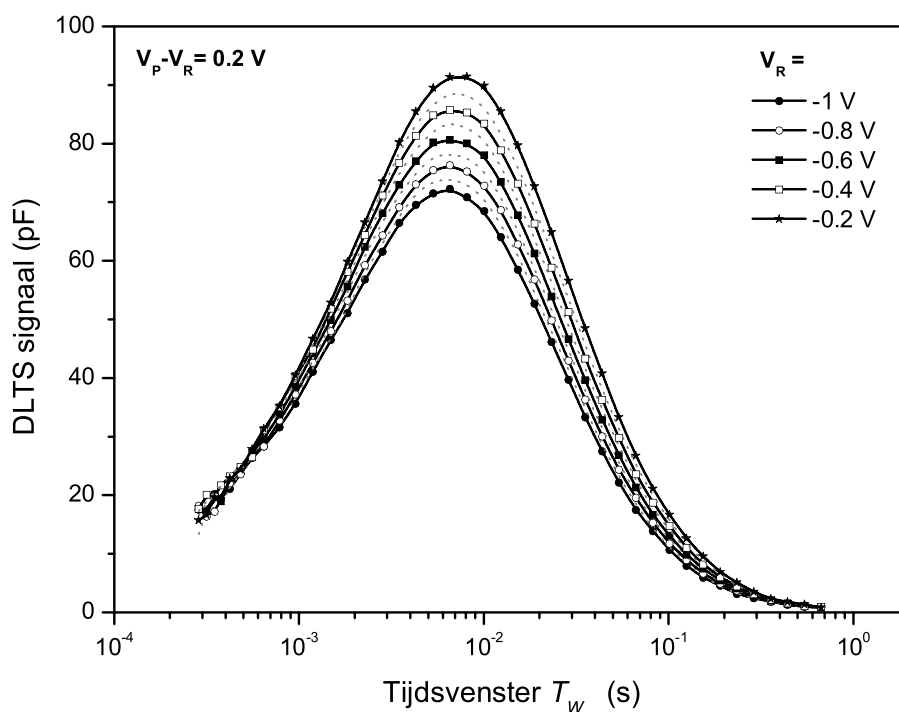
- Wanneer de sperspanning constant gehouden wordt en de pulshoogte toeneemt, verschuift het piekmaximum naar hogere tijdsvensters (wat overeenkomt met hogere activatie-energieën).
- Wanneer de pulshoogte constant wordt gehouden, blijft de piekpositie nagenoeg constant. Er is enkel een zeer kleine verschuiving naar grotere tijdsvensters waarneembaar voor minder negatieve spanningen.

Voor we ingaan op de mogelijke verklaringen voor deze piekverschuivingen, zullen we deze metingen eerst gebruiken om een diepteprofiel van E1 op te stellen via de twee hierboven beschreven profileringswijzen met als enige aanpassing dat we niet de amplitude bij één bepaald venster gebruiken, maar de piekamplitude van elk isothermaal DLTS-spectrum. Het resultaat wordt getoond in figuur 8.45, waar duidelijk wordt dat beide methodes ongeveer hetzelfde resultaat opleveren: we zien een lichte stijging van de concentratie dieper in de junctie. We kunnen hierbij een aantal opmerkingen maken:

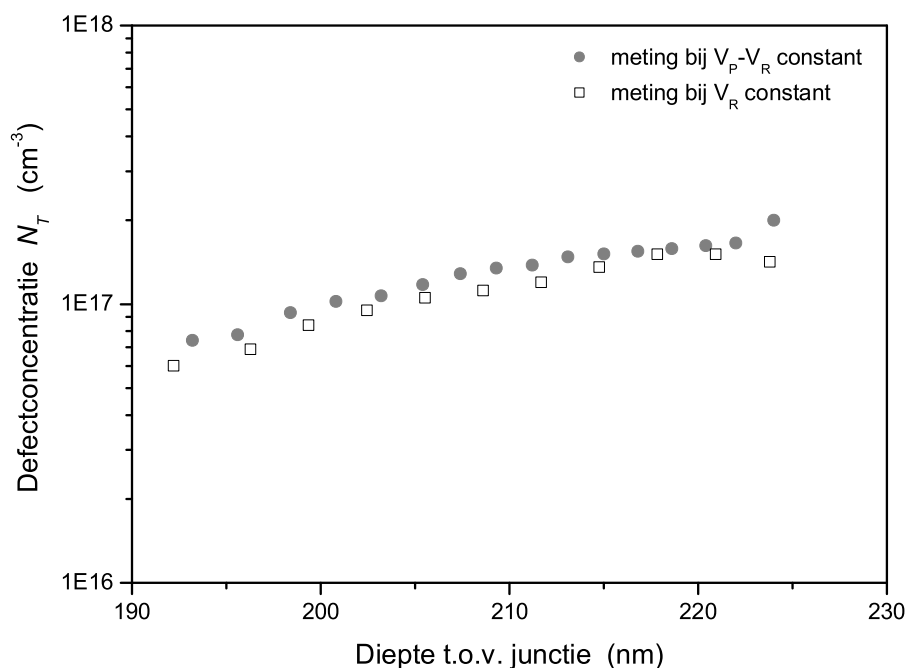
- De metingen met constante pulshoogte (figuur 8.44) doen op het eerste zicht eerder het tegenovergestelde vermoeden (namelijk een hogere concentratie dicht bij de junctie) aangezien de piekamplitude toeneemt wanneer een gebied dicht bij de junctie gesampled wordt. Dit illustreert het belang van de pulscorrectiefactor.
- Het dieptegebied dat geprofileerd werd is opnieuw vrij klein en wordt beperkt door de toename van de lekstroom (vanwege de soft-karakteristiek van de cellen) bij grotere sperspanningen, net zoals bij de profileringen van de achtergrondconcentratie.
- Op basis van deze metingen kunnen we stellen dat het concentratieprofiel van E1 niet erg uitgesproken is en dat het bovendien sterke gelijkenissen vertoont met het achtergronddoteringsprofiel bij kamertemperatuur. Dit laatste was te verwachten aangezien het defect een belangrijke bijdrage levert aan de achtergrondconcentratie. Bovendien moeten we in rekening brengen dat de meeste gebruikte formules voor de



Figuur 8.43: Reeks isothermale DLTS-metingen bij kamertemperatuur met verschillende pulsspanningen, maar bij dezelfde sperspanning ( $V_R = -1\text{ V}$ ).



Figuur 8.44: Reeks isothermale DLTS-metingen bij kamertemperatuur met verschillende sperspanningen zodat de pulshoogte constant bleef.



Figuur 8.45: Berekend diepteprofiel van defect E1 op basis van de metingen in figuur 8.43 en 8.44.

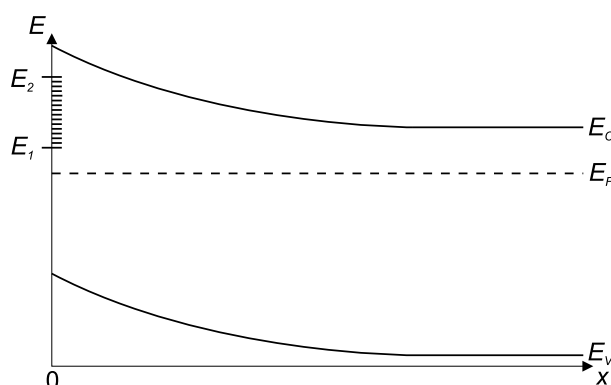
berekening van de defectconcentraties enkel betrouwbare resultaten geven wanneer de diepe defectconcentratie verschillende ordes kleiner is dan de achtergrondconcentratie. In het geval van de CISCuT-cellen is dit natuurlijk niet het geval, aangezien het defect E1 een concentratie van dezelfde grootte (of groter) heeft als de ondiepe defectconcentratie.

*In principe kunnen de formules aangepast worden zodat ze ook gelden wanneer  $N_T \geq N_D$ . Een dergelijke volledig consistente aanpassing is echter niet evident en zeer omslachtig. Zo is bijvoorbeeld de benadering in vergelijking (8.90) niet meer geldig, zodat het verband tussen de capaciteitsamplitude en de defectconcentratie niet meer éénduidig te schrijven is. Bovendien wordt ook vooral de berekening van  $\Delta f(x, t)$  en de depletiebreedte een stuk complexer. Dergelijke berekeningen<sup>82</sup> werden niet uitgevoerd aangezien verwacht wordt dat ze hier geen substantiële bijkomende informatie zullen opleveren.*

We richten onze aandacht nu terug op de volledige spectra (figuren 8.43 en 8.44) en gaan wat dieper in op de mogelijke verklaringen van de waargenomen spanningsafhankelijkheid met in het bijzonder de piekverschuivingen.

Piekverschuivingen in functie van variërende puls- of sperspanningen worden vaak waargenomen in DLTS-experimenten en kunnen bij verschillende omstandigheden optreden.

<sup>82</sup>Een mogelijke berekeningsmethode wordt besproken in [Pons83].



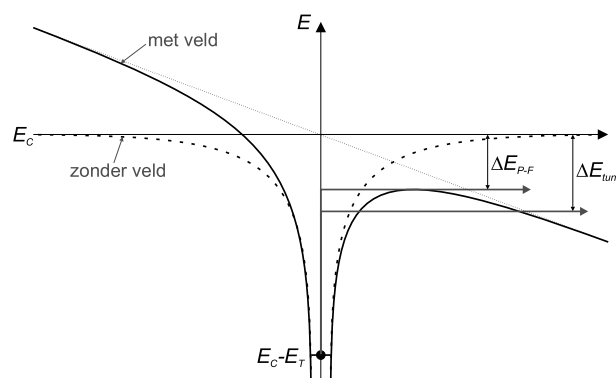
Figuur 8.46: Schematische voorstelling van een abrupte pn-junctie met een continuüm van interface toestanden.

Meestal wordt er echter een verschuiving naar kleinere vensters (of lagere temperaturen) bij grotere pulsspanningen gezien (net tegenovergesteld aan onze metingen). Slechts enkele publicaties vermelden een duidelijke piekverschuiving naar grotere tijdsvensters voor grotere pulsspanningen (met  $V_R$  constant): een studie van  $\text{CdS}/\text{CuInS}_2$  np-juncties [Siem01] en een DLTS-onderzoek van  $\text{CdS}/\text{CdTe}$ -zonnecellen [Vers05c]. In beide studies kon hiervoor echter geen verklaring gegeven worden.

- Piekverschuivingen worden vaak gerelateerd aan *interface defecten* (zie figuur 8.46). Wanneer de sperspanning constant wordt gehouden en de pulsspanning toeneemt, worden (vanaf een bepaalde pulsspanning) eerst de toestanden met de laagste energie gevuld (met andere woorden de toestanden het verst van de conductieband en dus met de grootste activatie-energie). Naarmate de pulsspanning groter wordt, worden ook toestanden met steeds kleinere activatie-energieën gevuld. Dit uit zich in een verbreding en een verschuiving van het piekmaximum naar lagere temperaturen of kortere tijdsvensters [Clau91].

Aangezien de onderzochte CISCuT-cellen een tegenovergesteld gedrag vertonen, kunnen we dus interface defecten als verklaring uitsluiten.

- Een gemakkelijke andere verklaring is het voorkomen van een ‘*energetisch defectprofiel*’. Hiermee wordt bedoeld dat dicht bij de junctie defecten een hogere activatie-energie zouden hebben dan dieper in de junctie. Dit zou dan inderdaad de metingen met constante sperspanning kunnen verklaren (bij grotere pulsspanningen nemen ook de defecten met grotere activatie-energie in het gebied dicht bij de junctie deel aan de vangst en emissie, waardoor het piekmaximum bij grotere vensters komt te liggen). Volgens dit model zou de piekverschuiving zich dan ook moeten manifesteren bij de metingen met constante pulshoogte. Dat is echter niet het geval! Een energetisch defectprofiel kan dus ook geen verklaring geven voor de spannings-



Figuur 8.47: Verlaging van de activatie-energie van een vangstcentrum in een elektrisch veld. Zowel Poole-Frenkel emissie als fonongeassisteerde tunneling worden aangeduid.

afhankelijkheid van de DLTS-spectra.

- Bij de bespreking van de pulsduurafhankelijkheid in paragraaf 8.3.4 werd om de piekverschuiving naar grotere vensters bij grotere pulsduren  $t_p$  te verklaren een *distributie van vangstwerkzame-doorsnedes* voorgesteld [Sroc94b]. Dat model impliceert ook dat wanneer de pulsduur voldoende groot is, en alle defecten in het betrokken gebied gevuld worden tijdens de puls, de piekverschuiving stopt. Aangezien de metingen in functie van de spanning werden uitgevoerd met grote pulsduur (waarbij saturatie bereikt was), kan dit model niet meer aangeroepen worden om ook deze piekverschuivingen te verklaren.
- Een piekverschuiving kan ook optreden als gevolg van een bepaald *veldeffect* [Schr98, Clau91, Simo85a], waarvan het meest bekende het Poole-Frenkel effect is. Dit houdt in dat wanneer een (aantrekkelijk) centrum zich in een elektrisch veld bevindt, de energiebarrière voor emissie verlaagt (dus lagere activatie-energie), zoals geïllustreerd in figuur 8.47. Naast Poole-Frenkel emissie kan er ook (vooral bij hogere temperaturen) fonon-geassisteerde tunneling optreden, wat aanleiding heeft tot een nog verdere verlaging van de activatie-energie.

Bij een reeks opnamen met vaste sperspanning en toenemende pulsspanning wordt het gemiddelde veld waarin de emitterende centra zich bevinden groter, waardoor de gemiddelde activatie-energie kleiner wordt. Dit uit zich in een verbreding en een verschuiving van de DLTS-band naar lagere temperatuur of kleinere vensters. Bij metingen met constante pulshoogte zullen echter geen piekverschuivingen optreden, aangezien het veld bij de verschillende metingen nagenoeg niet verschilt.

De metingen met constante pulshoogte zijn in overeenstemming met dit model (zie figuur 8.44), maar de opnames bij constante sperspanning en toenemende pulsspanning vertonen een verschuiving van de DLTS-banden in de tegenovergestelde richting



dan voorspeld volgens het model (figuur 8.43). Dergelijke veldefecten kunnen het spanningsafhankelijk gedrag van de CISCuT-cellen dus niet verklaren.

- Het weze duidelijk dat een standaard verklaring hier geen antwoord kan bieden en dat we dus een andere mogelijke verklaring moeten trachten te vinden. Wanneer we beide soorten spanningsafhankelijke metingen (figuren 8.43 en 8.44) samen met de metingen met variërende pulsduren (figuur 8.33) beschouwen, kunnen we concluderen dat de piekpositie wordt bepaald door zowel pulsduur als pulshoogte (en tegelijkertijd nagenoeg onafhankelijk is van de individuele sper- of pulsspanning). Een grotere pulsduur lijkt daarbij hetzelfde effect te hebben als een grotere pulshoogte: een verbreding en piekverschuiving naar grotere vensters (overeenkomend met grotere activatie-energiën). Het lijkt waarschijnlijk dat hetzelfde mechanisme verantwoordelijk is voor zowel de puls- als de spanningsafhankelijkheid. Aangezien de standaardtheorie, opgesteld voor  $N_T \ll N_D$ , hier geen antwoord kan bieden en de piekverschuiving toeneemt wanneer meer diepe defecten deelnemen aan het vangsten emissieproces, lijkt het aannemelijk dat het waargenomen gedrag enkel kan verklaard worden door het effect van de hoge defectconcentratie in rekening te brengen. We merken bovendien op dat in de twee eerder vermelde publicaties die een analogo pulsafhankelijkheidsgedrag vertoonden als de CISCuT-cellen[Vers05c, Siem01], er ook sprake was van een grote diepe defectconcentratie in verhouding tot de ondiepe concentratie.

In de volgende paragraaf zullen we proberen om, evenwel gebruik makend van enkele benaderingen, het effect van een grote relatieve defectconcentratie op een DLTS-spectrum te simuleren, om na te gaan of dit inderdaad het spannings- en pulsafhankelijk gedrag van de CISCuT-samples (en bij uitbreiding ook de CdTe/CdS zonnecellen) kan verklaren.

### Simulaties rekening houdend met grote $N_T$

Het is welbekend dat wanneer de diepe defectconcentratie  $N_T$  10 procent of meer bedraagt van de achtergrondconcentratie  $N_D$ , de standaard DLTS theorie (waar verondersteld wordt dat  $N_T \ll N_D$ ) niet meer geldig is en vervormingen van DLTS spectra kunnen optreden (wegens het niet meer exponentieel zijn van de transiënten). Desalniettemin zijn er slechts een beperkt aantal publicaties die de invloed van grote diepe defectconcentraties behandelen. De meeste auteurs beperken zich daarbij tot de berekening van de maximale transiëntamplitude (met andere woorden de piekhoogte)[Pons83, Tomo87, Look95a, Look95b, Look95c]. Om de invloed op de vorm van het DLTS spectrum na te gaan (en eventuele

piekverschuivingen te simuleren) moet de transiënt echter volledig tijdsafhankelijk berekend worden, waarbij ook rekening moet gehouden worden met het transitiegebied en de pulsduur (trage vangst). Een beperkte tijdsafhankelijke analyse van het initiële en laatste deel van het transiëntverloop afzonderlijk werd gepubliceerd door Wang et al.[Wang84]. Mogelijke berekeningsmethoden voor de volledige tijdsafhankelijke beschrijving van de transiënt worden voorgesteld in referenties [Ito02]<sup>83</sup>, [Stan81] en [Stie85]. We zullen hier de berekeningswijze van Stievenard et al.[Stie85] toepassen op de CISCuT cellen om zo de capaciteitstransiënt te berekenen, waaruit vervolgens het DLTS spectrum kan bepaald worden.

We beschouwen de opeenvolgende stadia waarin de junctie zich bevindt tijdens een DLTS-opname. Deze stadia worden voorgesteld in figuur 8.48. We veronderstellen hierbij één diep donorniveau met een constante defectconcentratie doorheen de junctie en ook de achtergrondconcentratie  $N_D$  nemen we aan als constant. We houden bovendien rekening met de transitielengte  $\lambda$ . Om de figuur niet nodeloos te overladen, worden de ondiepe defecten niet weergegeven.

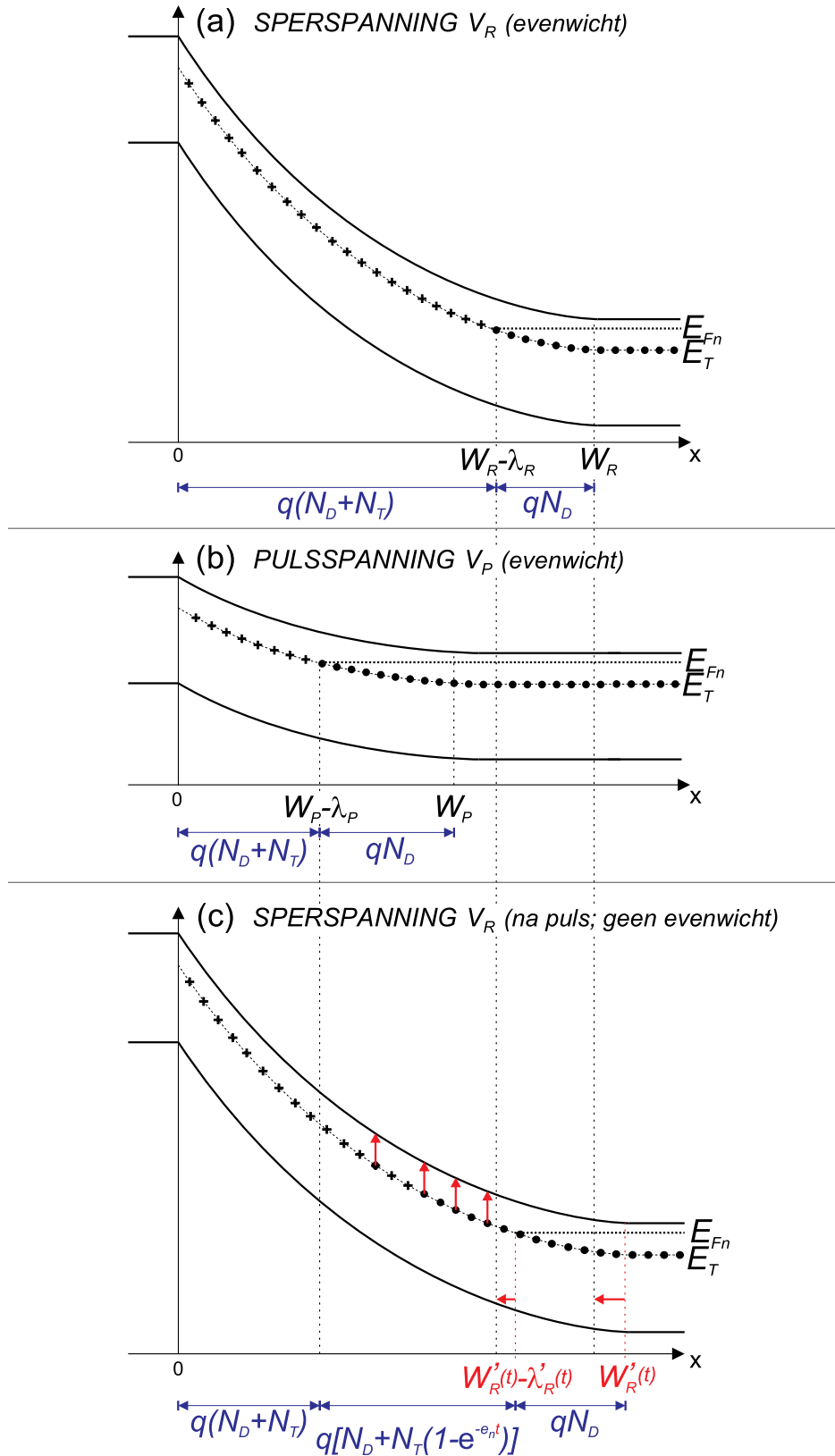
- (a) De junctie bevindt zich in evenwicht met een externe sperspanning  $V_R$ . De depletiebreedte is  $W_R$  en de plaats waar het Fermi-niveau het diep niveau snijdt, is  $W_R - \lambda_R$ . Voor  $x < W_R - \lambda_R$  zijn de diepe defecten onbezet, terwijl ze voor  $x > W_R - \lambda_R$  wel bezet zijn<sup>84</sup>.
- (b) De junctie wordt gepulst naar een minder negatieve sperspanning  $V_P$ . We veronderstellen voor onze berekeningen vooralsnog dat de pulsduur voldoende groot is zodat de junctie zich op het einde van de spanningspuls terug in een evenwichtstoestand bevindt met nieuwe waarden voor de depletiebreedte en de transitielengte:  $W_P$  en  $\lambda_P$ .
- (c) Bij het terugschakelen naar de initiële sperspanning  $V_R$ , zullen de bezette diepe niveaus in het gebied tussen  $W_P - \lambda_P$  en  $W_R - \lambda_R$  hun elektronen emitteren, wat aanleiding zal geven tot de capaciteitstransiënt. Bij de standaard DLTS theorie wordt verondersteld dat de depletiebreedte bij die emissie constant blijft<sup>85</sup>. Wanneer de diepe defectconcentratie echter niet verwaarloosbaar is ten opzichte van de achtergrondconcentratie, gaat deze veronderstelling niet meer op en zal het depletiegebied (en in tweede orde ook de transitielengte) ook tijdsafhankelijk zijn. We zullen deze tijdsafhankelijke waarden aanduiden met  $W'_R(t)$  en  $\lambda'_R(t)$  (met  $W'_R(\infty) = W_R$  en  $\lambda'_R(\infty) = \lambda_R$ ).

---

<sup>83</sup>In die publicatie werd evenwel eerder de invloed van een ondiep doteringsprofiel onderzocht.

<sup>84</sup>We veronderstellen hier dus een abrupte overgang tussen de verschillende gebieden.

<sup>85</sup>Dit is een goede benadering als  $N_T \ll N_D$ .



Figuur 8.48: Bandaufbuiging van een abrupte  $p^+n$  junctie met één diep donorniveau. De evenwichtsituatie bij sper- en pulsspanning wordt weergegeven (a en b), alsook een niet-evenwichtssituatie na de puls (c). De ladingsdichtheid in functie van  $x$  wordt ook aangeduid (blauwe tekst).

## Hoofdstuk 8

De capaciteitstransiënt  $\Delta C(t)$  na het afschakelen van de spanningspuls wordt gegeven door:

$$\Delta C(t) = C_R - C'_R(t) \quad (8.100)$$

waarbij  $C'_R(t)$  de tijdsafhankelijke capaciteit voorstelt kort na de puls en  $C_R$  de evenwichtscapaciteit is ( $C_R = C'_R(\infty)$ ).

Aangezien  $C = \frac{\varepsilon Q}{W}$  kan vergelijking (8.100) geschreven worden als:

$$\frac{\Delta C(t)}{C_R} = 1 - \frac{W_R}{W'_R(t)} \quad (8.101)$$

Om de capaciteitstransiënt te berekenen moeten we dus de tijdsafhankelijke verandering van het depletiegebied vlak na de puls bepalen. We vertrekken hiervoor van de 1-dimensionele Poissonvergelijking (vergelijking (8.3)):

$$\frac{\partial^2 V(x, t)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x, t)}{\varepsilon} \quad (8.102)$$

waarin  $\rho(x, t)$  de ladingsdichtheid voorstelt. Een dubbele integratie van deze Poissonvergelijking levert in het algemene geval:

$$V_{extern} + V_{bi} = -\frac{1}{\varepsilon} \int_0^l x \rho(x, t) dx \quad (8.103)$$

met  $l$  een punt diep in de halfgeleider.

Wanneer we vergelijking (8.103) toepassen op de drie in figuur 8.48 weergegeven situaties, dan vinden we achtereenvolgens:

$$V_R + V_{bi} = -\frac{q}{2\varepsilon} [N_T(W_R - \lambda_R)^2 + N_D W_R^2] \quad (8.104)$$

$$V_P + V_{bi} = -\frac{q}{2\varepsilon} [N_T(W_P - \lambda_P)^2 + N_D W_P^2] \quad (8.105)$$

$$V_R + V_{bi} = -\frac{q}{2\varepsilon} \left\{ N_D W'_R(t)^2 + N_T(W_P - \lambda_P)^2 + N_T(1 - e^{-e_n t}) [(W'_R(t) - \lambda'_R(t))^2 - (W_P - \lambda_P)^2] \right\} \quad (8.106)$$

Uit vergelijkingen (8.105) en (8.106) kan een uitdrukking voor  $W'_R(t)$  gevonden worden<sup>86</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{W'_R(t)}{W_R} = & y_R z \eta(t)^{-1} + \left\{ y_R^2 z^2 \eta(t)^2 \xi(t)^{-2} \right. \\ & \left. + \xi(t)^{-1} \left[ 1 + z - 2y_R z + z \left( y_R^2 - \frac{(W_P - \lambda_P)^2}{W_R^2} \right) e^{-e_n t} \right] \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (8.107)$$

<sup>86</sup>Analytisch zijn er twee mogelijke oplossingen, waarvan er één geen fysische betekenis heeft.

<i>Parameter</i>	<i>Waarde</i>
$E_T$	580 meV
$\sigma_c$	$2.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$
$N_D$	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
$N_T$	$2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
$T$	291 K
$t_p$	10 ms

Tabel 8.10: Parameters gebruikt bij de simulaties in figuren 8.49 en 8.50.

Hierbij werden de volgende definities ingevoerd:

$$z = \frac{N_T}{N_D} \tag{8.108}$$

$$y_R = \frac{\lambda_R}{W_R} \tag{8.109}$$

$$\eta(t) = 1 - e^{-e_n t} \tag{8.110}$$

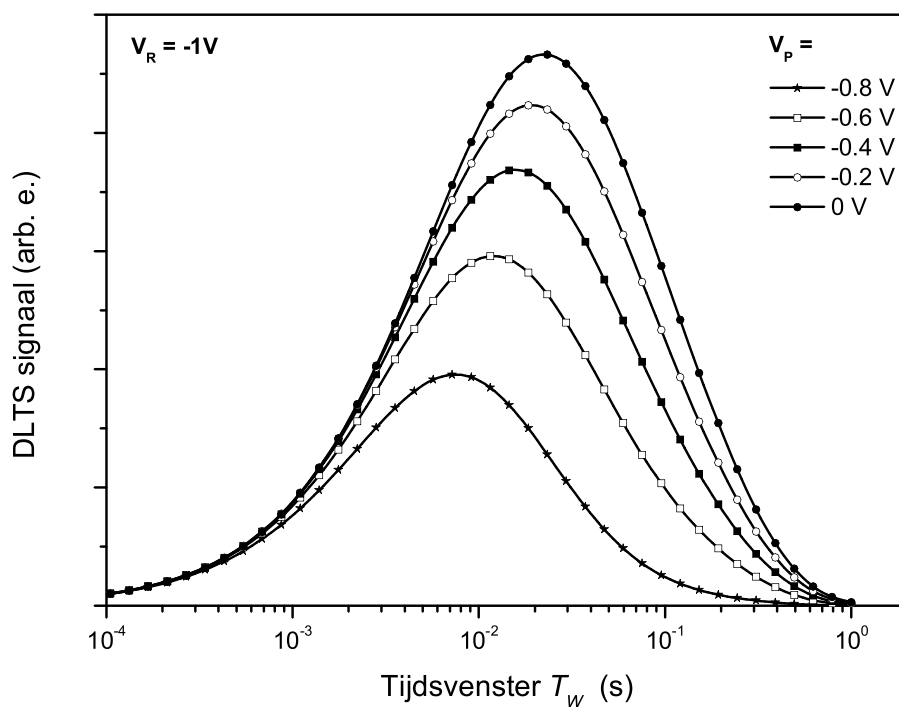
$$\xi(t) = 1 + z (1 - e^{-e_n t}) \tag{8.111}$$

Met vergelijkingen (8.101) en (8.107) beschikken we uiteindelijk over een analytische uitdrukking voor de capaciteitstransiënt.

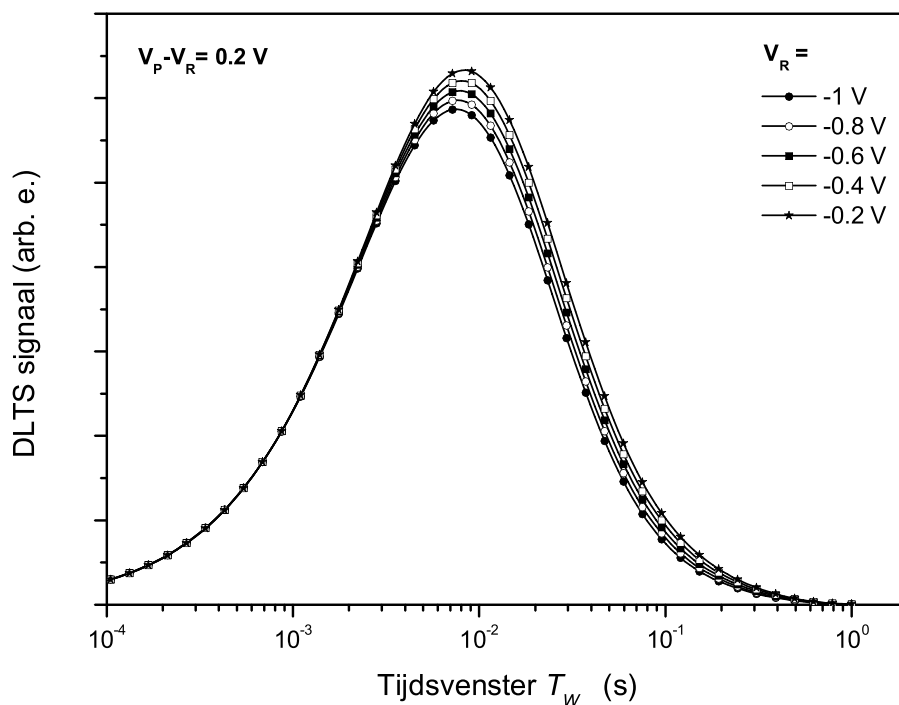
Dit model werd geïmplementeerd in MATLAB waarbij de berekende transiënt gefilterd werd met een sinus om het b1-DLTS-signaal te bekomen.

Op deze manier werden isothermale DLTS-spectra gesimuleerd onder dezelfde spanningsomstandigheden als de experimentele metingen in figuren 8.43 en 8.44. De hierbij gebruikte gemeenschappelijke simulatieparameters worden gegeven in tabel 8.10 en het resultaat van de simulaties wordt getoond in de figuren 8.49 en 8.50. We zien een merkkelijk goede overeenkomst tussen de simulaties en de experimentele spectra: een piekverschuiving naar grotere tijdsvensters bij toenemende pulshoogte en nagenoeg geen verschuiving bij de spectra met vaste pulshoogte. De grote relatieve diepe defectconcentratie kan dus wel degelijk het spanningsafhankelijk gedrag van de DLTS-metingen van de CISCuT-cellen verklaren.

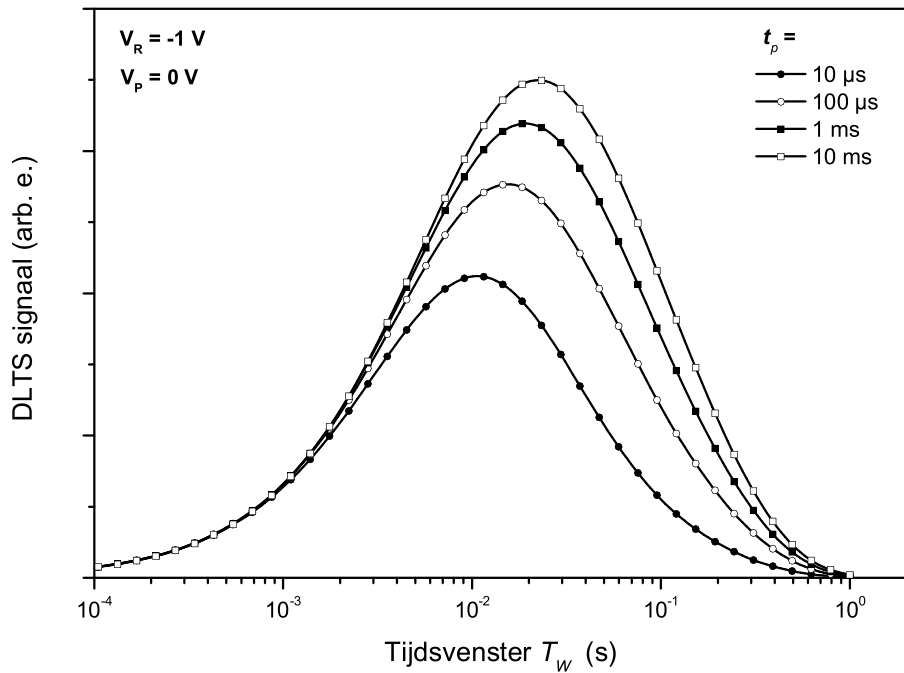
We merken op dat we bij deze simulaties gewerkt hebben met een diepe defectconcentratie die meer dan een orde groter is dan de achtergronddotering. Dit is echter niet onrealistisch voor de CISCuT-zonnecellen waar de diepe defecten de dotering van de cellen bepalen. De gekozen waarde voor de achtergrondconcentratie is verantwoord omdat dit de concentratie is die volgt uit CV-metingen bij lagere temperaturen, waarbij het diepe defect



Figuur 8.49: Simulatie van isothermale DLTS-metingen met verschillende pulsspanningen, maar bij dezelfde sperspanning ( $V_R = -1$  V). *Simulatieparameters: zie tabel 8.10.* Vergelijk met meting in figuur 8.43.



Figuur 8.50: Simulatie van isothermale DLTS-metingen met verschillende sper- en pulsspanningen, maar met constante pulshoogte ( $V_P - V_R = 0.2$  V). *Simulatieparameters: zie tabel 8.10.* Vergelijk met meting in figuur 8.44.

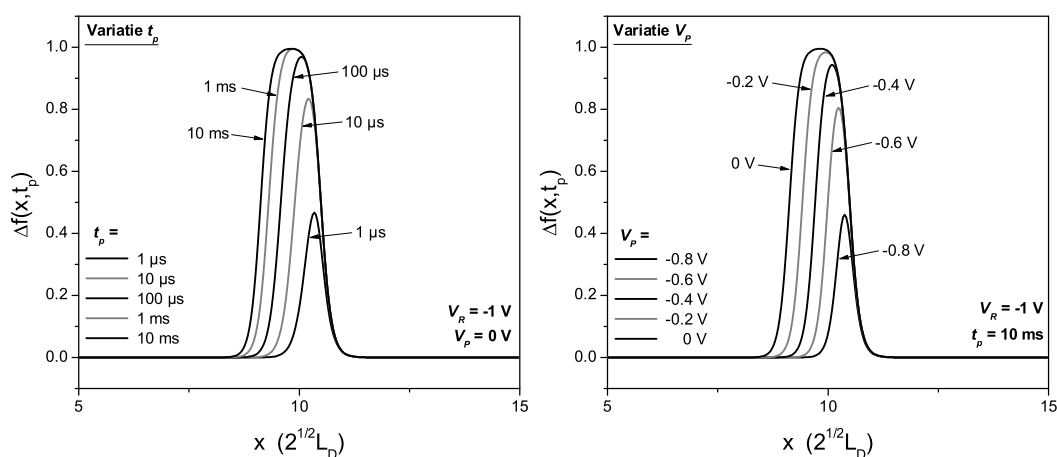


Figuur 8.51: Simulatie van isothermale DLTS-metingen met verschillende pulsduren ( $V_R = -1$  V,  $V_P = 0$  V). *Simulatieparameters*: zie tabel 8.10. Vergelijk met meting in figuur 8.33.

reeds ingevroren is (zie bijvoorbeeld figuur 8.24). Naarmate lagere diepe defectconcentraties (of hogere achtergrondconcentraties) worden gebruikt bij de simulaties, wordt de piekverschuiving steeds minder uitgesproken, totdat bij  $\frac{N_T}{N_D} \leq 0.1$  geen piekverschuiving meer merkbaar is en de veronderstellingen van de standaard theorie terug van toepassing zijn.

In principe is dit model niet geschikt om ook de pulsduurafhankelijkheid van de DLTS-spectra (zie figuur 8.33) te simuleren, aangezien het model veronderstelt dat de spanningspuls voldoende lang is opdat een evenwichtssituatie bereikt wordt tijdens de spanningspuls. Toch kan de pulsduur in dit model geïntroduceerd worden door gebruik te maken van gelijkaardige formules zoals bij de bespreking van de drempelspanning bij de vangst-werkzamedoorsnede metingen (paragraaf 8.3.4). In het geval van grote relatieve defectconcentraties geldt immers een analoge benadering als vergelijking (8.80) voor  $\lambda_P$  [Pons83]. Wanneer dit geïntroduceerd wordt in het model van Stievenard, kunnen we tenminste kwalitatief de pulsduurafhankelijkheid van de DLTS-spectra simuleren voor niet te grote<sup>87</sup> pulsduren boven de drempelpulsduur. Een dergelijke simulatie bij verschillende pulsduren wordt geïllustreerd in figuur 8.51 met de simulatieparameters uit tabel 8.10 en vaste sper- en pulsspanningen van respectievelijk -1 V en 0 V. We krijgen dan inderdaad

<sup>87</sup>benadering voor  $t_p \ll \tau_e$



Figuur 8.52: Vergelijking tussen  $\Delta f(x, t_p)$  bij verschillende pulsduren en verschillende pulsspanningen. *Links*: Constante sper- en pulsspanning, variabele pulsduur. *Rechts*: Constante pulsduur en sperspanning, variable pulsspanning. (Gezamenlijke parameters:  $E_T = 580 \text{ meV}$ ;  $\sigma_c = 2.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ .)

net zoals bij de experimentele metingen (zie figuur 8.33) een piekverschuiving naar grotere tijdsvensters bij toenemende pulsduur.

Het gelijkaardige DLTS-gedrag bij toenemende pulshoogte of langere pulsduur (met name de piekverschuiving naar grotere tijdsvensters) kan ook op een nog andere manier ingezien worden. We berekenen daartoe de fractie tijdens de puls gevulde defecten  $\Delta f(x, t_p)$  op dezelfde manier<sup>88</sup> als in paragraaf 8.3.4 (figuren 8.39 en 8.40), bij verschillende pulsduren (met constante  $V_R$  en  $V_P$ ) en verschillende pulsspanningen (met constante  $V_R$  en  $t_p$ ). Het resultaat wordt gegeven in figuur 8.52. Deze figuur illustreert duidelijk dat een langere pulsduur of een grotere pulshoogte hetzelfde effect heeft op de hoeveelheid tijdens de puls gevulde defecten. Aangezien het ook deze defecten zijn die door de emissie van hun gevangen elektronen de capaciteitstransiënt zullen bepalen, zullen beide variaties een gelijkaardige invloed hebben op de DLTS-spectra. Voor wat een DLTS-spectrum betreft, is een langere pulsduur dus equivalent met een grotere pulshoogte<sup>89</sup>.

We kunnen dus concluderen dat de pulsduur- en de spanningsafhankelijkheid (met name de waargenomen piekverschuivingen) een uiting zijn van hetzelfde fysisch fenomeen en kunnen verklaard worden door het in rekening brengen van de hoge relatieve diepe defectconcentratie.

<sup>88</sup>Merk op dat hier de formules voor lage relatieve defectconcentraties gebruikt worden. Het gedrag is echter analoog bij grotere defectconcentraties[Pons83].

<sup>89</sup>Merk wel op dat dit alleen zeer uitgesproken tot uiting komt in specifieke gevallen met pulsduren waarbij nog geen saturatie wordt bereikt en pulshoogtes niet ver boven de drempelspanning (net zoals bij de metingen van de CISCuT-cellen).



We eindigen deze paragraaf tenslotte nog met een laatste opmerking. Er bestaat in principe een DLTS-techniek die toch exponentiële transiënten oplevert in gevallen waar bij standaard capaciteits-DLTS niet-exponentiële transiënten worden verkregen (o.a. bij hoge relatieve defectconcentraties). Bij deze aangepaste DLTS-methode wordt na een spanningpuls de capaciteit constant gehouden door de aangelegde sperspanning continu aan te passen. Dit resulteert in een spanningstransiënt, waarbij net als bij capaciteits-DLTS de tijdsconstante karakteristiek is voor het defect. Men spreekt dan van ‘constant capacitance DLTS’ (CC-DLTS).

Er werd tijdens dit doctoraatsonderzoek geprobeerd om CC-DLTS metingen uit te voeren op de CISCuT-cellen, maar vanwege de beperkte spanningsafhankelijkheid van de capaciteit (zie paragraaf 8.2) en tegelijkertijd de beperking van de maximale sperspanning van deze samples (soft-karakteristiek en zelfs doorslag bij grote sperspanningen), was een succesvolle CC-DLTS meting niet mogelijk. Verschillende pogingen leidden immers telkens tot een versnelde degradatie en uiteindelijk zelfs tot de vernietiging van de uitgemeten diode.

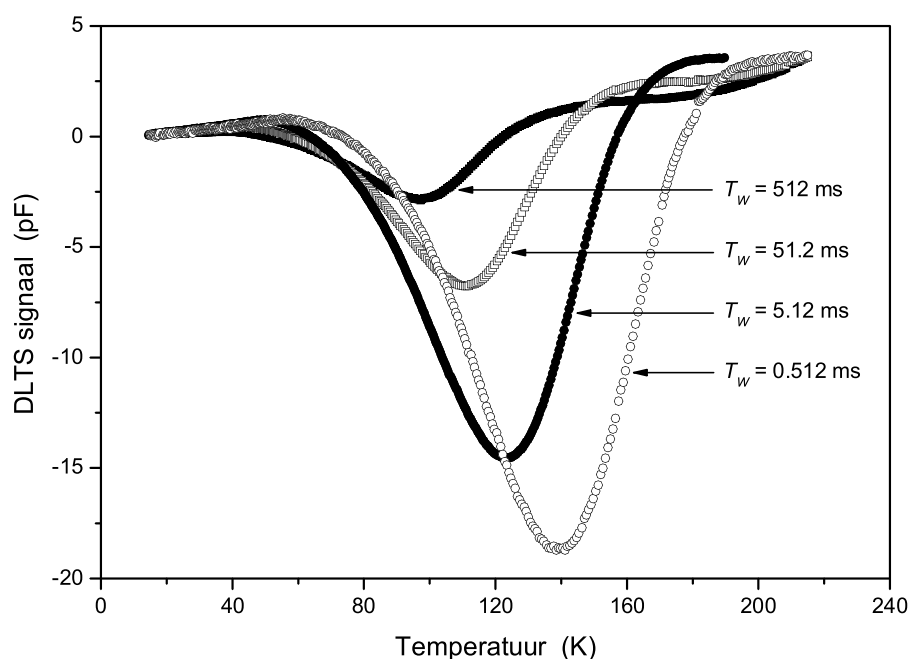
### 8.3.6 Negatieve resonantie – H1

Het voorkomen van een negatieve band in een standaard DLTS meting (zie figuren 8.25 en 8.53) is geen ‘normaal’ DLTS gedrag en daarom enigszins onverwacht. Standaard kunnen negatieve DLTS-pieken enkel optreden bij zogenaamde minoritaire of injectie DLTS<sup>90</sup>, waarbij de emissie van minderheidsladingsdragers een transiënt veroorzaakt met tegengesteld teken aan de majoritaire emissie<sup>91</sup>. Bij een standaard ‘majoritaire’ DLTS-meting wordt de junctie nooit voorwaarts gepolariseerd en worden er dus ook geen minderheidsladingsdragers (gaten in het geval van de CISCuT cellen) geïnjecteerd tijdens de vulpuls. Aangezien aldus geen minoritairen kunnen gevangen worden, kunnen ze vervolgens ook niet geëmitteerd worden bij de herstelling van de sperspanning, zodat geen transiëntgedrag kan veroorzaakt worden.

In de literatuur zijn er echter toch verschillende meldingen van het voorkomen van een ‘minoritaire’ DLTS-band in een majoritair DLTS-spectrum. Er worden hierbij verschillende mogelijke verklaringen gehanteerd, die telkens gerelateerd zijn aan de niet-idealiteit

<sup>90</sup>Een DLTS meting met een voorwaarts gepolariseerde pulsspanning, zodat minderheidsladingsdragers geïnjecteerd worden.

<sup>91</sup>In dit doctoraat werd ervoor gekozen om majoritairen transiënten om te zetten in positieve DLTS signalen. (Dit gebeurt door de transiënt  $C_R - C(t)$  te filteren in plaats van  $C(t)$ .) Om dezelfde reden geeft de emissie van minoritairen dan aanleiding tot negatieve DLTS signalen. Afhankelijk van de auteurs, wordt in bepaalde publicaties ook soms de omgekeerde conventie gehanteerd.



Figuur 8.53: Standaard DLTS-metingen bij verschillende tijdsvensters in het temperatuursgebied van de negatieve resonantie. (Meetinstellingen:  $V_R = -1$  V,  $V_P = -0.01$  V;  $t_p = 1$  ms).

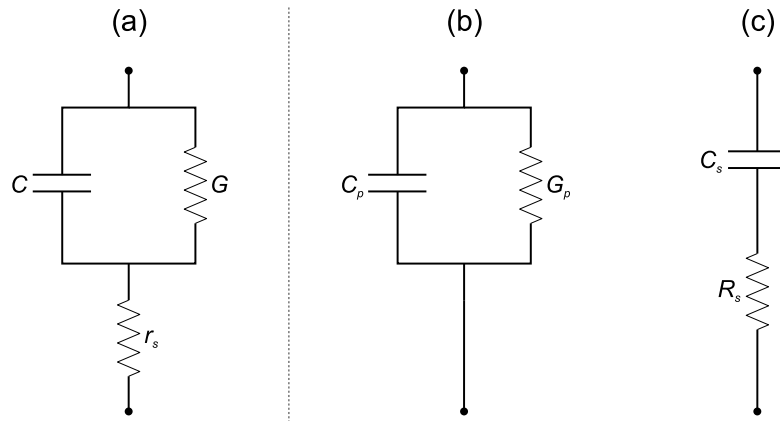
van de gemeten juncties:

- Een effect van *serieweerstand*.
- Het optreden van *minderheidsladingsdragersstaarten*.
- Een grote *lekstroom*.
- De aanwezigheid van een *achtercontact* (of *barrière* in het algemeen).

We zullen deze mogelijkheden, nu één voor één overlopen.

### 8.3.6.a Effect serieweerstand

De aanwezigheid van een serieweerstand kan een sterke invloed hebben op de meting van de capaciteitstransiënten en aldus de vorm van het DLTS-spectrum beïnvloeden. Een dergelijke serieweerstand kan veroorzaakt worden [Simo85a, Clau91, Simo92, Bron83] door een hoge resistiviteit van het quasi-neutraal gebied van de halfgeleider zelf, of kan ook (onopzettelijk) geïntroduceerd worden tijdens het productieproces van de diode (bijvoorbeeld de vorming van een isolerende oxidelaag).



Figuur 8.54: Elektrisch (vereenvoudigd) schema van de diodestructuur. De werkelijke schakeling (a) alsook de equivalente parallel- (b) en serieschakeling (c) wordt getoond.

Een dergelijke diodestructuur kan schematisch voorgesteld worden zoals in figuur 8.54-a, waar de capaciteit  $C$  overeenkomt met de werkelijke capaciteit van het depletiegebied,  $r_s$  de serieweerstand van het quasi-neutrale gebied voorstelt en  $G$  een (kleine) parallelconductantie van de junctie is<sup>92</sup>. Een capaciteitsmeter veronderstelt echter dat de gemeten junctie voorgesteld wordt door ofwel de equivalente parallelschakeling (figuur 8.54-b) of de equivalente serieschakeling (figuur 8.54-c). Aangezien de bij de metingen gebruikte capaciteitsmeter het parallelle circuit veronderstelt, zullen we ons bij de verdere bespreking hiertoe beperken. De waarde gegeven door de capaciteitsmeter is dus niet de werkelijke junctiecapaciteit  $C$ , maar de equivalente parallelcapaciteit  $C_p$ . Het verband tussen de werkelijke waarden en de gemeten parallelwaarden wordt dan gegeven door[Schr98, Simo85a, Clau91]:

$$C_p = \frac{C}{(1 + r_s G)^2 + (\omega r_s C)^2} \quad (8.112)$$

$$G_p = \frac{G(1 + r_s G) + r_s (\omega C)^2}{(1 + r_s G)^2 + (\omega r_s C)^2} \quad (8.113)$$

waarin  $\omega = 2\pi f$ , met  $f$  de frequentie van de capaciteitsmeter (hier 1 MHz).

In de meeste gevallen is de lekstroom voldoende klein zodat  $r_s G \ll 1$ , waardoor uitdrukking (8.112) kan benaderd worden door:

$$C_p \approx \frac{C}{1 + (\omega r_s C)^2} = \frac{C}{1 + Q^2} \quad (8.114)$$

<sup>92</sup>Merk op dat in de praktijk nagenoeg alle diodes een bepaalde serieweerstand en conductantie vertonen.

Hierin is  $Q = \omega r_s C$  de zogenaamde *kwaliteitsfactor*. De invloed van een serieweerstand op een DLTS-spectrum wordt daarom ook nog *Q-effect* genoemd.

Wanneer  $Q$  voldoende klein is reduceert de gemeten capaciteit zich tot de werkelijke depletiecapaciteit:  $C_p \approx C$ . Dat is het geval wanneer de serieweerstand verwaarloosbaar is of de meetfrequentie laag is<sup>93</sup>.

Met vergelijking (8.114) kan vervolgens ook de uitdrukking voor de capaciteitstransiënt afgeleid worden:

$$\Delta C_p = \Delta C \cdot \frac{1 - Q^2}{(1 + Q^2)^2} \quad (8.115)$$

De relatieve amplitude van de capaciteitstransiënt wordt dan uiteindelijk gegeven door:

$$\frac{\Delta C_p}{C_p} = \frac{\Delta C}{C} \cdot \frac{1 - Q^2}{1 + Q^2} \quad (8.116)$$

Naarmate de serieweerstand groter wordt, neemt de kwaliteitsfactor toe en wordt de gemeten capaciteitwaarde  $C_p$  kleiner. Bij voldoende grote serieweerstand ( $Q > 1$ ) kan het DLTS-signaal zelfs negatief worden.

Een serieweerstand zou dus inderdaad een verklaring kunnen zijn voor het voorkomen van een negatieve DLTS-piek in de majoritaire DLTS-metingen van de CISCuT cellen. Dit kan echter makkelijk gecontroleerd worden door de invloed van een extra, externe, in serie geschakelde weerstand op de transiënt te bekijken. Wanneer dit niet leidt tot het omkeren van het teken van de transiënt, is dit een goede indicatie dat dit reeds door een interne serieweerstand was gebeurd, en dat het negatieve DLTS signaal toch afkomstig is van emissie van meerderheidsladingsdragers.

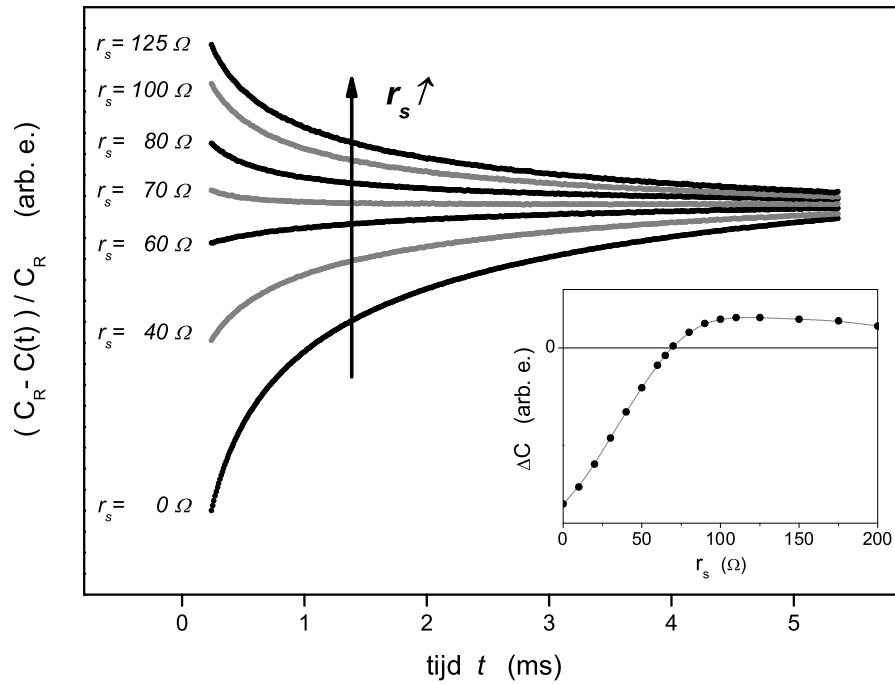
We pasten deze methode toe op de CISCuT samples en het resultaat wordt getoond in figuur 8.55. We zien duidelijk een geleidelijke ompoling van het DLTS signaal met toenemende serieweerstand, volledig volgens het hierboven beschreven model. Dit betekent echter ook dat het negatieve DLTS signaal in de CISCuT samples niet werd geïntroduceerd door een interne serieweerstand.

*Ten behoeve van de volledigheid van de bespreking van de serieweerstand, geven we nog enkele algemene opmerkingen:*

- *Uit vergelijking (8.116) volgt de correctiefactor die moet toegepast worden om te corrigeren voor het Q-effect bij de berekening van de defectconcentratie*[Simo85a,

---

<sup>93</sup>Merk op dat bij een lage meetfrequentie een DLTS-meting niet mogelijk is.



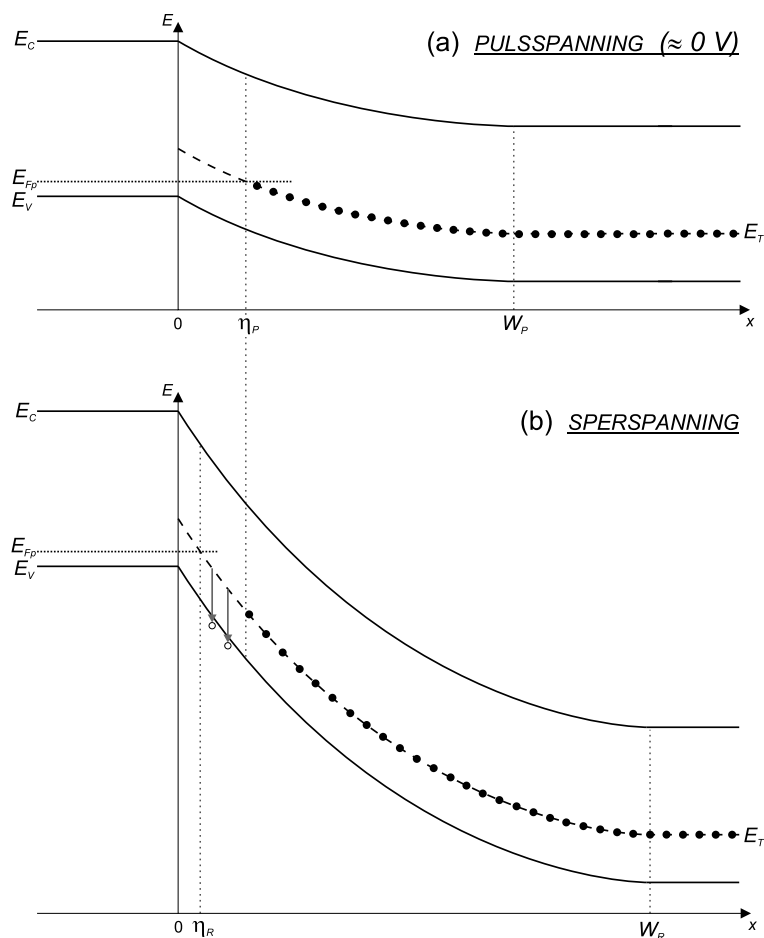
Figuur 8.55: Invloed van een externe serieweerstand op de gemeten transient van H1. De subgrafiek toont de amplitude van het overeenkomstige DLTS signaal (b1). (Meetparameters:  $T = 125$  K,  $T_W = 5.12$  ms,  $V_R = -1$  V,  $V_P = -0.01$  V)

*Simo85b*]. Vergelijking (8.31) wordt dan:

$$\frac{\Delta C}{C_R} = \frac{N_T}{2N_D} \cdot \text{PCF} \cdot \frac{1 - Q^2}{1 + Q^2} \quad (8.117)$$

met hier  $\Delta C$  de gemeten amplitude (dus  $\Delta C_p$ ).

- De  $Q$ -factor wordt doorgaans groter bij stijgende temperatuur. Dit als gevolg van de dalende mobiliteit (en gerelateerde stijgende serieweerstand). Wanneer anderzijds bij lage temperaturen de ladingsdragers invriezen, kan  $Q$  weer toenemen [*Simo92*]. Een gevolg van deze kleine temperatuursafhankelijkheid is dat ook de piekpositie kan beïnvloed worden. In de praktijk blijkt dit echter slechts een kleine invloed te hebben: de Arrheniusrechte verschuift een beetje naar beneden in het Arrheniusdiagram, zonder dat de helling verandert (de activatie-energie wordt dus niet beïnvloed) [*Simo92*].
- De hier besproken serieweerstand, zal enkel de amplitude van een reeds aanwezige DLTS-piek beïnvloeden en er geen nieuwe introduceren.

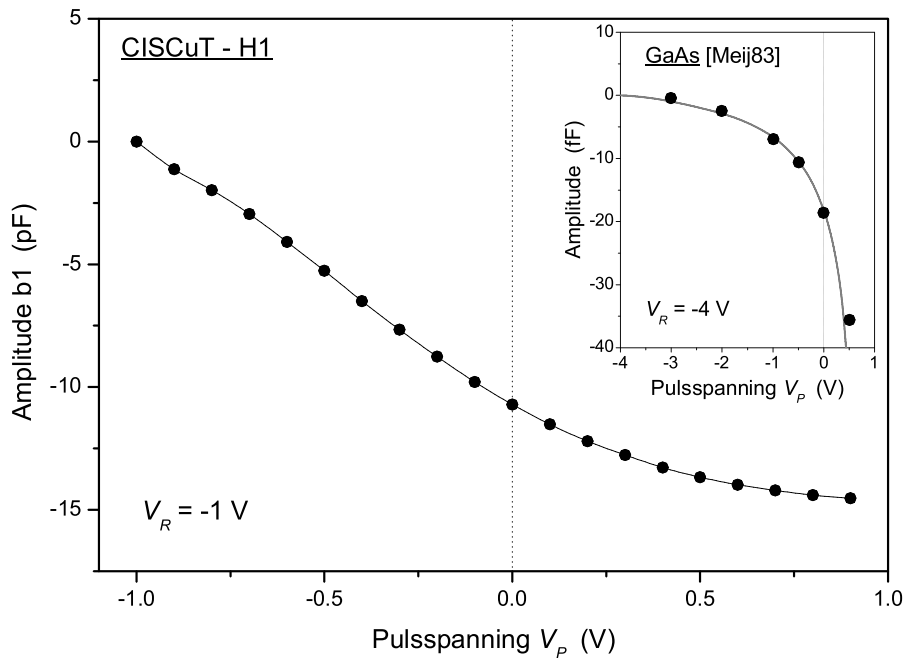


Figuur 8.56: Banddiagram van een éénzijdige abrupte  $p^+n$  junctie, bij (a) pulsspanning ( $\approx 0$  V) en (b) sperspanning.

### 8.3.6.b Minderheidsladingsdragersstaart

In een abrupte éénzijdige junctie komen normaal gezien twee (al of niet verwaarloosbare) ladingsdragersstaarten voor [Meij83, Simo87, Blon98]. Naast een meerderheidsladingsdragersstaart die vanuit het quasi neutraal gebied uitloopt in het depletiegebied, kan er ook een minderheidsladingsdragersstaart optreden die vanuit het  $p^+$  gebied uitloopt tot in het ruimteladingsgebied (in het n-type materiaal). Deze minoritairenstaart zorgt ervoor dat negatieve pieken kunnen optreden in majoritaire DLTS-spectra. Deze negatieve pieken worden daarbij veroorzaakt door emissie van minderheidsladingsdragers, nadat deze gevangen werden uit de ladingsdragersstaart tijdens de spanningspuls. Dit effect kan begrepen worden aan de hand van figuur 8.56, waar een schematische voorstelling van het banddiagram bij sper- en pulsspanning wordt gegeven:

*Dicht bij de junctie, in het n-type materiaal, wordt de bezetting van het defectniveau (in evenwicht) bepaald door het quasi-ferminiveau van de gaten ( $E_{Fp}$ ). Dit betekent dat bij*



Figuur 8.57: Piekamplitude van H1-band in functie van de pulshoogte, bij een constante spanning ( $T_W = 5.12$  ms,  $V_R = -1$  V). De subgrafiek toont een typisch voorbeeld het spanningsafhankelijk gedrag gerelateerd aan een minoritairrestaart. Het betreft een GaAs  $p^+n$ -junctie [Meij83] ( $V_R = -4$  V). Merk op de sterke toename van het signaal bij voorwaartse pulsspanningen (in tegenstelling tot het gedrag van H1).

*een niet voorwaartse, kleine pulsspanning ( $V_P \approx 0$  V), het defect in een gebied met breedte  $\eta_P$  gevuld zal zijn met gaten. Bij het terugschakelen naar sperspanning, zal door de grotere bandafbuiging een deel van dit gebied (dat momenteel nog bezet is met gaten) onder het quasi-ferminiveau van de gaten komen te liggen, waardoor deze zullen geëmitteerd worden met een bepaalde tijdsconstante<sup>94</sup>, zodat een (negatieve) DLTS-piek gecreëerd wordt. Tijdens de volgende puls zullen de gaten opnieuw gevangen worden uit de gatenstaart van het  $p$ -type gebied.*

Kenmerkend voor dit effect is dat de piekamplitude veel kleiner is in vergelijking met wanneer een voorwaartse injectiepuls gegeven wordt. Het gebied waar de vangst van gaten uit de minoritairrestaart kan optreden is immers zeer klein. De amplitude wordt kleiner bij grotere sperspanningen, terwijl bij constante sperspanning de amplitude geleidelijk toeneemt met grotere pulshoogte om dan zeer sterk toe te nemen wanneer de pulsspanning positief wordt (en injectie van gaten over een groot gebied plaatsvindt). Dit wordt geïllustreerd aan de hand van een voorbeeld in de subgrafiek van figuur 8.57. Bovendien blijkt dat naarmate de temperatuur daalt, het effect van een dergelijke minderheidsladingsdragersstaart steeds kleiner wordt [Blon98].

<sup>94</sup>De tijdsconstante van de emissie is karakteristiek voor het defectniveau en geeft hetzelfde resultaat als wanneer een injectie-DLTS-meting zou uitgevoerd worden.

Bij de metingen op de CISCuT-cellen vertoont de piekamplitude van de negatieve band echter geen signifiante toename bij het gebruik van voorwaartse pulsspanningen (er is daarentegen eerder saturatie van het signaal). Dit wordt getoond in figuur 8.57. Bovendien kan de beperkte toename van de amplitude bij voorwaartse pulsspanningen mogelijk gerelateerd worden aan de toename van de achtergrond ten gevolge van gatenemissie uit oppervlaktoestanden (zie optische DLTS). Het is daarom onwaarschijnlijk dat de negatieve band bij de CISCuT-samples gerelateerd is aan emissie van gaten gevangen uit een minoritairenstaart.

### 8.3.6.c Invloed lekstroom

Siemer[Siem01] wees een ‘minoritairen piek’ in een majoritaire DLTS-meting, toe aan een niet verwaarloosbare lekstroom, waardoor de vangst van minderheidsladingsdragers in het depletiegebied toch mogelijk wordt.

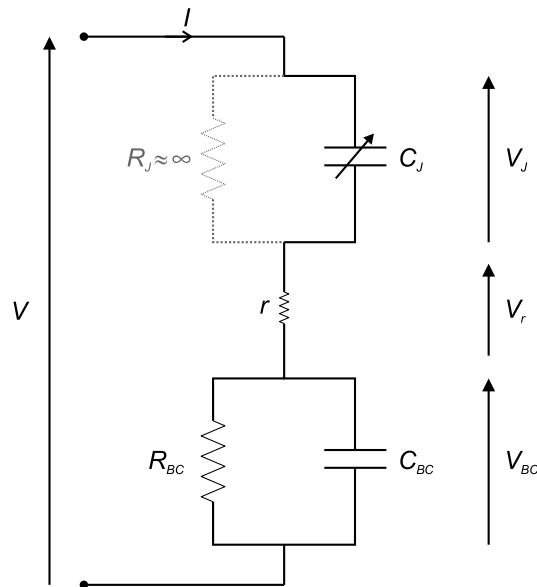
In de bestudeerde CISCuT-cellen is de lekstroom echter niet zo groot (en vooral niet bij de lagere temperatuur waar de negatieve piek optreedt), zodat de injectie van minoritairen (gaten) via deze lektstroom verwaarloosbaar zal zijn. Bovendien vertoonden cellen met een grotere lekstroom geen grotere negatieve band, dan cellen met een kleinere lekstroom.

Een grote lekstroom kan wel de majoritaire DLTS-pieken beïnvloeden omdat in dat geval bij het afschakelen van de vulpuls niet alleen moet rekening gehouden worden met de emissie van meerderheidsladingsdragers, maar ook met de vangst ervan (geïntroduceerd door de lekstroom). Hierdoor zal de gemeten piekamplitude kleiner zijn dan in het geval er geen lekstroom was. Voor een uitvoerige bespreking hiervan kunnen we verwijzen naar referenties [Chen84, Dmow93a, Dmow93b]. Een aangepaste meetmethode voor juncties met grote lekstromen wordt beschreven in [Day79] en omvat het (gelijktijdig) uitmeten van twee (dezelfde) diodes met meetsignalen met een onderlinge faseverschuiving van  $180^\circ$ .

### 8.3.6.d Achtercontact

Als laatste mogelijke verklaring voor het optreden van een negatieve DLTS-piek bij een majoritaire DLTS-meting, bespreken we de invloed van een energiebarrière. Een dergelijke energiebarrière treedt in de praktijk vaak op ten gevolge van een niet-ohms achtercontact





Figuur 8.58: Vereenvoudigd equivalent schema van een diodestructuur met een achtercontactbarrière. Voor de eenvoud van de berekeningen wordt  $R_J$  zeer groot verondersteld.

van de diodestructuur, meestal door de aanwezigheid van een dunne isolerende (oxide) laag aan het achtercontact of een invers gepolariseerde bijkomende junctie in serie met de hoofdjunctie<sup>95</sup>. We vermoeden dat ook in de CISCuT-cellen een energiebarrière aanwezig is. Deze is immers nodig om het CV-gedrag van de samples bij voorwaartse spanningen te verklaren[Vers04b, Vers07a]. Ook EBIC en thermo-elektrische krachtmetingen op CISCuT-cellen[Kono01] toonden aan dat er een tweede junctie aanwezig was aan de achterkant van de CIS-laag.

Zowel een model opgesteld door Thurzo et al. voor niet ohmse-contacten bij Schottkybarrières[Thur85] als een model voor de achtercontactbarrière bij CdS/CdTe zonnecellen [Niem97, Burg05] toont aan dat dergelijke barrières wel degelijk aanleiding kunnen geven tot ‘minoritairen’ pieken in DLTS-spectra. Afhankelijk van de gebruikte parameters kan het gerelateerde DLTS-signaal in principe zowel positief als negatief zijn, maar in de praktijk bleek een negatieve (minoritaire) piek het meest waarschijnlijk[Burg05, Vers05c]. Beide modellen zijn equivalent en berusten op de transiënt analyse van het elektrische schema van een dergelijke diode met een achtercontact.

We zullen in deze paragraaf het model opgesteld door Versluys en Burgelman gebruiken om het gedrag van H1 te bestuderen[Vers05c, Burg05].

Het equivalent schema van een zonnecel met achtercontactbarrière wordt gegeven in figuur

<sup>95</sup>Dit is onder andere het geval bij CdS/CdTe polykristallijne dunnefilmzonnecellen[Niem97, Burg05, Vers05c]

8.58. De hoofdjunctie wordt beschreven door een spanningsafhankelijke capaciteit  $C_J$ . Voor de eenvoud veronderstellen we dat de parallelconductantie verwaarloosbaar is ( $R_J \approx \infty$ ). Voor de achtercontactbarrière veronderstellen we een invers gepolariseerde Schottky barrière, voorgesteld door de in parallel geplaatste capaciteit  $C_{BC}$  en weerstand  $R_{BC}$ . We veronderstellen bovendien dat het stroomtransport doorheen de barrière bepaald wordt door thermionische emissie. In dat geval kan de weerstand  $R_{BC}$  geschreven worden als [Yu70]:

$$R_{BC} = \frac{Ok}{qA^*} \cdot \frac{1}{T} \exp\left(\frac{\phi}{k_B T}\right) \quad (8.118)$$

Hierin is  $A^*$  de Richardson constante en  $\phi$  de barrièrehoogte.

Om de transiëntberekeningen uit te kunnen voeren wordt de kleine serieweerstand  $r$  (stel  $r \approx 1 \Omega$ ) toegevoegd om de continuïteit van de spanningen over het volledige circuit te kunnen verzekeren.

De spanning  $V$  aangelegd over de volledige structuur is gelijk aan de som van de spanningen over junctie, achtercontact en serieweerstand. Om een DLTS-meting op een dergelijke structuur te simuleren moeten we het transiëntgedrag van de componenten bepalen (met in het bijzonder het capaciteitstransiëntgedrag) wanneer een spanningspuls van  $V_R$  naar  $V_P$ , met lengte  $t_p$  aangelegd wordt over het circuit. De capaciteit  $C$  van de volledige cel wordt gegeven door de seriec capaciteit

$$C = \frac{C_J \cdot C_{BC}}{C_J + C_{BC}} \quad (8.119)$$

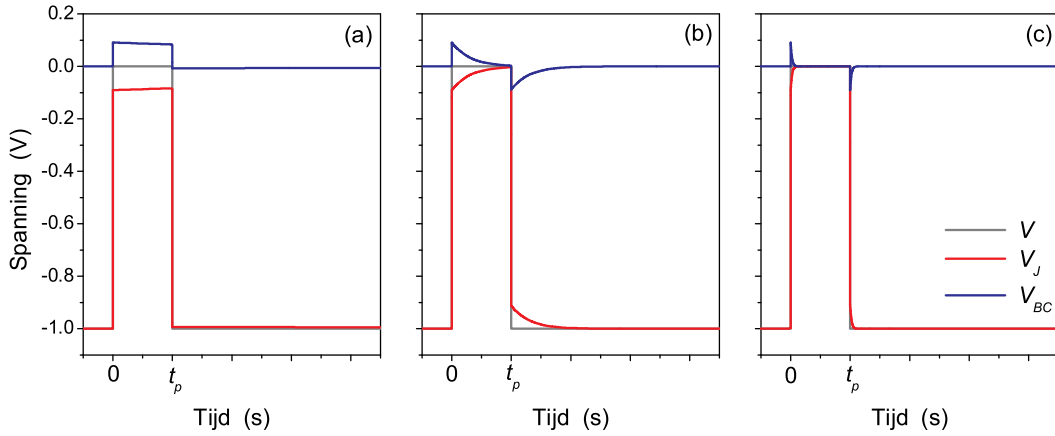
In de praktijk zal steeds  $C_{BC} \gg C_J$  zodat de totale capaciteitstransiënt hoofdzakelijk zal bepaald worden door het transiëntgedrag van  $C_J$  en nagenoeg niet worden beïnvloed door de variatie van  $C_{BC}$ , zodat  $C \approx C_J$ <sup>96</sup>.

We gaan nu globaal als volgt te werk (voor een gedetailleerde uitwerking verwijzen we naar de basis elektronica leer in het algemeen, of meer specifiek voor de schakeling uit figuur 8.58, naar referentie [Vers05c], *bijlage D*):

1. Op basis van de wetten van Ohm kunnen differentiaalvergelijkingen opgesteld worden die de tijdsafhankelijkheid van  $V_J$  en  $V_{BC}$  beschrijven, zowel tijdens als na de puls.
2. Het oplossen van deze differentiaalvergelijkingen levert dan de expliciete tijdsafhankelijkheden van  $V_J$  en  $V_{BC}$ . Deze zijn van de vorm (analoog voor  $V_{BC}$ ):

---

<sup>96</sup>Thurzo veronderstelde een tijds- en spanningsonafhankelijke achtercontactcapaciteit. Hier veronderstellen we daarentegen een Schottkybarrière (die natuurlijk wel een spanningsafhankelijke capaciteit heeft). Maar aangezien  $C \approx C_J$ , zal deze capaciteitsvariatie een verwaarloosbare invloed hebben op de de totale capaciteitstransiënt, zodat beide modellen in de praktijk equivalent zijn.



Figuur 8.59: Spanningsverandering over de hoofdjunctie en het achtercontact in functie van de tijd. Het verloop wordt getoond bij 3 verschillende temperaturen. (a) lage T ( $\tau \gg t_p$ ); (b) midden T ( $\tau \approx t_p$ ), (c) hoge T ( $\tau \ll t_p$ )

$V_J$  tijdens de puls:

$$V_J(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + V_P \quad (8.120)$$

$V_J$  na de puls:

$$V_J(t) = A' \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B' \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + V_R \quad (8.121)$$

Het transientgedrag wordt dus zowel tijdens als na de puls bepaald door de twee tijdsconstanten  $\tau_1$  en  $\tau_2$ . Na volledige uitwerking en het doorvoeren van enkele benaderingen (uitgaande van een zeer kleine  $r$ ) vinden we:

$$\tau_1 \approx R_{BC}(C_J + C_{BC}) \quad (8.122)$$

$$\tau_2 \approx \frac{rC_J C_{BC}}{C_J + C_{BC}} \quad (8.123)$$

Omdat  $r$  zeer klein is, is bovendien  $\tau_1 \gg \tau_2$ .

Een illustratie van het verloop van  $V_J$  en  $V_{BC}$  wordt getoond in figuur 8.59, bij drie verschillende temperaturen (die elk overeenkomen met een verschillende tijdsconstante, volgens uitdrukking (8.128)).

3. Uit de spanningstransiënt  $V_J(t)$  kan de hierdoor geïnduceerde capaciteitstransiënt berekend worden via de standaardformule voor een abrupte pn-junctie (zie vergelij-

king (8.6)):

$$C \approx C_J = O \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 q N_D}{2(V_{bi} - V_J - \frac{2k_B T}{q})}} \quad (8.124)$$

4. Tenslotte wordt de capaciteitstransiënt gefilterd met een filterfunctie om het DLTS-signaal te bekomen.

Om een idee te krijgen van de tijdsconstante die uit een DLTS-meting zal verkregen worden, kunnen we vergelijking (8.124) in eerste orde benaderen als (met  $V_J(t) = V_R + \Delta V_J(t)$ ):

$$C_J(t) \approx C_J(V_R) \left( 1 + \frac{\Delta V_J(t)}{2(V_{bi} - V_R)} \right) \quad (8.125)$$

waaruit volgt dat

$$\frac{\Delta C_J(t)}{C_J(V_R)} \approx \frac{\Delta V_J(t)}{2(V_{bi} - V_R)} \quad (8.126)$$

Dit betekent dat de capaciteitstransiënt hetzelfde gedrag vertoont als de spanningstransiënt over de junctie. Met andere woorden ook de capaciteitstransiënt zal vervallen met de tijdsconstanten  $\tau_1$  en  $\tau_2$  (zie vergelijkingen (8.122) en (8.123)). Omdat het tijdsvenster van een DLTS meting echter maar valt na een bepaalde dode tijd na het afschakelen van de puls, zal het zeer snelle transiëntdeel (bepaald door  $\tau_2$ ) reeds vervallen zijn wanneer de transiëntopname van de DLTS-meting begint. Met DLTS zullen we dus een transiënt meten met vervaltijd  $\tau_1$ , die bepaald wordt door  $R_{BC}$ . Daarenboven hebben  $\Delta C$  en  $\Delta V$  hetzelfde teken, zodat aangezien  $\Delta V$  positief is,  $\Delta C$  dat ook zal zijn. We krijgen dus met andere woorden een minoritairensignaal (een negatief DLTS signaal).

Uit vergelijkingen (8.118) en (8.122) vinden we voor de uiteindelijke gemeten effectieve vervaltijd  $\tau$ :

$$\tau \approx \tau_1 \approx R_{BC}(C_J + C_{BC}) \propto \frac{1}{T} \exp\left(\frac{\phi}{k_B T}\right) \quad (8.127)$$

of

$$\tau = \Gamma \cdot \frac{1}{T} \exp\left(\frac{\phi}{k_B T}\right) \quad (8.128)$$

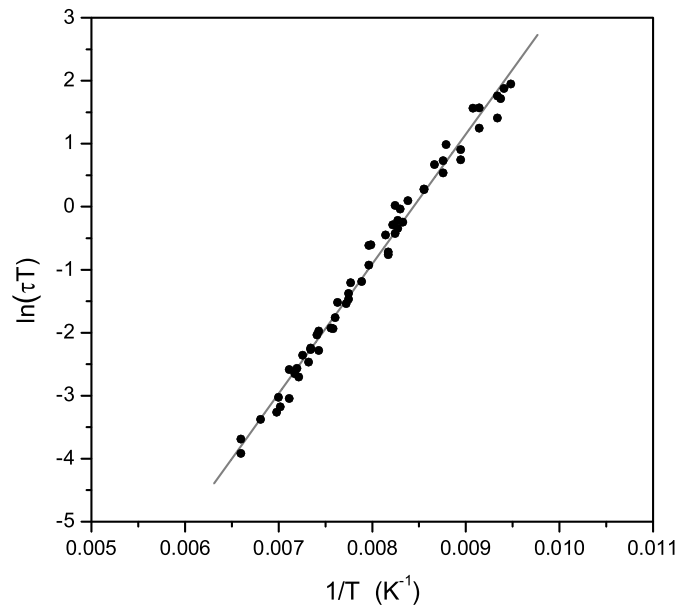
met  $\Gamma$  een constante. Op basis hiervan kan de volgende Arrheniusuitdrukking opgesteld worden:

$$\ln(\tau T) = \frac{\phi}{k_B} \cdot \frac{1}{T} + \ln(\Gamma) \quad (8.129)$$

Uit de helling van deze rechte in een  $\ln(\tau T)$  versus  $1/T$  plot kan dus de barrièrehogte  $\phi$  bepaald worden<sup>97</sup>.

---

<sup>97</sup>Merk op dat wanneer zou gebruik gemaakt worden van de standaard Arrheniusanalyse voor defectniveaus (waar  $\ln(\tau T^2)$  versus  $1/T$  wordt uitgezet), dit slechts een iets kleinere waarde voor  $\phi$  zou opleveren.



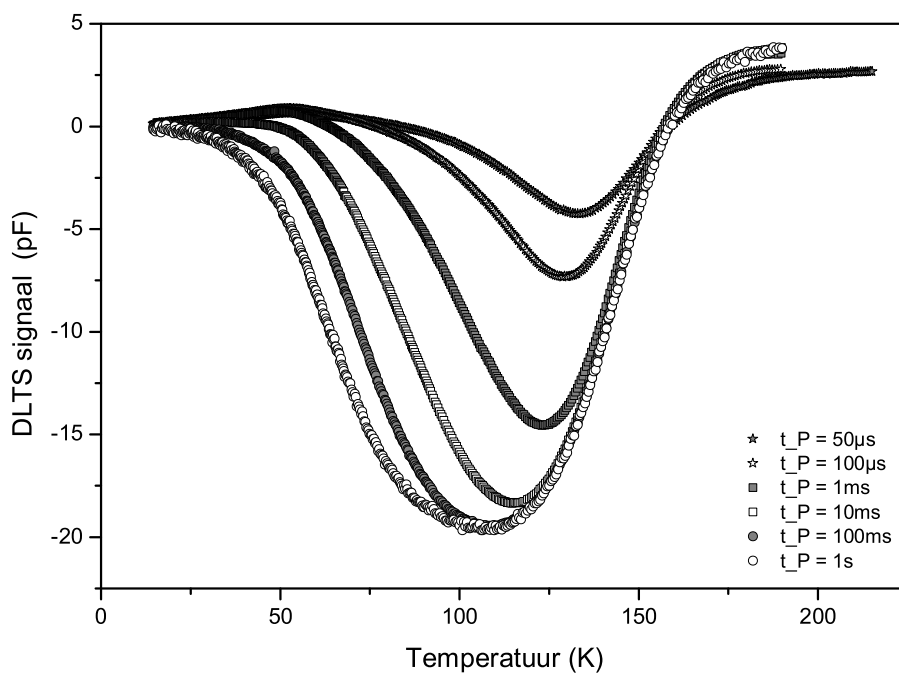
Figuur 8.60: Arrheniusdiagram opgesteld volgens vergelijking 8.129, voor de metingen uit figuur 8.53. We vinden een barrièrehoogte van 178 meV.

Een dergelijk Arrheniusdiagram van de metingen in figuur 8.53 wordt getoond in figuur 8.60. We vinden voor de barrièrehoogte:

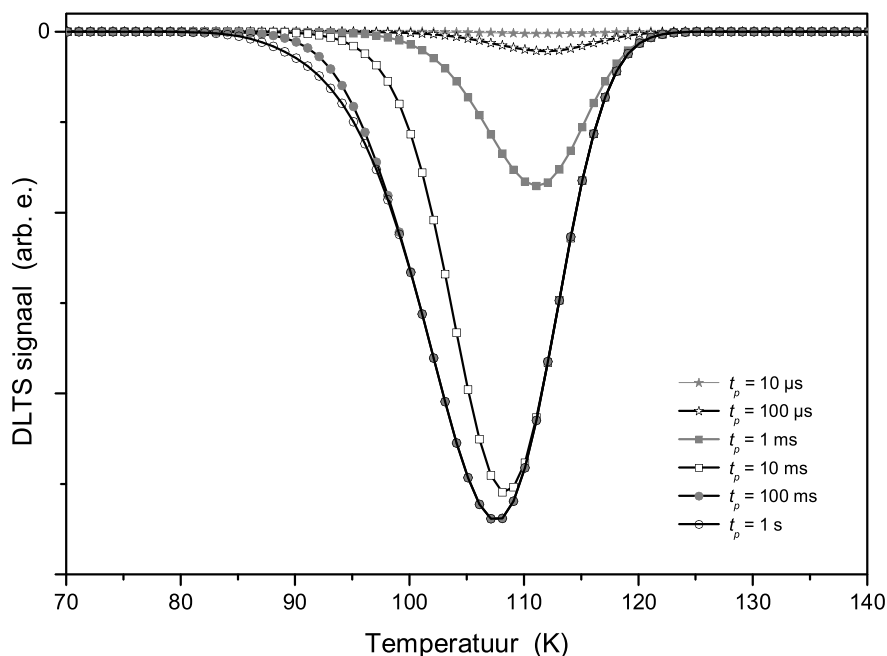
$$\phi = 178 \text{ meV} \quad (8.130)$$

Dit is wel een vrij lage waarde. Het CV-gedrag bij voorwaartse spanningen suggereerde eerder een ongeveer dubbel zo grote waarde van 0.3 à 0.4 eV [Vers04b]. Anderzijds vertonen voorwaartse IV-metingen geen roll-over, wat dan weer niet tegenstrijdig is met een kleine barrièrehoogte. We moeten bij de waarde bekomen uit het Arrheniusdiagram ook nog in gedachten houden dat het hier opgestelde model te eenvoudig is om het transiëntgedrag van de dunne film CISCuT-cellen volledig te kunnen simuleren. Het model steunt immers op een achtercontact dat zich als een ideale Schottky barrière gedraagt, waarbij met een mogelijke (en waarschijnlijke) spanningsafhankelijkheid van de barrièrehoogte geen rekening werd gehouden. Ook de lekstroom door de hoofdjunctie werd verwaarloosd. Tenslotte kunnen er zich in de achtercontactjunctie ook defecten bevinden die logischerwijs ook het transiëntgedrag van dit achtercontact zullen beïnvloeden.

Als laatste kan dit model ook toegepast worden om het DLTS-gedrag van de negatieve H1 band in functie van de pulsduur te verklaren. De metingen worden getoond in figuur 8.61. We zien een toename (en uiteindelijke saturatie) van de amplitude, samen met



Figuur 8.61: Standaard DLTS-metingen van piek H1 met verschillende pulsduren. ( $V_R = -1 \text{ V}$ ,  $V_P = -0.01 \text{ V}$ ).



Figuur 8.62: Gesimuleerde DLTS metingen met verschillende pulsduur op basis van het in de tekst beschreven achtercontact model. ( $\phi = 180 \text{ meV}$ ,  $T_W = 5.12 \text{ ms}$ ,  $V_R = -1 \text{ V}$ ,  $V_P = 0 \text{ V}$ ,  $C_J = 1500 \text{ pF}$  en  $C_{BC} = 150 \text{ nF}$ ).

een verbreding en verschuiving naar lagere temperatuur naarmate de pulsduur toeneemt. Een simulatie aan de hand van het hierboven beschreven model wordt getoond in figuur 8.62<sup>98</sup>. We zien inderdaad ook een toename van de amplitude, terwijl de piek naar lagere temperatuur verschuift. De band is echter een stuk smaller en ook de piekverbreding en verschuiving is veel kleiner in vergelijking met de meting. Toch kunnen we zeggen dat dit model tenminste kwalitatief een verklaring kan leveren voor het gedrag van H1. Een kwantitatieve beschrijving kon immers niet verhoopt worden op basis van dit eenvoudige model (rekening houdend met de eerder vermelde beperkingen ervan).

### 8.3.7 Optische en injectie DLTS metingen (O-DLTS en I-DLTS).

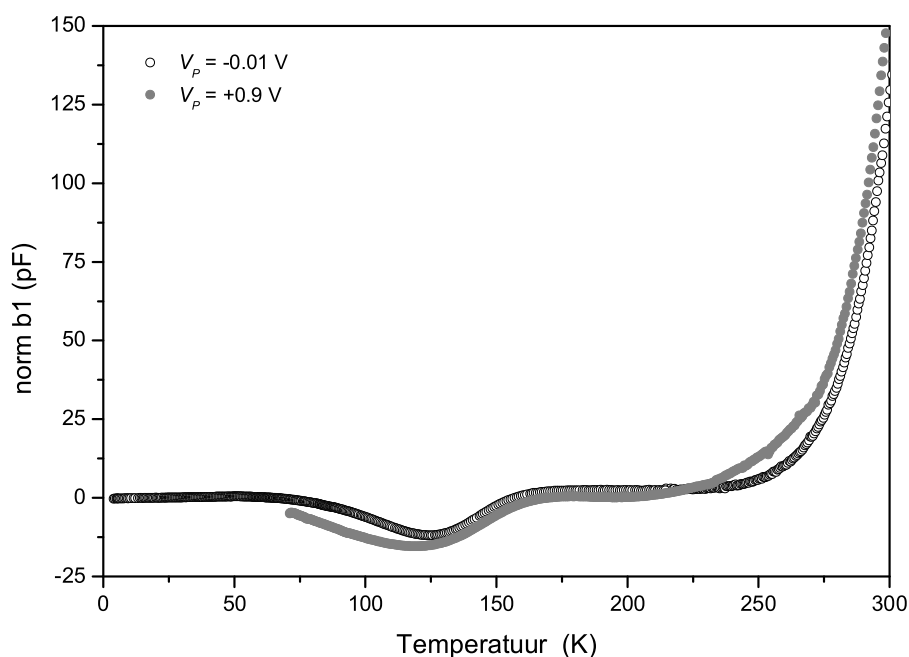
Met majoritaire DLTS-metingen (geen voorwaartse spanningspuls) kunnen in principe enkel meerderheidsladingsdragersvallen gedetecteerd worden. Om ook minoritairevallen te kunnen meten, moeten tijdens de puls minderheidsladingsdragers geïnjecteerd worden. Eén methode bestaat erin om een voorwaartse pulsspanning te gebruiken. Men spreekt dan van elektrische injectie DLTS (I-DLTS). Een nadeel van deze methode is dat er bij elke puls ook een grote hoeveelheid majoritaireren worden aangeboden. Dit betekent dat in een DLTS-meting zowel signalen ten gevolge van de emissie van minoritaireren (negatief DLTS-sigitaal) als majoritaireren (positief DLTS-sigitaal) worden gezien. Aangezien beide kunnen overlappen wordt de interpretatie bemoeilijkt. Een bijkomend nadeel van I-DLTS is de mogelijke deterioratie van de juncties bij herhaaldelijk voorwaarts pulsen van de cellen (vooral wanneer hoge injecties vereist zijn).

I-DLTS metingen werden uitgevoerd met pulsspanningen tot +0.9 V. Een voorbeeld van zo'n meting wordt weergegeven in figuur 8.63. De I-DLTS meting vertoont geen significante verschillen met de standaard DLTS meting, behalve een grotere piekamplitude van zowel E1 als H1. Dit vanwege de grotere injectie van majoritaireren (voor E1) en een grotere spanningsverandering (voor H1).

Een andere methode om minderheidsladingsdragers in het depletiegebied te injecteren is via optische generatie van ladingsdragers met lichtpulsen[Blon98]. We spreken dan van optische injectie DLTS (O-DLTS). In dat geval wordt de (sper-)spanning constant gehouden en gebeurt de optische injectie (in de hier gebruikte setup) met behulp van

<sup>98</sup>Voor deze simulatie stelden we:  $C_J = 1500$  pF en  $C_{BC} = 150$ nF. Merk op dat deze parameters nagenoeg geen invloed hadden op de bepaling van de barrièrehoogte op basis van dergelijke gesimuleerde metingen via de beschreven Arrheniusprocedure.

De simulaties werden uitgevoerd in MatLab, waarbij gebruik gemaakt werd van de exacte oplossingen van de differentiaalvergelijkingen (dus zonder benaderingen).



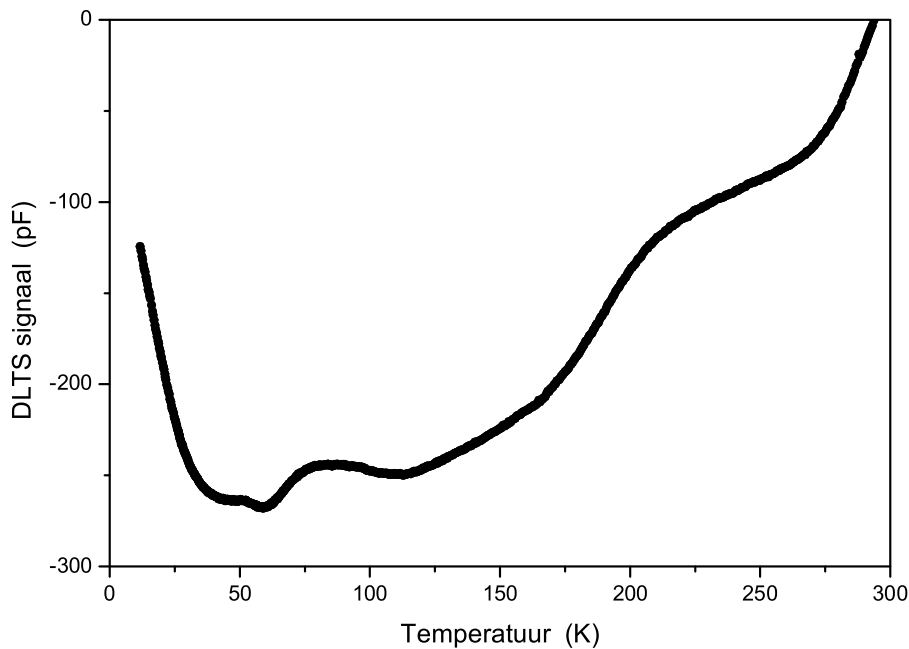
Figuur 8.63: Vergelijking tussen standaard majoritairen DLTS meting en elektrische injectie DLTS meting. (Meetinstellingen:  $T_W = 5.12$  ms,  $V_R = -1$  V,  $t_p = 1$  ms)

een gepulste diodelaser. De diodelaser heeft een golflengte van 635 nm (of ongeveer 1.95 eV), waardoor het licht sterk geabsorbeerd wordt in de CIS laag ( $E_G \approx 1.45$  eV). De belichting zelf gebeurt doorheen het ZnO of ZnO/CuI voorcontact (die transparant zijn voor het laserlicht). Een nadeel van belichting doorheen het voorcontact is dat het licht zowel majoritairen als minoritairen in het depletiegebied genereert, zodat het gemeten DLTS-sigitaal weer een superpositie van meerderheids- en minderheids-emissie wordt. Er bestaat ook een O-DLTS methode waarbij de puls doorheen (of via een opening in) het achtercontact gebeurt [Blon98]. Hierbij vindt de generatie van ladingsdragers plaats in het quasi-neutraal gebied<sup>99</sup>. De minderheidsladingsdragers komen dan via diffusie en onder invloed van het elektrisch veld in de depletieruimte terecht<sup>100</sup>, waar ze kunnen gevangen worden door diepe defecten. Bij het uitschakelen van de belichting zullen deze terug geëmitteerd worden, wat aanleiding zal geven tot een capaciteitstransiënt. Tijdens de puls stijgt de capaciteit sterk vanwege de toename van de ladingsdragersconcentratie. Bij het afschakelen van de lichtpuls daalt de capaciteit eerst snel ten gevolge van recombinatie of verdwijning van ladingsdragers via de contacten en vertoont vervolgens een tragere dalende transiënt ten gevolge van de emissie van minderheidsladingsdragers. Het voordeel

<sup>99</sup>Onder voorwaarde dat het sample voldoende dik is, de absorptiecoëfficiënt voor de gebruikte excitatiegolflengte groot genoeg is en de sperspanning zo gekozen wordt dat het sample niet volledig ontruimd is.

<sup>100</sup>Door het aanwezige elektrische veld worden tegelijkertijd de majoritairen uit het depletiegebied geweerd.



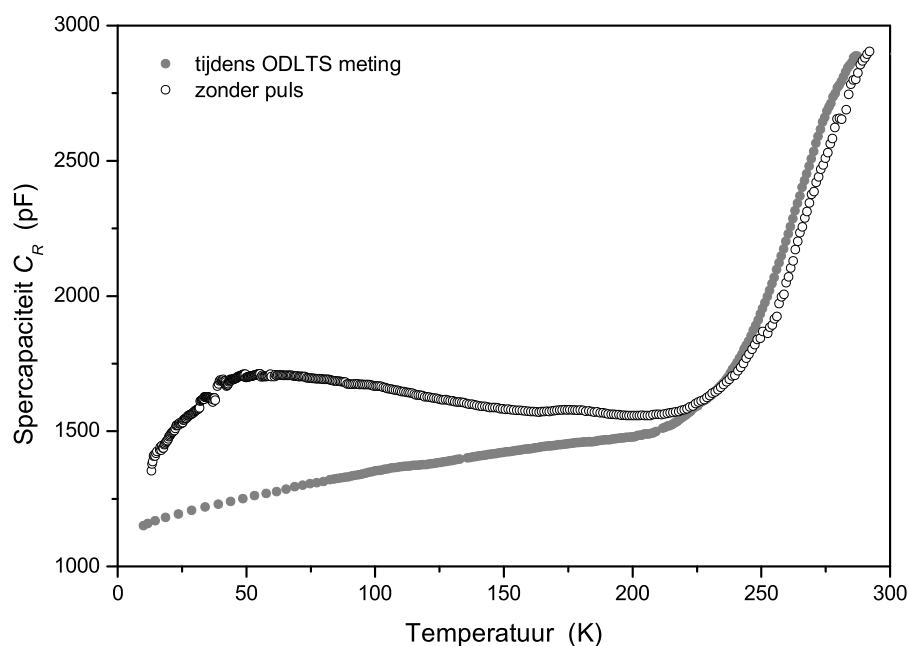


Figuur 8.64: Optische DLTS-meting van een CISCuT-zonnecel. (Meetinstellingen:  $T_W = 5.12$  ms,  $V_R = -1$  V,  $t_p = 20$  ms,  $\lambda = 635$  nm)

van belichting via het achtercontact is dat (onder de juiste omstandigheden) hoofdzakelijk minoritairen in het depletiegebied worden geïnjecteerd, waardoor in het DLTS-spectrum enkel de (negatieve) signalen van minoritairenvalen waargenomen worden. Deze techniek werd onder andere succesvol toegepast bij de karakterisatie van n-type germanium[Blon98] en een DLTS-onderzoek van CdTe/CdS dunne-filmzonnecellen[Vers05c].

Een belichting via het achtercontact is niet mogelijk voor de CISCuT zonnecellen aangezien het achtercontact bestaat uit een niet transparante, 0.1 mm dikke kopertape, waarin onmogelijk een opening kan gemaakt worden zonder de eigenlijke celstructuur te beschadigen. Voor O-DLTS zijn we dus beperkt tot belichting via het voorcontact, met alle bijhorende nadelen. Een voorbeeld van een dergelijke meting wordt gegeven in figuur 8.64. We krijgen een zeer brede negatieve band die geleidelijk toeneemt vanaf kamertemperatuur tot ongeveer 25 K, waarna de intensiteit (vanwege invriezing) terug afneemt. Dit negatief signaal is meest prominent in het temperatuursgebied van 30 tot 180 K. Bij temperaturen boven kamertemperatuur overweegt de majoritairen emissie uit defectband E1, zodat daar een positief signaal verkregen wordt.

De brede negatieve band kan te wijten zijn aan emissie uit ofwel een brede band gatenvallen in de bulk van het CIS-materiaal, ofwel een continuüm van oppervlaktoestanden aan het voorcontact. Dit laatste zou een verklaring kunnen zijn voor het verschil tussen de O-DLTS en de I-DLTS metingen. Bij optische injectie wordt het laserlicht (vanwege de grote absorptiecoëfficiënt van de CIS-laag voor deze golflengte:  $\alpha \geq 10^5$  cm<sup>-1</sup> [Rudi07, Krun99])



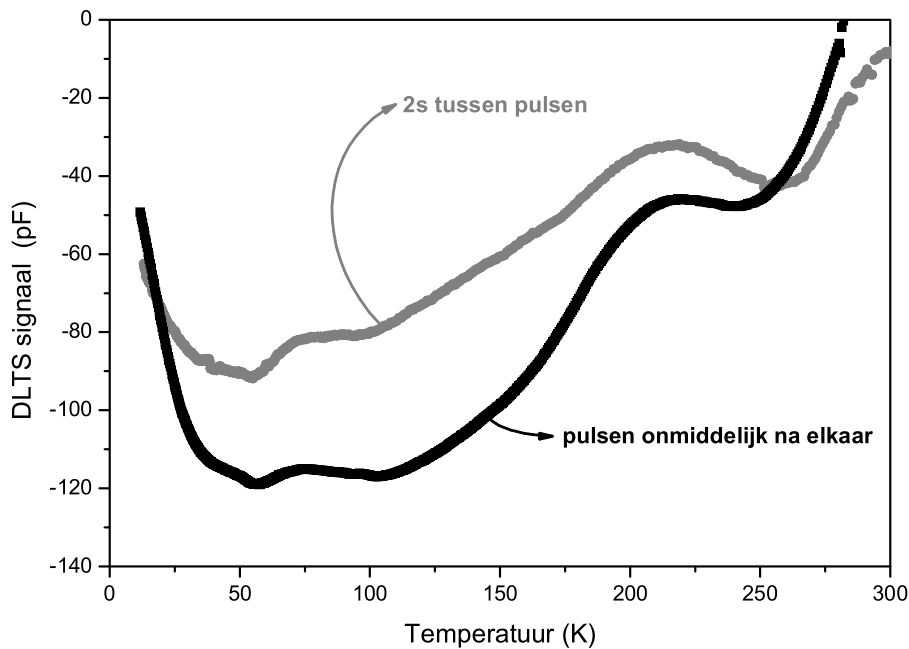
Figuur 8.65: Vergelijking tussen de spercapaciteit opgemeten tijdens een optische DLTS-metingen en tijdens een statische temperatuurscan (geen optische of elektrische puls).

nagenoeg volledig geabsorbeerd in een gebied van ongeveer 150 à 200 nm van de junctie, terwijl bij I-DLTS de injectie meer gespreid over de bulk plaatsvindt. Er werd getracht via kleinere optische injectie (kortere pulsduur, lagere intensiteit) een spectrum zoals dat bij I-DLTS te bekomen. Dit was echter niet mogelijk; een kleinere optische injectie leidde enkel tot een globale verlaging van het O-DLTS spectrum.

Een andere complicatie bij de interpretatie van de O-DLTS metingen is de hevige reactie van de CISCuT-cellen op een lichtpuls, in zo'n mate dat de capaciteitstransiënt van een meting bij één bepaalde temperatuur nog niet uitgestorven is bij de aanvang van een volgende meting bij een volgende temperatuur. Dit wordt duidelijk geïllustreerd wanneer men de spercapaciteit, opgenomen tijdens een O-DLTS meting, vergelijkt met een statische meting van  $C_R$ <sup>101</sup> in figuur 8.65. Daar is duidelijk dat de spercapaciteit bij de O-DLTS opname een stuk hoger ligt (in het gebied waar de negatieve band optreedt). Dit alles veroorzaakt een intense en brede negatieve achtergrond<sup>102</sup> en een verbreding van de DLTS-banden, waardoor het onmogelijk wordt om individuele pieken te resolveren. Bij de opname van een transiënt wordt deze immers verschillende malen, vlak na elkaar opgenomen, waarbij vlak vóór de puls geen evenwicht zal heersen. Een langere wachttijd tussen opeenvolgende pulsen leidt enigszins tot een verbetering, zij het onvoldoende om

<sup>101</sup>Met een statische meting bedoelen we een meting waarbij de spanning constant bleef en er dus niet gepulst wordt. Merk op dat het  $C_R$ - $T$ -verloop van een standaard DLTS-meting hiermee wel samenvalt.

<sup>102</sup>Merk op dat dit een vaak voorkomend fenomeen is bij O-DLTS metingen, waarvoor echter zelden een eenduidige verklaring kan gegeven worden.



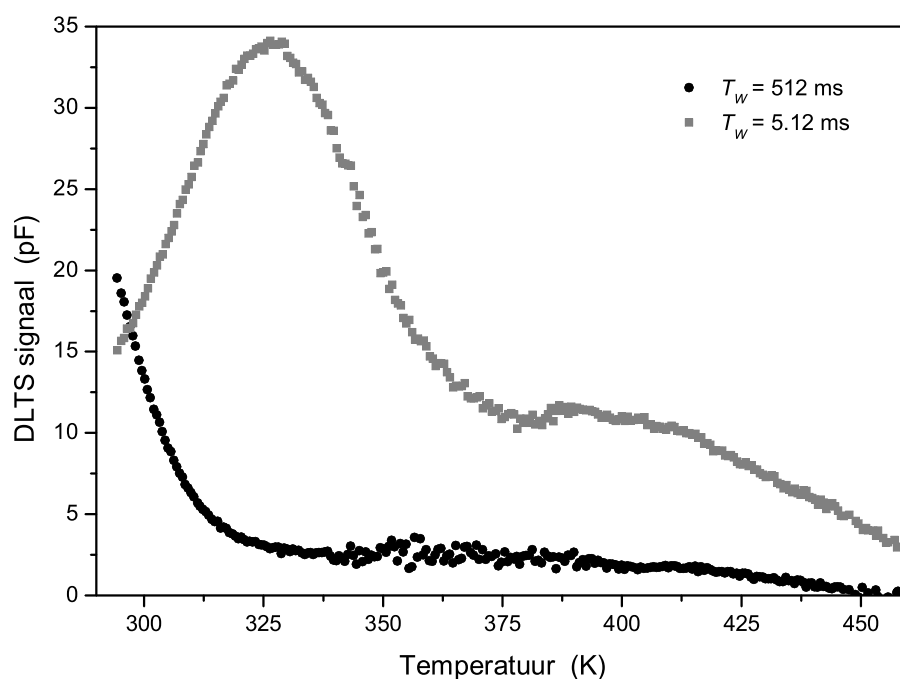
Figuur 8.66: Vergelijking tussen O-DLTS opname zonder bijkomende wachttijd tussen twee lichtpulsen en met een wachttijd van 2 s. ( $T_W = 51.2$  ms,  $V_R = -1$  V,  $t_p = 1$  ms,  $\lambda = 635$  nm)

de componenten van de brede band te scheiden (zie figuur 8.66).

We besluiten deze paragraaf met de opmerking dat alle samples een gelijkaardig gedrag vertoonden, alhoewel de duidelijkheid van de structuren in het spectrum enigszins verschilde van sample tot sample.

### 8.3.8 Hoge temperatuur DLTS (HT-DLTS).

Om te evalueren of de CISCuT-zonnecellen defecten bevatten die nog dieper in de verboden zone liggen dan het defect E1 ( $E_T \approx 580$  meV), moeten DLTS-metingen uitgevoerd worden bij hogere temperaturen. Zoals reeds vermeld in paragraaf 8.3.2 is de standaard DLTS-opstelling (met in het bijzonder de cryostaat en temperatuursensor) ongeschikt voor metingen bij die temperaturen. Daarom werd in plaats van de cryostaat met zijn Si-diode temperatuursensor een ‘hoge temperatuurcel’ gebruikt met een thermokoppel als temperatuursensor. Deze opstelling maakte het mogelijk het sample op te warmen vanaf kamertemperatuur tot ongeveer 500 K. De hogere sampletemperaturen leidden echter tot bijkomende problemen. Zoals onder andere te zien is in figuur 8.22 vertonen de samples boven de 250 K een sterke capaciteitsstijging bij toenemende temperatuur. Hierdoor wordt bij temperaturen boven 300 K de maximaal te meten capaciteitswaarde van het DLTS-systeem ( $\pm 3300$  pF) overschreden, wat een meting onmogelijk maakt. Dit kan



Figuur 8.67: Majoritairen DLTS-meting bij hoge temperaturen, uitgevoerd met aangepaste experimentele opstelling. Twee verschillende tijdsvensters worden getoond. ( $V_R = -2$  V,  $V_P = 0$  V,  $t_P = 10$  ms)

enigszins verholpen worden door een externe capaciteit<sup>103</sup> in serie te schakelen met de uit te meten diode.

Het resultaat van dergelijke meting wordt getoond in figuur 8.67. Twee tijdsvensters worden gegeven (vergelijk met figuur 8.25). De meting met het grote tijdsvenster, die ons toelaat zo diep mogelijk in de verboden zone te kijken, toont behalve een kleine flank van de E1-piek (helemaal links in de figuur) geen bijkomende DLTS-pieken. De meting met het kleine venster geeft nu de volledige E1-piek weer (vergelijk met figuur 8.25), maar blijft ook een niet verwaarloosbaar DLTS-sigitaal tonen bij hogere temperatuur. Deze staart zou kunnen wijzen op een continuüm van defecten dieper in de verboden zone (een uitloper van defect E1), of een reeks oppervlaktoestanden. Vanwege de niet idealiteit van deze metingen<sup>104</sup> en het ontbreken van duidelijke DLTS-resonanties in het hoge temperatuursgebied, werden dergelijke HT-DLTS metingen niet verder uitgevoerd.

<sup>103</sup>Deze capaciteit bevindt zich buiten de temperatuurscel bij kamertemperatuur en blijft constant gedurende de meting. Een deel van de aangelegde spanning komt over de capaciteit te staan, waardoor het sample zelf een kleinere spanning zal zien. Hiervoor moet dus gecorrigeerd worden. Bovendien introduceert een dergelijke externe capaciteit extra ruis in de DLTS-meting. Het weze duidelijk dat deze werkwijze niet ideaal is.

<sup>104</sup>zie ook voetnoot 103

## 8.4 Conclusies

In deze paragraaf geven we een beknopt overzicht van de belangrijkste conclusies die volgen uit het DLTS-onderzoek van de CISCuT zonnecellen.

- De waargenomen piekverbreding van defect E1 kon gefit worden met een Gaussiaanse defectdistributie volgens het model van Omling. Deze verbreding kan dan het gevolg zijn van variaties in de stoichiometrie van de Cu-In-S laag.
- Een goede schatting van de vangstwerkzamedoorsnede van defect E1 werd bepaald, terwijl het eerder anomale verloop van een dergelijke vangstmeting via de introductie van een drempelspanning (en overeenkomende drempelpulsduur) werd verklaard.
- Een model werd opgesteld voor het geval van hoge relatieve defectconcentraties waarmee zowel het puls- als het spanningsafhankelijk gedrag van de DLTS-metingen van de CISCuT zonnecellen kon verklaard en gesimuleerd worden. Vooral de voor DLTS eerder ongewone piekverschuivingen naar grotere tijdsvensters (of hogere temperaturen in het geval van een temperatuurscan) bij langere pulsduren of grotere pulshoogten, kunnen hiermee verklaard worden. We kunnen stellen dat dit een algemeen geldend model is dat ook de gelijkaardige puls- en spanningsafhankelijkheid van de polykristallijne CdTe/CdS zonnecellen verklaart.

We merken op dat de nadruk bij deze simulaties lag op het geven van een fysisch onderbouwde kwalitatieve verklaring voor het waargenomen DLTS-gedrag en dat het niet de bedoeling was de simulaties te fitten aan de experimentele waarden. Hiervoor zouden enkele benaderingen in het model moeten veralgemeend worden en zou het model moeten uitgebreid worden om ook andere processen zoals piekverbreding (bijvoorbeeld ten gevolge van mengfasen), invloed van achtercontact, lekstroom, korrelgrenzen enzovoort, in rekening te brengen. Het weze duidelijk dat een dergelijke allesomvattende fitprocedure weinig kans van slagen heeft (vanwege het grote aantal parameters) en aldus geen éénduidige bijkomende fysische informatie zou opleveren.

- De in de voorgaande twee punten besproken moeilijkheden zouden in principe voor een groot deel kunnen vermeden worden door het gebruiken van grote sperspanningen en grote pulshoogtes (maar niet tot 0 V), zoals door vele auteurs vaak voorgesteld wordt. Bij het onderzoek van polykristallijne dunne-filmzonnecellen, met in bijzonder de CISCuT en CdTe/CdS zonnecellen, is dat echter veelal onmogelijk vanwege de beperking van de maximale sperspanning door een soft-karakteristiek

die vaak eigen is aan dergelijke cellen (vooral in het onderzoeksstadium). Het ontwikkelen van dergelijke modellen heeft dus wel degelijk een praktisch nut en draagt aldus bij tot een beter inzicht bij de interpretatie van DLTS-metingen.

- De negatieve DLTS-piek H1 kon gerelateerd worden aan het optreden van een energiebarrière (analoog als bij de CdTe/CdS zonnecellen [Vers05c]), waarschijnlijk gesitueerd aan het achtercontact. Een model werd beschreven waarmee een schatting van de barrièrehoogte kon bekomen worden.

# Hoofdstuk 9

## Slotbeschouwing

Dit doctoraatswerk bestaat in principe uit drie grote delen: een PL-studie van CdTe/CdS-zonnecellen, een PL-studie van CISCuT-zonnecellen en een DLTS-onderzoek van dezelfde CISCuT-zonnecellen.

Algemeen kunnen we stellen dat met PL informatie over de ondiepe defectstructuur van de onderzochte samples kan worden bekomen, terwijl DLTS net informatie levert over de dieper gelegen (elektrisch actieve) defecten. Beide experimentele technieken zijn dus complementair, waarbij in sommige gevallen een overlap tussen de technieken kan optreden, wanneer het gaat om semi-ondiepe defecten.

Op basis van de *PL-studie van de CdTe/CdS-zonnecellen* kon een defectmodel van de ondiepe defecten opgesteld worden. De vergelijking van de metingen van de zuurstof- en de vacuümgeactiveerde samples (zowel achtercontact- als junctie-PL) wijst uit dat de emissie bij 1.55 eV duidelijk zuurstof gerelateerd is en dat het effect van de CdCl<sub>2</sub>-behandeling in aanwezigheid van zuurstof, doordringt tot aan de CdTe/CdS-junctie. De PL-band bij 1.43 eV is zowel in het zuurstof- als het vacuümgeactiveerd sample aanwezig en kan worden toegewezen aan het A-center, een defect dat ook met DLTS-metingen werd waargenomen in beide samples [Vers05c] en waarbij een vergelijkbare activatie-energie werd gevonden.

Bij een PL-studie van dunnefilmzonnecellen kan het interessant zijn om het fotoluminescentiegedrag op verschillende dieptes in de structuur te meten. Om dit te kunnen, moet er een deel van de lagenstructuur verwijderd worden, zonder dat dit een invloed heeft op de defectstructuur van het te onderzoeken sample. Zo kan het polijsten of etsen van een sample wel degelijk de defectstructuur veranderen. In het geval van CdTe bleek Ar-sputteren

echter ideaal om een opening in het achtercontact te maken, zodat op die manier de luminescentie van het CdTe aan het achtercontact kon gemeten worden. Deze metingen waren essentieel voor het opstellen van het defectmodel, aangezien de PL-metingen aan de junctie sterk overlappende emissiebanden zonder structuur vertoonden (en hiervoor dus ongeschikt waren).

Het zou eventueel interessant zijn om de luminescentie van het CdTe aan de achterkant van de zonnecel te kunnen bestuderen vóór het metallische achtercontact wordt aangebracht. Dergelijke samples waren echter niet beschikbaar tijdens dit doctoraatsonderzoek. Anderzijds kunnen we stellen dat de tijdens dit doctoraat toegepaste methode van het (lokaal) verwijderen van het achtercontact, toelaat om de CdTe-laag te bestuderen zoals ze ook in de echte zonnecel voorkomt.

Bij veralgemening hiervan, zou een PL-studie van de samples na elke stap in het productieproces kunnen leiden naar een veel beter inzicht in de effecten van iedere productiestap op de lagenstructuur.

Alhoewel dit niet het hoofddoel was van het doctoraatsonderzoek, bleek *de structurele karakterisering van de CISCuT-zonnecel* zeer nuttig. Vooral omdat de structurele eigenschappen immers verschillend waren van een groot deel van de beschikbare publicaties, die handelden over CISCuT-cellen van een oudere generatie<sup>1</sup>.

Het *PL-onderzoek van de CISCuT-cellen* werd enigszins bemoeilijkt door de vrij grote overlap van de verschillende emissiebanden. Bovendien was het in dit geval niet mogelijk om via sputteren informatie te bekomen over dieper gelegen delen van de CuInS<sub>2</sub>-laag, aangezien het sputterproces in dit geval een sterke invloed had op de defectstructuur. Desalniettemin was het toch mogelijk om een defectmodel op te stellen, met een waarschijnlijke identificatie van de verschillende defecten. Met het relatief eenvoudige energieschema dat werd opgesteld met slechts 4 energieniveaus, kan het emissiespectrum nagenoeg volledig worden verklaard.

Een belangrijk deel van deze doctoraatsstudie omvat het *DLTS-onderzoek van de CISCuT-zonnecellen*. Met DLTS werd een diep defect ( $E_A \approx 570$  meV) met zeer hoge concentratie gevonden (van de orde  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>), dat voor een groot deel verantwoordelijk is voor de dotering van het CuInS<sub>2</sub>. Statische elektrische metingen lieten het bestaan van een dergelijk defect reeds vermoeden. Het gedrag van het overeenkomstige DLTS-sigitaal vertoonde

---

<sup>1</sup>Uit XRD- en XPS-metingen bleek bijvoorbeeld dat de hier onderzochte samples geen CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-fase bevatten, in tegenstelling tot de in de literatuur besproken CISCuT-samples.



een aantal afwijkingen van wat kan verwacht worden in standaard DLTS-metingen. Zo vertoonde de DLTS-piek een bepaalde (Gaussiaanse) verbreding en onverwachte piekverschuivingen bij veranderende pulsduur en pulshoogte. Deze verschijnselen konden echter verklaard worden door het effect van een niet verwaarloosbare defectconcentratie<sup>2</sup> in rekening te brengen en de standaard DLTS-theorie hiervoor uit te breiden. Ook de evolutie van de amplitude van het DLTS-sigitaal in functie van de pulsduur kon verklaard worden door het invoeren van een fysisch onderbouwde drempelwaarde voor de pulsduur.

Naast de prominente defectpiek was ook een kleine negatieve resonantie zichtbaar in de DLTS-spectra. Dit signaal kon verklaard worden aan de hand van energiebarrière in de celstructuur. Op basis van het opgestelde model kon een schatting voor de barrièrehoogte gevonden worden van ongeveer 0.2 eV. Een gelijkaardig effect werd reeds eerder waargenomen in de CdTe/CdS-zonnecellen [Vers05c].

Vele van de waargenomen anomale effecten en de daarvoor gegeven verklaringen, kunnen ook van toepassing zijn op andere polykristallijne samples en/of samples met een niet verwaarloosbare defectconcentratie.

Tenslotte maken we nog een opmerking over het effect van de polykristalliniteit van de onderzochte samples. De rol van korrelgrenzen in polykristallijne dunnefilmzonnecellen is nog steeds niet helemaal opgeklaard (alhoewel er de laatste jaren reeds veel vooruitgang is geboekt). Tijdens dit onderzoek werden de cellen echter zowel tijdens de PL- als de DLTS-experimenten op macroscopische schaal onderzocht, waarmee bedoeld wordt dat telkens een gebied werd onderzocht dat veel groter was dan de korrelgrootte. Dit zorgt waarschijnlijk voor de verbreding van pieken in zowel de PL- als de DLTS-spectra. Om het verschil tussen de korrels onderling en het effect van korrelgrenzen rechtstreeks te kunnen bestuderen moeten speciale onderzoekstechnieken ontwikkeld worden. Voor luminescentie-onderzoek kan men gebruik maken van een zeer nauw gefocusseerde excitatiebundel (PL) of van de resolutie van een elektronenbundel in cathodoluminescentie-experimenten (CL). Een inherente moeilijkheid hierbij is dat het bestuderen van een zeer klein gebiedje natuurlijk ook een veel zwakker signaal oplevert. Dit kan enigszins verholpen worden door de excitatie-intensiteit te verhogen, maar bij zeer hoge excitatie-intensiteiten kan het luminescentiegedrag echter ook veranderen.

Ook elektrische metingen op nanometerschaal kunnen uitgevoerd worden. We denken hierbij bijvoorbeeld aan ‘scanning capacitance’ microscopie en ‘scanning Kelvin probe’ microscopie (zie bijvoorbeeld referentie [Viso03]).

---

<sup>2</sup> $N_T \ll N_S$  geldt niet



# Bijlage A

## Standaard structurele karakterisatietechnieken

### A.1 XRD

Met x-stralendiffractie of XRD (X-Ray Diffraction) kan men de kristalliniteit en de roosterparameters van vaste stoffen bepalen. De techniek maakt gebruik van een  $\theta$ - $2\theta$  Bragg-Brentano goniometer. Hierbij valt een gefocuseerde, monochromatische bundel x-stralen onder een hoek  $\theta$  in op het oppervlak van het specimen. De gebruikte x-stralen zijn meestal<sup>1</sup> afkomstig van de Cu-K $\alpha$ -emissielijn, met een energie van 8038 eV ( $\lambda \approx 0.1542$  nm). Wanneer de bundel invalt op het kristallijn specimen, zal hij als het ware gereflecteerd worden aan de netvlakken van het rooster. Hierbij zal enkel constructieve interferentie optreden als voldaan is aan de wet van Bragg (zie figuur A.1):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (\text{A.1})$$

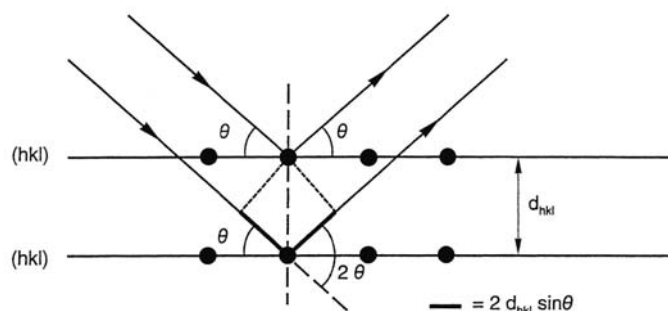
met  $n$  de reflectie- of diffractieorde (die in de praktijk steeds 1 wordt gesteld),  $\lambda$  de golflengte van de gebruikte X-stralen en  $d_{hkl}$  de afstand tussen de netvlakken.

Als de Braggvoorwaarde niet voldaan is, is de interferentie destructief. Aangezien  $\lambda$  en  $d_{hkl}$  constant zijn, zal er dus enkel reflectie optreden bij welbepaalde waarden van  $\theta$ .

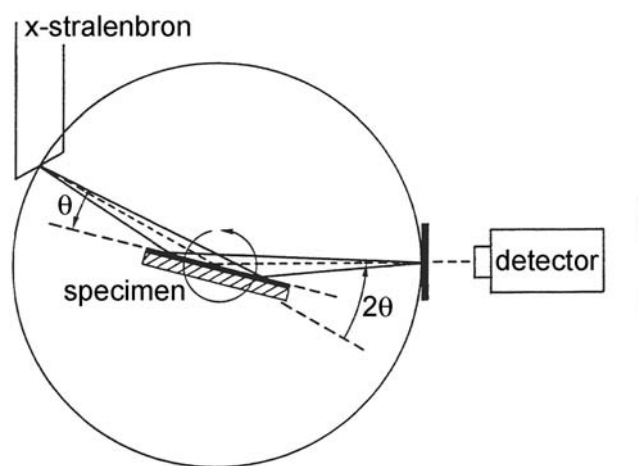
De gereflecteerde x-stralen worden gedetecteerd onder een hoek  $2\theta$  met een Geiger-Müller teller. Op die manier worden enkel de reflecties op de netvlakken evenwijdig aan het oppervlak van de specimenhouder gemeten. Bij poeders hebben de korrels een willekeu-

---

<sup>1</sup>In principe kunnen ook andere energieën gebruikt worden.



Figuur A.1: Schematische voorstelling van de diffractie van x-stralen aan een familie netvlakken.



Figuur A.2: Schematische voorstelling van de werking van een  $\theta$ - $2\theta$  Bragg-Brentano goniometer.

rige oriëntatie, waardoor er van alle netvlakken, steeds een aantal evenwijdig aan het oppervlak zullen liggen. Ook bij polykristallijne dunne filmen kunnen we een soortgelijke onderstelling maken<sup>2</sup>.

Tijdens de meting staat de x-stralenbron stil en draait de detector met de dubbele hoeksnelheid van de specimenhouder (zie figuur A.2). Het gemeten spectrum toont dan de gediffracteerde intensiteit in functie van de hoek  $2\theta$ . De piekhoogte is een maat voor de kristalliniteit van de laag.

## A.2 XPS

XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) of ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) is een techniek die wordt gebruikt om de chemische samenstelling aan het

<sup>2</sup>Merk op dat sommige dunne filmen ook een bepaalde 'textuur' kunnen vertonen, waarbij de korrels niet random zijn geïoriënteerd.

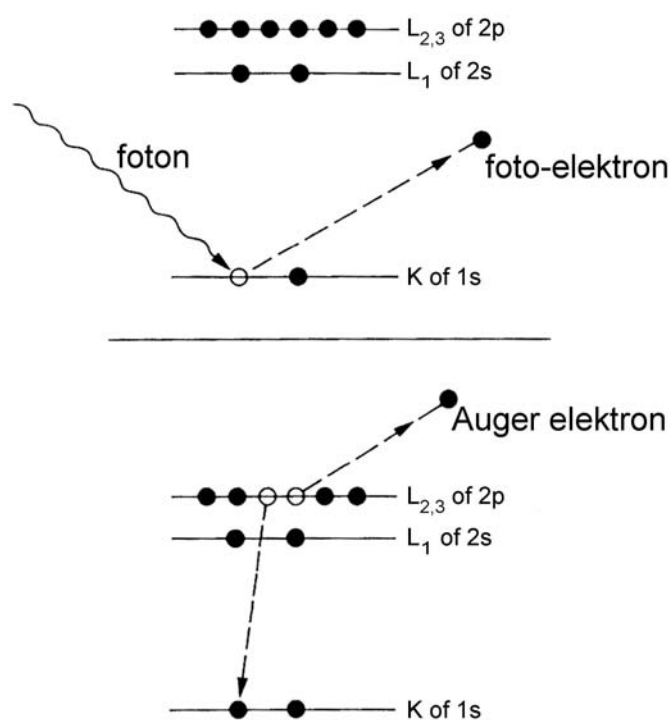
oppervlak van een dunne film (of andere vaste stof) te onderzoeken. Hierbij wordt het specimen bestraald met monochromatische zachte x-stralen en worden de geëmitteerde foto-elektronen gesorteerd naar energie. Als x-stralenbron wordt vaak de Mg-K $\alpha$  (1253.6 eV) of de Al-K $\alpha$  (1486.6 eV) emissielijn gebruikt. De fotonen interageren met de atomen van het specimen, waarbij er door het foto-elektrisch effect elektronen worden vrijgemaakt (zie figuur A.3). Deze elektronen hebben een kinetische energie die wordt gegeven door de formule:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_s, \quad (\text{A.2})$$

met  $h$  de energie van het invallend foton (= constant) en  $E_B$  de bindingsenergie van het orbitaal waaruit het elektron vrijkomt. Deze bindingsenergie kan geïnterpreteerd worden als een ionisatie-energie. De term  $\phi_s$  is een kleine correctie die de uittrede-arbeid van de XPS-spectrometer in rekening brengt. Naast foto-elektronen worden ook Auger-elektronen uitgezonden. Deze emissie gebeurt ongeveer  $10^{-14}$  s na het uitzenden van het foto-elektron. Bij het Auger proces vervalt een elektron vanuit een hoger gelegen schil naar een onbezette plaats in een lager gelegen schil. Tegelijkertijd wordt een ander elektron (een Auger-elektron) uitgezonden waardoor het behoud van energie verzekerd wordt (zie figuur A.3). De energie van de uitgezonden Auger-elektronen is echter onafhankelijk van die van de ioniserende fotonen (met als beperking dat de energie van de gemitteerde elektronen natuurlijk nooit de energie van de ioniserende fotonen kan overschrijden). Hierdoor kunnen we een duidelijk onderscheid maken tussen foto-elektronen en Auger-elektronen. Foto-ionisatie leidt dus normaal tot de emissie van twee elektronen: een foto-elektron en een Auger-elektron. De weglengte van de fotonen in de vaste stof is van de orde van micrometer, terwijl die van de elektronen van de orde van nanometer is. Dat betekent dat, alhoewel de fotonen tot enkele micrometers onder het oppervlak atomen ioniseren, alleen de elektronen afkomstig van een oppervlaktelaag van ongeveer 1-5 nm, de stof kunnen verlaten zonder energieverlies. Het zijn deze elektronen die de pieken in het XPS-spectrum veroorzaken. Ze worden gedetecteerd met een elektronen spectrometer in functie van hun kinetische energie. De elektronen die wel energie verliezen vormen de achtergrond. Het uiteindelijke spectrum geeft dan het aantal uitgezonden elektronen per energie-interval, in functie van hun kinetische energie.

Uit de piekhoogte of het piekoppervlak kan men dan kwantitatieve gegevens halen (in ideale gevallen kunnen concentraties tot  $< 1\%$  gedetecteerd worden). De exacte piekposities en de scheiding tussen de pieken, laten toe de chemische omringing en de bindingstoestand van de atomen te bepalen.

Om toch informatie te bekomen uit grotere dieptes kan men een klein laagje van het oppervlak wegspuiteren en opnieuw een XPS meting uitvoeren. We moeten hierbij wel rekening houden dat bij niet geleidende specimens het sputteren oplading van het spe-



Figuur A.3: Schematische voorstelling van het foto-elektrisch effect (boven) en het Auger proces (onder).

cimen kan veroorzaken, wat een verschuiving van het spectrum teweegbrengt. Ook de emissie van foto-elektronen zelf, zorgt voor een positieve oplading van het specimen. Dit kan gecompenseerd worden door door laagenergetische elektronen op het sample te sturen, die de positieve ladingen neutraliseren.

### A.3 EDX

EDX (of EDAX, Energy Dispersive analysis with X-rays) is een techniek voor het bepalen van de aanwezige chemische elementen in materialen. Het is een afgeleide van de fluorescentieanalyse. Daar worden polychromatische X-stralen met hoge intensiteit op het te onderzoeken specimen gestuurd. De daarin aanwezige atomen genereren secundaire fluorescentiestraling, die karakteristiek is voor elk chemisch element. Deze straling wordt dan vervolgens op een kristal gericht, waarvan de  $d_{hkl}$  waarde goed gekend is. Met behulp van een  $\theta$ - $2\theta$  goniometer wordt een diffractiespectrum opgenomen (volledig analoog aan XRD). Via de wet van Bragg kunnen dan tenslotte de golflengtes bepaald worden die bij elke piek horen. Die golflengtes hangen af van de energieniveaus van het emitterende

atoom, waardoor identificatie van de verschillende chemische elementen mogelijk is aan de hand van getabelleerde referentiegegevens. Deze methode is echter tijdrovend, aangezien de energieën slechts sequentieel gedetecteerd worden. Bij EDX zijn het kristal en de goniometer daarom vervangen door een energiegevoelige vaste stof detector, waardoor het volledige spectrum in  $n$  keer kan opgenomen worden. Veelal wordt een EDX-opstelling gekoppeld aan een SEM, waarvan het elektronenkanon gebruikt wordt als primaire bundel (in plaats van x-stralen). Hierdoor is het mogelijk zeer kleine gebiedjes van het specimen te selecteren voor onderzoek.

De techniek vertoont echter ook een aantal beperkingen. Zo kunnen elementen lichter dan zuurstof niet of nauwelijks gedetecteerd worden. Daarnaast is EDX ook niet geschikt om zeer kleine concentraties van elementen op te sporen (een minimale concentratie van ongeveer 1% is vereist). Bovendien impliceert de hoge energie van de primaire bundel een grote penetratiediepte, waardoor het specimen over een aanzienlijke diepte geanalyseerd wordt, zodat de techniek ook ongevoelig is voor oppervlak-effecten.

### A.4 SEM

Het werkingsprincipe van een SEM (Scanning Electron Microscope) is sterk verschillend van dat van een optische microscoop. In plaats van fotonen, worden immers elektronen gebruikt om het beeld te vormen. Aangezien de golflengte van elektronen bovendien veel kleiner is dan die van zichtbaar licht, is de maximale resolutie veel groter. De beperkende factor voor de resolutie is daarom niet de golflengte van de elektronen maar de diameter van de elektronenbundel (hoe kleiner hoe beter). Geavanceerde SEM's kunnen een resolutie bereiken van ongeveer 1,5 nm. Andere voordelen van een SEM zijn de grote maximale vergroting (in sommige gevallen tot 200.000x) en de betere scherptediepte. Bij een optische microscoop is de scherptediepte bij een vergroting 1000x slechts enkele  $\mu\text{m}$ , terwijl dat bij een SEM verschillende mm is. Dit betekent dat het oppervlak van het onderzochte specimen niet volledig vlak moet zijn, zoals bij een optische microscoop. Het werkingsprincipe van een SEM kan beknopt als volgt worden beschreven: de elektronenbundel wordt geproduceerd met een elektronenkanon (een wolfram- of  $\text{LaB}_6$ -filament) op basis van thermionische emissie. De bundel wordt gefocusseerd (via magnetische 'lenzen') en kan via een set spoelen gecontroleerd over het sampleoppervlak gescand worden. Dit alles gebeurt in een vacuüm omgeving. Er kunnen nu een aantal processen optreden. De invallende elektronenbundel kan enerzijds interageren met de los gebonden elektronen in

het specimen, waardoor ze vrij komen als secundaire elektronen. Deze secundaire elektronen krijgen hierbij slechts een lage kinetische energie, zodat alleen de elektronen die ontstaan in een zeer nauw gebied onder het oppervlak (enkele nm), naar buiten kunnen treden. Secundaire elektronen zijn dus ideaal om informatie over het oppervlak te bekomen. Per punt dat gedurende een bepaald tijdsinterval belicht wordt, wordt het aantal vrijgekomen secundaire elektronen geteld met een detector. Op een beeldscherm verschijnt dan een pixel met een evenredige intensiteit. Zo wordt het hele beeld opgebouwd. Een aantal van de primaire elektronen kunnen ook via coulombinteracties met atoomkernen teruggestrooid worden. We spreken dan van ‘backscattered electrons’. Deze hoogenergetische elektronen zijn afkomstig van een veel breder en dieper gebied dan de secundaire elektronen, zodat ze minder geschikt zijn voor oppervlakonderzoek en een slechtere resolutie geven. Daarom worden backscattered elektronen maar weinig gebruikt om een beeld te vormen. Een derde optredend proces is de emissie van fluorescentiestraling, dat informatie kan leveren over de chemische samenstelling van het specimen (zie EDX). Het onderzochte specimen moet wel geleidend zijn om oplading door de elektronenbundel te voorkomen. Voor niet geleidende samples kan dit gemakkelijk opgelost worden door er een dun geleidend laagje (meestal Au) op te dampen.



# Bijlage B

## CdTe/CdS – Resultaten van de DLTS-studie

In deze bijlage geven we een overzicht van de defectniveaus die konden waargenomen worden in een DLTS-studie die werd uitgevoerd op dezelfde, ook in dit doctoraat onderzochte samples [Vers05c]. De defecten gevonden met (standaard) capaciteits-DLTS worden gegeven in tabel B.1, terwijl tabel B.2 een overzicht geeft van de defecten waargenomen via optische DLTS-metingen (O-DLTS).

	$E_T$ (eV)	$K_T$ ( $s^{-1}K^{-2}$ )	Opmerkingen
H1	$E_V+0.034$	$5.3 \times 10^{08}$	ondiepe acceptoren
H2	$E_V+0.107$	$8.3 \times 10^{08}$	invriezingsdefect
H3	$E_V+0.114$	$1.8 \times 10^{08}$	invriezingsdefect, A-center
H4	$E_V+0.592$	$1.1 \times 10^{06}$	-
H5	$E_V+0.788$	$1.1 \times 10^{06}$	midgap, uitgebreid defect
H6	$E_V+0.115$	$3.0 \times 10^{07}$	invriezingsdefect, A-center
H7	$E_V+0.540$	$2.4 \times 10^{11}$	-
H8A	$E_V+0.717$	$9.4 \times 10^{08}$	midgap
H8B	$E_V+0.762$	$3.7 \times 10^{08}$	midgap

Tabel B.1: Overzicht van de waargenomen defecten met behulp van (standaard) DLTS [Vers05c]. H1–H5 werden gedetecteerd in de zuurstofgeactiveerde samples en H6–H8 werden waargenomen in de vacuümgeactiveerde samples.

	$E_T$ (eV)	$K_T$ ( $s^{-1}K^{-2}$ )	Opmerkingen
E1	$E_C-0.020-0.100$	$1 \times 10^7$	ondiepe donoren
E2	$E_C-0.102$	$2.5 \times 10^5$	$V_{Cd}2Cl_{Te}$
E3	$E_C-0.276$	$1 \times 10^7$	-
E4	$E_C-0.020-0.100$	$1 \times 10^7$	ondiepe donoren
E5	$E_C-0.112$	$5 \times 10^6$	$V_{Cd}2Cl_{Te}$
E6	$E_C-0.332$	$1 \times 10^7$	-

Tabel B.2: Overzicht van de gedetecteerde defecten met behulp van optische DLTS [Vers05c]. E1–H3 werden gedetecteerd in de zuurstofgeactiveerde samples en E4–H6 werden waargenomen in de vacuümgeactiveerde samples.

# Bijlage C

## Kristallografische gegevens

In deze bijlage worden de kristallografische gegevens getoond, die werden gebruikt bij de structurele karakterisatie van de  $\text{CuInS}_2$ -lagen in hoofdstuk 6.

<b><math>\text{CuInS}_2</math></b>				
<i>Rooster:</i>	BCC-tetragonaal			
<i>Ruimtegroep:</i>	I-42d (nummer 122)			
<i>Roosterparameters:</i>	$a = b = 5.523\text{\AA}$ ; $c = 11.12\text{\AA}$			
<i>Atomen per eenheidscel:</i>	16			
<i>Atomaire coördinaten:</i>				
<i>atoom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>bezettingsfactor</i>
Cu	0	0	0	1
In	0	0	0.5	1
S	0.214	0.25	0.25	1

Tabel C.1: Kristallografische gegevens voor de  $\text{CuInS}_2$  chalcopyrietstructuur [Bran73].

**CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>**

---

<i>Rooster:</i>	FCC-kubisch	
<i>Ruimtegroep:</i>	F-43m (nummer 216)	
<i>Roosterparameters:</i>	$a = b = c = 10.6858\text{\AA}$	
<i>Atomen per eenheidscel:</i>	56	
<i>Atomaire coördinaten:</i>		
	<i>atoom</i>	<i>x = y = z</i>
		<i>bezettingsfactor</i>
	Cu(1)	0
	In(1)	0
	Cu(2)	0.25
	In(2)	0.25
	In(3)	0.6226
	S(1)	0.3804
	S(2)	0.8672
		1
		1
		1

---

Tabel C.2: Kristallografische gegevens voor de CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> spinelstructuur [Gast80].

**Cu**

---

<i>Rooster:</i>	FCC-kubisch	
<i>Ruimtegroep:</i>	Fm3m (nummer 225)	
<i>Roosterparameters:</i>	$a = b = c = 3.6149\text{\AA}$	
<i>Atomen per eenheidscel:</i>	4	
<i>Atomaire coördinaten:</i>		
	<i>atoom</i>	<i>x = y = z</i>
		<i>bezettingsfactor</i>
	Cu	0
		1

---

Tabel C.3: Kristallografische gegevens voor koper [Stra69].

**Cu<sub>7</sub>In<sub>3</sub>**

Rooster: triklien  
 Ruimtegroep: P-1 (nummer 2)  
 Roosterparameters:  $a = 10.071\text{\AA}$ ;  $b = 9.126\text{\AA}$ ;  $c = 6.724\text{\AA}$   
 $\alpha = 90.22^\circ$ ;  $\beta = 82.84^\circ$ ;  $\gamma = 106.81^\circ$

Atomen per eenheidsceel: 40

Atomaire coördinaten:

<i>atoom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>bezettingsfactor</i>
Cu(1)	0	0	0	1
Cu(2)	0.5	0	0	1
Cu(3)	0.061	0.855	0.304	1
Cu(4)	0.696	0.541	0.843	1
Cu(5)	0.772	0.428	0.153	1
Cu(6)	0.866	0.294	0.444	1
Cu(7)	0.582	0.850	0.273	1
Cu(8)	0.838	0.998	0.339	1
Cu(9)	0.664	0.143	0.245	1
Cu(10)	0.654	0.694	0.539	1
Cu(11)	0.713	0.240	0.856	1
Cu(12)	0.251	0.019	0.033	1
Cu(13)	0.437	0.450	0.773	1
Cu(14)	0.866	0.587	0.471	1
Cu(15)	0.915	0.235	0.069	1
In(1)	0.944	0.472	0.793	1
In(2)	0.634	0.006	0.618	1
In(3)	0.518	0.720	0.921	1
In(4)	0.817	0.735	0.142	1
In(5)	0.104	0.164	0.322	1
In(6)	0.621	0.364	0.518	1

Tabel C.4: Kristallografische gegevens voor de Cu<sub>7</sub>In<sub>3</sub>  $\delta$ -fase [Kost80].



# Bijlage D

## Lijst van symbolen

$\alpha$	absorptiecoëfficiënt [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\ell$	optische weglengte [m]
$\lambda$	transitielengte [m]
$\mu, \alpha$	absorptiecoëfficiënt [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\eta$	efficiëntie van een zonnecel [ ]
$\kappa$	veerconstante [N/m]
$\phi$	elektrostatistische potentiaal [V]
$\rho$	ladingsdichtheid [ $\text{C}/\text{m}^3$ ]
$\sigma_c$	vangstwerkzamedoorsnede [ $\text{cm}^2$ ]
$\sigma_n$	vangst werkzame doorsnede voor elektronen [ $\text{m}^2$ ]
$\varepsilon$	diëlektrische constante ( $= \varepsilon_0 \varepsilon_r$ ) [F/m]
$\varepsilon_0$	permittiviteit van het vacuüm [ $8.854187 \times 10^{-12}$ F/m]
$\varepsilon_r$	relatieve diëlektrische constante ( $= \varepsilon/\varepsilon_0$ ) [ ]
$\xi$	elektrische veldsterkte [V/m]
$A$	Amplitude van de volledige (capaciteits-)transiënt [F]
$C$	capaciteit [F]
$C_0$	junctiecapaciteit zonder diepe defecten [F]
$c_n$	vangstcoëfficiënt voor elektronen [ $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ ]
$c_p$	vangstcoëfficiënt voor gaten [ $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ ]
$E_F$	energetische ligging Fermi-niveau [J of eV]
$E_G$	verboden zone [eV]
$e_n$	emissiesnelheid voor elektronen [ $\text{s}^{-1}$ ]
$e_p$	emissiesnelheid voor gaten [ $\text{s}^{-1}$ ]
$FF$	vulfactor [ ]

## Bijlage D

---

$E_T$	energetische ligging onzuiverheidsniveau [J of eV]
$G_P$	parallelconductantie (= $1/R_P$ ) [ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ ]
$h$	constante van Plank [ $6.626 \times 10^{-34}$ J·s of $4.135667 \times 10^{-15}$ eV·s]
$I$	stroom [A]
$I_{sc}$	kortsluitstroom [A]
$I_0$	saturatiestroom [A of A/cm <sup>2</sup> ]
$k_B$	constante van Boltzmann [ $1.38065 \times 10^{-23}$ J/K of $8.61734 \times 10^{-5}$ eV/K]
$L_{R,P}$	depletiebreedte bij respectievelijk sper- en pulsspanning gecorrigeerd voor de transitielengte (= $W_{R,P} - \lambda$ ) [m]
$m_n^*$	effectieve elektronmassa [kg]
$m_e^*$	relatieve effectieve massa voor elektronen [ ]
$m_h^*$	relatieve effectieve massa voor gaten [ ]
$n$	idealiteitsfactor van een diode [ ]
$n$	vrije elektronenconcentratie [m <sup>-3</sup> ]
$N_D$	donorconcentratie ( <i>ook algemeen</i> : achtergrondconcentratie) [m <sup>-3</sup> ]
$n_T$	concentratie defecten bezet met een elektron [m <sup>-3</sup> ]
$N_T$	defectconcentratie [m <sup>-3</sup> ]
$O$	oppervlakte [m <sup>2</sup> ]
$P_{max}$	maximaal vermogen geleverd door een zonnecel [W]
$P_{in}$	vermogen van het (op de zonnecel) invallend licht [W]
$p$	vrije gatenconcentratie [m <sup>-3</sup> ]
$q$	elementaire lading [ $1.60218 \times 10^{-19}$ C]
$Q$	lading [C]
$R_P$	parallelweerstand [ $\Omega\text{cm}$ ]
$R_S$	serieweerstand [ $\Omega\text{cm}$ ]
$T$	temperatuur [K]
$t$	tijd [s]
$t_0$	Dode tijd (tijd tussen afschakelen vulpuls en begin opname transiënt) [s]
$t_p$	pulsduur [s]
$T_W$	tijdsvenster (of periodebreedte) bij DLTS gedurende dewelke de transiënt geregistreerd wordt [s]
$V$	extern aangelegde spanning [V]
$V_{bi}$	ingebouwde spanning [V]
$V_{oc}$	openklemspaning [V]
$V_{R,P}$	respectievelijk sper- en pulsspanning [V]
$v_n$	thermische snelheid van elektronen [m/s]
$W$	depletiebreedte [m]



$W_{R,P}$  depletiegebied bij respectievelijk sper- en pulsspanning [m]



# Bijlage E

## Afkortingen en acroniemen

ADC	analoog-digitaalconvertor
AM	‘Air Mass’ = aanduiding voor de vorm van het invallend zonnenspectrum, rekening houdend met de atmosfeer. ( <i>b.v.: buiten de atmosfeer: AM 0; bij loodrechte inval op aardoppervlak: AM 1; standaardzonnenspectrum bij inval onder <math>48.2^\circ</math>: AM 1.5</i> )
arb. e.	arbitraire eenheden
BCC	‘Body Centered Cubic’
CC-DLTS	Constant Capacitance DLTS
CISCuT	CuInS <sub>2</sub> op Cu-tape
CIS-laag	Cu-In-S-laag (bestaande uit een of meerdere fasen Cu-In-S)
CL	‘cathodoluminescence’ = luminescentie als gevolg van excitatie met een elektronenbundel
CLTS	‘cryogenic linear temperature sensor’
CSS	‘Close-Spaced Sublimation’
CVD	‘Chemical Vapor Deposition’
DFT	Discrete Fouriertransformatie
DLTS	‘Deep Level Transient Spectroscopy’
EBIC	‘Electron beam induced current’
EDX	‘Energy Dispersive X-ray analysis’
ELIS	laboratorium voor Elektronica en Informatiesystemen
EMT	effectieve-massatheorie
FCC	‘Face Centered Cubic’
FEG-SEM	‘Field Emission Gun’ SEM
FT-DLTS	Fourier Transformatie DLTS

FWHM	breedte op halve hoogte (<Eng.: <i>Full Width at Half Maximum</i> )
HTDLTS	hoge temperatuur DLTS
iCCD	‘intensified Charge Coupled Device’
ITO	indium-tin-oxide
LO	Longitudinaal optisch
PCF	pulscorrectiefactor
PL	fotoluminescentie (<Eng.: <i>photoluminescence</i> )
PV	fotovoltaïsch (<Eng.: <i>photovoltaic</i> )
PVD	‘Physical Vapor Deposition’ (o.a. thermische evaporatie, elektronen- straalevaporatie...)
SCAPS	Solar Cell Capacitance Simulator (simulatiesoftware voor zonnecellen) [Burg00]
SEM	Elektronenmicroscopie (<Eng.: <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
SIMS	‘Secondary Ion Mass Spectroscopy’
SNMS	‘Secondary Neutral Mass Spectroscopy’
TCO	transparant geleidend oxide (<Eng.: <i>Transparent Conductive Oxide</i> )
TSC	thermisch gestimuleerde conductiviteit (<Eng.: <i>Thermally Stimulated Conductivity</i> )
TSCAP	thermisch gestimuleerde capaciteit (<Eng.: <i>Thermally Stimulated Ca- pacitance</i> )
XPS	X-stralen foto-elektronspectroscopie (<Eng.: <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> )
XRD	X-stralen diffractie (<Eng.: <i>X-Ray Diffraction</i> )
ZPL	nul-fononlijn (<Eng.: <i>Zero Phonon Line</i> )

# Bibliografie

- [Adir69] E. ADIROVICH, Y. YUABOV, EN G. YAGUDAEV. *Sov. Phys. Semicond.*, 3:61, 1969.
- [Agui94] J. AGUILAR-HERNÁNDEZ, G. CONTRERAS-PUENTE, J. FIGUEROA-ESTRADA, EN O. ZELAYA-ANGEL. Photoluminescence Studies of Semiconducting Polycrystalline CdTe Films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33(1A):37–41, 1994.
- [Agui03] J. AGUILAR-HERNÁNDEZ, M. CRDENAS-GARCIA, G. CONTRERAS-PUENTE, EN J. VIDAL-LARRAMENDI. Analysis of the 1.55 eV PL band of CdTe polycrystalline films. *Mat. Science and Engineering B*, 102:203–206, 2003.
- [Akim92] K. AKIMOTO, H. OKUYAMA, M. IKEDA, EN Y. MORI. Isoelectric oxygen in II-VI semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 60(1):91–93, 1992.
- [Bace94] R. BACEWICZ, W. GEBICKI, EN J. FILIPOWICZ. Raman-scattering in  $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{(1-x)}$  mixed-crystals. *J. Phys. Cond. Matter*, 6(49):L777–L780, 1994.
- [Baso92] B. BASOL. Processing high efficiency CdTe solar cells. *Int. J. Solar Energy*, 12:25–35, 1992.
- [Bih92] H. BIHRI, C. MESSAOUDI, D. SAYAH, A. BOYER, A. MZERD, EN M. ABD-LEFDIL. Properties of  $\text{CuInS}_2$  thin films prepared by spray pyrolysis. *Phys. Stat. Sol. a*, 129:193–200, 1992.
- [Bins80] J. BINSMA, L. GILING, EN J. BLOEM. Phase relations in the system  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ . *J. Crystal Growth*, 50:429–436, 1980.

- 
- [Bins81] J. BINSMA, L. GILING, EN J. BLOEM. Order-Disorder behaviour and teragonal distortion of chalcopyrite compounds. *Phys. Stat. Sol. a*, 63:595–603, 1981.
- [Bins82a] J. BINSMA, L. GILING, EN J. BLOEM. Luminescence of CuInS<sub>2</sub> - I. The broad band emission and its dependence on the defect chemistry. *J. Luminescence*, 27:35–53, 1982.
- [Bins82b] J. BINSMA, L. GILING, EN J. BLOEM. Luminescence of CuInS<sub>2</sub> - II. Exciton and near edge emission. *J. Luminescence*, 27:55–72, 1982.
- [Blas94] G. BLASSE EN G. GRABMAIER. *Luminescent materials*. Springer-Verlag, 1994.
- [Blon98] A. BLONDEEL. *Ontwikkeling van optische varianten van ‘Deep Level Transient Spectroscopy’ voor de karakterisatie van hoog-zuiver n-type germanium*. Doctoraatsproefschrift, Universiteit Gent, 1998.
- [Bonn72] D. BONNET EN H. RABENHORST. *Presented at 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New York, USA*, 1972.
- [Bonn92] D. BONNET. The CdTe thin film solar cell – an overview. *Int. J. Solar Energy*, 12:1–14, 1992.
- [Bonn98] D. BONNET EN P. MEYERS. Cadmium-telluride – Material for thin film solar cells. *J. Mater. Res.*, 13(10):2740–2753, 1998.
- [Bonn00] D. BONNET. Manufacturing of CSS CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362:547–552, 2000.
- [Bra79] P. BRANLICH. *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, volume 37 of *Topics in Applied Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 1979.
- [Bran73] G. BRANDT, A. RAEUBER, EN J. SCHNEIDER. ESR and X-ray analysis of the ternary semiconductor CuAlS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub> and AgGaS<sub>2</sub>. *Sol. State. Comm.*, 12(481-483):481–483, 1973.
- [Brid00] C. BRIDGE, P. DAWSON, P. BUCKLE, EN M. ÖZSAN. Low temperature photoluminescence spectroscopy of thin film, polycrystalline CdTe/CdS solar cell structures. *Simicond. Sci. Technol.*, 15:975–979, 2000.
- [Brin95] D. BRINK EN H. KUNERT. Photoluminescence of CdTe thin films containing a mixed crystal orientation. *J. Appl. Phys.*, 78(11):6720–6725, 1995.

- [Bron83] A. BRONIATOWSKI, A. BLOSSE, P. SRIVASTAVA, EN J. BOURGOIN. Transient capacitance measurements on resistive samples. *J. Appl. Phys.*, 54(6):2907–2910, 1983.
- [Burg96] A. BURGERS, J. EIKELBOOM, A. SCHÖNECKER, EN W. SINKE. Improved treatment of the strongly varying slope in fitting solar cell I-V curves. *ECN report (www.ecn.nl/zon/)*, 22, 1996.
- [Burg00] M. BURGELMAN, P. NOLLET, EN S. DEGRAVE. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362:527–532, 2000.
- [Burg05] M. BURGELMAN EN P. NOLLET. Admittance spectroscopy of thin film solar cells. *Solid State Ionics*, 176:2171–2175, 2005.
- [Capp93] P. CAPPER. *Properties of narrow gap cadmium-based compounds*. 1993.
- [Cava97] D. CAVALCOLI EN A. CAVALLINI. Defect States in plastically deformed n-type silicon. *Phys. Rev. B*, 56(16):10208–10214, 1997.
- [Chen84] M. CHEN, D. LANG, W. DAUTREMONT-SMITH, A. SERGENT, EN J. HARBISON. Effects of leakage current on deep level transient spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 44(8):790–792, 1984.
- [Clau91] P. CLAUWS. *Spectroscopische methodes voor de bepaling van defecten in halfgeleiders; identificatie en studie van de fysische eigenschappen van thermische donors in zuurstofrijke germanium*. Doctoraatsproefschrift, Universiteit Gent, 1991.
- [Cusa63] D. CUSANO. CdTe solar cells and photovoltaic heterojunctions in II-VI compounds. *Solid State Electron.*, 6(3):217–218, 1963.
- [Day79] D. DAY, M. HELIX, K. HESS, EN B. STREETMAN. Deep level transient spectroscopy for diodes with large leakage currents. *Rev. Sci. Instrum.*, 50(12):1571–1573, 1979.
- [Dean84] P. DEAN, G. WILLIAMS, EN G. BLACKMORE. Novel type of optical transition observed in MBE grown CdTe. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 17:2291–2300, 1984.
- [Degr00] S. DEGRAVE, M. BURGELMAN, EN P. NOLLET. Quantitative study of solar cells based on Cu-In-S based absorber layers grown by the CISCuT-process. *Opto-Electronics Review*, 8(4):295–298, 2000.

- 
- [Degr01] S. DEGRAVE, P. NOLLET, G. STOJANOSKA, M. BURGELMAN, EN K. DUROSE. Interpretation of aging experiments on CdTe/CdS solar cells. *Presented at 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC), Munich, Germany, 22-26 October, 2001.*
- [Ding69] R. DINGLE. Radiative lifetimes of donor-acceptor pairs in p-type gallium arsenide. *Phys. Rev.*, 184(3):788–796, 1969.
- [Diro75] A. DIROCHKA, G. IVANOVA, L. KURBATOV, E. SINITSYN, F. KHARAKHORIN, EN E. KHOLINA. Recombination radiation emitted from  $\text{CuInSe}_{2-x}\text{S}_x$ . *Sov. Phys. Semicond.*, 9:742–744, 1975.
- [Dmow93a] K. DMOWSKI, B. LEPLEY, EN E. LOSSON. A numerical procedure to determine near midgap level defect parameters in Schottky diodes with significant leakage current densities. *Rev. Sci. Instrum.*, 64(9):2655–2660, 1993.
- [Dmow93b] K. DMOWSKI, B. LEPLEY, E. LOSSON, EN M. BOUABDELLATI. A method to correct for leakage current effects in deep level transient spectroscopy measurements on Schottky diodes. *J. Appl. Phys.*, 74(6):3936–3943, 1993.
- [Duro02] K. DUROSE, D. BOYLE, A. ABKEN, C. OTTLEY, P. NOLLET, S. DEGRAVE, M. BURGELMAN, R. WENDT, J. BEIER, EN D. BONNET. Key Aspects of CdTe/CdS Solar Cells. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 229(2):1055–1064, 2002.
- [Eber05] J. EBERHARDT, H. METZNER, R. GOLDHAHN, F. HUDERT, U. REISLÖHNER, C. HÜLSEN, J. CIESLAK, T. HAHN, M. GOSSLA, A. DIETZ, G. GOBSCH, EN W. WITTHUHN. Defect-related photoluminescence of epitaxial  $\text{CuInS}_2$ . *Thin Solid Films*, 480-481:415–418, 2005.
- [Eber07] J. EBERHARDT, K. SCHULZ, H. METZNER, J. CIESLAK, T. HAHN, U. REISLÖHNER, M. GOSSLA, F. HUDERT, R. GOLDHAHN, EN W. WITTHUHN. Epitaxial and polycrystalline  $\text{CuInS}_2$  thin films: A comparison of opto-electronic properties. *Thin Solid Films*, 515:6147–6150, 2007.
- [Enna06] A. ENNAOUI, M. BAR, J. KLAER, T. KROPP, R. SAEZ-ARAOZ, EN M. LUX-STEINER. Highly-efficient Cd-free  $\text{CuInS}_2$  thin-film solar cells and mint-modules with  $\text{Zn}(\text{S},\text{O})$  buffer layers prepared by an alternative chemical bath process. *Prog. Photovolt.*, 14(6):499–511, 2006.
- [Enze06] T. ENZENHOFER, T. UNOLD, EN H. SCHOCK. Photoluminescence and Raman Spectroscopy on doped  $\text{CuInS}$  thin films for solar cells. *Presented at the*



- 21<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference (EPVSEC), Dresden, Germany, 2006.
- [Eryi03] R. ERYIGIT, C. PARLAK, EN R. ERYIGIT. Ab initio vibrational and dielectric properties of chalcopyrite CuInS<sub>2</sub>. *Eur. Phys. J. B*, 33:251–254, 2003.
- [Eur007] EUROSERVER. 3.4 GWp installed in European Union. *Photovoltaic energy barometer*, 178:49–70, April 2007.
- [Fahr00] A. FAHRENBRUCH. Modeling results for CdS/CdTe solar cells. *Colorado State University (CSU) Report*, March 2000.
- [Feng86] Z. FENG, A. MASCARENHAS, EN W. CHOYKE. Low temperature photoluminescence spectra of (001) CdTe films grown by molecular beam epitaxy at different substrate temperatures. *J. Luminescence*, 35:329–341, 1986.
- [Feng88] Z. FENG, M. BEVAN, W. CHOYKE, EN S. KRISHNASWAMY. A photoluminescence comparison of CdTe thin films grown by molecular beam epitaxy, metalorganic chemical vapor deposition, and sputtering in ultrahigh vacuum. *J. Appl. Phys.*, 64(5):2595–2600, 1988.
- [Figu86] J. FIGUEROA, SNCHEZ-SINENCIO, J. MENDOZA-ALVAREZ, O. ZELAYA, VSQUEZ-LPEZ, EN J. HELMAN. Influence of Cd vacancies on the photoluminescence of CdTe. *J. Appl. Phys.*, 60(1):452–454, 1986.
- [Frit01] J. FRITSCHÉ, S. GUNST, E. GOLUSDA, M. LEJARD, A. THIBEN, T. MAYER, A. KLEIN, R. WENDT, R. GEGENWART, D. BONNET, EN W. JAEGERMANN. Surface analysis of CdTe thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 387:161–164, 2001.
- [Frit02] J. FRITSCHÉ, T. SCHULMEYER, D. KRAFT, A. THISSEN, A. KLEIN, EN W. JAEGERMANN. Utilization of sputter depth profiling for the determination of band alignment at polycrystalline CdTe/CdS heterointerfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 81(12):2297–2299, 2002.
- [Fros98] F. FROST, A. SCHINDLER, EN F. BIGL. Ion beam smoothing of indium-containing III-V compound semiconductors. *Appl. Phys. A*, 66:663–668, 1998.
- [Fthe05] V. FTHENAKIS, M. FUHRMANN, J. HEISER, A. LANZIROTTI, J. FITTS, EN W. WANG. Emissions and encapsulation perspectives of cadmium in CdTe PV modules during fires. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 13(8):713–723, 2005.

- 
- [Gast80] L. GASTALDI EN L. SCARAMUZZA. Single-crystal structure analysis of the spinel copper pentaindium octasulphide. *Acta. Cryst.*, B36:2751–2753, 1980.
- [Grec00] D. GRECU, A. COMPAAN, D. YOUNG, U. JAYAMAHA, EN D. ROSE. Photoluminescence of Cu-doped CdTe and related stability issues in CdS/CdTe solar cells. *J. Appl. Phys.*, 88(5):2490–2496, 2000.
- [Gril95] P. GRILLOT, S. RINGEL, E. FITZGERALD, G. WATSON, EN Y. XIE. Electron trapping kinetics at dislocations in relaxed  $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}/\text{Si}$  heterostructures. *J. Appl. Phys.*, 77(7), 1995.
- [Guid87] D. GUIDOTTI, E. HASAN, H. HOVEL, EN M. ALBERT. Degradation of band-gap photoluminescence in GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 50:912–914, 1987.
- [Hall98] D. HALLIDAY, J. EGGLESTON, EN K. DUROSE. A study of the depth dependence of photoluminescence from thin film CdS/CdTe solar cells using bevel etched samples. *Thin Solid Films*, 322:314–318, 1998.
- [Hofm92] D. HOFMANN, P. OMLING, EN H. GRIMMEISS. Identification of the chlorine A center in CdTe. *Phys. Rev. B*, 45(11):6247–6250, 1992.
- [Hubb56] M. HUBBERT. Nuclear Energy and the Fossil Fuels. *Presented at the Spring Meeting of the Southern District, American Petroleum Institute, San Antonio, Texas, 7-9 March, 1956.*
- [Huyl89] G. HUYLEBROECK. *DLTS van transitietmetalen in germanium*. Doctoraatsproefschrift, Universiteit Gent, 1989.
- [Ikeda82] K. IKEDA EN H. TAKAOKA. Deep level Fourier spectroscopy for determination of deep level parameters. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21:462, 1982.
- [Ito02] A. ITO EN Y. TOKUDA. Deformation of a deep-level transient spectroscopy spectrum by an inhomogeneous carrier concentration depth profile. *Solid State Electronics*, 46:1307–1313, 2002.
- [Izum99] Y. IZUMI, S. OKAMOTO, K. TANAKA, EN Y. INOUE. An X-ray photoelectron spectroscopy study of elements' chemical states in  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  Blue Electroluminescent Thin Films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38(8):4798–4801, 1999.
- [Jahn01] U. JAHN, T. OKAMOTO, A. YAMADA, EN M. KONAGAI. Doping and intermixing in CdS/CdTe solar cells fabricated under different conditions. *J. Appl. Phys.*, 90(5):2553–2558, 2001.

- [Jone70] O. JONES. Standard spectral power distributions. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 3:1967–1976, 1970.
- [Kami04] E. KAMINSKA, A. PIOTROWSKAA, K. GOLASZEWSKAA, R. KRUSZKA, A. KUCHUK, J. SZADE, A. WINIARSKI, J. JASINSKI, EN Z. LILIENTAL-WEBER. ZnO–GaN tunnel junction for transparent ohmic contacts to p-GaN. *J. Alloys Compounds*, 371:129–132, 2004.
- [Kawa97] H. KAWAZOE, M. YASUKAWA, H. HYODO, M. KURITA, H. YANAGI, EN H. HOSONO. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO<sub>2</sub>. *Nature*, 389(6654):939–942, 1997.
- [Kazm75] L. KAZMERSKI, M. AYYAGARI, EN G. SANBORN. CuInS<sub>2</sub> thin films: Preparation and properties. *J. Appl. Phys.*, 46(11):4865–4869, 1975.
- [Kazm77] L. KAZMERSKI EN G. SANBORN. CuInS<sub>2</sub> thin-film homojunction solar cells. *J. Appl. Phys.*, 48(7):3178–3210, 1977.
- [Kirc81] D. KIRCHNER, W. SCHAFF, G. MARACAS, EN L. EASTMAN. The analysis of exponential and non-exponential transients in deep-level transient spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 53:6462, 1981.
- [Klen97] R. KLENK, U. BLIESKE, V. DIETERLE, K. ELLMER, S. FIECHTER, I. HENGEL, A. JÄGER-WALDAU, T. KAMPSCHULTE, C. KAUFMANN, J. KLAER, M. LUX-STEINER, D. BRAUNGER, D. HARISKOS, M. RUCKH, EN H. SCHOCK. Properties of CuInS<sub>2</sub> thin films grown by a two-step process without H<sub>2</sub>S. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 49:349–356, 1997.
- [Knob96] K. KNOBLOCH EN H. ALEXANDER. Behaviour of an amphoteric defect under standard DLTS and beam injection DLTS, respectively. *Mat. Science and Engineering B*, 42:63–66, 1996.
- [Kono01] I. KONOVALOV, O. TOBER, M. WINKLER, EN K. OTTE. Electrical properties of Cu-In-S absorber prepared on Cu tape (CISCuT). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 67:49–58, 2001.
- [Kono03] I. KONOVALOV EN R. SZARGAN. Valence band alignment with a small spike at the CuI/CuInS<sub>2</sub> interface. *Appl. Phys. Lett.*, 82(13):2088–2090, 2003.
- [Kost80] A. KOSTER, L. WOLFF, EN G. VISSER. Structure of copper-indium Cu<sub>7</sub>In<sub>3</sub>. *Acta Cryst.*, B36:3094–3096, 1980.

- 
- [Krun99] M. KRUNKS, O. BIJAKINA, T. VAREMA, V. MIKLIB, EN E. MELLIKOV. Structural and optical properties of sprayed CuInS<sub>2</sub>. *Thin Solid Films*, 338:125–130, 1999.
- [Krus97] J. KRUSTOK, H. COLLAN, EN K. HJELT. Does the low-temperature Arrheniusplot of the photoluminescence intensity in CdTe point towards an erroneous activation energy? *J. Appl. Phys.*, 81(3):1442–1445, 1997.
- [Kudo98] A. KUDO, H. YANAGI, H. HOSONO, EN H. KAWAZOE. SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: A p-type conductive oxide with wide band gap. *Appl. Phys. Lett.*, 73(2):220–222, 1998.
- [Kwak06] J. KWAK, S. KWON, EN K. LIM. Fabrication of a n-p-p tunnel junction for a protocrystalline silicon multilayer/amorphous silicon tandem solar cell. *J. Non-Crystalline Solids*, 352:1847–1850, 2006.
- [Land82] LANDOLT EN BÖRNSTEIN. *Physics of non-tetrahedrally bonded binary compounds II*, volume 17b of *Numerical data and functional relationships in science and technology, New Series, Group III*. Springer-Verlag, 1982.
- [Lang74] D. LANG. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 45(7):3023–3032, 1974.
- [Lehm03] H. LEHMANN. *Energy Rich Japan*. 2003. Project report.
- [Levi97] D. LEVI, L. WOODS, D. ALBIN, T. GESSERT, D. NILES, A. SWARTZLANDER, D. ROSE, R. AHRENKIEL, EN P. SHELDON. Back contact effects on junction photoluminescence in CdTe/CdS solar cells. *Presented at 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, California, 29 September – 3 October, 1997*.
- [Lewe91] H. LEWERENZ EN N. DIETZ. Brewster angle spectroscopy: a new method for characterization of defect levels in semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 59(12):1470–1472, 1991.
- [Lewe93] H. LEWERENZ EN N. DIETZ. Defect identification in semiconductors by Brewster angle spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 73(10):4975–4987, 1993.
- [Li79] P. LI, R. ANDERSON, EN R. PLOVNIK. Dielectric constant of CuInSe<sub>2</sub> by capacitance measurements. *J. Phys. Chem. Solids*, 40:333–334, 1979.
- [Look76] D. LOOK EN J. MANTHURUTHIL. Electron and hole conductivity in CuInS<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. Solids*, 37:173–180, 1976.

- [Look95a] D. LOOK, Z. FANG, EN J. SIZELOVE. Accurate Measurement of Capture Cross Sections in Deep Level Transient Spectroscopy: Application to EL2 in GaAs. *J. Elec. Mat.*, 24(10):1461–1464, 1995.
- [Look95b] D. LOOK, Z. FANG, EN J. SIZELOVE. Convenient determination of concentration and energy in deep-level transient spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 77(4):1407–1410, 1995.
- [Look95c] D. LOOK EN J. SIZELOVE. Depletion with and capacitance transient formulas for deep traps of high concentration. *J. Appl. Phys.*, 78(4):2848–2850, 1995.
- [Maed65] K. MAEDA. Temperature dependence of pair band luminescence in GaP. *J. Phys. Chem. Solids*, 26:595–605, 1965.
- [Mass81] G. MASSÉ, N. LAHLOU, EN C. BUTTI. Luminescence and lattice defects in CuInS<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. Solids*, 42:449–454, 1981.
- [Mass90] G. MASSÉ. Concerning lattice defects and defect levels in CuInSe<sub>2</sub> and the I-III-VI<sub>2</sub> compounds. *J. Appl. Phys.*, 68(5):2206–2210, 1990.
- [Meij83] E. MEIJER, L. LEDEBO, EN Z. WANG. Influence from free-carrier tails in deep level transient spectroscopy. *Solid State Comm.*, 46(3):255–258, 1983.
- [Molv84] E. MOLVA, J. PAUTRAT, K. SAMINADAYAR, G. MILCHBERG, EN N. MAGNEA. Acceptor states in CdTe and comparison with ZnTe. General trends. *Phys. Rev. B*, 30(6):3344–3354, 1984.
- [Mout98] H. MOUTINHO, M. AL-JASSIM, D. LEVI, P. DIPPO, EN L. KAZMER-SKI. Effects of CdCl<sub>2</sub> treatment on the recrystallization and electro-optical properties of CdTe thin films. *J. Vac. Sci. Tech.*, 16:1251–1257, 1998.
- [Naka02] K. NAKAMURA, T. FUJIHARA, T. TOYAMA, EN H. OKAMOTO. Influence of CdCl<sub>2</sub> Treatment on Structural and Electrical Properties of Highly Efficient 2- $\mu$ m-Thick CdS/CdTe Thin Film Solar Cells. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41:4474–4480, 2002.
- [Nanu04] M. NANU, J. SCHOONMAN, EN A. GOOSSENS. Raman and PL study of defect-ordering in CuInS<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 451-452:193–197, 2004.

- 
- [Niem97] A. NIEMEGER EN M. BURGELMAN. Effects of the Au/CdTe back contact on IV and CV characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells. *J. Appl. Phys.*, 81:2881–2886, 1997.
- [Nite85] R. NITECKI EN B. POHORYLES. Tunneling from dislocation cores in silicon Schottky diodes. *Appl. Phys. A*, 36:55, 1985.
- [Noll04] P. NOLLET. *Karakterisatie en modellering van CdTe/CdS dunne-filmzonnecellen*. Doctoraatsproefschrift, Universiteit Gent, 2004.
- [Nolz98] G. NOLZE EN W. KRAUS. PowderCell 2.0 for Windows. *Powder Diffraction*, 13(4):256–259, 1998.
- [Ogaw94] Y. OGAWA, A. JÄGER-WALDAU, Y. HASHIMOTO, EN K. ITO. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CdS/CuInS<sub>2</sub> thin film solar cell with 9.7% efficiency. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33(12B):L1775–L1777, 1994.
- [Okam98] T. OKAMOTO, Y. MATSUZAKI, N. AMIN, A. YAMADA, EN M. KONAGAI. Characterization of highly Efficient CdTe Thin Film Solar Cells by Low-Temperature Photoluminescence. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37(7):3894–3899, 1998.
- [Okam01] T. OKAMOTO, A. YAMADA, EN M. KONAGAI. Optical and electrical characterizations of highly efficient CdTe thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 387:6–10, 2001.
- [Okuy83] M. OKUYAMA, H. TAKAKURA, EN Y. HAMAKAWA. Fourier-transformation analysis of deep level transient signals in semiconductors. *Solid-St. Electron.*, 26:689, 1983.
- [Omli83] P. OMLING, L. SAMUELSON, EN H. GRIMMEISS. Deep level transient spectroscopy evaluation of nonexponential transients in semiconductor alloys. *J. Appl. Phys.*, 54(9):5117–5122, 1983.
- [Omli85] P. OMLING, E. WEBER, L. MONTELIUS, H. ALEXANDER, EN J. MICHEL. Electrical properties of dislocations and point defects in plastically deformed silicon. *Phys. Rev. B*, 32(10):6571–6581, 1985.
- [Pank75] J. PANKOVE. *Optical processes in semiconductors*. Dover Publications, Inc., 1st edition, 1975.

- [Penn98] J. PENNDORF, M. WINKLER, O. TOBER, D. RÖSER, EN K. JACOBS. CuInS<sub>2</sub> thin film formation on a Cu tape substrate for photovoltaic applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 53:285–298, 1998.
- [Poat78] J. POATE, K. TU, EN J. MAYER. *Thin films – interdiffusion and reactions*. John Wiley and sons, 1978.
- [Poel88] D. POELMAN EN J. VENNİK. The temperature dependence of the optical properties of thin CdTe films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 21:1004–1007, 1988.
- [Pons83] D. PONS. Accurate determination of the free carrier capture kinetics of deep traps by space-charge methods. *Thin Solid Films*, 403-404:3644–3657, 1983.
- [Pott00] M. POTTER, D. HALLIDAY, M. COUSINS, EN K. DUROSE. A Study of the effects of varying cadmium chloride treatment on the luminescent properties of CdTe/CdS thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362:248–252, 2000.
- [PV01] A. PICOS-VEGA, H. ARIZPE-CHVEZ, O. ZELAYA-ANGEL, R. RAMIREZ-BON, EN F. ESPINOZA-BELTRÁN. Presence of oxygen in the lattice of CdTe thin films. *J. Appl. Phys.*, 89(11):6073–6078, 2001.
- [Rama03] K. RAMANATHAN, M. CONTRERAS, C. PERKINS, S. ASHER, F. HASSOON, J. KEANE, D. YOUNG, M. ROMERO, W. METZGER, R. NOUFI, J. WARD, EN A. DUDA. Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> thin-film solar cells. *Prog. Photovolt.*, 11:225–230, 2003.
- [Rudi05] E. RUDIGIER, T. ENZENHOFER, EN R. SCHEER. Determination of the quality of CuInS<sub>2</sub>-based solar cells combining Raman and photoluminescence spectroscopy. *Thin Solid Films*, 480-482:327–331, 2005.
- [Rudi07] E. RUDIGIER, T. ENZENHOFER, EN R. SCHEER. Determination of the quality of CuInS<sub>2</sub>-based solar cells combining Raman and Photoluminescence spectroscopy. *Thin Solid Films*, in press, 2007.
- [Sche93] R. SCHEER, T. WALTER, H. SCHOCK, M. FEARHEILEY, EN H. LEWENZ. CuInS<sub>2</sub> based thin film solar cells with 10.2% efficiency. *Appl. Phys. Lett.*, 63(24):3294–3296, 1993.
- [Schm92] T. SCHMIDT, K. LISCHKA, EN W. ZULEHNER. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors. *Phys. Rev. B*, 45(16):8989–8994, 1992.

- 
- [Schr95] W. SCHRÖTER, J. KRONEWITZ, U. GNAUERT, F. RIEDEL, EN M. SEIBT. Bandlike and localized states at extended defects in silicon. *Phys. Rev. B*, 52(9):13726–13729, 1995.
- [Schr98] D. SCHRODER. *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, Inc., 2nd edition, 1998.
- [Shvy03] D. SHVYDKA, C. VERZELLA, V. KARPOV, EN A. COMPAAN. Photoluminescence fatigue and related degradation in thin-film photovoltaics. *J. Appl. Phys.*, 94(6):3901–3906, 2003.
- [Sieb04] S. SIEBENTRITT. *Shallow defects in the wide gap chalcopyrite CuGaSe<sub>2</sub>*. Habilitationsschrift, Freien Universität Berlin, Hanh-Maitner-Institut, december 2004.
- [Siem01] K. SIEMER, J. KLAER, I. LUCK, EN D. BRÄUNIG. DLTS measurements on CISCuT solar cells. *Thin Solid Films*, 387:222–224, 2001.
- [Simo85a] E. SIMOEN. *Studie van ultra-zuiver Ge voor de fabricatie van  $\gamma$ -detectors met behulp van deep level transient spectroscopy*. Doctoraatsproefschrift, Universiteit Gent, 1985.
- [Simo85b] E. SIMOEN, P. CLAUWS, EN J. VENNIK. The determination of deep level concentrations in high-resistivity semiconductors by DLTS, with special reference to germanium. *Journal of Physics D*, 18(10):2041–2058, 1985.
- [Simo87] E. SIMOEN, P. CLAUWS, G. HUYLEBROECK, EN J. VENNIK. DLTS of gold impurities in Germanium. *Semicond. Sci. Technol.*, 2:507–512, 1987.
- [Simo92] E. SIMOEN. Deep-level transient spectroscopy of detector-grade high-resistivity float-zone silicon. *J. Electronic Mat.*, 21(5):533–541, 1992.
- [Song03] S. SONG, J. WANG, EN M. ISSHIKI. Cd-vacancy-related excitonic emission in CdTe. *J. Crystal Growth.*, 257:231–236, 2003.
- [Sroc94a] B. SROCKA, H. SCHEFFLER, EN D. BIMBERG. Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> level as a recombination center in In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As. *Phys. Rev. B*, 49(15):10259–10268, 1994.
- [Sroc94b] B. SROCKA, H. SCHEFFLER, EN D. BIMBERG. Rhodium- and iridium-related deep levels in In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As. *Appl. Phys. Lett.*, 64(20):2679–2681, 1994.



- [Stad95] W. STADLER, D. HOFFMAN, H. ALT, T. MUSCHIK, B. MEYER, E. WEIGEL, G. MÜLLER-VOGT, M. SALK, E. RUPP, EN K. BENZ. Optical investigations of defects in  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ . *Phys. Rev. B*, 51(16):10619–10630, 1995.
- [Stan81] J. STANNARD, H. DAY, M. BARK, EN S. LEE. Spectroscopic line fitting to DLTS Data. *Solid State Electronics*, 24(11):1009–1013, 1981.
- [Stie85] D. STIEVENARD, M. LANNOO, EN J. BOURGOIN. Transient capacitance spectroscopy in heavily compensated semiconductors. *Solid State Electronics*, 28(5):485–492, 1985.
- [Stol93] L. STOLT, J. HEDRTRÖM, J. KESSLER, M. RUCKH, K. VELTHAUS, EN H. SCHOCK. ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin-film solar cells with improved performance. *Appl. Phys. Lett.*, 62(6):597–599, 1993.
- [Stra69] M. STRAUMANIS EN L. YU. Lattice parameters, densities, expansion coefficients and perfection of structure of Cu and of Cu-In  $\alpha$  phase. *Acta Cryst.*, A25:676–682, 1969.
- [Szki91] W. SZKIELKO. On DLTS experiments with extended defects. *Acta Physica Polonica A*, 79(2-3):271–275, 1991.
- [Tagu74] T. TAGUCHI, J. SHIRAHUJI, EN Y. INUISHI. High-purity CdTe single-crystals grown from solutions. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 13(7):1169–1170, 1974.
- [Tang84] C. TANG EN F. VAZAN. Effect of oxygen on the photoluminescence of CdS/CdTe thin films. *J. Appl. Phys.*, 55(10):3886–3888, 1984.
- [Tell71] B. TELL, J. SHAY, EN H. KASPER. Electrical Properties, Optical Properties, and Band Structure of  $\text{CuGaS}_2$  and  $\text{CuInS}_2$ . *Phys. Rev. B*, 4:2463–2471, 1971.
- [Thur85] I. THURZO EN F. DUBECKÝ. On the role of the back contact in DLTS experiments with Schottky diodes. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 89:693–698, 1985.
- [Tiwa92] A. TIWARI, S. BLUNIER, EN H. ZOGG. Study of As-doping and surface reconstructions in molecular beam epitaxy grown CdTe(100) on  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2/\text{Si}(100)$ . *Appl. Phys. Lett.*, 60(5), 1992.
- [Tö97] K. TÖPER, J. BRUNS, R. SCHEER, M. WEBER, A. WEIDINGER, EN D. BRÄUNIG. Photoluminescence of  $\text{CuInS}_2$  thin films and solar cells modified by postdeposition treatments. *Appl. Phys. Lett.*, 71(4):482–484, 1997.

- 
- [Tomo87] H. TOMOKAGE, T. MIYAMOTO, H. OKUSHI, EN Y. TOKUMARU. Method of determining capture cross section including a slow capture of carriers in the depletion edge region. *J. Appl. Phys.*, 62(12):4806–4811, 1987.
- [Tyan82] Y. TYAN EN E. PEREZ-ALBUERNE. *Presented at 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, USA, 1982.*
- [Ueda01] K. UEDA, T. HASE, H. YANAGI, H. KAWAZOE, H. HOSONO, H. OHTA, M. ORITA, EN M. HIRANO. Epitaxial growth of transparent p-type conducting  $\text{CuGaO}_2$  thin films on sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, 89(3):1790–1793, 2001.
- [Ueng90a] H. UENG EN H. HWANG. The defect structure of  $\text{CuInS}_2$ . Part II: Thermal annealing defects. *J. Phys. Chem. Solids*, 51(1):1–10, 1990.
- [Ueng90b] H. UENG EN H. HWANG. The defect structure of  $\text{CuInS}_2$ . Part III: Extrinsic Impurities. *J. Phys. Chem. Solids*, 51(1):11–18, 1990.
- [Vald96] V. VALDNA, F. BUSCHMANN, EN E. MELLIKOV. Conductivity conversion in CdTe layers. *J. Crystal Growth*, 161:164–167, 1996.
- [Vers04a] J. VERSCHRAEGEN, M. BURGELMAN, EN J. PENNDORF. Analysis of Mott-Schottky plots of  $\text{CuInS}_2$ -on-Cu-tape solar cells. *Proceedings of the 19<sup>th</sup> European Photovoltaic Conference (EPVSEC), Paris, France, blzn. 1959–1961, juni 2004.*
- [Vers04b] J. VERSCHRAEGEN, M. BURGELMAN, EN J. PENNDORF. Interpretation of capacitance measurements in  $\text{CuInS}_2$  – on-Cu-tape solar cells. *Thin Solid Films*, 451-452:179–183, 2004.
- [Vers05a] J. VERSCHRAEGEN, M. BURGELMAN, EN J. PENNDORF. Electronic properties of  $\text{CuInS}_2$ -on-Cu-tape solar cells with and without the CuI buffer layer. *Presented at the 20<sup>th</sup> European Photovoltaic Conference (EPVSEC), Barcelona, Spain, juni 2005.*
- [Vers05b] J. VERSCHRAEGEN, M. BURGELMAN, EN J. PENNDORF. Temperature dependence of the diode ideality factor in  $\text{CuInS}_2$ -on-Cu-tape solar cells. *Thin Solid Films*, 480-481:307–311, 2005.
- [Vers05c] J. VERSLUYS. *Onderzoek naar diepe toestanden in CdTe/CdS dunne film-zonnecellen met behulp van Deep Level Transient Spectroscopy.* Doctoraatsproefschrift, Universiteit Gent, 2005.

- [Vers07a] J. VERSCHRAEGEN. *Karakterisering en modellering met SCAPS van de CISCuT dunne-filmzonnecel*. Doctoraatsproefschrift, Universiteit Gent, 2007.
- [Vers07b] J. VERSCHRAEGEN EN M. BURGELMAN. Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in SCAPS. *Thin Solid Films*, 515(15):6276–6279, 2007.
- [Viso03] I. VISOLY-FISHER, S. COHEN, EN D. CAHEN. Direct evidence for grain-boundary depletion in polycrystalline CdTe from nanoscale-resolved measurements. *Appl. Phys. Lett.*, 82(4):556–557, 2003.
- [Waki03a] K. WAKITA, M. MATSUO, G. HU, M. IWAI, EN N. YAMAMOTO. Effects of annealing on photoluminescence spectra in CuInS<sub>2</sub> crystals. *Thin Solid Films*, 431-432:184–185, 2003.
- [Waki03b] K. WAKITA, N. NAKAYAMA, EN G. HU. Time-resolved photoluminescence of free excitons in CuInS<sub>2</sub> by resonant excitation. *Thin Solid Films*, 431-432:181–183, 2003.
- [Wang84] A. WANG EN C. SAH. Determination of trapped charge emission rates from nonexponential capacitance transients due to high trap densities in semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 55(2):565–570, 1984.
- [Weis88] S. WEISS EN R. KASSING. Deep level transient fourier spectroscopy (DLTFS) – A technique for the analysis of deep level impurities. *Solid-St. Electron.*, 31(12):1733–1742, 1988.
- [WGBU04] WGBU (GERMAN ADVISORY COUNCIL ON GLOBAL CHANGE). *World in transition – Towards sustainable energy systems*. Earthscan, 2004.
- [Wien00] J. WIENKE, M. BRIEKO, EN A. VAN DER HEIDE. Contacting and interconnection of CISCuT material. *Presented at the 16<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference (EPVSEC), Glasgow, United Kingdom*, mei 2000.
- [Wien01] J. WIENKE, V. GROEN-SMIT, M. BURGELMAN, S. DEGRAVE, EN J. PENNDORF. Optimization of CISCuT cell design. *Thin Solid Films*, 387:165–168, 2001.
- [Wink00] M. WINKLER, O. TOBER, J. PENNDORF, K. SZULZEWSKY, D. RÖSER, G. LIPPOLD, EN K. OTTE. Phase constitution and element distribution in the Cu-In-S based absorber layers grown by the CISCuT-process. *Thin Solid Films*, 361-362:273–277, 2000.

- 
- [Wink01] M. WINKLER, J. GRIESCHE, O. TOBER, J. PENNDORF, E. BLECHSCHMIED, EN K. SZULZEWSKY. CISCuT absorber layers – the present model of thin film growth. *Thin Solid Films*, 387:86–88, 2001.
- [Wink04] M. WINKLER, J. GRIESCHE, I. KONOVALOV, J. PENNDORF, J. WIENKE, EN O. TOBER. CISCuT-solar cells and modules on the basis of CuInS<sub>2</sub> on Cu-tape. *Solar Energy*, 77:705–716, 2004.
- [Wood98] L. WOODS, D. LEVI, V. KAYDANOV, G. ROBINSON, EN R. AHRENKIEL. Electrical characterization of CdTe grain-boundary properties from as processed CdTe/CdS solar cells. *Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, blzn. 1043–1046, 1998.
- [Wood00] L. WOODS, G. ROBINSON, EN D. LEVI. The effects of CdCl<sub>2</sub> on CdTe electrical properties using a new theory for grain-boundary conduction. *Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, blzn. 603–606, 2000.
- [Wu01] X. WU, R. DHERE, D. ALBIN, T. GESSERT, C. DEHART, J. KEANE, A. DUDA, T. COUTTS, S. ASHER, D. LEVI, H. MOUTINHO, Y. YAN, T. MORIARTY, S. JOHNSTON, K. EMERY, EN P. SHELDON. High-efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells. *Presented at the National Center for Photovoltaics (NCPV) Program Review Meeting, Lakewood, Colorado, 14–17 October, 2001*.
- [Yan01] Y. YAN, D. ALBIN, EN M. AL-JASSIM. Do grain boundaries assist S diffusion in polycrystalline CdS/CdTe heterojunctions? *Appl. Phys. Lett.*, 78(2):171–173, 2001.
- [Yu70] A. YU. Electron tunneling and contact resistance of metal-silicon contact barriers. *Solid State Electronics*, 13:239–247, 1970.
- [Zani78] K. ZANIO. *Cadmium Telluride*, volume 13 of *Semiconductors and semimetals*. Academic Press, 1978.

# Publicatielijst<sup>1</sup>

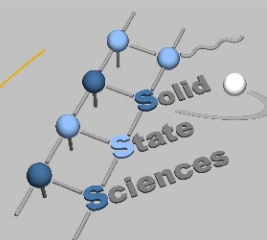
- P. CLAUWS, J. VAN GHELUWE, J. LAUWAERT, E. SIMOEN, J. VANHELLEMONT, M. MEURIS, A. THEUWIS, Deep level transient spectroscopy of transition metal impurities in germanium. *Physica B, Article in Press*, 2007.
- J. LAUWAERT, J. VAN GHELUWE, P. CLAUWS, Electrical passivation by hydrogen of substitutional cobalt in monocrystalline germanium. *Physica B, Article in Press*, 2007.
- ★ J. VAN GHELUWE, P. CLAUWS, Study of thin film CuInS<sub>2</sub>-on-Cu-tape (CIS-CuT) solar cells using deep level transient spectroscopy (DLTS). *Thin Solid Films*, 511:6256-6259, 2007.
- ★ J. VAN GHELUWE, J. VERSLUYS, D. POELMAN, J. VERSCHRAEGEN, M. BURGELMAN, P. CLAUWS, A photoluminescence and structural analysis of CuInS<sub>2</sub>-on-Cu-tape solar cells (CISCuT). *Thin Solid Films*, 511:304-308, 2006.
- ★ J. VAN GHELUWE, J. VERSLUYS, D. POELMAN, P. CLAUWS, Photoluminescence study of polycrystalline CdS/CdTe thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 480:264-268, 2005.
- P. SMET, J. VAN GHELUWE, D. POELMAN, R. VAN MEIRHAEGHE, Photoluminescence of electron beam evaporated CaS:Bi thin films. *J. Luminescence*, 104:145-150, 2003.

---

<sup>1</sup>De publicaties aangeduid met ★ zijn rechtstreeks gerelateerd aan dit doctoraatsproefschrift.







Faculteit Wetenschappen  
Vakgroep Vastestofwetenschappen