

**Elektronische und chemische
Eigenschaften von Grenzflächen und
Oberflächen in optimierten
 Cu(In,Ga)(S,Se)_2
Dünnschichtsolarzellen**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayrischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Lothar Weinhardt

aus Heidelberg

Würzburg 2005

Eingereicht am: 29.10.2005
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Umbach
 2. Gutachter: Prof. Dr. V. Dyakonov
 3. Gutachter: Prof. Dr. J. Parisi
- der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. E. Umbach
 2. Prüfer: Prof. Dr. V. Dyakonov
 3. Prüfer: Prof. Dr. J. Parisi
 4. Prüfer: Prof. Dr. G. Reents
- im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 8.12.2005

Doktorurkunde ausgehändigt am:.....

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Methodische Grundlagen	5
2.1	Photoelektronenspektroskopie	5
2.2	Augerelektronenspektroskopie	7
2.3	Inverse Photoelektronenspektroskopie	8
2.4	Röntgenemission	9
2.5	Röntgenabsorption	12
2.6	Bandanpassung an Halbleiter-Heterokontakten	13
3	Experimentelles	17
4	Die $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)(\text{S}_{1-y}, \text{Se}_y)_2$-Dünnschichtsolarzelle	19
5	Die Grenzflächen der „Shell-$\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$“-Dünnschichtsolarzelle	21
5.1	Herstellungsprozeß der Shell-CIGSSe-Solarzelle	21
5.2	Die $\text{CdS}/\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ -Grenzfläche	23
5.3	Die $i\text{-ZnO}/\text{CdS}$ -Grenzfläche	27
5.4	Die Grenzfläche zum Molybdänrückkontakt	37
5.5	$\text{NH}_3\text{-}/\text{Cd}^{2+}$ -Vorbehandlung des Absorbers	47
5.6	Die ILGAR $\text{Zn}(\text{O}, \text{OH})/\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ -Grenzfläche	62
5.7	Ausblick: $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$ -Pufferschichten	71
6	Untersuchungen an $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$-Solarzellen für Weltraumanwendungen	73
6.1	Herstellung der Absorber	74
6.2	Absorber-Behandlungen	75
6.3	Die $\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ Grenzfläche	85
7	Oberflächenbandlücken in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$-Absorbern	91
7.1	Herstellung der Absorber	92
7.2	Ergebnisse der Messungen	94
8	Resonante Inelastische Röntgenstreuung an CdS und ZnS	99
8.1	Die S $L_{2,3}$ Emissionsspektren von CdS und ZnS	100
8.2	Vergleich mit der Theorie	102
8.3	NEXAFS von CdS und ZnS	107

Inhaltsverzeichnis

8.4	RIXS an CdS und ZnS	109
8.5	Bestimmung von Bandlücken mit XES und NEXAFS	121
8.6	Zusammenfassung der Ergebnisse	122
9	Zusammenfassung	125
10	Summary	127
A	Anhang	129
A.1	Bestimmung der Stöchiometrien mit XPS	129
A.2	Bestimmung der Dicke dünner Schichten mit XPS	132
A.3	Anpassung des Spektrums der Fermifunktion zur Bestimmung der apparativen Auflösung	132
	Literaturverzeichnis	134
	Eigene Veröffentlichungen	147

1 Einleitung

Solarzellen bieten zwei wesentliche Eigenschaften, die sie zu einer sehr interessanten Energiequelle machen. Zum einen sind sie eine der möglichen regenerativen Alternativen auf dem Weg weg von fossilen Brennstoffen, was jedoch zur Zeit noch eine ferne Perspektive mit unsicherem Ausgang ist. Zum zweiten sind Solarzellen als netzunabhängige Energiequelle aber schon heute in einigen speziellen Bereichen nicht wegzudenken. Dazu gehören z.B. Anwendungen bei Kleingeräten oder an Standorten, die nur schwierig an das feste Stromnetz angeschlossen werden. Nahezu eine Monopolstellung nehmen Solarzellen in der Raumfahrt ein.

Nach wie vor wird der Markt von teuren Silizium-Solarzellen beherrscht. Zunehmend bieten sich in letzter Zeit Dünnschichttechnologien als Alternative an. Deren Stärke besteht darin, daß Materialien verwendet werden, die einen deutlich höheren Absorptionskoeffizienten als Silizium besitzen. Damit ist es möglich, mit einer sehr dünnen Absorberschicht auszukommen. Dies spart Material und man hofft, in Verbindung mit Beschichtungsverfahren, die aus der Glasindustrie bekannt sind, besonders preisgünstige Zellen herstellen zu können.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von Solarzellen auf der Basis von polykristallinem Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSSe), der wohl vielversprechendsten Dünnschichttechnologie. Unter allen Dünnschichttechnologien erreichen CIGSSe-Solarzellen sowohl im Labor mit 19,8 % [1] als auch bei Modulen mit 13,4 % [2] die höchsten Wirkungsgrade. Konnten die Zellen lange Zeit durch empirische Veränderung der Prozeßparameter optimiert werden, stößt man heute mit diesem Vorgehen zunehmend an Grenzen. Weitere Verbesserungen sind auf ein detailliertes Verständnis der chemischen, elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Zellen angewiesen. Diese Arbeit soll dazu einen Beitrag leisten.

Eine CIGSSe-Dünnschichtsolarzelle besteht aus einer Reihe von unterschiedlichen Schichten. Die Grenzflächen zwischen diesen spielen eine wichtige Rolle für die Eigenschaften der Zelle. Hierbei sind deren chemische Eigenschaften (wie Zusammensetzung oder Durchmischungsprozesse) und die Bandanpassung, insbesondere die für den Elektronentransport entscheidende Leitungsbandanpassung, an diesen wesentlich. Für Untersuchungen dazu ist es notwendig, die Proben wegen signifikanter Unterschiede zu idealisierten Systemen (wie CIGSSe-Einkristallen) möglichst direkt aus dem realen Herstellungsprozeß der Zellen zu entnehmen. Die Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in einer Reihe geeigneter Kooperationen durchgeführt, in denen es möglich war, diese Voraussetzung zu erfüllen.

In früheren Untersuchungen der Arbeitsgruppe konnte darüber hinaus an Hand der CdS/CIGSSe-Grenzfläche gezeigt werden, wie wichtig eine direkte Bestimmung des Leitungsbandoffsets mit einer Kombination aus Photoelektronenspektroskopie

1 Einleitung

(PES) und Inverser Photoelektronenspektroskopie (IPES) ist [C26, A7]. Der häufig verwendete indirekte Ansatz, nur den Valenzbandverlauf direkt zu bestimmen und dann mit Volumenbandlücken auf das Leitungsband zu schließen, scheitert daran, daß sich die Eigenschaften der jeweiligen Schicht an der Grenzfläche oft wesentlich von deren Volumeneigenschaften unterscheiden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden, aufbauend auf den Messungen an der CdS/-CIGSSe-Grenzfläche, weitere Grenzflächen in der CIGSSe-Solarzelle untersucht. Neben PES und IPES wurde auch die Röntgenemissionsspektroskopie (XES) eingesetzt, die eine ideale Ergänzung darstellt. Zum einen liefert sie zur PES komplementäre Informationen über die chemischen und elektronischen Eigenschaften, zum anderen ergänzt sie mit ihrer Volumenempfindlichkeit die oberflächenempfindlichen Elektronenspektroskopien.

Bei den Proben, die von Shell Solar (München) zur Verfügung gestellt wurden, wurde dabei zunächst der Bandverlauf an der i-ZnO/CdS-Grenzfläche untersucht. Weitere Messungen galten der Grenzfläche des Absorbers zum Molybdänrückkontakt. Diese Grenzfläche hat sehr komplexe Eigenschaften, wurde aber bis heute nur wenig untersucht. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sie erst während der Herstellung des Absorbers entsteht und dann tief unter diesem verborgen ist, was eine besondere Herausforderungen an die Meßmethode einschließlich der Präparation der Proben darstellt.

Aufgrund der schlechten Umweltverträglichkeit des Schwermetalls Cadmium gibt es intensive Bestrebungen, ohne die CdS-Pufferschicht auszukommen. Vielversprechende Erfolge konnten dabei mit einer Zn(O,OH)-Schicht erzielt werden, die mit einem am Hahn-Meitner-Institut in Berlin entwickelten naßchemischen Verfahren (ILGAR [3]) auf den CIGSSe-Absorber von Shell Solar aufgebracht wird. Zusammen mit einer geeigneten chemischen Vorbehandlung des Absorbers konnten mit diesem Ansatz Wirkungsgrade erreicht werden, die mit denen mit CdS-Pufferschicht vergleichbar sind. In der vorliegenden Arbeit werden die durch diese Vorbehandlung hervorgerufenen Veränderungen der CIGSSe-Oberfläche und deren Einfluß auf den Bandverlauf an der ILGAR Zn(O,OH)/CIGSSe-Grenzfläche untersucht.

Ein herausragender Vorteil der CIGSSe-Solarzellen ist die Möglichkeit, die Bandlücke des Absorbers beliebig in einem weiten Bereich von 1,0 eV bis 2,5 eV einzustellen. Zellen mit einer Bandlücke größer als etwa 1,3 eV kranken dabei jedoch an einer geringer ausfallenden Zunahme der offenen Klemmenspannung als man aufgrund ihrer größeren Bandlücke erwarten würde. Es wird vermutet, daß dies eng mit einem ungünstigen Bandverlauf an der Grenzfläche zur CdS-Pufferschicht zusammenhängt. Zur Klärung dieser Frage wurde der Bandverlauf an der CdS/Cu(In,Ga)S₂-Grenzfläche in Zusammenarbeit mit dem Florida Solar Energy Center untersucht.

Wesentlich für die Eigenschaften von CIGSSe-Solarzellen ist der Einfluß der Oberflächenzusammensetzung des Absorbers auf dessen elektronische Eigenschaften, insbesondere auch auf dessen Oberflächenbandlücke. Untersuchungen dazu wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physikalische Elektronik (Stuttgart) durchgeführt, das Proben aus verschiedenen Prozeßstadien der Absorberherstellung und damit unterschiedlicher Zusammensetzung zur Verfügung stellte.

Bei vielen der vorgestellten Untersuchungen sind die S $L_{2,3}$ XES Spektren eine wichtige Informationsquelle. Dabei ist ein detailliertes Verständnis dieser Spektren unerlässlich. Dadurch angeregt wird in dieser Arbeit eine rein grundlagenorientierte Untersuchung der S $L_{2,3}$ Spektren von CdS und ZnS vorgestellt. Es wird dabei die Möglichkeit genutzt, durch die resonante XES (RIXS) Informationen über die Bandstruktur der untersuchten Proben zu erhalten.

Entsprechend dem oben Beschriebenen ergibt sich für die Arbeit folgende Gliederung:

Im Kapitel 2 werden die wichtigsten Aspekte der verwendeten Untersuchungsmethoden dargestellt. Nach einer Vorstellung der für die Experimente verwendeten Anlagen im Kapitel 3 wird im Kapitel 4 das CIGSSe-Materialsystem beschrieben. Das 5. Kapitel beschäftigt sich mit den Untersuchungen, die an Proben mit Absorber von Shell Solar durchgeführt wurden. Die Messungen des Bandverlaufes an der CdS/Cu(In,Ga) S_2 -Grenzfläche werden im Kapitel 6 behandelt. Im 7. Kapitel wird der Einfluß der Oberflächenzusammensetzung des CIGSe-Absorbers auf dessen chemische und elektronische Eigenschaften untersucht. Die RIXS-Messungen an CdS und ZnS werden im Kapitel 8 diskutiert, bevor die Arbeit im 9. Kapitel zusammengefaßt wird. Im Anhang befinden sich noch einige, für die quantitative Auswertung der Messungen wichtige Bemerkungen.

1 Einleitung

2 Methodische Grundlagen

2.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) beruht auf dem von Hertz und Hallwachs [4,5] entdeckten äußeren Photoeffekt und wurde in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts von Kai Siegbahn zu der heute weit verbreiteten Methode zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Oberflächen entwickelt [6,7]. Mit der PES können die besetzten elektronischen Niveaus einer Probe untersucht werden. Dazu wird diese mit einer monochromatischen Photonenquelle bestrahlt; die dabei ausgelösten Elektronen werden energiewahlweise detektiert. Je nach Energie $h\nu$ der anregenden Photonen spricht man von XPS („X-ray photoelectron spectroscopy“) bzw. UPS („UV photoelectron spectroscopy“). Die PES wird in einer Reihe von Lehrbüchern ausführlich behandelt (z.B. [8,9]). Daher sollen hier nur die wichtigsten Aspekte beschrieben werden.

Aufgrund der geringen inelastischen mittleren freien Weglängen der Elektronen ist die PES sehr oberflächenempfindlich. Die inelastischen mittleren freien Weglängen der Elektronen liegen im Bereich von 2-30 Å und hängen von der kinetischen Energie ab (siehe auch Anhang A.1).

Beim Photoemissionsprozeß bringt ein Photon der Energie $h\nu$ das elektronische System durch die Anregung eines Elektrons aus einem Anfangszustand $|\Psi_a\rangle$ mit der Energie $E_a(N)$ in einen Endzustand $|\Psi_e\rangle$ mit der Energie $E_e(N)$ (N steht hier für die Anzahl der Elektronen). Die Wahrscheinlichkeit $w_{a\rightarrow e}$ für diesen Übergang läßt sich in zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung näherungsweise mit Fermis Goldener Regel beschreiben:

$$w_{a\rightarrow e} \propto |\langle \Psi_e | \hat{H}_S | \Psi_a \rangle|^2 \delta(E_e(N) - E_a(N) - h\nu). \quad (2.1)$$

$|\Psi_a\rangle$ bzw. $|\Psi_e\rangle$ bezeichnen dabei die Gesamtwellenfunktionen von Anfangs- bzw. Endzustand und \hat{H}_S repräsentiert die Störung des Systems durch das elektromagnetische Feld des anregenden Photons, wobei Mehrphotonen-Prozesse hier vernachlässigt werden sollen:

$$\hat{H}_S = -\frac{e}{2m_e c} (\hat{p}\hat{A} + \hat{A}\hat{p}), \text{ mit } \hat{A}(\vec{r}, t) = \vec{e}A_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}, \hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}. \quad (2.2)$$

Dabei ist \vec{e} die Polarisationsrichtung des Lichtes. Oft wird \hat{A} in der sogenannten Dipolnäherung vereinfacht, indem nur das erste Glied seiner Reihenentwicklung berücksichtigt wird. Diese Näherung gilt allerdings nur für kleine $\vec{k}\vec{r}$, d.h. wenn die Wellenlänge des Photons deutlich größer als die Ausdehnung der atomaren Wellenfunktion ist. Bei Elektronenenergien über 1 keV verliert diese Näherung ihre unmittelbare

2 Methodische Grundlagen

Berechtigung. Für einzelne Systeme wurden sogar schon Abweichungen von der Dipolnäherung bei Energien unter 100 eV beobachtet. Einen guten Übersichtsartikel zu diesem Thema stellt [10] dar. Zusammen mit einer Coulomb-Eichung ($\hat{p}\hat{A} = 0$) erhält man $\hat{H}_S = -\frac{e}{m_e c} \vec{e}\hat{p}$, das man in $\vec{e} \cdot \vec{r}$ umschreiben und als Dipoloperator bezeichnen kann.

Die Wellenfunktionen des Anfangs- bzw. Endzustandes lassen sich näherungsweise als Produkt der Einelektronen-Wellenfunktionen aller Elektronen des N-Elektronen-Systems separieren. Bezeichnet man mit $\phi_{k,a}$ den Anfangs- und mit $\phi_{E_{kin},e}$ den Endzustand des angeregten Elektrons und faßt die Wellenfunktionen der verbleibenden Elektronen zu $\Phi_a(N-1)$ bzw. $\Phi_e(N-1)$ zusammen, so erhält man unter der Annahme, daß die Störung nur auf die Wellenfunktion des angeregten Elektrons wirkt:

$$w_{a \rightarrow e} \propto \frac{|\langle \phi_{E_{kin},e} | \hat{H}_S | \phi_{k,a} \rangle|^2 |\langle \Phi_e(N-1) | \Phi_a(N-1) \rangle|^2}{\delta(E_{kin} + E_e(N-1) - E_a(N) - h\nu)}. \quad (2.3)$$

E_{kin} ist dabei die kinetische Energie des ausgelösten Elektrons und $E_e(N-1)$ die Endzustandsenergie der verbleibenden N-1 Elektronen.

Aus Beziehung 2.3 lassen sich einige der wesentlichen Aspekte der PES ablesen. Zunächst folgt aus der δ -Funktion, mit der die Energieerhaltung gesichert wird, bei welchen kinetischen Energien Intensität erwartet werden kann. Bei der Interpretation hilft hier die „frozen-orbital“-Näherung, bei der $|\Phi_e(N-1)\rangle$ und $|\Phi_a(N-1)\rangle$ als gleich angenommen werden. Die Gleichung für die Energieerhaltung kann dann mit $E_a = E_a(N-1) + E_{a,k}$ und $E_e(N-1) = E_e(N-1)$ zu

$$E_{kin} \approx h\nu + E_{a,k} = h\nu - E_{B,K} \quad (2.4)$$

vereinfacht werden. $E_{B,K}$ wird in dieser Näherung oft als Koopmans Bindungsenergie bezeichnet. Sie entspricht der negativen Orbitalenergie des ausgelösten Elektrons.

Es zeigt sich im allgemeinen, daß diese Näherung zu einfach ist und die beobachtete kinetische Energie von Gleichung 2.4 abweicht. Gewöhnlich wird in der PES dennoch von einer Bindungsenergie E_B gemäß

$$E_{kin} = h\nu - E_B \quad (2.5)$$

gesprochen. Diese Bindungsenergie wird von einer Reihe von Parametern beeinflusst. Dazu gehören Anfangszustandseffekte wie Elektronen-Korrelationseffekte. Darüber hinaus enthält E_B jedoch auch die Reaktion der übrigen Elektronen des Systems ($|\Psi_e(N-1)\rangle \neq |\Psi_a(N-1)\rangle$), die als Endzustandseffekte bezeichnet werden. So führt die Wechselwirkung mit dem zurückbleibenden Loch, die je nach System durch die Relaxation der verbleibenden Elektronen („screening“) unterschiedlich stark ausfällt, zu einer Verringerung von E_B im Vergleich zu $E_{B,K}$. Neben dieser Verschiebung von E_B findet man oft Satelliten im Spektrum, die durch eine zusätzliche Anregung verursacht werden können. Dazu gehören Anregungen in unbesetzte gebundene Zustände des Festkörpers („shake-up“) oder auch ins Vakuum („shake-off“), Interbandübergänge und Plasmonen.

In der praktischen Anwendung erlaubt die XPS über die Zuordnung der einzelnen Linien gemäß ihrer Bindungsenergie eine Bestimmung der in der Probe enthaltenen Elemente. Darüber hinaus führen unterschiedliche chemische Umgebungen der Elemente zu einer Verschiebung dieser Rumpfniveaus (im Anfangszustand und Endzustand), wodurch in vielen Fällen mit Hilfe von Referenzmessungen die vorliegende chemische Verbindung bestimmt werden kann.

Neben der Position der Photoemissionslinien werden durch die Matrixelemente in Gleichung 2.3 auch deren Intensitäten beschrieben. Aus ihnen läßt sich prinzipiell die elementare Zusammensetzung der Probenoberfläche quantitativ bestimmen (siehe dazu Anhang A.1).

Mit Hilfe von UPS können die Valenzzustände der Probe untersucht werden. Neben der Energieerhaltung hat hier auch die Impulserhaltung Bedeutung. Durch Auswahl von $h\nu$ und des Emissionswinkels kann der k -Vektor des Anfangszustandes eingestellt werden. Damit ist es möglich, Bandstrukturuntersuchungen durchzuführen. Bei einer k -integrierenden Messung kann näherungsweise (korrekterweise muß auch hier das Matrixelement in Gleichung 2.3 verwendet und entsprechend gemittelt werden) die Zustandsdichte der Probe spektroskopiert werden.

2.2 Augerelektronenspektroskopie

Das im Photoemissionsprozeß erzeugte Rumpfloch kann durch ein zweites Elektron niedrigerer Bindungsenergie aufgefüllt werden. Es sind dabei zwei unterschiedliche Prozesse möglich. Entweder wird die frei gewordene Energie als Photon wieder ausgesendet (Fluoreszenz, siehe Abschnitt 2.4) oder aber genutzt, um ein weiteres Elektron auszulösen, was als Augerzerfall bezeichnet wird. Für die Augerelektronenspektroskopie (AES) wird neben der Anregung mit Röntgenphotonen (XAES) oft auch die Anregung mit Elektronen verwendet. In dieser Arbeit wurde ausschließlich XAES eingesetzt. Die Übergangswahrscheinlichkeit des Augerzerfalls läßt sich wieder mit Fermis Goldener Regel (Gleichung 2.1) beschreiben, wobei nun der Coulomboperator e^2/r als Störoperator einzusetzen ist. Der Augerzerfall läßt zwei miteinander wechselwirkende Löcher zurück, wodurch Endzustandseffekte besonders stark ausgeprägt sind. In der Regel reagieren daher die Augerlinien zusammen mit Verschiebungen im Anfangszustand besonders stark auf eine veränderte chemische Umgebung.

Zur Bestimmung von chemischen Verbindungen hat sich der sogenannte Augerparameter bewährt. Er ist als die Differenz der kinetischen Energien einer Augerlinie und der dazugehörigen Rumpfniveau-Photoemissionslinien definiert [11, 12]:

$$\alpha = E_{kin}^{Auger} - E_{kin}^{PES} . \quad (2.6)$$

Der Augerparameter bleibt im Gegensatz zu den PES- und Augerlinienpositionen von statischen Aufladungen, sowie von Grenz- und Oberflächenpotentialen unbeeinflusst. Allerdings ist in E_{kin}^{PES} die Photonenenergie der Anregungsquelle enthalten, weshalb man meist den von Wagner in [12] eingeführten modifizierten Augerparameter

$$\alpha^* = \alpha + h\nu = E_{kin}^{Auger} + E_B^{PES} \quad (2.7)$$

verwendet.

2.3 Inverse Photoelektronenspektroskopie

Während die PES zur Spektroskopie der besetzten elektronischen Zustände dient, so können mit der Inversen Photoelektronenspektroskopie (IPES) unbesetzte Niveaus untersucht werden. Die für das Leitungsband erhaltenen Informationen sind dabei äquivalent zu denen, die man mit UPS für das Valenzband erhält. Im Niederenergiebereich (UV-Photonen) wurde IPES durch die Einführung eines Geiger-Müller-Zählrohrs als Detektor durch V. Dose 1977 populär gemacht [13]. Gute Zusammenfassungen der experimentellen und theoretischen Aspekte der IPES finden sich in [14] bzw. [15].

Bei der IPES wird die Probe mit Elektronen der kinetischen Energie E_{kin} beschossen (typische Energien: 5-20 eV). Diese koppeln in energetisch passende ungebundene Leitungsbandniveaus im Festkörper ein und relaxieren dann in ein tieferes Leitungsbandniveau, wobei ein Photon emittiert wird (Abb. 2.1). Dieser Prozeß läßt sich wie die PES mit Gleichung 2.1 und 2.2 beschreiben. Die beiden Techniken unterscheiden sich allerdings in ihrem Endzustand. Während bei der PES ein Loch zurückbleibt, wird dem System bei der IPES ein zusätzliches Elektron hinzugefügt.

In der Praxis wird die IPES dadurch erschwert, daß der Wirkungsquerschnitt deutlich unter dem der PES liegt. Aus einfachen Phasenraumargumenten folgt, daß das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte von IPES und PES gerade dem Verhältnis der

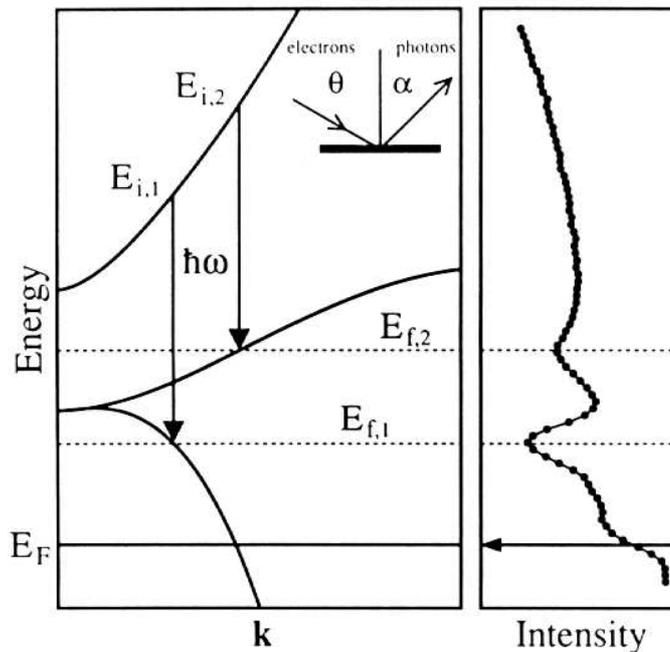


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der IPES (aus [14]).

Wellenlängen von Elektron und Photon entspricht [15]. Dies ergibt für typische Energien von ca. 10 eV einen Wert von 10^{-5} . IPES erfordert somit große, möglichst monochromatische Elektronenströme sowie eine hohe Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors (siehe dazu Abschnitt 3).

2.4 Röntgenemission

Als Röntgenemission wird in einem vereinfachten Zwei-Schritt-Modell das Aussenden eines Röntgenphotons bezeichnet, das durch das Auffüllen eines durch ein Elektron, Ion oder Photon erzeugten Lochs durch ein schwächer gebundenes Elektron entsteht. Die Messung der Intensität der Röntgenphotonen in Abhängigkeit von ihrer Energie wird als Röntgenemissionsspektroskopie („X-ray emission spectroscopy“, XES) bezeichnet. Bei der Anregung mit Röntgenphotonen unterscheidet man zwischen der resonanten Anregung in die untersten unbesetzten Zustände der Probe (resonante XES, oft wird sie auch als inelastische Röntgenstreuung bezeichnet, „resonant inelastic X-ray scattering“, RIXS) und der nichtresonanten Anregung weit oberhalb einer Absorptionskante. Zunächst soll hier der nichtresonante Fall und anschließend der resonante Fall, bei dem Absorption und Emission in einem Einstufenprozeß beschrieben werden müssen, erläutert werden. Weitergehende Informationen finden sich in verschiedenen Übersichtsartikeln [16–18].

Bei der nichtresonanten XES können die Absorption und die Emission des anregenden bzw. des emittierten Photons als zwei unabhängige Prozesse betrachtet werden. Die Wahrscheinlichkeiten der beiden einzelnen Prozesse lassen sich wiederum durch Gleichung 2.1 beschreiben. Einzig für die Emission muß in der δ -Funktion das Minuszeichen vor $h\nu$ durch ein Pluszeichen ersetzt werden. Betrachtet man nun den Emissionsprozeß in der Dipolnäherung, so erhält man (Dipol-)Auswahlregeln für Anfangs- und Endzustand [19]: $\Delta L = \pm 1$; $\Delta S = 0$; $\Delta J = \pm 1, 0$, außer $J = 0 \rightarrow \Delta J = 0$; $\Delta m_J = \pm 1, 0$, außer $m_J = 0 \rightarrow \Delta m_J = 0$, falls $\Delta J = 0$. L , S , m_J und J sind Bahndrehimpuls-, Spin-, magnetische und Gesamtdrehimpulsquantenzahl. Zusätzlich muß sich die Parität des Zustands ändern.

Aus der in 2.1 gegebenen Wahrscheinlichkeit für einen Übergang erhält man in einem Festkörper die Intensität für eine gegebene Energie $h\nu$ durch Ersetzen der δ -Funktion durch die Zustandsdichte:

$$I(h\nu_{Emission}) \propto |\langle \Psi_e | H_S | \Psi_a \rangle|^2 \cdot \rho(E_a) \text{ mit } E_a = E_e + h\nu_{Emission}. \quad (2.8)$$

Das Übergangsmatrixelement sorgt zunächst dafür, daß bei der Emission nur Zustände berücksichtigt werden, die obige Auswahlregeln erfüllen. Weiterhin muß ein Wellenfunktionsüberlapp zwischen Anfangs- und Endzustand existieren, damit das Matrixelement nicht verschwindet. Da das bei der Anregung erzeugte Rumpfloch stark lokalisiert ist, bedeutet dies konkret, daß bei der XES nur die lokale Zustandsdichte in der nahen Umgebung des angeregten Lochs spektroskopiert wird. Man kann daher in Gleichung 2.8 die Zustandsdichte ρ durch eine sogenannte lokale partielle Zustandsdichte ρ_{lp} („local partial density of states“, LPDOS) ersetzen, wobei „par-

2 Methodische Grundlagen

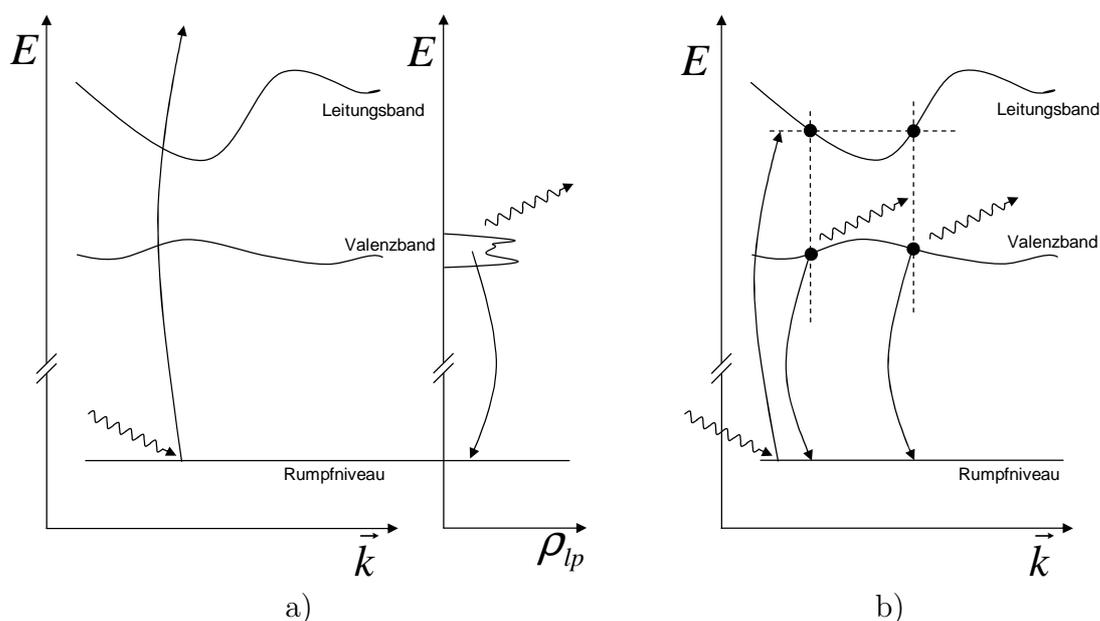


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung a) der nichtresonanten XES, bei der die lokale partielle Zustandsdichte spektroskopiert wird, und b) der resonanten XES (RIXS), bei der durch die Photonenenergie der Anregung der Bereich in der Brillouinzone festgelegt wird, an dem Emission stattfinden kann.

tiell“ bedeutet, daß die Dipolauswahlregeln erfüllt sein müssen. Schematisch ist der Prozeß der nichtresonanten XES in Abb. 2.2 a) zusammengefaßt.

Die (nichtresonante) XES ist damit ein hervorragendes Werkzeug, um die lokale elektronische (und damit chemische) Umgebung eines speziellen chemischen Elementes der Probe zu untersuchen. Darüber hinaus bietet sie mit ihrer im Vergleich zur PES deutlich größeren Informationstiefe (die mittleren freien Weglängen der Röntgenphotonen liegen oft um mehrere Größenordnungen über denen der Elektronen) die Möglichkeit, tiefer in die untersuchte Probe „hineinzuschauen“. Zuletzt können mit der XES auch isolierende Proben untersucht werden, da die Spektren nicht von Aufladungen beeinflusst werden.

Eine experimentelle Herausforderung bei der XES stellt die geringe Fluoreszenz- ausbeute ($\ll 1\%$) im Bereich weicher Röntgenstrahlen dar. Hier dominiert der konkurrierende Prozeß des Augerzerfalls, weshalb bei der XES hohe Anforderungen an Anregungsintensität und Detektionsempfindlichkeit gestellt werden (siehe auch Kapitel 3).

Zusätzlichen Informationen erhält man mit RIXS, also durch resonante Anregung im Bereich einer Absorptionskante der Probe. Hier muß die Übergangswahrscheinlichkeit vom Anfangszustand $|\Psi_a\rangle$ mit der Energie E_a in den Endzustand $|\Psi_e\rangle$ mit der Energie E_e durch Anregung des Systems mit einem Photon der Energie $h\nu_{Ab}$ in einen Zwischenzustand $|\Psi_m\rangle$ mit der Energie E_m und anschließender Emission eines Photons der Energie $h\nu_{Em}$ in einem einstufigen Modell beschrieben werden. Dieses behandelt die Wechselwirkung des Photons mit der Probe in zeitabhängiger

Störungsrechnung zweiter Ordnung [20] und wurde erstmals von Ma et al. auf die RIXS angewandt [21, 22]. Vernachlässigt man den Term, der die nichtresonante XES beschreibt, und Zwei-Photonen-Prozesse, so erhält man für den Wirkungsquerschnitt des Prozesses, bei dem ein Photon der Energie $h\nu_{Ab}$ absorbiert wird und anschließend ein Photon der Energie $h\nu_{Em}$ in den Raumwinkel Ω emittiert wird [22]:

$$\frac{d^2\sigma(\nu_{Ab})}{d\nu_{Em}d\Omega} \propto \sum_e \left| \sum_m \frac{\langle \Psi_e | \hat{A}_{Em} \hat{p} | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \hat{A}_{Ab} \hat{p} | \Psi_a \rangle}{E_m - E_a - h\nu_{Ab} - i\Gamma_m/2} \right|^2 \delta(h\nu_{Ab} - h\nu_{Em} + E_a - E_e) \quad (2.9)$$

Dabei bezeichnet Γ_m die Lebensdauererweiterung des Zwischenzustandes $|\Psi_m\rangle$. An der δ -Funktion, die die Energieerhaltung sicherstellt, erkennt man, daß die Energie des emittierten Photons unabhängig vom Zwischenzustand ist. Durch den Nenner wird die Bedingung für Resonanz festgelegt: Es werden die Zwischenzustände bevorzugt, deren Energien gerade um etwa $h\nu_{Ab}$ oberhalb des Anfangszustandes liegen. Sind reale Zustände im Bereich $|E_m - E_a - h\nu_{Ab}| < \Gamma_m$ zugänglich, so spricht man vom „on-resonance-Fall“ [16]. Mit einer deutlich niedrigeren Wahrscheinlichkeit sind allerdings auch Übergänge mit $|E_m - E_a - h\nu_{Ab}| > \Gamma_m$, dem sogenannten „near-resonance-Fall“, möglich, was durch eine Anregung in virtuelle Zwischenzustände verstanden werden kann.

Betrachtet man nun einen kristallinen Festkörper im Ein-Elektronen-Bild, so können die Wellenfunktionen der delokalisierten Zustände durch Bloch-Wellenfunktionen mit wohldefinierten Kristallimpulsen beschrieben werden. Setzt man für die beteiligten Zustände im Valenz- und Leitungsband $|\phi_{v,l}\rangle = e^{i\vec{k}_v \cdot l\vec{r}} u_{v,l}$ und für den Rumpfzustand $|\psi_r\rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}_a \cdot \vec{R}} \varphi_c(\vec{r} - \vec{R})$ mit der Energie E_r an, so kann mit \hat{A} gemäß Gleichung 2.2 folgender Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt hergeleitet werden [22]:

$$\frac{d^2\sigma(\nu_{Ab})}{d\nu_{Em}d\Omega} \propto \sum_{\vec{k}_v} \left| \sum_{\vec{k}_l} \frac{M_{r,v} M_{r,l}}{E_l(\vec{k}_l) - E_r - h\nu_{Ab} - i\Gamma_m/2} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{R}(\vec{k}_v - \vec{k}_l + \vec{k}_{Ab} - \vec{k}_{Em})} \right|^2 \delta(h\nu_{Ab} - h\nu_{Em} + E_r - E_v(\vec{k}_v)) \quad (2.10)$$

In der Dipolnäherung werden dabei die Matrixelemente zu $M_{r,v} = \int \varphi_r \hat{p} \vec{e}_{Em} \phi_v d^3r$ und $M_{r,l} = \int \phi_l \hat{p} \vec{e}_{Ab} \varphi_r d^3r$. Vor der e-Funktion wird über alle Atompositionen \vec{R} summiert, die im kohärenten Bereich des Wellenfeldes liegen. Dieser Faktor entspricht dem Strukturfaktor in der elastischen Röntgenstreuung. Befinden sich genügend Atome im kohärenten Bereich des Wellenfeldes, so folgt daraus $\vec{k}_v - \vec{k}_l + \vec{k}_{Ab} - \vec{k}_{Em} = \vec{G}$, wobei \vec{G} ein reziproker Gittervektor ist. Im Bereich hinreichend weicher Röntgenstrahlen kann der Impuls der Röntgenphotonen vernachlässigt werden [16], weshalb dann die Emission an derselben Stelle in der Brillouinzone stattfindet wie der Absorptionsprozeß, wie in Abb. 2.2 b) schematisch gezeigt wird. Erst im Bereich härterer Röntgenstrahlen muß auch der Impuls der Photonen berücksichtigt werden, wie von Ma et al. für die Silizium K-Emission nachgewiesen wurde [23]. Mittels Durchstimmen der Anregungsenergie ist es mit RIXS also möglich, die LPDOS k-aufgelöst zu spektroskopieren. Da im Bereich weicher Röntgenstrahlen die Auswahl des k-Vektors einzig über die Anregungsenergie (und nicht über die experimentelle Geometrie) stattfindet, ist es mit RIXS auch möglich, polykristalline Proben zu untersuchen.

2 Methodische Grundlagen

Bei obigen Überlegungen wurden Wechselwirkungen der Elektronen untereinander oder auch mit Phononen vernachlässigt. Durch diese Wechselwirkungen kann es zu Streuprozessen kommen, bei denen die k -Information verloren geht (Dephasierung). So mißt man im Spektrum neben dem kohärenten auch immer einen inkohärenten Anteil. Dabei ergibt sich der kohärente Anteil aus einer Konkurrenz zwischen kohärentem Zerfall und Dephasierung [17]. Sind τ_R die Lebensdauer des Rumpfloches und τ_D die Dephasierungszeit, so erhält man folgenden einfachen Ausdruck für den kohärenten Anteil f :

$$f = \frac{\tau_D}{\tau_D + \tau_R} \quad (2.11)$$

Während die Lebensdauer des Rumpfloches für unterschiedliche Anregungsenergien als konstant angenommen werden kann, sind Änderungen der Dephasierungszeit zu erwarten. Im Bereich, der um nicht mehr als die Bandlücke der untersuchten Probe oberhalb des Leitungsbandminimums liegt, kann man vorwiegend von phononischen Streuprozessen ausgehen. Man erwartet dabei aufgrund von Phasenraumargumenten einen Anstieg der Dephasierungszeit, je mehr sich die Anregung dem Leitungsbandminimum annähert. Mit Gleichung 2.11 läßt sich diese Abhängigkeit von der Anregungsenergie aus dem Verhältnis zwischen kohärentem und inkohärentem Anteil der Spektren experimentell bestimmen, wobei oftmals der erwartete Anstieg des kohärenten Anteils für Anregungen nahe des Leitungsbandminimum gefunden wird [C2, 17].

2.5 Röntgenabsorption

Mit der Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie („Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure“, NEXAFS) können wie bei der IPES die unbesetzten Zustände einer Probe spektroskopiert werden. Im Unterschied zur IPES wird bei NEXAFS aber ein Rumpfloch erzeugt, dessen Wechselwirkung mit dem angeregten Elektron berücksichtigt werden muß. NEXAFS wurde in dieser Arbeit in Verbindung mit RIXS verwendet und bildet sozusagen einen Bestandteil dieser Methode (s.o.). Sehr detailliert wird die Methode in [24] beschrieben.

Bei der Röntgenabsorption wird ein Photon absorbiert, wobei das System durch die Anregung eines Elektrons vom Zustand $|\Psi_a\rangle$ in den Zustand $|\Psi_e\rangle$ gebracht wird. Die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines Photons der Energie $h\nu_{Absorption}$ kann analog zu Gleichung 2.8 wie folgt beschrieben werden:

$$A(h\nu_{Absorption}) \propto |\langle \Psi_e | H_S | \Psi_a \rangle|^2 \cdot \rho_{lp}(E_e) \text{ mit } E_e = E_a + h\nu_{Absorption}. \quad (2.12)$$

Auch hier gelten die in 2.4 aufgeführten Auswahlregeln, und es muß ein Wellenfunktionsüberlapp zwischen dem lokalisierten Rumpfzustand und dem Endzustand vorhanden sein. Daher ist auch hier die LPDOS (diesmal der unbesetzten Zustände) zu verwenden.

In der Regel werden zum Nachweis der Absorption Sekundärprozesse beim Zerfall des Rumpfloches (wie Augerelektronen, Sekundärelektronen oder Fluoreszenz) verwendet.

2.6 Bandanpassung an Halbleiter-Heterokontakten: Bedeutung für Solarzellen und experimentelle Bestimmung

Die Bandanpassung an Halbleitergrenzflächen ist von grundlegender Bedeutung. So spielt sie in Halbleiterbauelementen insbesondere für den Ladungsträgertransport eine wichtige Rolle. In einer Solarzelle kann eine ungünstige Bandanpassung leicht zu einem limitierenden Faktor für den Wirkungsgrad werden, wie im folgenden diskutiert wird.

In Abb. 2.3 sind exemplarisch die möglichen Bandanpassungen an der Absorber/Puffer-Grenzfläche (vgl. dazu den Aufbau der $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Solarzelle in Abschnitt 4) dargestellt. Es müssen dabei Elektronen von der linken Seite über den durch die Grenzflächenbildung entstandenen Leitungsbandoffset (LBO) transportiert werden. In dem in Abb. 2.3 a) gezeigten Fall mit einem (gemäß der in dieser Arbeit verwendeten Konvention) positiven LBO (einem sogenannten „spike“) müssen die Elektronen eine Barriere überwinden. Dies führt zu einem Verlust im Strom und einer Verschlechterung des Füllfaktors der Zelle [25]. Für einen negativen LBO („cliff“, siehe Abb. 2.3 b)) verringert sich die für die Rekombination wichtige Aktivierungsbarriere durch den kleineren energetischen Abstand zwischen VBM und LBM, was zu einem Verlust im Strom der Zellen führt [26, 27]. Darüber hinaus führt ein solches „cliff“ zu einer geringeren Leerlaufspannung [26, 27].

Für eine Optimierung der Solarzelle ist es daher besonders wichtig, den Bandverlauf zu kennen, um ihn gegebenenfalls optimieren zu können. In der vorliegenden Arbeit wurde der Bandverlauf an verschiedenen relevanten Grenzflächen in $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Solarzellen bestimmt. Das dazu verwendete Verfahren wird im folgenden erläutert.

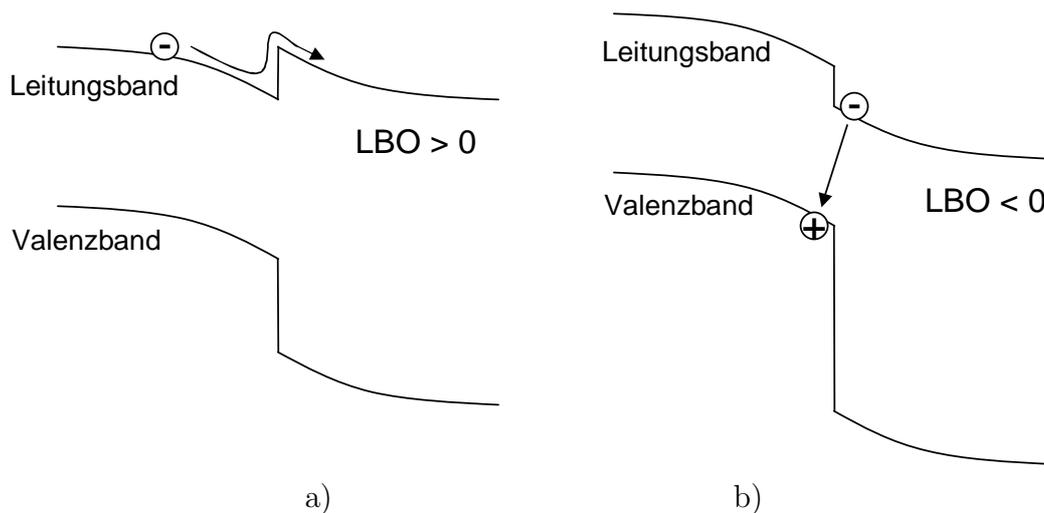


Abbildung 2.3: Mögliche Bandanpassungen an einem Halbleiter-Heterokontakt: a) „spike“-artig und b) „cliff“-artig.

2 Methodische Grundlagen

Ein Halbleiter-Heterokontakt entsteht, wenn auf eine Halbleiterschicht eine zweite Halbleiterschicht mit anderen Eigenschaften aufgebracht wird. An dieser Grenzfläche ändert sich die elektronische Struktur auf atomarer Skala, so daß man von Bandoffsets spricht. Weiterhin bildet sich in der Regel Grenzflächenladungen und -dipole aus, die zu einem Verbiegen der Bänder im Bereich der Raumladungszone (Dicke einige 10 nm bis wenige 100 nm) führt. Die beiden Halbleiter sollen im folgenden mit Substrat bzw. Deckschicht bezeichnet werden. Ein positiver LBO bzw. Valenzbandoffset (VBO) zeigt an, daß das Leitungsbandminimum (LBM) bzw. Valenzbandmaximum (VBM) des Substrates unterhalb dem der Deckschicht liegt.

Für die Bestimmung des Bandverlaufes werden nun zunächst VBM und LBM vom Substrat und von einer ausreichend dicken Deckschicht bestimmt. Das Problem ist hierbei die experimentelle Identifikation von VBM und LBM in den experimentellen Spektren. In dieser Arbeit wurden dazu jeweils die führende Kante in den UPS Valenzbandspektren und IPES Leitungsbandspektren linear extrapoliert und dann aus dem Schnittpunkt mit dem Untergrund die Werte für VBM und LBM bestimmt. Während man im Gegensatz dazu bei Bandstrukturuntersuchungen gewöhnlich das erste Maximum verwendet, ist diese Art der Auswertung bei Untersuchungen der Bandanpassung weit verbreitet. Nur sie liefert gute Ergebnisse bei der Bestimmung von Bandlücken mit einer Kombination von UPS und IPES [28, 29]. Darüber hinaus sprechen einige grundlegende Argumente für ein solches Vorgehen [30, 31]. So führen bei der UPS phononische Verluste und nicht vollständige Abschirmung des Photoelectrons jeweils zu einem Verschmieren der spektralen Merkmale zu höheren Bindungsenergien. Bei den untersuchten polykristallinen Proben ist die Messung zudem winkelintegrierend, weshalb näherungsweise die Zustandsdichte spektroskopiert wird (siehe Abschnitt 2.1). In der Zustandsdichte liegen VBM und LBM prinzipiell beim ersten Anstieg. Schließlich kann das spektrale Gewicht tendenziell weiter vom Fermi-niveau weggeschoben sein, wenn die Anregungsenergie nicht zu einem direkten Übergang mit VBM bzw. LBM als Anfangs- bzw. Endzustand paßt. Dies kann unter Umständen dazu führen, daß man falsche Werte für VBM und LBM erhält, was an einem im Vergleich zur experimentellen Auflösung deutlich vergrößerten Fuß an der Bandkante zu erkennen ist, der von indirekten Übergängen stammt [29].

Die Differenz der so gewonnenen Werte für VBM und LBM der beiden Halbleiter gibt eine erste grobe Näherung für den Bandverlauf. Da VBM und LBM jedoch an den freien Oberflächen der beiden Halbleiter und nicht an der Grenzfläche bestimmt werden (müssen), bleiben dabei die durch den Grenzflächendipol veränderte Bandverbiegung im Substrat und die Bandverbiegung in der Deckschicht unberücksichtigt. Beide Effekte zusammen werden in dieser Arbeit als grenzflächeninduzierte Bandverbiegung bezeichnet und sind in Abb. 2.4 veranschaulicht. Zur Bestimmung der grenzflächeninduzierten Bandverbiegung kann man sich zunutze machen, daß dabei alle elektronischen Niveaus, also auch die Rumpfniveaus, in gleichem Maße verschoben werden. Man braucht dann *mindestens* eine zusätzlich Probe mit einer dünnen Deckschicht, durch die die XPS Signale des Substrates noch detektierbar sein müssen. Aus den Positionen eines Rumpfniveaus des Substrates RN_S ohne Deckschicht $E(RN_S, 0)$ und mit dünner Deckschicht $E(RN_S, 1)$, sowie den Positionen eines Rumpfniveaus der

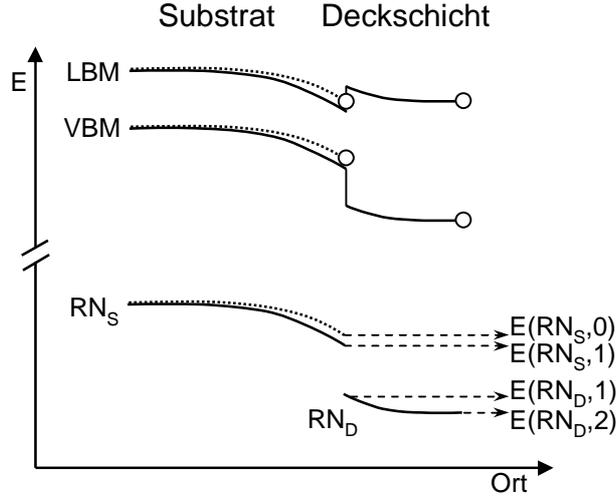


Abbildung 2.4: Schematische Veranschaulichung des zur Bestimmung des Bandverlaufes verwendeten Verfahrens. Die gepunkteten Linien geben die Niveaus des Substrates vor Aufbringen der Deckschicht, die durchgezogenen Linien nach der Bildung der Grenzfläche wieder. Als Kreise sind die aus den UPS- und IPES-Messungen erhaltenen Positionen dargestellt. Die gestrichelten Pfeile markieren die Rumpfniveaupositionen, die zusätzlich zur Berücksichtigung der grenzflächeninduzierten Bandverbiegung aufgenommen werden.

Deckschicht RN_D gemessen an der dünnen Deckschicht $E(RN_D, 1)$ und an der dicken Deckschicht $E(RN_D, 2)$, erhält man die grenzflächeninduzierte Bandverbiegung GBB (siehe auch Abb. 2.4):

$$GBB = E(RN_S, 0) - E(RN_S, 1) + E(RN_D, 1) - E(RN_D, 2). \quad (2.13)$$

Zusammen mit den Positionen der VBM und LBM des Substrates ($E(VBM_S)$ und $E(LBM_S)$) und der Deckschicht ($E(VBM_D)$ und $E(LBM_D)$) ergibt sich damit folgender Ausdruck für VBO und LBO:

$$\begin{aligned} VBO &= E(VBM_D) - E(VBM_S) + GBB \\ LBO &= E(LBM_D) - E(LBM_S) + GBB. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Die Energien der verschiedenen Niveaus werden dabei relativ zur Fermienergie gemessen, wobei den Energien oberhalb der Fermienergie positive und denen unterhalb negative Werte zugeordnet werden. Für die Rumpfniveaus bedeutet dies, daß deren negative Bindungsenergien verwendet werden.

In der Praxis bewährt es sich, möglichst viele Rumpfniveaus aller Elemente von Substrat und Deckschicht zu verwenden, um unempfindlicher gegenüber chemischen Verschiebungen zu sein, die besonders dann auftreten, wenn die Grenzfläche durchmischelt ist. Dabei ist es zusätzlich hilfreich, mehrere Proben mit unterschiedlich dünnen Deckschichten zu vermessen.

2 Methodische Grundlagen

Ist die Bandverbiegung in der Deckschicht groß, so kann nicht ausgeschlossen werden, daß sich dies – für die Messung nicht erkennbar – auch auf die Bandverbiegung im Substrat auswirkt, was zu einer leichten Verschiebung des Ferminiveaus an der Grenzfläche führt. Die mit dem hier vorgestellten Verfahren bestimmten Bandoffsets sind davon nicht betroffen.

3 Experimentelles

Photoelektronenspektroskopie/Augerelektronenspektroskopie

Die PES- und XAES-Messungen wurden in zwei Apparaturen am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II in Würzburg unter Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt (Basisdruck in beiden Kammern $< 2 \cdot 10^{-10}$ mbar). Als Anregungsquellen für die XPS- und XAES-Experimente standen dabei jeweils eine Röntgenröhre mit Magnesium- und Aluminium-Anode zur Verfügung. Für die UPS Experimente wurden UV-Gasentladungslampen mit He I und He II Anregungen verwendet. Die meisten Spektren wurden in der neueren der beiden Anlagen (siehe auch Abb. 5.54) mit einem VG CLAM 4 Elektronenanalysator aufgenommen. Nur die in Abschnitt 5.6 vorgestellten Messungen wurden in der älteren Anlage mit einem VG ESCALAB MkII Elektronenanalysator durchgeführt.

Beide Spektrometer wurden im XPS-Modus gemäß [32] mit Gold-, Silber- und Kupferproben und einer linearen Funktion kalibriert. Der absolute Fehler der kalibrierten Energiewerte im XPS-Modus gegenüber vergleichbar kalibrierten Spektrometern ist kleiner als 100 meV, die Reproduzierbarkeit der Werte beider Analysatoren ist besser als 20 meV.

Linienpositionen und -flächen der Rumpfniveaus wurden mit dem Programm *PeakfitTM* durch eine Anpassung mit Voigt-Funktionen bestimmt. Es wurde ein linearer Untergrund verwendet, der bei der Linienanpassung mitvariiert wurde. Für Linien mit Spin-Bahn-Aufspaltung, die sehr eng beieinander liegen, wurde ein fester Linienabstand und, entsprechend der Multiplizität, ein festes Flächenverhältnis eingestellt. Bei allen in dieser Arbeit gezeigten Fits sind darunter vergrößert die zugehörigen Residuen (Daten minus Fit) gezeigt. Alle kinetischen Energien und Bindungsenergien sind relativ zum Fermi-niveau E_F angegeben.

Im UPS-Modus wurde zur Kalibrierung die Fermikante einer Goldfolie mit He I und He II Anregung aufgenommen. Zur Bestimmung der Position der Fermikante und der experimentellen Auflösung wurde die Fermikante mit einer Näherungsfunktion gefittet, wie in Anhang A.3 beschrieben. Für die in dieser Arbeit verwendeten Meßeinstellungen ergibt sich dabei eine gaußförmige apparative Verbreiterung von ca. 100 meV.

Inverse Photoelektronenspektroskopie

Für die IPES-Messungen wurde eine von D. Jacob gebaute Elektronenkanone (Ciccacci-Typ [33]) mit BaO-Kathode verwendet, die einen hohen Elektronenstrom (ca. $6 \mu A$ bei 10 eV Elektronenenergie) bei akzeptabler Energiebreite (ca. 300 meV) erlaubt. Als Detektor kam ein Zählrohr mit einem Bandpass aus SrF_2 -Eintrittsfenster

3 Experimentelles

und einem Argon-Iod-Gemisch als Zählgas zum Einsatz (nach Dose [13]), was die Detektion von Photonen mit einer Energie von etwa 9,5 eV ermöglicht. Details über den Meßaufbau finden sich in [34]. Zur Energiekalibrierung wurde auch hier die (inverse) Fermikante von Gold aufgenommen. Aus der Breite der Fermifunktion ergibt sich nach einem Fit gemäß Anhang A.3 eine kombinierte Energiebreite von Elektronenkanone und Bandpass von ca. 420 meV.

Röntgenemissionspektroskopie/Röntgenabsorption

Die in dieser Arbeit vorgestellten XES- und NEXAFS-Messungen wurden an Strahlrohr 8.0 der Advanced Light Source (ALS) am Lawrence Berkeley National Laboratory in Kalifornien durchgeführt. Die Untersuchungen fanden dabei im UHV bei etwa $1 \cdot 10^{-9}$ mbar statt.

Für XES im weichen Röntgenbereich benötigt man aufgrund der geringen Fluoreszenzausbeute einen möglichst hohen Anregungsfluß, wie er an Strahlrohr 8.0 erreicht wird ($>10^{15}$ Photonen/s bei 200 eV). Dieses Strahlrohr zeichnet sich durch einen Undulator mit 89 Perioden und eine geringe Anzahl der optischen Elemente (drei, inklusive Reflexionsgitter des Monochromators) aus, was hohe Flüsse ermöglicht. Dabei kann die Photonenenergie in einem Bereich von 80-1400 eV bei einem Auflösungsvermögen von maximal $E/\Delta E = 8000$ variiert werden. Zum Aufnehmen der Spektren steht in der „SXF-Endstation“ ein Röntgenspektrometer in Rowlandgeometrie zur Verfügung, das von T. Callcott und D. Ederer konzipiert wurde [35]. Es ist damit möglich, Spektren in einem Energiebereich von 40-1000 eV bei einer Auflösung $E/\Delta E$ von 400-1900 aufzunehmen. Das Spektrometer besitzt einen Flächendetektor, mit dem es möglich ist, ohne Verfahren des Detektors ein ganzes Energiefenster auf einmal aufzunehmen. Eine detaillierte Beschreibung des Spektrometers findet sich in [35].

Zur Energiekalibrierung des Spektrometers wurde ein an der Probe elastisch reflektierter Strahl des kalibrierten Strahlrohrs durch das jeweilige Energiefenster gefahren. Für einige Messungen (Meßzeiten Oktober 2003 und Januar 2004) war dies allerdings aufgrund einer schlechten Kalibrierung des Strahlrohrs nicht möglich. Für diese Fälle konnten die Energieachsen und damit auch die Energien des Strahlrohrs jedoch durch Vergleich mit in früheren Meßzeiten aufgenommenen Spektren korrigiert werden.

Als Signal für die Röntgenabsorptionsmessungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurde die partielle Photonenausbeute verwendet. Simultan wurde auch der Probenstrom und die totale Photonenausbeute mitgemessen. Für die partielle Photonenausbeute wurde die integrale Zählrate des auf die zugehörige Emission eingestellten Spektrometers in Abhängigkeit von der Anregungsenergie aufgenommen. Das Energiefenster wurde dabei so beschränkt, daß der elastisch reflektierte Strahl für alle Energien des NEXAFS-Spektrums gerade (> 1 eV) außerhalb des Fensters lag, um keine störenden Untergrundeffekte im NEXAFS-Spektrum zu erzeugen.

4 Die $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)(\text{S}_{1-y}, \text{Se}_y)_2$ -Dünnschichtsolarzelle

$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)(\text{S}_{1-y}, \text{Se}_y)_2$ hat eine Reihe von Eigenschaften, die dieses Materialsystem als besonders geeigneter Absorber in Dünnschichtsolarzellen erscheinen lassen. Zunächst besitzt es eine direkte Bandlücke, die für einen hohen Absorptionskoeffizienten sorgt, der um Größenordnungen über dem von Silizium liegt, wie Abb. 4.1 a) zeigt. Dies ermöglicht es mit einer Absorberdicke von 1-2 μm auszukommen. Zusätzlich läßt sich die Bandlücke durch freie Wahl der Zusammensetzung in einem Bereich von 1,0 eV (CuInSe_2) [36] bis 2,5 eV (CuGaS_2) [37] einstellen und damit für das eingestrahlte Lichtspektrum optimieren (vgl. Abb. 4.1 b). Die Möglichkeit einer Bandlücke von bis zu 2,5 eV bietet auch die Nutzung von „Top-cells“ in Tandemsolarzellen.

Es haben sich aus historischen Gründen teils widersprüchliche Abkürzungen für die verschiedenen Verbindungen eingebürgert. In dieser Arbeit wird daher eine (inzwischen gängige) systematische Variante gewählt, bei der die chemische Formel auf das zur Eindeutigkeit nötige reduziert wird. Es werden dabei die Indizes weggelassen und die Kürzel für die chemischen Elemente auf ihren ersten Buchstaben reduziert. Ausnahme ist Selen, für das zur Unterscheidung von Schwefel das volle chemische Kürzel Se verwendet wird. In Tabelle 4.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen

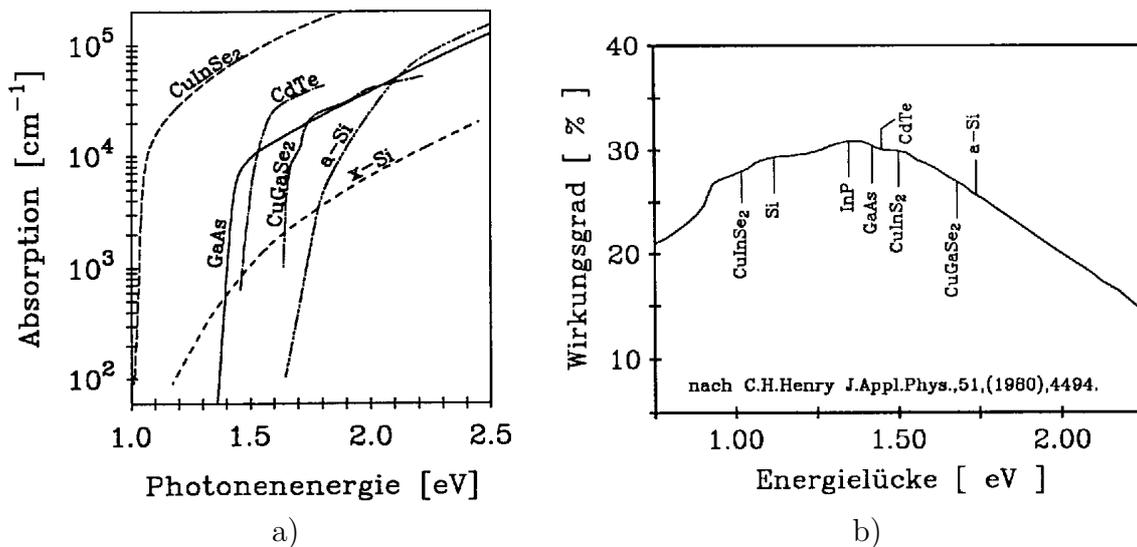


Abbildung 4.1: a) Absorption verschiedener für Solarzellen relevanter Materialien (aus [38]). b) Theoretischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Bandlücke (nach [39]).

4 Die $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)(\text{S}_{1-y}, \text{Se}_y)_2$ -Dünnschichtsolarzelle

Chemische Formel	Abkürzung
CuInSe_2	CISe
CuInS_2	CIS
$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)(\text{S}_{1-y}, \text{Se}_y)_2$	CIGSSe
$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)\text{Se}_2$	CIGSe
$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)\text{S}_2$	CIGS

Tabelle 4.1: In dieser Arbeit verwendete Abkürzung für unterschiedliche Absorberzusammensetzungen.

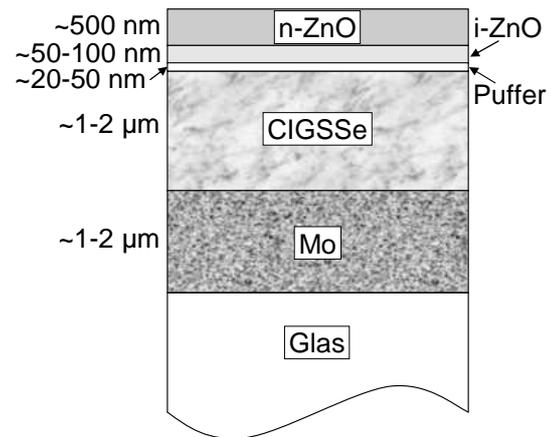


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau einer CIGSSe-Dünnschichtsolarzelle.

aufgelistet. Aus historischen Gründen wird auch heute noch oft „CIS“ als Überbegriff für die unterschiedlich zusammengesetzten Zellen verwendet.

Neben dem Absorber besteht eine CIGSSe-Solarzelle noch aus einer Reihe weiterer Schichten. Abb. 4.2 zeigt den typischen Aufbau einer solchen Zelle. Als Substrat wird meist Natronkalkglas verwendet, allerdings gibt es auch Ansätze mit flexiblen Substraten (siehe dazu auch Kapitel 6). Als Rückkontakt wird gewöhnlich eine ca. 1-2 μm dicke Molybdänschicht verwendet. Darauf befindet sich der CIGSSe-Absorber, der ebenfalls zwischen 1 und 2 μm dick ist. Zwischen Absorber und Fensterschicht befindet sich eine dünne ($\approx 20\text{-}50\text{ nm}$) Pufferschicht, die bis heute noch meist aus CdS besteht. Als Fenster wird eine zweischichtige ZnO-Struktur verwendet. Diese besteht aus einer ca. 50-100 nm dicken undotierten (intrinsischen) ZnO-Schicht (i-ZnO, zur deren Rolle siehe Abschnitt 5.3) und dem ca. 500 nm dicken n-dotierten ZnO-Frontkontakt (n-ZnO).

Zellen, die von verschiedenen Firmen bzw. Instituten hergestellt werden, weichen gewöhnlich in Details ihres Aufbaus, vor allem aber in den verwendeten Beschichtungstechniken, voneinander ab. Die Besonderheiten und das Herstellungsverfahren der verschiedenen Zellen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, werden daher am Anfang des jeweiligen Kapitel beschrieben.

5 Die Grenzflächen der „Shell-Cu(In,Ga)(S,Se)₂“-Dünnschichtsolarzelle

Mit 13,1% erreicht Shell Solar die höchsten Wirkungsgrade für CIGSSe Solarzellen auf großen Flächen (5400 cm²) [40]. Mit ihrer in München kürzlich aufgebauten Basislinie kann Shell Solar diese Wirkungsgrade darüber hinaus über einen längeren Zeitraum mit geringer Streuung reproduzierbar erreichen. Man ist bei Shell Solar (und im allgemeinen bei CIGSSe-Dünnschichtsolarzellen) für eine weitere Optimierung der Zellen inzwischen darauf angewiesen, die chemische und die elektronische Struktur der Zellen im Detail zu verstehen. Die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen beschäftigen sich mit einigen der dabei auftretenden Fragestellungen, die einerseits speziell für die Shell-CIGSSe-Solarzelle wichtig sind, darüber hinaus aber auch ein allgemeines Interesse für die Erforschung und Entwicklung von CIGSSe-Dünnschichtsolarzellen besitzen.

Im Mittelpunkt stehen hierbei die chemischen und elektronischen Eigenschaften an den unterschiedlichen Grenzflächen in der Zelle, deren Untersuchung den Hauptinhalt dieses Kapitels bilden. Fragestellungen sind dabei mögliche Durchmischungen an den Grenzflächen bzw. der Bandverlauf an diesen. Dabei werden zunächst frühere Untersuchungen an der CdS/CIGSSe-Grenzfläche ergänzt (Abschnitt 5.2) und anschließend Messungen an weiteren wichtigen Grenzflächen der Zelle diskutiert (i-ZnO/CdS in Abschnitt 5.3 und CIGSSe/Mo in Abschnitt 5.4). Großes Interesse gilt dem Ersetzen der in der Standardstruktur verwendeten CdS-Pufferschicht durch eine schwermetallfreie Alternative. Es wurden dazu in Abschnitt 5.6 ILGAR-Zn(O,(OH)₂)-Pufferschichten und deren Grenzflächen zum CIGSSe-Absorber untersucht. Ein weiteres Augenmerk gilt dabei der vor dem Aufbringen der Zn(O,(OH)₂) erfolgreich zur Verbesserung der Zellparameter eingesetzten Cd²⁺-Behandlung des Absorbers, die in Abschnitt 5.5 diskutiert wird. Zuletzt werden die Ergebnisse dieses Kapitels in Abschnitt 5.7 zusammengefaßt und mit einem Ausblick ergänzt.

5.1 Herstellungsprozeß der Shell-CIGSSe-Solarzelle

Während der prinzipielle Aufbau einer CIGSSe-Dünnschichtsolarzelle in Kapitel 4 beschrieben wurde, wird in diesem Abschnitt der speziell von Shell Solar verwendete Herstellungsprozeß vorgestellt. Eine detaillierte Beschreibung des Prozesses findet sich z.B. in [40] und [41]. Abb. 5.1 zeigt schematisch den Aufbau der Shell-Basislinie in München. Als Substrat für ihre Absorber verwendet Shell Solar Natronkalkglas.

5 Die Grenzflächen der „Shell-Cu(In,Ga)(S,Se)₂“-Dünnschichtsolarzelle

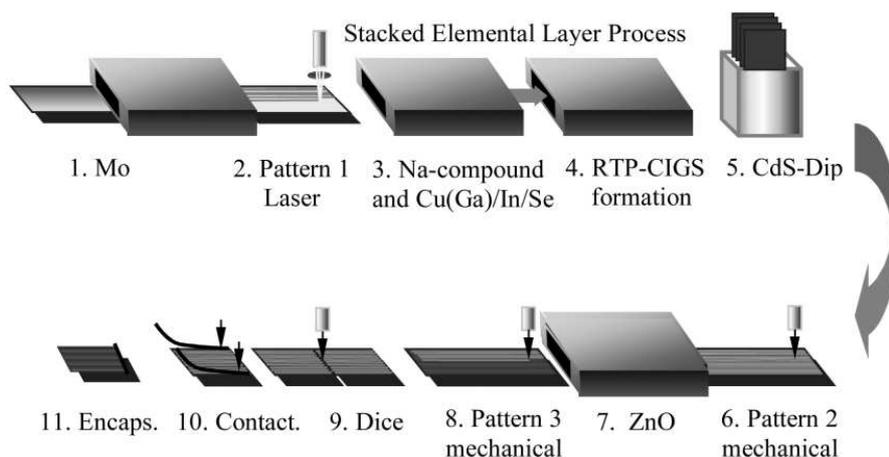


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der CIGSSe-Solarzellenherstellung in der Shell Solar (München) Basislinie (aus [40]).

Damit direkt verbunden ist ein wichtiger Parameter für die Absorberherstellung, der Natriumgehalt in der Schicht. Es ist bekannt, daß Natrium das Wachstum großer Körner begünstigen und die Leitfähigkeit der Filme verbessern kann [42, 43]. Auch spielt es eine Rolle für defektarme Schichten [44]; eine mögliche Passivierung des Sauerstoffs an den Korngrenzen wird diskutiert [45]. Frühere Messungen in unserer Arbeitsgruppe zeigen unter anderem, daß Natrium nach abgeschlossenem Filmwachstum an der Absorberoberfläche lokalisiert ist [46–50], was durch Messungen von Niles et al. bestätigt wird [51]. Ursprünglich war das Natronkalkglas die Natriumquelle. Inzwischen bringt Shell Solar zunächst eine Diffusionsbarriere (früher Al_2O_3 [52], neuerdings Si_3N_4 [40]) auf das Glassubstrat auf; anschließend wird eine kontrollierte Menge Natrium in Form eines Precursors aufgebracht. Darauf wird dann der Molybdänrückkontakt aufgesputtert. Der Absorber wird anschließend in einem SEL-RTP (“Stacked Elemental Layers“ - “Rapid Thermal Processing“) hergestellt. Dies bedeutet, daß zunächst die Absorberelemente Kupfer, Gallium und Indium in alternierenden Schichten auf den Molybdänrückkontakt aufgesputtert werden. Danach wird Selen aufgedampft. Anschließend findet unter einer schwefelhaltigen Atmosphäre die Selenisierung/Sulfurisierung statt. Dazu wird der Absorber in einem Ofen schnell etwa auf die Schmelztemperatur des Glases aufgeheizt, wobei sich die polykristalline CIGSSe-Schicht ausbildet.

Bedingt durch diesen Herstellungsprozeß hat man durch Veränderung der Prozeßparameter nur indirekt Einfluß auf die resultierenden Absorbereigenschaften. Eine wichtige dieser Eigenheiten, nämlich die inhomogene Tiefenverteilung der Absorberelemente, soll hier kurz erwähnt werden. Man findet dabei Gallium vor allem in der Nähe des Rückkontaktes [52], während der Galliumanteil an der Oberfläche bei allen in diesem Kapitel vorgestellten Messungen unter der XPS-Nachweisgrenze liegt. Daher wird im folgenden bei allen die Absorberoberfläche betreffenden Untersuchungen von CuIn(S,Se)_2 (CISSe) die Rede sein. Schwefel befindet sich vorwiegend an der Oberfläche und am Rückkontakt des Absorbers, wie Experimente mit elastischer

Rückstreuanalyse (ERDA) [53] und Sputter-Tiefenprofile zeigen [40]. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, daß die Absorberoberfläche kupferverarmt ist [A7, C26, 53]. Dabei ist zu beachten, daß dies keine Eigenheit des Shell-Absorbers ist, sondern daß Absorber, die für einen hohen Wirkungsgrad optimiert wurden, in der Regel eine kupferarme Oberfläche haben [54–56].

Vor dem Aufsputtern der Fensterschicht wird in der Standard-Solarzellenstruktur noch eine CdS-Pufferschicht mit einem chemischen Beschichtungsverfahren (CBD, “Chemical Bath Deposition“) aufgebracht. Dabei besteht das Bad aus einer ammoniakalischen Lösung eines Cadmiumsalzes und aus Thioharnstoff, in das der Absorber 10 min lang getaucht wird, während eine Temperaturrampe von Raumtemperatur bis auf ca. 80°C durchfahren wird. Das Fenster schließlich besteht aus einer Doppelschicht aus „intrinsischem“ (d.h. nicht absichtlich dotiertem) ZnO (i-ZnO) und n-dotiertem ZnO (n-ZnO). Zusätzlich gibt es im Prozeß insgesamt noch drei unterschiedliche Strukturierungsschritte, bei denen die einzelnen Zellen miteinander verschaltet werden. Zuletzt wird die gesamte Zelle noch verkapselt, um sie vor Witterungseinflüssen zu schützen.

5.2 Die CdS/CuIn(S,Se)₂-Grenzfläche

Bisheriger Kenntnisstand

Die Grenzfläche zwischen dem Absorber und der CdS-Pufferschicht ist die am intensivsten untersuchte Grenzfläche in der CIGSSe-Solarzelle. Im Mittelpunkt steht dabei vor allem die Bandanpassung an der Grenzfläche, die in einer Reihe von Arbeiten untersucht wurde [57–66]. Hier setzen auch frühere Messungen in unserer Arbeitsgruppe an, bei denen sowohl der Valenz- als auch der Leitungsbandverlauf unter Verwendung von UPS und IPES direkt bestimmt wurde [C26, A7]. Diese Untersuchungen sind insofern besonders, weil sie bisher die einzigen Experimente darstellen, in denen der Leitungsbandoffset an der CdS/CISSe-Grenzfläche direkt bestimmt wurde. In allen früheren Messungen wurde dieser indirekt, in der Regel aus dem Valenzbandoffset unter Zuhilfenahme von Volumenbandlücken bestimmt. Bei den untersuchten realen Systemen scheitert dieser Ansatz jedoch daran, daß sich Zusammensetzung und Bandlücke der Oberfläche teils deutlich von der des Volumens unterscheiden. So zeigen unsere Messungen am System CdS/CuInSe₂, daß die Bandlücke des Absorbers durch eine Kupferverarmung der Oberfläche von nominell 1,0 eV auf 1,4 (± 0,15) eV vergrößert ist [C26]. Ein ähnliches Bild ergibt sich im Falle des schwefelhaltigen CISSe-Absorbers, bei dem sich ebenfalls eine im Vergleich zum Volumen vergrößerte Bandlücke von 1,4 (± 0,15) eV ausbildet [A7]. Bei beiden Systemen ergeben unsere Messungen einen flachen Verlauf im Leitungsband (Leitungsbandoffset von 0 eV).

In Abb. 5.2 sind diese Ergebnisse schematisch zusammengefaßt. Bemerkenswert ist dabei, daß die Valenzbandoffsets im Rahmen des Fehlers mit den meisten in früheren Messungen anderer Gruppen [57–66] bestimmten Werten gut übereinstimmen. Die Verwendung von Volumenbandlücken führte in den früheren Messungen jedoch dazu, daß sich scheinbar ein „Spike“ von ca. 0,3 eV im Leitungsband ergab. Rechnungen

5 Die Grenzflächen der „Shell-Cu(In,Ga)(S,Se)₂“-Dünnschichtsolarzelle

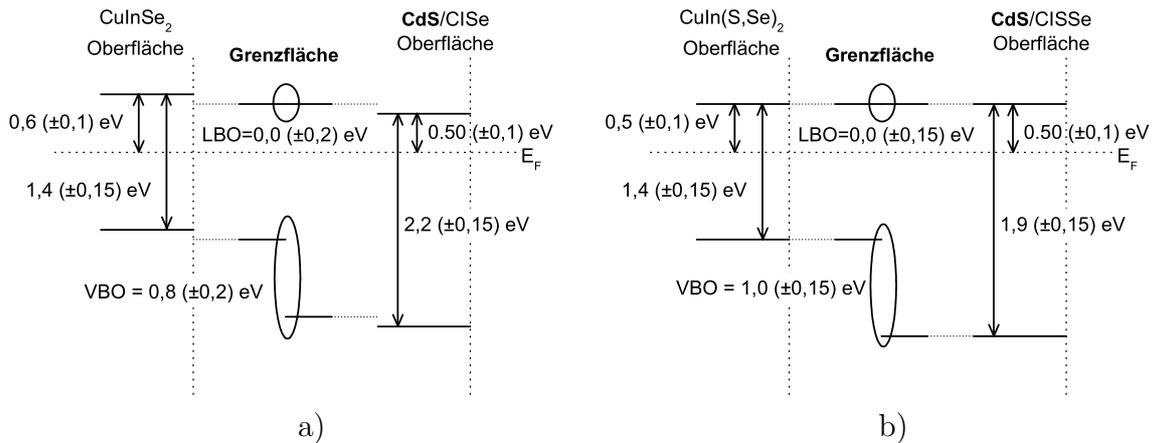


Abbildung 5.2: Schematischer Bandverlauf a) der CdS/CuInSe₂- und b) der CdS/CuIn(S,Se)₂-Grenzfläche. Die mit UPS und IPES bestimmten VBM und LBM der CdS-Schicht und des Absorbers sind jeweils links bzw. rechts gezeigt. Die Mitte zeigt jeweils den unter Berücksichtigung der grenzflächeninduzierten Bandverbiegung bestimmten Bandverlauf an der Grenzfläche.

von Liu und Sites zeigen, daß für einen „Spike“ größer als 0,1 eV im Leitungsband signifikante Verluste beim Füllfaktor und bei der Effizienz zu erwarten sind [25]. Andererseits würde ein „Cliff“ im Leitungsband zu einer Reduzierung der offenen Klemmenspannung und aufgrund einer erhöhten Grenzflächenrekombination auch zu Verlusten im Strom führen. Für eine optimierte Solarzelle stellt der beobachtete flache Leitungsbandverlauf also einen idealen Zustand dar. Diese günstige Bandanpassung ist einer der Gründe dafür, daß mit CdS-Puffer so hohe Zellwirkungsgrade erreicht werden können und er dennoch (trotz des enthaltenen Schwermetalls) in der Mehrzahl der Zellen eingesetzt wird, während alternative Pufferschichten erst allmählich Fuß fassen (siehe dazu auch Abschnitt 5.6).

Weitere Gründe für den Erfolg der CdS-Pufferschicht sind im Beschichtungsverfahren selber zu suchen. Dabei wird die Absorberoberfläche durch den im Bad enthaltenen Ammoniak von Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen weitestgehend gereinigt [C26, A7]. Darüber hinaus vermuten verschiedene Gruppen ein Eindiffundieren von Cadmium in den Absorber, wodurch die Absorberoberfläche n-dotiert würde [67–69]. Die Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe zeigen nicht nur keine Hinweise für eine solche Diffusion, die in Abschnitt 5.5 vorgestellten Messungen sprechen sogar deutlich dagegen. Stattdessen stellt man an der Grenzfläche des CdS-Puffers und des schwefelfreien CISe-Absorbers eine starke S-Se-Durchmischung fest [70]. XES-Messungen zeigen dabei, daß sich im CBD-Beschichtungsprozeß zunächst überhaupt kein CdS bildet, sondern vielmehr CdSe mit Selen aus dem Absorber im Austausch mit Schwefel aus dem CBD-Bad entsteht. Passend zu diesem Modell geht aus einer Schichtdickenserie hervor, daß der Se 3d Peak deutlich schwächer gedämpft wird, als man dies für eine abrupte Grenzfläche erwarten würde [70]. Inzwischen enthalten die Absorber von Shell Solar, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben,

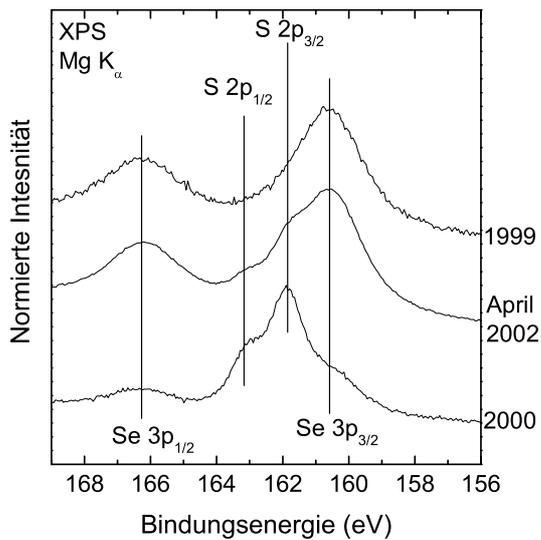


Abbildung 5.3: S 2p und Se 3p Spektren verschiedener CuIn(S,Se)₂ Absorber mit unterschiedlichem Schwefelanteil.

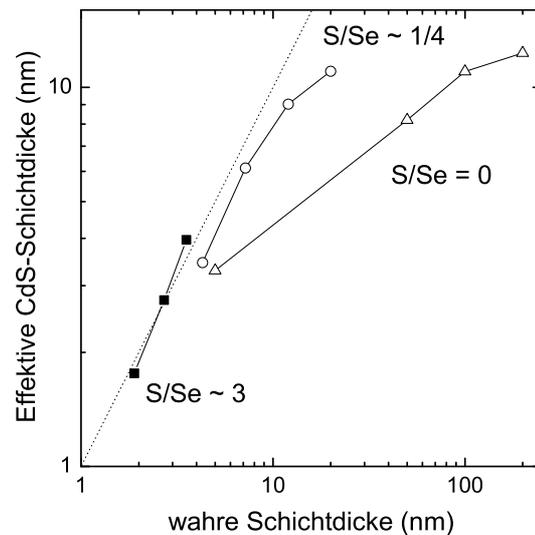


Abbildung 5.4: Effektive CdS Schichtdicken (berechnet aus der Dämpfung des Se 3d Substratsignals) in Abhängigkeit von der wahren Schichtdicke.

auch Schwefel, der sich zudem verstärkt an der Oberfläche befindet. Dies führt dazu, daß bei Proben mit „Standard“-Schwefelgehalt keine S-Se-Durchmischung mehr stattfindet [A7].

Abhängigkeit des Durchmischungsgrad vom Schwefel-Gehalt des Absorbers

Durch zwischenzeitliche Veränderungen in der Shell-Pilot-Linie standen zusätzlich für die vorliegende Arbeit auch Proben mit einem geringeren Schwefelanteil zur Verfügung. Es ist so möglich, ein vollständigeres Bild der Grenzflächendurchmischung zu bekommen. Im folgenden werden dazu die in dieser Arbeit entstandenen Messungen am System mit Schwefel-armer Oberfläche mit früheren Messungen der Arbeitsgruppe verglichen. In Abb. 5.3 sind zunächst die unterschiedlichen S:Se-Verhältnisse an der Absorberoberfläche anhand der S 2p und Se 3p Spektren dargestellt. Während der Absorber von 1999 (damals noch Siemens Solar) kein Schwefel enthält, errechnet sich nach A.1 für den Absorber aus dem Jahr 2000 ein S:Se-Verhältnis von 3. Für das Spektrum der Probe mit niedrigerem Schwefelanteil (Shell Solar Pilotlinie Frühjahr 2002) ergibt der Fit ein S:Se-Verhältnis von etwa 1/4. Es ist zu erwähnen, daß aktuelle Absorber wieder ein S:Se-Verhältnis von etwa 3 besitzen.

Für eine Quantifizierung der Selendiffusion in den CdS-Puffer wurde das Se 3d Signal gewählt und aus dessen Dämpfung eine „effektive“ CdS-Schichtdicke errechnet. Diffundiert Selen vom Absorber in die Pufferschicht, so liegt diese „effektive“ Schichtdicke unter der wahren Dicke der Schicht. In Abb. 5.4 sind diese „effektiven“ CdS-Schichtdicken für die drei unterschiedlichen Grenzflächen gezeigt. Die wahren Schichtdicken wurden dabei einerseits aus der Dämpfung des Indium- und Kupfersignals. Andererseits wurden bei größeren Dicken, bei denen diese Signale vollständig

5 Die Grenzflächen der „Shell-Cu(In,Ga)(S,Se)₂“-Dünnschichtsolarzelle

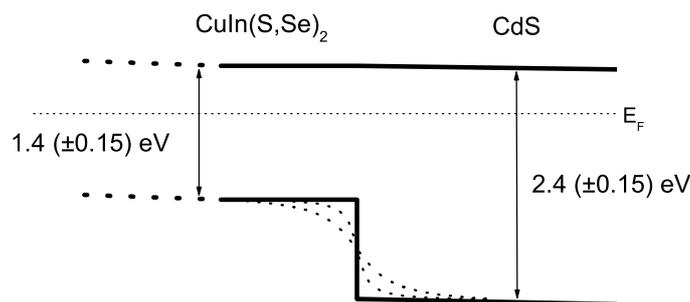


Abbildung 5.5: Schematischer Bandverlauf an der $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ -Grenzfläche. Die gepunkteten Linien zeigen ein Ausschmieren des Bandverlaufes für unterschiedlich starke S-Se-Durchmischung an.

gedämpft sind, die nominellen Schichtdicken verwendet. Wie zu erwarten liegt die „effektive“ Schichtdicke im Fall der CdS/CISe-Grenzfläche deutlich unter der wahren Schichtdicke (markiert durch die gepunktete Linie in Abb. 5.4). Dagegen zeigt sich für den Absorber mit S:Se ~ 3 ein Dämpfungsverhalten des Se 3d, das gut zur CdS-Schichtdicke paßt und damit gegen eine Durchmischung spricht. Für die dritte Grenzfläche mit schwefelärmerem Absorber (S:Se $\sim 1/4$) zeigt sich ein Verhalten, das zwischen den beiden anderen liegt. Hier läßt sich eine S-Se-Durchmischung nachweisen, allerdings ist diese Durchmischung deutlich schwächer als im Falle des schwefelfreien Absorbers.

Basierend auf den oben diskutierten Untersuchungen wird in Abb. 5.5 ein vollständiges Bild des Bandverlaufes an der CdS/CISSe-Grenzfläche dargestellt. Wegen der Durchmischung an der Grenzfläche wird einerseits die Bandlücke der CdS Schicht durch die Eindiffusion von Selen verkleinert (minimal auf 1,8 eV für CdSe) und andererseits die Bandlücke des Absorbers durch den erhöhten Schwefelanteil vergrößert (maximal auf 1,5 eV für CuInS_2). Dabei ist zusätzlich noch zu berücksichtigen, daß die Bandlücke der Absorberoberfläche durch die auftretende Kupferverarmung bereits vergrößert ist. Die Durchmischung verursacht einen graduellen statt abrupten Bandverlauf, wie in Abb. 5.5 durch die gepunkteten Kurven im Valenzband gezeigt wird. Dabei ist diese „Ausschmierung“ an der Grenzfläche mit schwefelfreiem Absorber am stärksten. Tatsächlich zeigt die CdS-Schicht auf CISe eine durch die Seleneindiffusion verringerte Bandlücke von $2,2 (\pm 0,15)$ eV (siehe auch Abb. 5.2 a).

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen zeigen, wie wichtig es bei der CIGSSe-Solarzelle ist, Experimente am realen System vorzunehmen, um Abweichungen von der Volumenstöchiometrie und Durchmischungseffekten Rechnung tragen zu können. Gleichzeitig müssen Annahmen über die Schichten (wie z.B. eine Näherung der Bandlücke an der Probenoberfläche mit der Volumenbandlücke) kritisch hinterfragt und wenn möglich mit einer Messung überprüft werden.

5.3 Die i-ZnO/CdS-Grenzfläche

Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben besteht der Frontkontakt für CIGSSe-Solarzellen in der Regel aus einer Zweischichtstruktur aus i-ZnO und n-ZnO. Diese Fensterschicht muß zwei recht gegensätzliche Aufgaben erfüllen. Einerseits soll sie eine große Bandlücke besitzen, um im relevanten Energiebereich transparent zu sein, muß aber dennoch eine möglichst hohe Leitfähigkeit haben, um den Serienwiderstand in der Zelle zu minimieren. Dies wird vom n-dotierten ZnO erfüllt, während die Rolle der (schlecht leitenden) i-ZnO-Schicht – obwohl für gute Wirkungsgrade notwendig – bis heute nicht vollständig verstanden wird. Von Rau et al. wurde ein Modell vorgeschlagen, nach dem durch diese Schicht ein Kurzschluß zwischen „guten“ und „schlechten“ Kristalliten des Absorbers verhindert wird [71]. Dieses Modell stützt sich auf in unserer Arbeitsgruppe durchgeführte Experimente, die deutlich unterschiedliche elektronische Eigenschaften benachbarter Kristallite zeigen [72]. Bei diesen Untersuchungen wurde mit dem Rastertunnelmikroskop einerseits die Topographie und andererseits der photoneninduzierte Tunnelstrom als eine für den von der Zelle gelieferten Strom verglichen.

Obwohl die für den Elektronentransport zum Frontkontakt wesentliche Bandanpassung an der i-ZnO/CdS-Grenzfläche fast ebenso wichtig ist wie die Bandanpassung an der CdS/CIGSSe-Grenzfläche, finden sich in der Literatur nur wenige Untersuchungen zu diesem Thema.

Von Ruckh et al. wurden CdS-Schichten auf rf-gesputtertes polykristallines i-ZnO aufgedampft und mit PES untersucht [73]. Die Messungen ergaben einen VBO von 1,2 ($\pm 0,1$) eV, woraus die Autoren unter Verwendung von Volumenbandlücken auf einen LBO von -0,3 ($\pm 0,1$) eV schlossen. Ein ähnliches Experiment wurde von Säuberlich et al. durchgeführt, wobei sie ebenfalls CdS auf eine aufgesputterte i-ZnO Schicht aufdampften und mit PES untersuchten [74]. Dabei stellten sie eine Streuung der Werte für den VBO für unterschiedliche i-ZnO-Sputterparameter fest und erhielten Werte zwischen 0,82 ($\pm 0,1$) eV und 1,2 ($\pm 0,1$) eV.

Es ist daher besonders wichtig, Untersuchungen nicht an einem Modellsystem, sondern an Proben direkt aus einem Standardprozeß zur Herstellung der Solarzellen durchzuführen. Aus diesem Grund wurden die Experimente, die in diesem Abschnitt beschrieben werden, an Proben durchgeführt, die direkt aus der Shell-Pilotlinie entnommen wurden. Weiterhin wurde für den Leitungsbandoffset mit Hilfe von IPES eine direkte Bestimmung durchgeführt, deren Notwendigkeit im vorherigen Abschnitt diskutiert wurde. Für die Proben wurde der in Abschnitt 5.1 beschriebene Prozeß an geeigneten Stellen unterbrochen, um neben einer CdS/CIGSSe- und einer i-ZnO/CdS/CIGSSe-Schicht zwei dünne auf die CdS/CIGSSe-Struktur aufgesputterte i-ZnO-Schichten zu untersuchen. Insgesamt standen so vier Proben für die Experimente zur Verfügung.

Chemische Eigenschaften der i-ZnO/CdS-Grenzfläche

Die XPS-Spektren der unbehandelten Proben zeigen an der Oberfläche Kontaminationen mit Sauerstoff- und Kohlenstoffverbindungen, verursacht durch Kontakt mit Luft

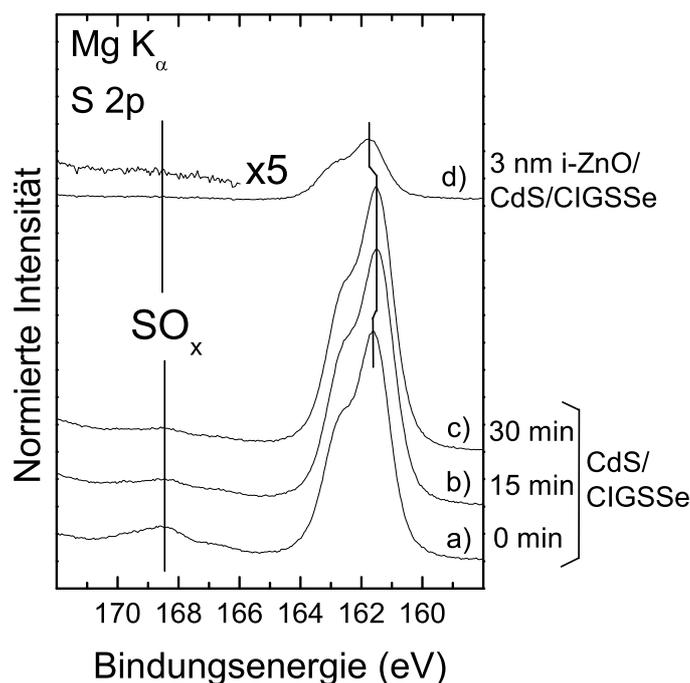


Abbildung 5.6: S 2p Spektren der CdS-Pufferschicht a) wie eingeschleust, b) nach 15 min, c) nach 30 min Sputterns mit Ar⁺-Ionen (50 eV, 50 nA/cm²) und d) unter einer etwa 3 nm dicken i-ZnO-Schicht.

während des Herstellungsprozesses und vor dem Einschleusen in die Meßapparatur sowie durch vergleichsweise schlechte Vakuumanforderungen während des industriellen Präparationsprozesses. Da durch diese Adsorbate die für die Bestimmung des LBO und VBO benötigten Bandkanten verfälscht werden, wurden die Adsorbate durch Ar⁺-Sputtern von der Oberfläche entfernt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, die Oberflächen besonders „schonend“ zu reinigen. Bei dieser werden Ionenenergien von nur 50 eV bei einer Stromdichte von ca. 50 nA/cm² verwendet. Findet man bei längerem Sputtern eines CIGSSe-Absorbers mit 500 eV Ar⁺ die Bildung von metallischen Indium- bzw. Kupferphasen an der Oberfläche [A7, 75–77], so können bei dem hier verwendeten Verfahren keine solchen Effekte beobachtet werden. Dennoch können damit die Sauerstoff- und Kohlenstoffkontaminationen in vergleichbarem Maße entfernt werden.

Im folgenden sollen basierend auf den XPS-Messungen wichtige Eigenschaften der CdS- bzw. ZnO-Schicht und die bei der Grenzflächenbildung auftretenden Effekte (wie z.B. Durchmischung) diskutiert werden.

Das S 2p Spektrum der unbehandelten CdS-Schicht in Abb. 5.6 a) zeigt neben der Hauptlinie eine zweite Komponente bei ca. 168,5 eV, die von Schwefelatomen in einer S-O-Bindung stammt. Im Verlaufe des Sputterns werden diese Oxidationen, wie in Abb. 5.6 b) und c) zu sehen, stark reduziert. Betrachtet man im Vergleich dazu das (durch die Deckschicht gedämpfte) S 2p Spektrum der CdS-Pufferschicht unter einer 3 nm dicken ZnO-Schicht, so findet sich dort keine Oxidation. Da bei beiden Proben

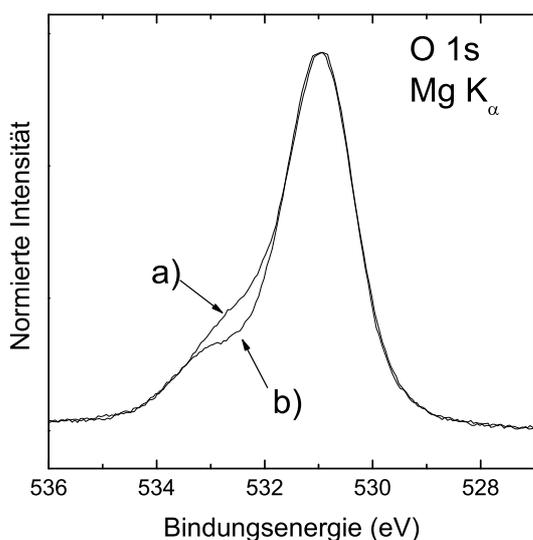


Abbildung 5.7: O 1s Spektrum a) der dicken i-ZnO Schicht aus dem Shell-Solar Basislinien-Prozeß und b) einer in-situ aufgesputterten i-ZnO Schicht.

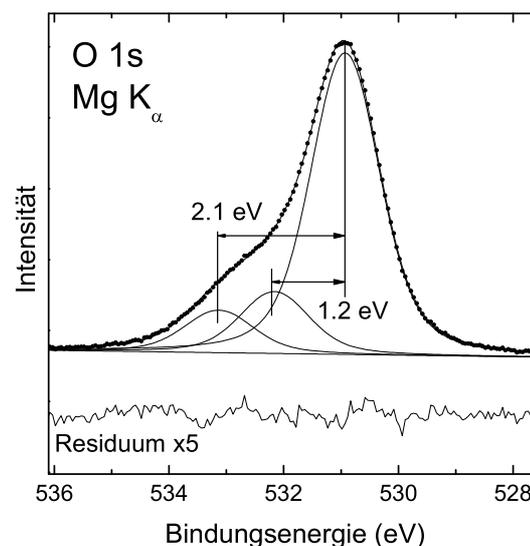


Abbildung 5.8: O 1s Spektrums der dicken i-ZnO Schicht aus dem Shell-Solar Basislinien-Prozeß (Punkte). Die durchgezogenen Linien zeigen den Fit des Spektrums mit drei Komponenten (siehe Text).

die CdS-Oberfläche vergleichbar lange an Luft war, bevor die Probe eingeschleust wurde (die eine in die Meßkammer, die andere zum Aufputtern der ZnO-Schicht in die ZnO-Sputterkammer), kann dies nur auf ein Entfernen des SO_x während des Aufputterns der i-ZnO-Schicht zurückgeführt werden. Zusätzlich zeigt der S 2p Peak des Sulfides eine Verschiebung, die auf Veränderungen in der Bandverbiegung durch die Grenzflächenbildung zurückzuführen ist (s.u.).

Betrachtet man den O 1s Peak der unbehandelten i-ZnO-Schicht in Abb. 5.7 a), so erkennt man neben der ZnO zuzuordnenden Hauptlinie bei 530,9 eV (Literaturwerte für ZnO: 530,5 eV [78], 531,1 eV [79]) eine Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergien. Diese Schulter stammt einerseits wieder von den durch den Transfer von Shell Solar in München bis in die Meßkammer verursachten Kontaminationen (wie z.B. H_2O), andererseits aber auch von $\text{Zn}(\text{OH})_2$, welches mit Wasserstoff gebildet wird, der während des Sputterprozesses in der Kammer vorhanden ist. Diese verschiedenen Komponenten sind mit einem Fit nicht zuverlässig zu trennen. Einen Hinweis für die Unterscheidung der verschiedenen chemischen Spezies liefert der Vergleich mit dem O 1s Spektrum einer i-ZnO Schicht, die in der direkt mit der Meßapparatur verbundenen Sputterkammer (siehe Abschnitte 5.7) in-situ hergestellt wurde (Abb. 5.7 b). Dieses Spektrum zeigt oberhalb von 532 eV eine geringere Intensität (das Spektrum wurde auf der Energieachse leicht (0,2 eV) verschoben, um die Hauptlinien zur Deckung zu bringen), weshalb man annehmen kann, daß die Intensität dort von Adsorbaten stammt, während der Anteil bei noch höherer Bindungsenergie von im Film befindlichem Sauerstoff stammt. Bei letzterem kann es sich um $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oder

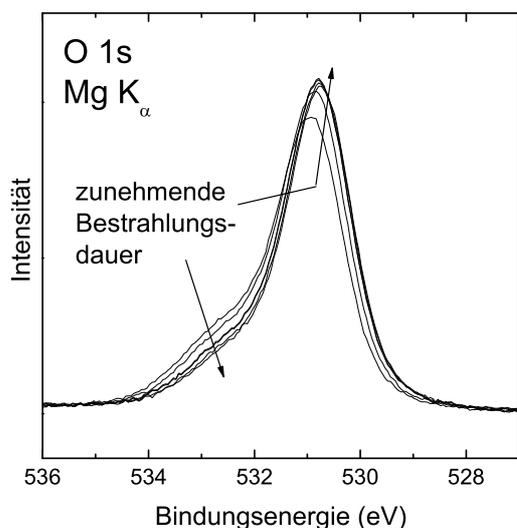


Abbildung 5.9: Entwicklung des O 1s Spektrums der i-ZnO Schicht unter Bestrahlung mit Mg K_α-Strahlung während einer Zeit von etwa 24 Stunden.

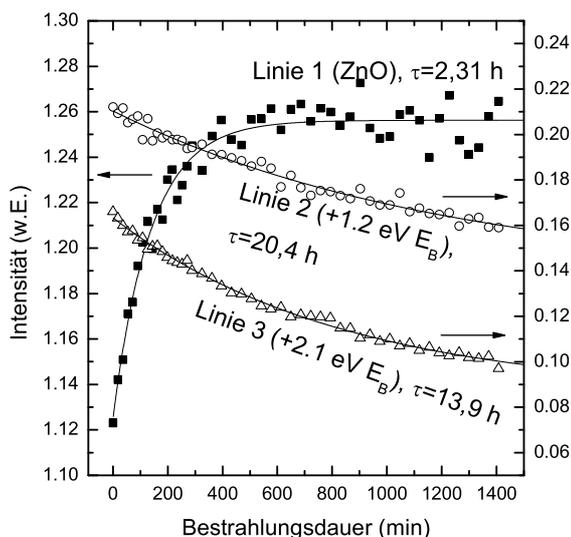
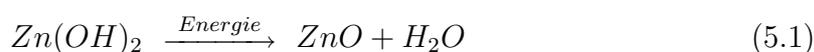


Abbildung 5.10: Entwicklung der durch Fit des O 1s mit drei Komponenten bestimmten Intensitäten der unterschiedlichen Sauerstoffspezies. Für jede Spezies ist die Konstante τ der exponentiellen Zeitabhängigkeit angegeben.

um im Film befindliches H₂O handeln.

Für die folgenden Betrachtungen wurde die O 1s Linie mit drei Voigt-Profilen gefittet (siehe Abb. 5.8), wobei die Breite der Linien gleich gesetzt wurde und feste (als Mittelwert von freien Fits bestimmte) Linienabstände bei allen Fits verwendet wurden. Dabei liegt die dem Zn(OH)₂ bzw. H₂O im Film zuzuordnende Linie bei einer um etwa 2,1 eV höheren Bindungsenergie als die ZnO Hauptlinie und die dritte – den Adsorbaten zuzuordnende – Komponente bei einer um ca. 1,2 eV höheren Bindungsenergie als ZnO. Für Zn(OH)₂ findet man in der Literatur entsprechende Abstände zwischen 1,5 eV [78] und 1,6-1,9 eV [79]. Für adsorbiertes H₂O auf ZnO fanden Kunat et al. einen Abstand für die beiden Komponenten im O 1s von 2,1 eV [80]. Die in Abb. 5.8 gezeigte Anpassung kann nur als Näherung für die wahre Situation angesehen werden, bei der man mehr als zwei O 1s Komponenten neben der ZnO-Hauptlinie erwartet, die unterschiedlich stark in die beiden angepaßten Linien hineinmischen.

Im folgenden werden Veränderungen im O 1s Signal unter andauernder Bestrahlung mit der Mg K_α-Röntgenröhre untersucht. Zn(OH)₂ wandelt sich unter Energieeintrag, z.B. durch Heizen oder auch - wie hier untersucht - durch Photonen und die damit verbundenen Photo-, Auger- und Sekundärelektronen, gemäß der Reaktion



von Zn(OH)₂ in ZnO um. In Abb. 5.9 werden einige O 1s Spektren in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer gezeigt. Wie aufgrund von Gleichung 5.1 zu erwarten,

zeigt sich eine Abnahme der $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -enthaltenden Schulter, während die ZnO-Linie zunimmt. Zusätzlich zur Umwandlung von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in ZnO spielt hier wahrscheinlich auch eine reduzierte Dämpfung durch Abdampfen von adsorbiertem Wasser eine Rolle. Dieses Verhalten wird in Abb. 5.10 quantifiziert, wobei die Intensitäten der drei angepaßten O 1s Komponenten in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer dargestellt sind. Die Abnahme bzw. der Anstieg ist exponentiell, wie die eingezeichneten Fits zeigen. Dabei ist die Zeitkonstante für den Anstieg der ZnO-Komponente deutlich kleiner als die für die Abnahme der beiden anderen Komponenten. Eine mögliche Erklärung dafür ist (neben der reduzierten Dämpfung durch das Entfernen von adsorbiertem H_2O), daß sich $\text{Zn}(\text{OH})_2$ relativ schnell in ZnO und H_2O umwandelt, das entstandene Wasser dann jedoch erst langsam aus dem Film entweicht. Wie oben diskutiert, ist der Fit der Schulter mit zwei Komponenten nur eine Näherung der wahren Situation, weshalb der Rückgang von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zusammen mit der Erzeugung bzw. dem Entweichen von H_2O die Intensität beider Linien verändert.

Zusammenfassend ergibt obige Diskussion folgendes:

- Die gesputterten i-ZnO-Schichten enthalten auch einen gewissen Anteil $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (aus den oben diskutierten Messungen ergibt sich eine obere Grenze von ca. 12%).
- $\text{Zn}(\text{OH})_2$ wird unter der Bestrahlung mit Mg K_α in ZnO umgewandelt.

Bei den in diesem Kapitel diskutierten Messungen zur Bandanpassung wurden die Proben der Röntgenstrahlung für eine Dauer, die etwa im Bereich der Zeitkonstanten dieser Umwandlung liegt, ausgesetzt. Es muß daher diskutiert werden, inwiefern dadurch die Bestimmung des Bandverlaufs beeinflußt wird. Grundsätzlich könnten sich zwei unterschiedliche Effekte ergeben: Zum einen könnte sich die Valenz- und Leitungsbandstruktur verändern, wofür es in den weiter unten vorgestellten Messungen jedoch keine Hinweise gibt. Zum anderen könnte sich die Bandverbiegung an der „ZnO“-Oberfläche und an der „ZnO“/CdS-Grenzfläche verändern. Letzteres wird allerdings durch die Berücksichtigung der grenzflächeninduzierten Bandverbiegung bei der Bestimmung der Banddiskontinuitäten automatisch herausgerechnet (vgl. Abschnitt 2.6). Eine Beeinflussung des Bandverlaufes durch die strahleninduzierte Veränderung des ZnO/ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Verhältnisses ist daher nicht zu erwarten.

Durchmischungseigenschaften der i-ZnO/CdS-Grenzfläche

Im folgenden soll eine mögliche Durchmischung an der i-ZnO/CdS-Grenzfläche, wie sie im vorhergehenden Abschnitt für die CdS/CIGSSe-Grenzfläche diskutiert wurde, untersucht werden. Als erster Anhaltspunkt dient hier die Dämpfung der Substratlinien (Cd 3d und S 2p), wobei sich jedoch keine Hinweise auf eine Durchmischung ergeben. Würde eine Durchmischung auftreten, so müßte sich eine der folgenden Verbindungen bilden: SO_x , CdO und/oder ZnS. Aus der Diskussion des S 2p Spektrums weiter oben geht hervor, daß kein SO_x bei der Grenzflächenbildung entsteht, sondern im Gegenteil die auf dem CdS befindlichen SO_x -Kontaminationen entfernt werden.

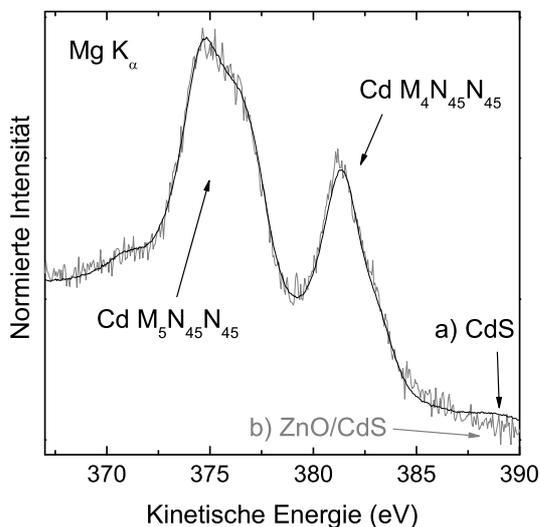


Abbildung 5.11: Cd M₄₅N₄₅N₄₅ Spektren der CdS-Schicht a) nach Entfernung von Adsorbaten mittels Ar⁺-Sputtern und b) unter einer ca. 3 nm dicken i-ZnO Schicht (nach Abzug eines exponentiellen Untergrundes).

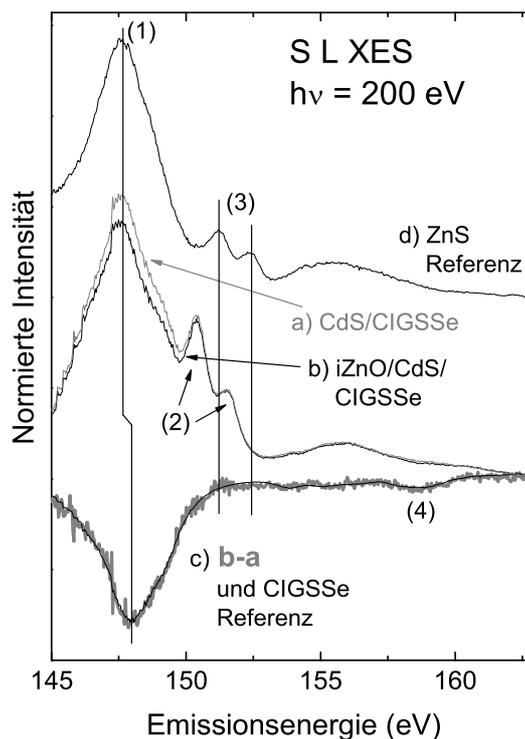


Abbildung 5.12: S L XES Spektren von a) CdS/CIGSSe und b) 3 nm i-ZnO/CdS/CIGSSe. In c) ist die Differenz von a) und b) (grau) zusammen mit dem (mit einem negativen Faktor multiplizierten) Spektrum einer CIGSSe-Probe gezeigt (schwarz). Zum Vergleich zeigt d) das Spektrum einer ZnS-Probe.

Die Möglichkeit einer CdO-Bildung wird in Abb. 5.11 anhand der Cd MNN Linie überprüft. Dazu sind die entsprechenden Spektren der CdS-Schicht ohne aufgesputtertes i-ZnO und mit einer ca. 3 nm dicken i-ZnO (nach Abzug eines exponentiellen Untergrundes und nach Verschiebung um 0,17 eV zur Korrektur der Bandverbiegung) übereinander dargestellt. Eine CdO-Bildung würde sich hier in einer zweiten Komponente bei höheren kinetischen Energien zeigen (die Cd M₄N₄₅N₄₅ Linie von CdO liegt bei 382,2 eV [81] im Vergleich zu 381,1 eV bei CdS [81]), worauf es im vorliegenden Fall keinen Hinweis gibt.

Zuletzt soll hier noch auf eine mögliche ZnS-Bildung eingegangen werden. Dazu wird das S L XES Spektrum der CdS/CIGSSe-Probe (Abb. 5.12 a) mit dem der 3 nm i-ZnO/CdS/CIGSSe-Schichtstruktur (Abb. 5.12 b) verglichen. Die Spektren sind dabei so skaliert, daß bei Bildung der Differenz (siehe Abb. 5.12 c) die für CdS indikativen Cd 4d → S 2p Übergänge (2) möglichst vollständig verschwinden. Als auffälligste Veränderung zeigt sich die bei der i-ZnO/CdS/CIGSSe-Probe deutlich geringere Intensität des S 3s → S 2p Übergangs (1) durch einen negativen Peak in

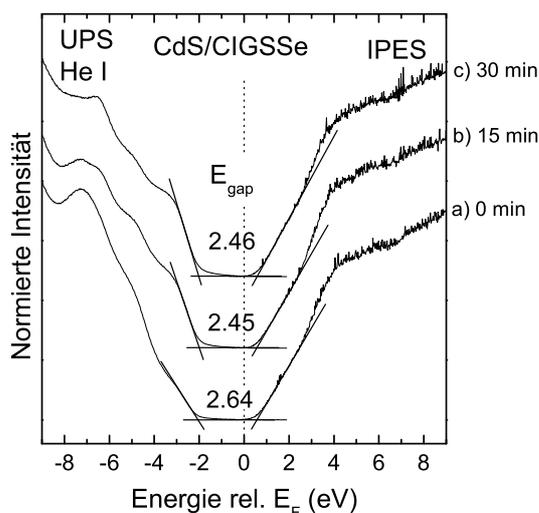


Abbildung 5.13: UPS Valenz- und IPES Leitungsband-Spektren von CdS/CIGSSe a) wie eingeschleust, b) bzw. c) nach 15 min bzw. 30 min Sputtern mit Ar^+ (50 eV, 50 nA/cm^2).

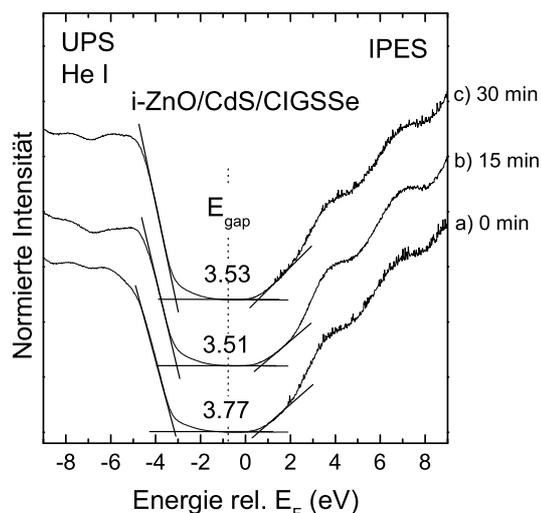


Abbildung 5.14: UPS Valenz- und IPES Leitungsband-Spektren von *i*-ZnO/CdS/CIGSSe a) wie eingeschleust, b) bzw. c) nach 15 min bzw. 30 min Sputtern mit Ar^+ (50 eV, 50 nA/cm^2).

der Differenz. Dies kann auf eine unterschiedliche Dicke der CdS-Schichten und damit eine unterschiedliche Dämpfung des im Spektrum enthaltenen Schwefelsignals vom CIGSSe-Absorber zurückgeführt werden. Neben dem $\text{S } 3s \rightarrow \text{S } 2p$ Übergang, der für CIGSSe bei einer etwas höheren Emissionsenergie liegt, zeigt sich hier auch das obere CIGSSe Valenzband als Tal um 160 eV (4) im Differenzspektrum. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 5.12 c) zusätzlich das (mit einem negativen Faktor multiplizierte) Spektrum eines CIGSSe Absorbers über der Differenz eingezeichnet. Durch das so eingezeichnete CIGSSe-Spektrum wird die Differenz vollständig beschrieben, wobei insbesondere keine Intensität von $\text{Zn } 3d \rightarrow \text{S } 2p$ Übergängen vorhanden ist, die auf eine ZnS Bildung hinweisen würden (siehe dazu die Linien (3) im ZnS Vergleichsspektrum in Abb. 5.12 d)). Zusammenfassend sprechen alle Hinweise gegen eine Durchmischung an der *i*-ZnO/CIGSSe-Grenzfläche, und es kann daher von einem abrupten Übergang ausgegangen werden.

Bandverlauf an der *i*-ZnO/CdS-Grenzfläche

Der Bandverlauf an der *i*-ZnO/CdS-Grenzfläche wird im folgenden mit der in Abschnitt 2.6 beschriebenen Methode bestimmt. Die Valenz- und Leitungsbandspektren der CdS/CIGSSe- und der dicken *i*-ZnO/CdS/CIGSSe-Schicht sind in Abb. 5.13 bzw. Abb. 5.14 dargestellt. Wie schon erwähnt sind die Proben durch Sauerstoff- und Kohlenstoffadsorbate verunreinigt, die die Spektren des Leitungs- und des Valenzbandes der unbehandelten Proben verfälschen (Abb. 5.13 a) und 5.14 a)). Erst das Entfernen dieser Kontaminationen durch das 50 eV Ar^+ -Sputtern läßt die wahren Valenz- und Leitungsbandspektren zum Vorschein kommen (Abb. 5.13 b) und c) bzw. Abb. 5.14

b) und c)). Die Valenzbandmaxima (VBM) und Leitungsbandminima (LBM) wurden durch eine lineare Extrapolation der führenden Kante im jeweiligen Spektrum bestimmt (siehe dazu auch Abschnitt 2.6).

Die als Summe von VBM und LBM bestimmten Werte für die Oberflächenbandlücke sind in Abb. 5.13 und 5.14 eingetragen. Bei beiden Proben erscheint die Bandlücke aufgrund der Sauerstoff- und Kohlenstoffadsorbate zunächst größer. Für die Bandlücke der gereinigten Oberfläche von CdS ergibt sich ein Wert von 2,46 ($\pm 0,15$) eV in guter Übereinstimmung mit der aus der Literatur bekannten Volumenbandlücke von CdS (2,48 eV [82]). Dagegen ist die für die gereinigte ZnO-Probe bestimmte Bandlücke an der Oberfläche von 3,52 ($\pm 0,15$) eV im Vergleich zum Literaturwert von 3,35 [83] etwas groß, was vermutlich auf einen Fehler in der Bestimmung des VBMs zurückzuführen ist. Dort zeigt sich ein im Vergleich zur experimentellen Auflösung deutlich verbreiteter Fuß, der bei der linearen Extrapolation nicht berücksichtigt wird. Ursachen für diesen Fuß sind oft Defektzustände in der Bandlücke, hier aber eben auch „echte“ Zustandsdichte des Valenzbandes. Es ist daher anzunehmen, daß das wahre VBM in diesem Fuß liegt und die lineare Extrapolation in diesem Fall einen zu hohen Wert für das VBM ergibt. Für eine bessere Bestimmung des VBM könnten hier Experimente mit unterschiedlichen Anregungsenergien nützlich sein, bei denen der möglicherweise aufgrund von indirekten Übergängen geringe Wirkungsquerschnitt der Zustände im Fuß des Spektrums erhöht werden kann.

Man beachte, daß dadurch im folgenden nur die Bestimmung des Valenzbandoffsets (VBO) beeinträchtigt wird, nicht jedoch die des für den Elektronentransport an der Grenzfläche entscheidenden Leitungsbandoffsets (LBO). Dabei zeigt sich wiederum die Wichtigkeit einer direkten Bestimmung des LBOs mit Hilfe von IPES, da der indirekte Ansatz unter Verwendung von Volumenbandlücken, wie er bei allen bisherigen Bestimmungen des LBOs an der i-ZnO/CdS-Grenzfläche verwendet wurde [73, 74], aufgrund der unsicheren Bestimmung des VBMs zwangsläufig auch einen falschen LBO ergibt.

Zusammenfassend erhält man für das VBM der gereinigten CdS-Oberfläche einen Wert von -1,94 ($\pm 0,10$) eV und für das der i-ZnO-Probe -3,02 ($\pm 0,10$) eV, wobei der letzte Wert gemäß der obigen Diskussion vermutlich systematisch um ca. 0,1-0,2 eV zu groß ist. Für das LBM ergeben sich Werte von 0,52 ($\pm 0,10$) eV für CdS bzw. 0,50 ($\pm 0,10$) eV für i-ZnO. Diese Werte deuten in einer ersten (groben) Näherung bereits auf einen flachen Leitungsbandverlauf hin, müssen im folgenden jedoch mit Hilfe der Rumpfniveaus der CdS-Proben und der i-ZnO-Proben unterschiedlicher Dicke um die grenzflächeninduzierte Bandverbiegung korrigiert werden (zum Verfahren siehe Abschnitt 2.6). Im vorliegenden Fall wurden dazu verschiedene Kombinationen von Cd 3d, S 2p, Zn 2p, Zn 3p und O 1s verwendet. Insgesamt wurden damit 12 verschiedene Werte bestimmt, die in Abb. 5.15 dargestellt sind. Im Durchschnitt ergibt sich ein Wert von 0,12 ($\pm 0,10$) eV, der von einer kleinen Verschiebung der elektronischen Niveaus im CdS zu höheren Bindungsenergien aufgrund der Grenzflächenbildung als auch der ZnO-Niveaus zu höheren Bindungsenergien aufgrund einer mit der Schichtdicke zunehmenden Bandverbiegung herrührt.

Zusammen mit den VBM- und LBM- Werten der CdS- und der i-ZnO-Schicht

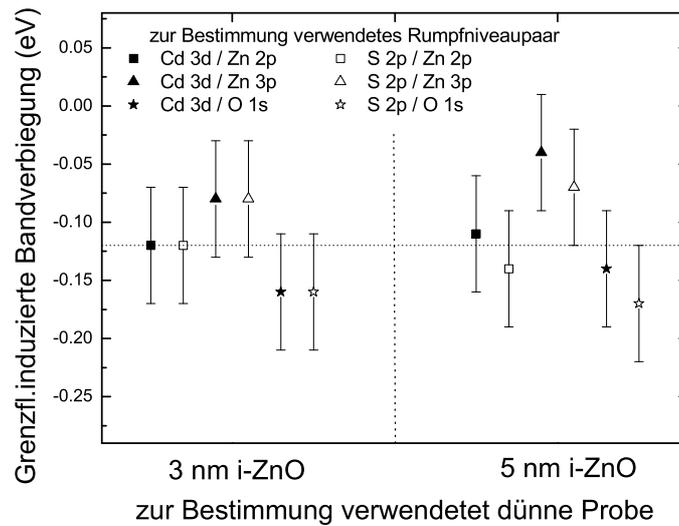


Abbildung 5.15: Grenzflächeninduzierte Bandverbiegung an der *i*-ZnO/CdS-Grenzfläche. Es wurden dazu jeweils die CdS- und *i*-ZnO-Proben zusammen mit einer dünnen Schicht *i*-ZnO auf CdS (siehe Abszisse) vermessen.

errechnet sich ein flacher Leitungsbandverlauf mit einem LBO von $0,10 (\pm 0,15)$ eV und ein zugehöriger VBO von $-0,96 (\pm 0,15)$ eV. Das resultierende Banddiagramm ist in Abb. 5.16 gezeigt. Im Gegensatz zum gängigen Bild, bei dem von einem Fermi-niveau sehr nahe dem Leitungsband ausgegangen wird [27, 71, 84], zeigen die hier vorgestellten Messungen einen signifikanten Abstand zwischen Fermi-niveau und LBM. Darüber hinaus ergibt sich zusammen mit den Messungen an der CdS/CIGSSe-Grenzfläche [C26, A7] ein flacher Leitungsbandverlauf über die gesamte *i*-ZnO/CdS/CIGSSe-Struktur hinweg. In Abb. 5.17 werden diese Ergebnisse zusammengefasst wiedergegeben.

5 Die Grenzflächen der „Shell-Cu(In,Ga)(S,Se)₂“-Dünnschichtsolarzelle

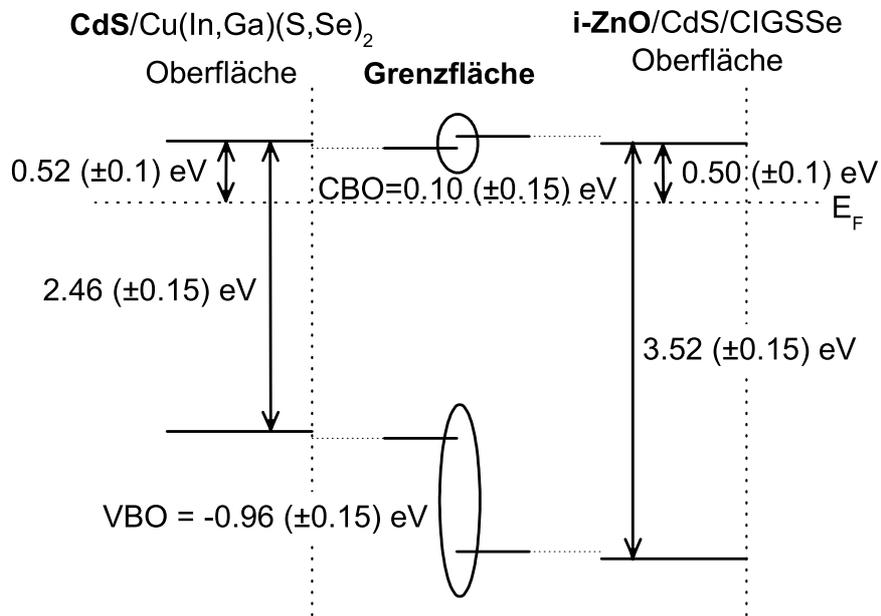


Abbildung 5.16: Schematischer Bandverlauf an der i-ZnO/CdS-Grenzfläche. Die mit UPS und IPES bestimmten VBM und LBM der CdS- bzw. i-ZnO-Schicht sind links bzw. rechts dargestellt. Die Mitte zeigt den unter Berücksichtigung der grenzflächeninduzierten Bandverbiegung bestimmten Bandverlauf an der Grenzfläche.

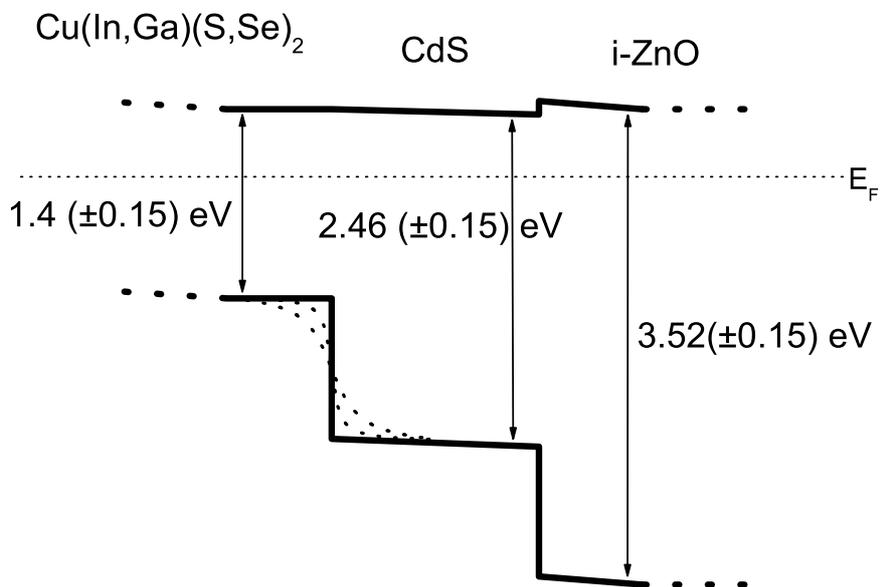


Abbildung 5.17: Zusammenfassung der Bandverlaufsmessungen an der vollständigen i-ZnO/CdS/CIGSSe Mehrschichtstruktur.

5.4 Die Grenzfläche zum Molybdänrückkontakt

Man verwendet heute als Rückkontakt für CIGSSe-Dünnschichtsolarzellen fast ohne Ausnahme Molybdän. In den Anfängen der Forschung an CIGSSe-Solarzellen wurde noch vorwiegend Gold eingesetzt. Später setzte sich jedoch Molybdän aufgrund der Kostenersparnis bei gleichbleibendem Wirkungsgrad durch. In einer neueren Veröffentlichung von Orgassa et al. werden wieder verschiedene andere Materialien (Wolfram, Tantal, Niob, Chrom und Vanadium) ins Gespräch gebracht [85].

Die wesentlichen Anforderungen an den Rückkontakt sind eine gute Leitfähigkeit und ein möglichst kleiner Kontaktwiderstand zum Absorber. Der Kontakt zum Absorber kann dabei entweder ohmsch sein oder eine Schottky-Barriere bilden. Wünschenswert ist ein ohmscher Kontakt, während eine Schottky-Barriere zu einem Verlust an Spannung führt. Bei der Identifizierung des Kontakttyps der CIGSSe/Mo-Grenzfläche existieren sowohl Untersuchungen, die Hinweise auf eine Schottky-Barriere sehen [86,87], als auch solche, die von einem ohmschen Kontakt sprechen [59,88,89]. Gründe für diese sich widersprechenden Aussagen sind in der Schwierigkeit zu sehen, die reale CIGSSe/Mo-Grenzfläche zu untersuchen. Da sich diese erst bei der Absorberherstellung bildet, liegt sie für eine direkte Bestimmung des Kontakttyps tief begraben unter dem Absorber. Es wurden daher entweder Experimente an idealisierten Systemen (auf einen CIGSSe-Einkristall aufgedampftes Molybdän) [59,87] durchgeführt oder aber indirekte Methoden wie Kapazitäts-Spannungs-Messungen [86] bzw. Strom-Spannungs-Messungen [88,89] verwendet. Es hat sich jedoch gezeigt, daß in der realen Zelle die CIGSSe/Mo-Grenzfläche weit komplizierter als eine einfache Metall/Halbleiter-Grenzfläche ist. So wurde in verschiedenen Untersuchungen MoSe₂- [52,88–93] bzw. MoS₂-Phasen [94] zwischen Molybdän und Absorber gefunden. Kohara et al. vermuten sogar, daß diese MoSe₂-Schicht dafür verantwortlich ist, daß sich ein ohmscher Kontakt ergibt [89].

Die Eigenschaften des Rückkontaktes und damit der Grenzfläche zum Absorber ergeben sich durch ein komplexes Zusammenspiel verschiedenster Faktoren. Zum einen sind dies die direkt zugänglichen Parameter beim Aufbringen (Aufspühen) des Molybdänrückkontaktes, die Parameter wie die Leitfähigkeit der Filme und deren Haftung auf dem Glassubstrat beeinflussen [95]. Zum anderen spielen auch weniger zugängliche Parameter, wie z.B. das vom Glassubstrat oder einem Precursor stammende Natrium, eine Rolle. Kohara et al. sahen beispielsweise einen Zusammenhang zwischen der Bildung der MoSe₂-Schicht und dem Natriumgehalt in der Molybdänschicht [89]. Möglicherweise spielt auch eine Diffusion von Molybdän in den Absorber eine Rolle, wie sie bei den für die Absorberherstellung verwendeten Temperaturen durchaus eintreten kann [96].

Wie oben erwähnt liegt die Hauptschwierigkeit bei der Untersuchung der CIGSSe/Mo-Grenzfläche darin, daß diese Grenzfläche - sobald entstanden - tief vergraben unter dem Absorber liegt. Eine elegante Möglichkeit, dennoch an diese Grenzfläche heranzukommen, besteht darin, den Absorber vom Rückkontakt abzuspalten, wie erstmals von Scheer et al. durchgeführt [94]. Dieses Verfahren wurde hier gewählt, um die CIGSSe/Mo-Grenzfläche in der Shell-Solarzelle mit XES und PES untersuchen

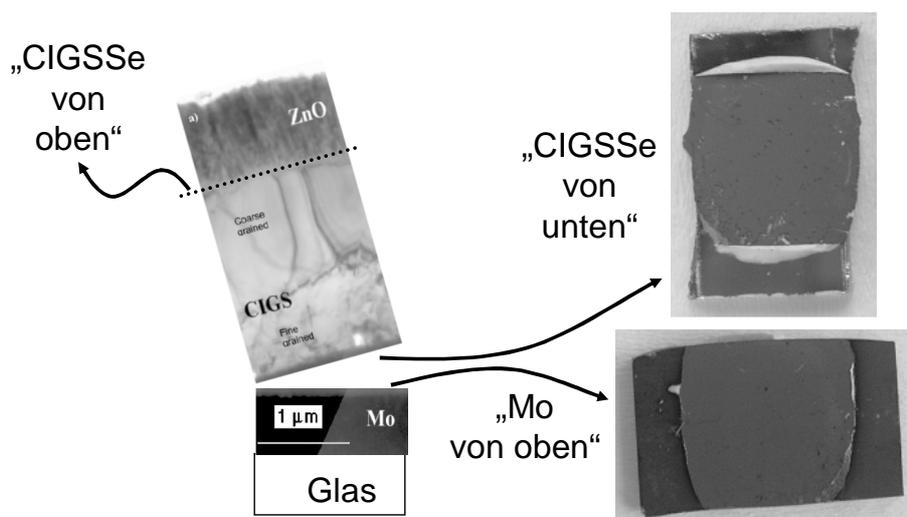


Abbildung 5.18: TEM-Querschnitts-Aufnahme einer CIGSSe-Solarzelle von Shell Solar (links, modifiziert aus [52]) und Aufnahmen der beiden Spaltflächen (rechts).

zu können. Dazu wurde die komplette Schichtstruktur i-ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/Glas mit einem UHV-kompatiblen Mehrkomponentenkleber mit der ZnO-Seite auf Glas geklebt. Anschließend wurden beide Seiten mechanisch getrennt, auf einen Probenhalter montiert und mit XES bzw. PES vermessen. Entscheidend für den Erfolg dieser Methode ist es, daß die CIGSSe/Mo-Grenzfläche die mechanisch schwächste Stelle der Schichtstruktur ist (weiter unten kann gezeigt werden, daß dies der Fall ist). Um für die PES-Messungen störende Kontaminationen zu vermeiden, wurde das Spalten in einer Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt; die Proben wurden dann direkt ohne Luftkontakt in die UHV-Kammer eingeschleust. Zum Vergleich wurde außerdem die äußere Oberfläche eines CIGSSe-Absorbers (ohne i-ZnO-Schicht) vermessen. Die Absorberoberfläche wurde vorher zum Entfernen von Sauerstoff- und Kohlenstoffadsorbaten 30 min lang mit Ar⁺-Ionen (50 eV, 50 nA/cm²) gereinigt.

Anhand einer Transmission-Elektronen-Mikroskop (TEM) Querschnitts-Aufnahme aus [52] wird die gewünschte Trennung an der CIGSSe/Mo-Grenzfläche in Abb. 5.18 schematisch dargestellt. Die Photographien in Abb. 5.18 rechts geben das visuelle Ergebnis des Spaltens der Probe wieder, die für die PES-Messungen verwendet wurde. Es zeigen sich zwei, auf großer Fläche homogene Spaltflächen, die beide eine gräuliche Färbung haben. Für die XES-Messungen wurde eine zweite Probe gespalten. Hier hatten zwei Stellen auf der Seite des Absorbers (je ca. 1 mm² groß) eine glänzend silbrige Färbung, welche auf metallisches Molybdän hinweist. Aufgrund des kleinen Fleckes des Synchrotronstrahls auf der Probe konnten diese Stellen mit XES gezielt vermessen werden und als am Absorber „hängen gebliebenes“ Molybdän identifiziert werden. Alle im folgenden gezeigten XES Messungen wurden weitab von diesen Stellen aufgenommen. In Abb. 5.18 sind die im folgenden verwendeten Bezeichnungen für die drei unterschiedlichen Oberflächen angegeben.

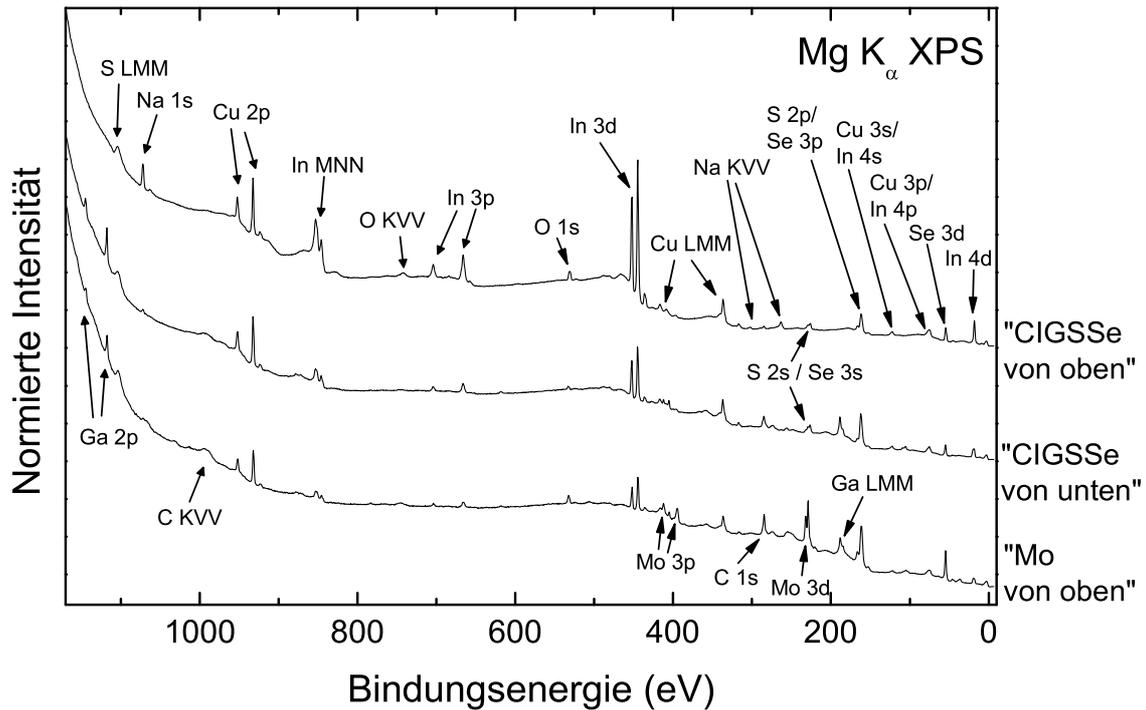


Abbildung 5.19: XPS-Übersichtsspektren beider Spaltflächen und einer 30 min lang mit 50 eV Ar⁺ gesputterten Absorberoberfläche.

Überprüfung des Erfolgs der Präparationsmethode

Zunächst wird im folgenden untersucht, wie gut das Spalten funktioniert hat, d.h., ob es tatsächlich gelungen ist, Absorber und Rückkontakt genau an ihrer Grenzfläche zu trennen. In Abb. 5.19 werden dazu zunächst die XPS-Übersichtsspektren der verschiedenen Proben gezeigt. Tatsächlich finden sich im Spektrum der Probe „CIGSSe von unten“ die Linien von Kupfer, Indium, Gallium, Schwefel und Selen, was für CIGSSe spricht. Dagegen finden sich keine signifikanten Mengen Molybdän. Wie in Abschnitt 5.1 erwähnt, ist die externe Absorberoberfläche frei von Gallium, während am Rückkontakt Gallium detektiert werden kann [52], was durch die hier gezeigten Übersichtsspektren bestätigt wird. Man findet weniger Indium bei „CIGSSe von unten“ im Vergleich zu „CIGSSe von oben“, wohingegen Gallium vorhanden ist. Auf der „Mo von oben“-Probe erkennt man Molybdän, allerdings auch alle Absorberelemente. Die Übersichtsspektren legen daher auf den ersten Blick nahe, daß das Spalten bis auf Absorberreste auf dem Rückkontakt wie gewünscht verlaufen ist. Weiterhin zeigen beide Spaltflächen aufgrund des Spaltens unter Stickstoffatmosphäre nur sehr geringe Sauerstoffkontaminationen. Daher ist der erhöhte Kohlenstoffanteil auf beiden Flächen auf schon vorher im Film eingebauten Kohlenstoff zurückzuführen.

Anhand von XES- und XPS-Detailspektren soll das Ergebnis des Spaltvorgangs nun genauer untersucht werden. Es kommen dabei drei Möglichkeiten in Frage, die in Abb. 5.20 dargestellt sind. Der in Abb. 5.20 a) gezeigte Fall, bei dem Molybdän vom

5 Die Grenzflächen der „Shell-Cu(In,Ga)(S,Se)₂“-Dünnschichtsolarzelle

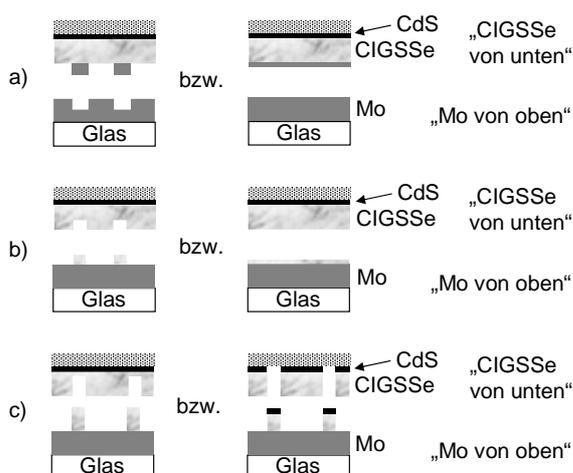


Abbildung 5.20: Unterschiedliche Szenarien für das Ergebnis des Spaltens. a) Molybdän bleibt an CIGSSe-Rückseite hängen, b) CIGSSe bleibt an Molybdän hängen und c) CIGSSe bis fast zum CdS-Puffer bzw. inklusive CdS-Puffer bleibt am Molybdän hängen.

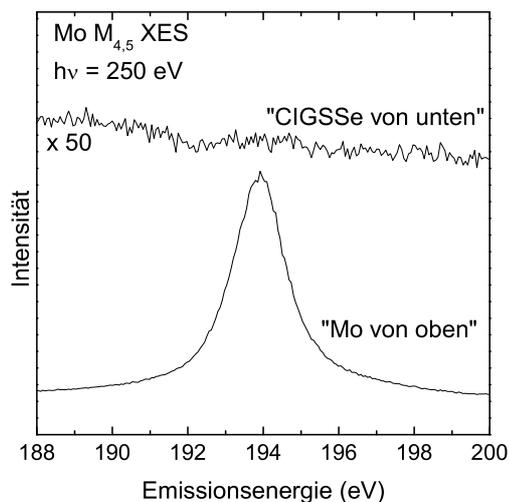


Abbildung 5.21: Mo M_{4,5} Emissionsspektren der beiden Spaltflächen. Man findet keine Molybdänreste auf der Rückseite des Absorbers.

Rückkontakt am CIGSSe-Absorber hängen bleibt, kann mit Hilfe der Mo M_{4,5} Emissionsspektren der beiden Spaltflächen in Abb. 5.21 ausgeschlossen werden. Während die Probe „Mo von oben“ wie zu erwarten eine Mo M_{4,5} Emission zeigt, ist davon bei „CIGSSe von unten“ nichts zu erkennen. Dies wird durch die Abwesenheit eines Mo 3d Signals in den XPS-Messungen bestätigt. Ähnlich schnell kann man auch die in Abb. 5.20 c) gezeigte Möglichkeit ausschließen. Abb. 5.22 zeigt dazu die Cd (und In) M_{4,5} Emissionsspektren der beiden Spaltflächen im Vergleich zu dem einer CdS/CIGSSe-Schicht. Keine der beiden Spaltflächen zeigt hier Spuren von Cadmium. Eine Abschätzung aus der minimalen Dämpfung (definiert durch das Rauschniveau) der Cadmiumemission in Abb. 5.22 b) zusammen mit einer mittleren freien Weglänge für $h\nu=340$ eV in CIGSSe von etwa 60 nm [97] ergibt für die Absorberschichtdicke eine untere Grenze von etwa 400 nm.

Wie schon aus den XPS-Übersichtsspektren in Abb. 5.19 ersichtlich, finden sich Linien aller Absorberelemente auch auf der Probe „Mo von oben“. Es bleiben also die beiden in Abb. 5.20 b) gezeigten Möglichkeiten: Es könnten einzelne Kristallite des Absorbers am Molybdänrückkontakt hängen geblieben sein (Abb. 5.20 b) links) oder aber es bleibt eine (sehr dünne) Absorberschicht auf dem Rückkontakt zurück (Abb. 5.20 b) rechts). Letzteres ist sehr unwahrscheinlich, da man davon ausgehen kann, daß sich der Absorber an Korngrenzen absplattet. Auch aufgrund des Dämpfungsverhaltens der Molybdänlinien in der Elektronenspektroskopie kann dieser Fall hier ausgeschlossen werden. So würden Linien unterschiedlicher kinetischer Energie (hier wurden Mo M₄₅ VV mit $E_{kin} \approx 223$ eV und Mo 3d mit $E_{kin} \approx 972$ eV verwendet) und damit unterschiedlicher inelastischer mittlerer freier Weglänge unterschiedlich stark

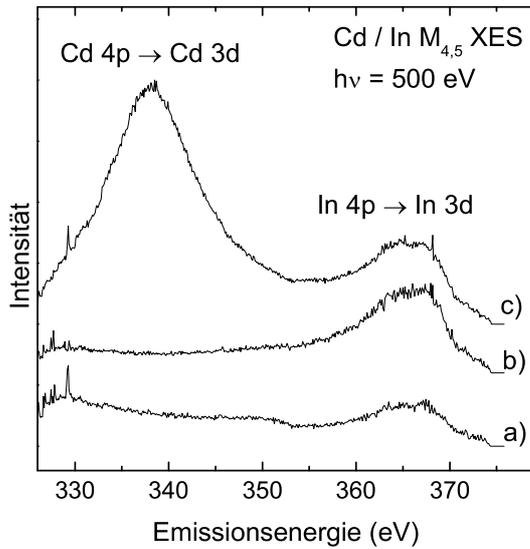


Abbildung 5.22: Cd $M_{4,5}$ und In $M_{4,5}$ Emissionsspektren von a) „Mo von oben“, b) „CIGSSe von unten“ und c) CdS/CIGSSe.

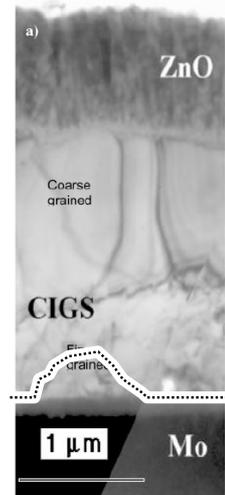


Abbildung 5.23: TEM-Querschnittsaufnahme der Solarzellenstruktur von Shell Solar (modifiziert aus [52]). Die gepunktete Linie zeigt beispielhaft wo der Absorber vom Rückkontakt abgespalten wurde.

gedämpft werden. Ein Vergleich mit einer (von Adsorbaten gereinigten) Referenzprobe aus Molybdän zeigt jedoch, daß beide Linien gleich stark gedämpft werden, was für den Fall in Abb. 5.20 b) links spricht.

Um die Bedeckung des Rückkontaktes mit CIGSSe-Kristalliten quantifizieren zu können, wurden die Intensitäten der Absorberlinien von „Mo von oben“ mit denen von „CIGSSe von unten“ verglichen. Die Linien von Kupfer, Gallium und Indium für „Mo von oben“ haben dabei noch etwa 43% (die absolute Abweichung zwischen den verschiedenen Linien ist dabei kleiner als 2%) der Intensität, die sie bei „CIGSSe von unten“ hatten, woraus direkt eine 43%ige Bedeckung folgt. Gleichzeitig spricht die geringe Abweichung zwischen den unterschiedlichen Elementen gegen eine Diffusion von Kupfer, Gallium oder Indium in den Rückkontakt. Anders stellt sich die Situation für Schwefel und Selen dar. Schwefel hat auf „Mo von oben“ noch 62% der Intensität im Vergleich zu „CIGSSe von unten“, während sich die Selenintensität sogar verdoppelt. Es ist hier von einer Diffusion von Schwefel und Selen in den Molybdänrückkontakt während der Herstellung des Absorbers auszugehen (siehe weiter unten).

Wie in Abb. 5.23 zu erkennen, teilt sich der Absorber von Shell Solar in eine Schicht mit kleinen Kristalliten nahe dem Rückkontakt und einer darüber liegenden Schicht mit deutlich größeren Kristalliten [52]. Die eingezeichnete Spaltfläche geht, gestützt auf die XES-Messungen, bei denen keine Signale der über dem Absorber liegenden CdS-Pufferschicht erkennbar waren, davon aus, daß nur Kristallite der feinkörnigen Schicht am Rückkontakt hängen bleiben. Dies wird durch die AFM-Messungen in Abb. 5.24 bestätigt. Dort findet man sowohl für „Mo von oben“ als auch für „CIGSSe von unten“ kleine Kristallite im Bereich von 100 nm, während „CIGSSe von oben“

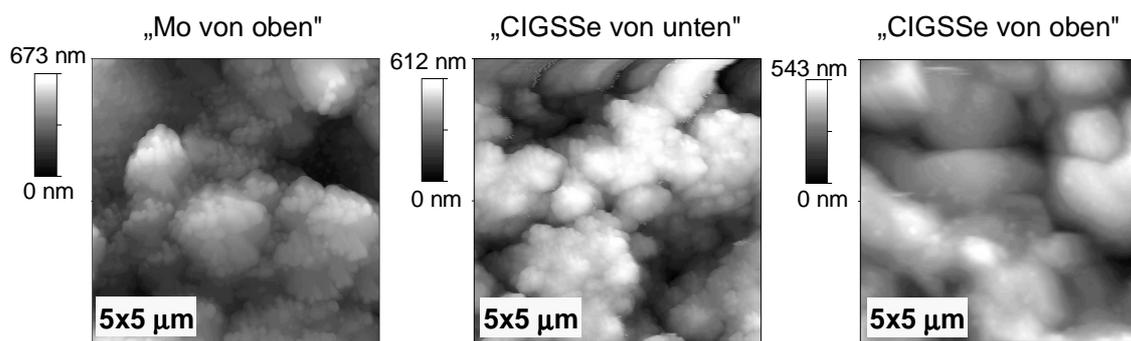


Abbildung 5.24: AFM-Aufnahmen der beiden Spaltflächen und der Oberseite des CIGSSe-Absorbers.

die zu erwartenden großen Kristallite von etwa 1 μm zeigen. Der Höhenbereich der Bilder der beiden Spaltflächen gibt zusätzlich einen Hinweis auf die Größe der am Rückkontakt hängen gebliebenen „Stücke“ und liegt mit weniger als 700 nm unter der Dicke der feinkörnigen Schicht.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Befunde, die auch in Abb. 5.23 anhand der TEM-Aufnahme aus [52] schematisch dargestellt sind:

- Das Spalten erfolgt an der Grenzfläche zwischen Molybdänrückkontakt und CIGSSe-Absorber.
- Einige CIGSSe-Kristallite bleiben am Rückkontakt hängen (auf etwa 43% der Spaltfläche).
- Schwefel und Selen diffundieren in den Rückkontakt.

Eigenschaften der CIGSSe/Mo-Grenzfläche

Der oben diskutierte günstige Verlauf des Abspaltens des Absorbers vom Rückkontakt ermöglicht eine Untersuchung der CIGSSe-Absorber Rückseite. An den Stellen, an denen Absorbermaterial am Rückkontakt „hängen geblieben“ ist, schaut man streng genommen etwas tiefer in den Absorber. Es wird hier aber angenommen, daß sich diese Stellen nicht wesentlich von der Oberfläche der Absorberrückseite unterscheiden. Es finden sich in allen untersuchten Spektren keine Hinweise dafür, daß diese Annahme falsch ist. Zusätzlich ist es möglich, auch die Vorderseite des Rückkontaktes – unter Beachtung der dort verbliebenen Kristallite – zu spektroskopieren. Die entsprechenden Proben werden daher im folgenden auch als Molybdän-Vorderseite, Absorberrückseite bzw. Absorbervorderseite bezeichnet.

Zunächst soll die Stöchiometrie der Absorberrückseite mit der der Vorderseite verglichen werden. Die Auswertung der XPS-Messungen ergibt hier ein Cu:(In+Ga):(S+Se)-Verhältnis von 1:1,7:4,2 für die Absorberrückseite gegenüber einem entsprechenden Verhältnis von 1:2,5:3,8 für die Vorderseite des Absorbers. Es ist bemerkenswert, daß an der Absorberrückseite ebenfalls eine Kupferverarmung besteht, wie sie

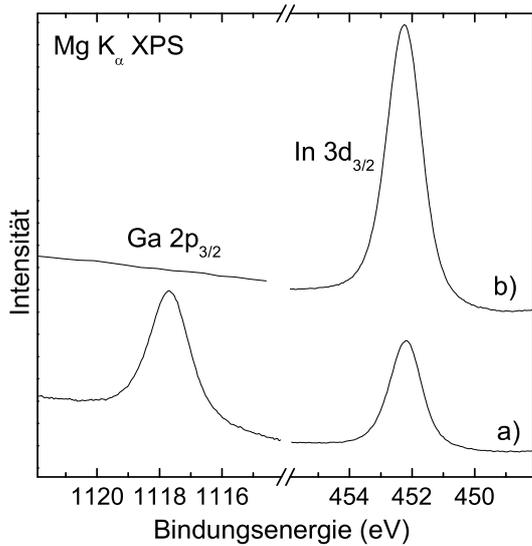


Abbildung 5.25: Ga 2p $_{3/2}$ und In 3d $_{3/2}$ Spektren a) der Absorberrückseite und b) der Absorbervorderseite.

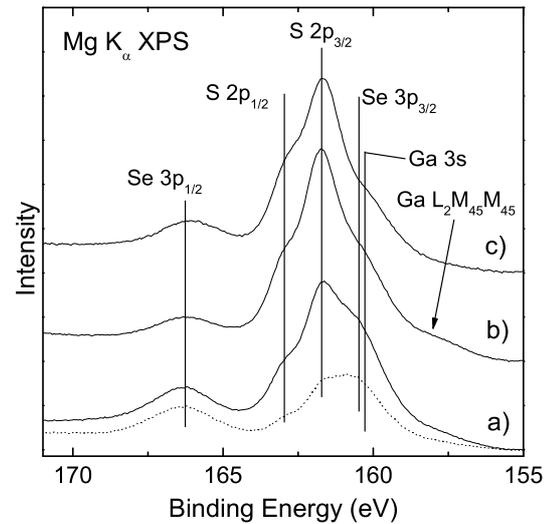


Abbildung 5.26: S 2p und Se 3p Spektren von a) „Mo von oben“, b) „CIGSSe von unten“ und c) der Absorber Vorderseite. Vom Spektrum a) wurde zusätzlich 43% des Spektrums b) abgezogen (gepunktete Linie, siehe auch Text).

bisher nur von der Vorderseite des Absorbers bekannt war [A7, C26, 53–56]. Im Unterschied zur Vorderseite des Absorbers findet man auf dessen Rückseite Gallium, wie in Abb. 5.25 erkennbar ist. Daneben ist dort parallel zum Erscheinen des Ga 2p die aus dem Ersetzen von Indium durch Gallium folgende Abnahme der In 3d Intensität zu sehen. Man erhält für die Absorberrückseite ein In:Ga-Verhältnis von 1,3.

Abb. 5.26 zeigt den Vergleich der S 2p und Se 3p Spektren der beiden Spaltflächen zusammen mit dem Spektrum der Absorbervorderseite. Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, findet man an Vorder- und Rückseite des Absorbers Schwefel [40, 53], wie es auch aus den hier gezeigten Spektren hervorgeht. Dabei ist das mit einem Fit der Spektren und den zugehörigen Wirkungsquerschnitten bestimmte S:Se-Verhältnis von etwa 3,1 der Absorberrückseite ähnlich dem der Vorderseite von 2,7. Auf der Molybdän-Vorderseite ist dagegen der Selenanteil im Spektrum deutlich erhöht. Das Spektrum ist hier, wie oben diskutiert, allerdings als eine Summe der Spektren der Absorberrückseite und des in den Molybdänrückkontakt diffundierten Schwefels und Selen zu verstehen. Dies wird in Abb. 5.26 a) bei dem gepunkteten Spektrum berücksichtigt. Hier wurde vom Spektrum der Molybdän-Vorderseite entsprechend der Bedeckung mit CIGSSe-Kristalliten (siehe oben) 43% des Spektrums der CIGSSe-Rückseite abgezogen (die Spektren wurden dabei nicht gegeneinander verschoben). Das resultierende Spektrum stammt dann von den Schwefel- und Selenatomen, die im Molybdän zu finden sind. Das S:Se Verhältnis ist hier deutlich zum Selen hin verschoben und beträgt etwa 0,5.

Ausgehend von den in der Einleitung zu diesem Abschnitt zitierten Untersuchun-

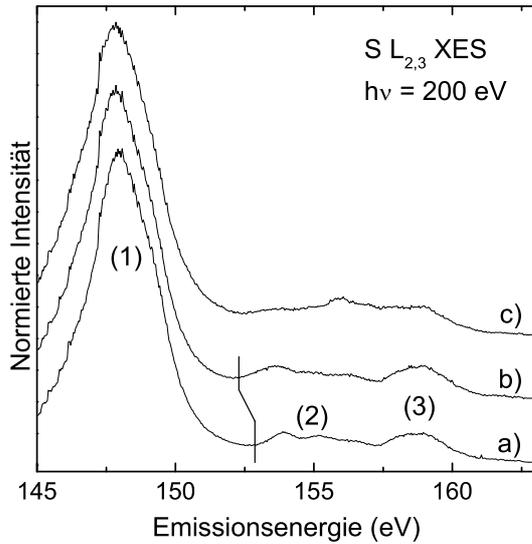


Abbildung 5.27: S L_{2,3} XES Spektren a) der CIGSSe-Vorderseite, b) der CIGSSe-Rückseite und c) der Vorderseite des Molybdänrückkontaktes. Die Spektren wurden auf die Maxima normiert.

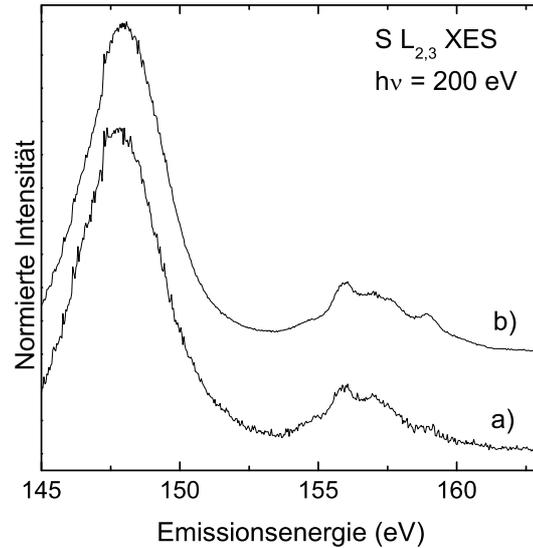


Abbildung 5.28: S L_{2,3} XES Spektren a) der Vorderseite des Molybdänrückkontaktes nach Abzug von 65% des Spektrums der Absorberrückseite, b) einer MoS₂-Referenzprobe.

gen [52, 88–94] liegt auch hier die Vermutung nahe, daß Schwefel bzw. Selen am Rückkontakt MoS₂ bzw. MoSe₂ bilden. Passend dazu errechnet sich wieder ausgehend vom gepunktet dargestellten Spektrum in Abb. 5.26 a) aus den XPS-Intensitäten ein (S+Se):Mo-Verhältnis von 2,2. Zumindest für MoS₂ kann auch ein direkter spektroskopischer Beweis geliefert werden. Dazu dienen die S L_{2,3} Röntgenemissionsspektren der untersuchten Proben in Abb. 5.27. Das Spektrum der CIGSSe-Vorderseite (Abb. 5.27 a) besteht aus dem dominierenden S 3s → S 2p Übergang (1) und der Emission des oberen Valenzbandes, die aus Übergängen von In 5s-abgeleiteten Zuständen (2) und Cu 3d-abgeleiteten Zuständen (3) besteht. Das Spektrum der Absorberrückseite (Abb. 5.27 b) zeigt erwartungsgemäß große Ähnlichkeit mit dem der Vorderseite. Um 152,5 eV, d.h. gerade unterhalb der In 5s Emission, findet man allerdings etwas zusätzliche Intensität. Diese ist auf Ga 4s-abgeleitete Zustände zurückzuführen, die in CuGaS₂ zu höheren Bindungsenergien reichen und damit eine niedrigere Emissionsenergie besitzen als die In 5s abgeleiteten Zustände in CuInS₂ (vgl. Bandstrukturrechnungen von CuInS₂ und CuGaS₂ [98]). Das Spektrum des Rückkontakts in Abb. 5.27 c) unterscheidet sich im Bereich des oberen Valenzbandes deutlich von dem des Absorbers. Dies resultiert aus einer Überlagerung des Spektrums der Absorberrückseite (es sind CIGSSe-Kristallite am Rückkontakt hängen geblieben) und des Spektrums von MoS₂. So erhält man durch Abziehen eines geeigneten (frei optimierten) Anteils (65%) des Spektrums der Absorberrückseite von dem des Rückkontakts ein Spektrum (Abb. 5.28 a), das sehr gut mit dem einer MoS₂-Vergleichsprobe übereinstimmt (Abb. 5.28 b).

Ein wichtiger Parameter für einen optimierten Absorber stellt, wie in Abschnitt 5.1

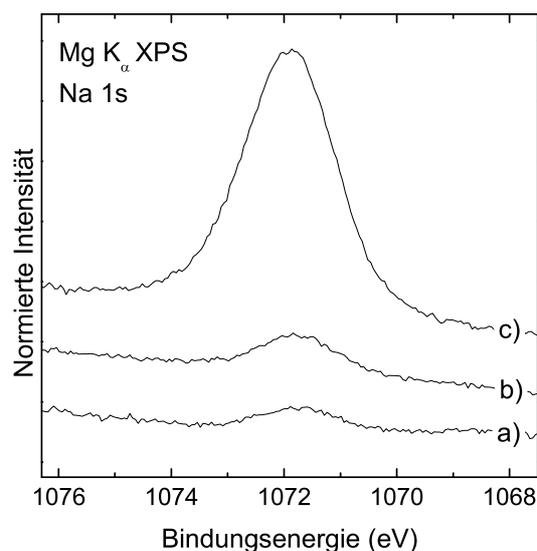


Abbildung 5.29: Na 1s Spektrum a) der Mo-Vorderseite b) der CIGSSe-Rückseite und c) der CIGSSe-Vorderseite.

beschrieben, der Natriumgehalt dar. Untersuchungen von Niles et al. deuten dabei darauf hin, daß sich das Natrium nicht in den Kristalliten des Absorbers befindet, sondern in gleichem Maße an den Korngrenzen und an der Absorberoberfläche lokalisiert ist [51]. Dagegen zeigen frühere in unserer Arbeitsgruppe von Heske et al. durchgeführte Messungen, daß beim Shell-Absorber das Natrium zum überwiegenden Teil an der Absorberoberfläche zu finden ist [46]. Es wurde abgeschätzt, daß der Natriumanteil an den inneren Korngrenzen um mindestens eine Größenordnung unter dem der externen Oberfläche liegt [46].

Die hier vorgestellten Messungen geben nun den Blick auf den Natriumgehalt an der Rückseite des Absorbers frei. Das entsprechende Na 1s Spektrum der Absorberrückseite ist in Abb. 5.29 im Vergleich zu dem der Absorbervorderseite und der Molybdän-Vorderseite gezeigt. Man findet, daß das Natriumsignal der Absorberrückseite 11,1%, das der Mo-Vorderseite sogar nur 4,3% von dem der Absorbervorderseite beträgt. Aufgrund der am Rückkontakt hängen gebliebenen Kristallite setzt sich das Spektrum der Absorberrückseite aus dem der inneren Korngrenzen und dem der CIGSSe-Seite der CIGSSe/Mo-Grenzfläche zusammen. Entsprechend ist das Spektrum der Molybdän-Vorderseite eine Summe von inneren CIGSSe Korngrenzen und der Molybdän-Seite der CIGSSe/Mo-Grenzfläche.

Ausgehend vom oben bestimmten Bedeckungsgrad des Rückkontaktes mit CIGSSe-Kristalliten kann abgeschätzt werden, um wieviel schwächer das Natriumsignal an der CIGSSe/Mo-Grenzfläche bzw. an den inneren Korngrenzen des Absorbers im Vergleich zur CIGSSe-Oberfläche ist. Es kann nicht festgestellt werden, welcher Anteil des beobachteten Natriumsignals von inneren CIGSSe Korngrenzen bzw. der CIGSSe/Mo-Grenzfläche stammt. Wären die Anteile dieser beiden Grenzflächen gleich, so betrüge deren Natriumsignal $11,1\% + 4,3\% = 15,4\%$ des Natriumsignals der CIGSSe-

Vorderseite. Eine obere Grenze für das Natriumsignal der inneren Korngrenzen $I_{max}(KG)$ bzw. der CIGSSe/Mo-Grenzfläche $I_{max}(C/M)$ im Vergleich zum Natriumsignal an der CIGSSe-Vorderseite $I(vorne)$ ergibt sich, wenn man annimmt, daß das gesamte beobachtete Natriumsignal von einer der beiden Grenzflächen stammt, während die andere natriumfrei ist. Dazu muß der „mittlere“ Wert von 15,4% noch mit dem jeweiligen Bedeckungsgrad gewichtet werden und man erhält $I_{max}(KG) = 36\% \cdot I(vorne)$ und $I_{max}(C/M) = 27\% \cdot I(vorne)$. Somit beträgt der Natriumgehalt an den CIGSSe-Korngrenzen im Bereich der Absorberrückseite zwischen 0% und 36% bzw. an der CIGSSe/Mo-Grenzfläche zwischen 0% und 27% des Natriumgehaltes an der CIGSSe-Vorderseite. Dieses Ergebnis kann mit früheren Messungen unserer Arbeitsgruppe korreliert werden, die zeigen, daß der Natriumgehalt an CIGSSe-Korngrenzen im Bereich der *Absorbervorderseite* weniger als 10% von dem der CIGSSe-Vorderseite beträgt [47].

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, daß durch geeignetes Abspalten des Absorbers vom Rückkontakt spektroskopische Untersuchungen an der CIGSSe/Mo-Grenzfläche möglich werden. Es konnten dabei die Zusammensetzungen der beiden Seiten der Grenzfläche im Detail untersucht werden. Es bietet sich so die Möglichkeit, eine Reihe von offenen Fragen hinsichtlich der CIGSSe/Mo-Grenzfläche zu untersuchen. Dies sind unter anderem Informationen hinsichtlich des Bandverlaufes an dieser Grenzfläche, des Einflusses verschiedener Prozeßparameter auf die Eigenschaften der Grenzfläche sowie die Untersuchung von Veränderungen an der Grenzfläche, die durch einen beschleunigten Alterungstest („Damp-Heat-Test“) hervorgerufen werden.

5.5 NH_3 -/ Cd^{2+} -Vorbehandlung des Absorbers

Bei der Verwendung alternativer Pufferschichten wie bei dem im nächsten Abschnitt untersuchten ILGAR Zn(O,OH)-Window-Extension-Layer (WEL) werden häufig chemische Vorbehandlungen des Absorbers eingesetzt. Nur so ist es oft möglich, Wirkungsgrade im Bereich vergleichbarer Zellen mit einer CBD CdS-Pufferschicht zu erreichen. Während beispielsweise für Zellen mit einer ILGAR ZnS-Pufferschicht mit einer ammoniakalischen ZnCl_2 -Lösungen sehr gute Ergebnisse erzielt werden konnten [99], hat sich für den Zn(O,OH)₂-WEL eine Behandlung mit einer ammoniakalischen CdSO_4 -Lösung bewährt [53]. Man verwendet dabei ein dem CBD CdS (siehe dazu 5.1) sehr ähnliches Bad, bei dem einzig die Schwefelquelle Thioharnstoff weggelassen wird. Diese chemische Behandlung wurde erstmals von Ramanathan et al. vorgeschlagen [67, 100] und auch von anderen Gruppen erfolgreich zur Verbesserung des Wirkungsgrades eingesetzt [68, 101]. Die Idee hinter dieser Behandlung ist, nützliche Eigenschaften des CdS CBD-Prozesses wie das Entfernen von Kontaminationen der Oberfläche mit Sauerstoff nachzuahmen. Nach einem Modell von Cahen und Noufi [102] werden Selenfehlstellen an den Korngrenzen und der Oberfläche mit Sauerstoff passiviert. Während man glaubt, daß dies einen positiven Einfluß an den Korngrenzen hat, verringert es in ungünstiger Weise die Bandverbiegung in Richtung der Absorberoberfläche, welche durch das Entfernen des Sauerstoffs während des CBD-Prozesses wieder korrigiert werden kann [103, 104]. Darüber hinaus spekulieren verschiedene Arbeitsgruppen über eine Cadmiumdiffusion in den Absorber, die zu einer n-Dotierung führt [68, 69].

In diesem Kapitel wird zunächst der Einfluß einer reinen NH_3 -Vorbehandlung und anschließend einer Cd^{2+} -Vorbehandlung auf die CIGSSe Absorberoberfläche mit XES, XPS und XAES untersucht. Die Messungen entstanden in enger Zusammenarbeit mit Marcus Bär vom Hahn-Meitner-Institut in Berlin, von dem alle Proben präpariert wurden. Es wurden Absorber aus der in 5.1 beschriebenen Shell-Basislinie verwendet, die Cd^{2+} -Behandlungen mit unterschiedlicher Cd^{2+} -Anfangskonzentration $[\text{Cd}]_T$ unterzogen wurden. Das chemische Bad bestand aus einer ammoniakalischen CdSO_4 -Lösung (1,5 M NH_3 + H_2O) mit $[\text{Cd}]_T$ zwischen 0 (reine NH_3 -Behandlung) und 12 mM (die Standardrezeptur verwendet 1,5 mM [100]). Die Absorber wurden 10 min lang in dieses Bad getaucht, welches seinerseits in einem auf 80°C warmen Wasserbad aufgeheizt wurde, so daß eine Temperaturrampe (Raumtemperatur bis ca. 75°C) durchfahren wurde. Anschließend wurden die Proben in destilliertem Wasser gespült und mit Stickstoff trocken geblasen. Um nach dem Bad auftretende Kontamination möglichst gering zu halten, wurden die Proben sofort nach der Behandlung für die XPS und XAES Messungen in die Vakuumkammer eingeschleust. Einige der Proben wurden zusätzlich an der Advanced Light Source in Berkeley mit XES vermessen. Diese Proben wurden zuvor im Hochvakuum gelagert und nur während des Transportes der Luft ausgesetzt.

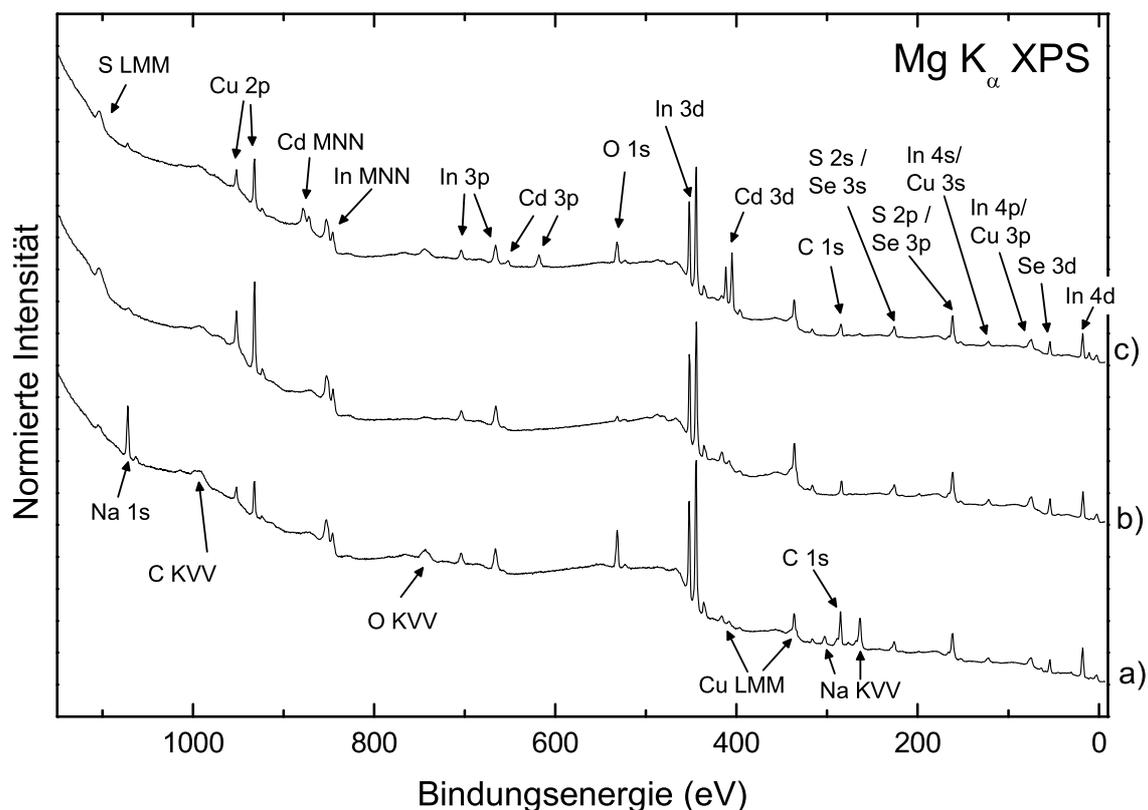


Abbildung 5.30: XPS/XAES Übersichtsspektren a) eines unbehandelten CIGSSe Absorbers, b) eines NH₃-behandelten Absorbers und c) eines Cd²⁺-behandelten Absorbers ([Cd]_T=1,5 mM).

Einfluß der NH₃-Behandlung auf die Absorberoberfläche

Zunächst wird auf die Veränderungen an der Absorberoberfläche, die durch eine reine NH₃-Behandlung verursacht werden, eingegangen. Auch diese Behandlung verbessert den Wirkungsgrad, allerdings in geringerem Maße, als dies bei der Cd²⁺-Behandlung der Fall ist.

Wie aus dem Vergleich der Übersichtsspektren in Abb. 5.30 hervorgeht, wird durch die NH₃-Behandlung die Oberfläche nahezu vollständig von Sauerstoff gereinigt und auch die Menge des adsorbierten Kohlenstoffs stark verringert. Zusätzlich wird das an der Absorberoberfläche lokalisierte Natrium [47] entfernt. Durch das Entfernen der Kontaminationsschicht steigt die Intensität aller Absorberlinien. Ausnahme hiervon ist Indium, das offensichtlich durch die Behandlung an der Oberfläche verarmt wird. Quantitativ zeigen dies die gemäß A.1 abgeschätzten Stöchiometrien des unbehandelten Absorbers, für den eine Kontaminationsschicht von ca. 0,5 nm angenommen wurde (siehe dazu die Schichtdickenbestimmungen weiter unten), und des NH₃-behandelten Absorbers. Während der unbehandelte Absorber die bekannte kupferarme Stöchiometrie hat (Cu:In:(S+Se)=1 : 2,6 : 3,5), ist für den NH₃-behandelten Absorber (Cu:In:(S+Se)=1 : 1,4 : 3,0) das Gleichgewicht deutlich zuungunsten von

5.5 NH_3 -/ Cd^{2+} -Vorbehandlung des Absorbers

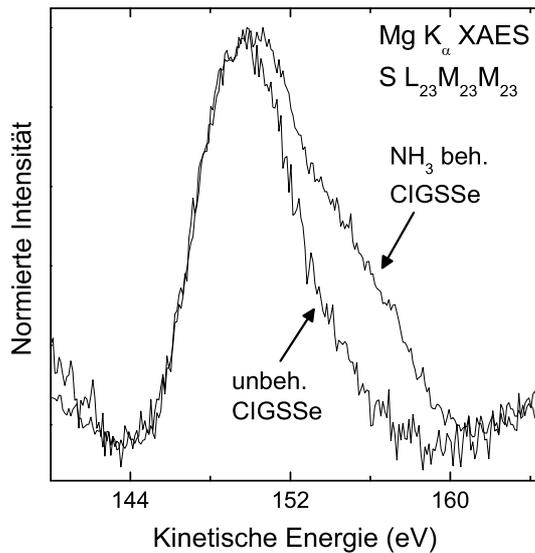


Abbildung 5.31: S L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3} Spektren eines unbehandelten und eines NH_3 -behandelten CIGSSe Absorbers nach Abzug eines linearen Untergrundes.

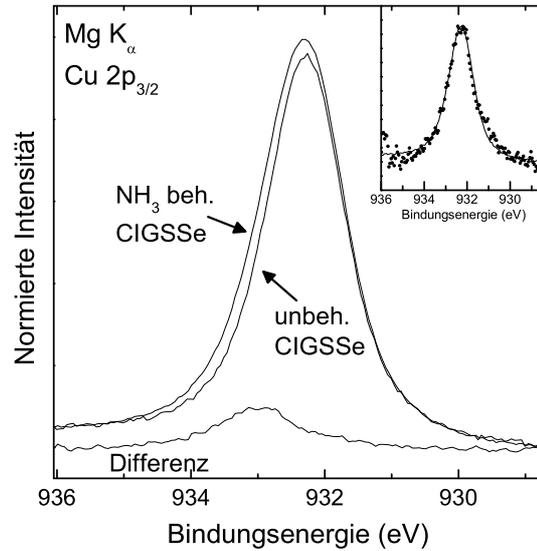


Abbildung 5.32: Cu 2p Spektren eines unbehandelten CIGSSe Absorbers (zur Berücksichtigung der Bandverbiegungsänderung um 0,28 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben) und eines NH_3 -behandelten Absorbers. Das untere Spektrum zeigt die Differenz. Kleiner Graph rechts oben: Vergleich des Differenzspektrums (Punkte, verschoben und vergrößert) mit dem Spektrum des unbehandelten Absorbers (durchgezogene Linie, Erklärung siehe Text).

Indium bzw. zugunsten von Kupfer verschoben.

Mögliche Folge der Indiumentfernung ist das Entstehen von Indiumfehlstellen bzw. von Verbindungen der Art Cu_xS bzw. Cu_xSe . Eine solche Indiumverarmung nach einer NH_3 -Behandlung eines CuInSe_2 -Absorbers wurde auch schon von Hunger et al. mit PES beobachtet [105]. Aufgrund von Messungen mit unterschiedlicher Oberflächenempfindlichkeit vermuten die Autoren die Bildung von Cu_2Se . Aufgrund der in diesem Fall veränderten chemischen Umgebung von Kupfer und Selen würde man eine chemische Verschiebung der Rumpfniveaus erwarten. Tatsächlich zeigen die hier vorgestellten Messungen zusätzliche spektroskopische Komponenten für Kupfer, Selen und auch für Schwefel. In Abb. 5.31 ist zunächst die S LMM Auger Linie (nach Abzug eines linearen Untergrundes) dargestellt, der nach der NH_3 -Behandlung eine deutliche Schulter bekommen hat.

Auch beim Cu 2p Peak findet sich eine Linienverbreiterung. Dies ist in Abb. 5.32 durch eine Differenzbildung zwischen dem Cu 2p_{3/2} Spektrum des NH_3 -behandelten Absorbers und dem eines unbehandelten Absorbers verdeutlicht. Das Spektrum des unbehandelten Absorbers ist dabei um 0,28 eV zu niedrigeren Bindungsenergien ver-

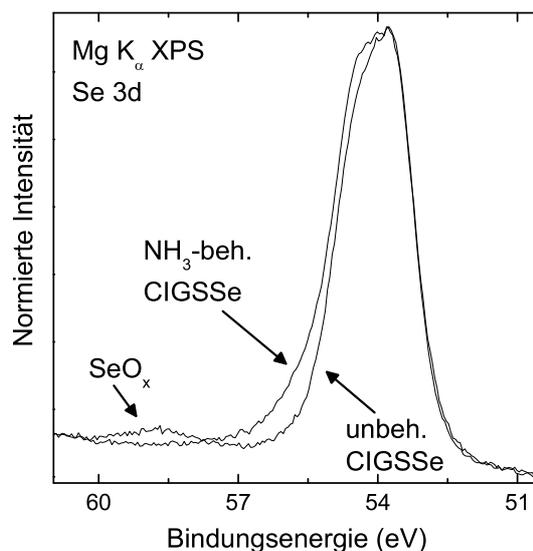


Abbildung 5.33: Se 3d Spektren eines unbehandelten CIGSSe Absorbers (zur Berücksichtigung der Bandverbiegungsänderung um 0,28 eV verschoben) und eines NH₃-behandelten Absorbers.

schoben, um der weiter unten diskutierten Veränderung der Bandverbiegung Rechnung zu tragen, die durch die NH₃-Behandlung verursacht wird. Bei der Differenzbildung wurde schließlich die Amplitude des Spektrums des unbehandelten Absorbers so gewählt, daß beide Spektren nach Abzug einer Konstante den gleichen Untergrund besitzen und daß die resultierende Differenz in Breite und Linienform dem Spektrum des unbehandelten Absorbers möglichst ähnlich ist (siehe kleines Spektrum in Abb. 5.32). In Abb. 5.33 ist zuletzt die Se 3d Linie gezeigt. Es wurde wiederum das Spektrum des unbehandelten Absorbers um 0,28 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Neben dem Entfernen der oxidischen Spezies bei etwa 58,7 eV findet man hier ebenfalls eine zusätzliche Komponente bei höheren Bindungsenergien (siehe Abb. 5.33).

Die Beobachtungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die NH₃-Behandlung entfernt Natrium-, Sauerstoff- und Kohlenstoffverbindungen von der Absorberoberfläche. Zusätzlich führt sie zu einer Indiumverarmung, wobei es deutliche Hinweise auf die Bildung von Verbindungen der Art Cu_xS bzw. Cu_xSe gibt.

Einfluß der Cd²⁺-Behandlung auf die Absorberoberfläche

Der Vergleich des XPS Übersichtsspektrums des Cd²⁺-behandelten Absorbers (mit der Standardrezeptur von [Cd]_T=1,5 mM) mit dem des unbehandelten bzw. dem des NH₃-behandelten in Abb 5.30 ergibt qualitativ folgende Veränderungen nach der Cd²⁺-Behandlung:

- Natrium wird wie auch durch die NH₃-Behandlung aufgrund der verwendeten wässrigen Lösung beinahe vollständig entfernt.

5.5 NH_3 -/ Cd^{2+} -Vorbehandlung des Absorbers

- Die Verunreinigungen der Oberfläche mit Kohlenstoffverbindungen werden reduziert.
- Die Verunreinigungen der Oberfläche mit Sauerstoff werden reduziert, allerdings weniger stark als dies bei der NH_3 -Behandlung der Fall ist.
- Es findet sich Cadmium an der Absorberoberfläche. Die Linien der Absorberelemente werden gleichzeitig gedämpft, was auf eine *Deposition* einer cadmiumhaltigen Schicht hinweist und nicht, wie von Wada et al. vorgeschlagen, auf eine *Diffusion* von Cadmium in den Absorber [68].

Es stellt sich hier außerdem die Frage, ob ähnlich wie bei der NH_3 -Behandlung eine Entfernung von Indium und damit eine Bildung von $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Cu}_x\text{Se}$ stattfindet. Für den mit $[\text{Cd}]_T=1,5$ mM behandelten Absorber ergibt sich unter Annahme einer auf den Absorber befindlichen Schichtdicke von etwa 0,6 nm (siehe dazu Schichtdickenbestimmungen weiter unten) ein $\text{Cu}:\text{In}:(\text{S}+\text{Se})$ -Verhältnis von etwa 1 : 2,1 : 3,2 (beim unbehandelten Absorber ist das entsprechende Verhältnis 1 : 2,6 : 3,5), was tatsächlich auf eine Indiumverarmung hinweisen könnte. Allerdings sind diese Werte aufgrund der vertikal sehr inhomogenen Zusammensetzung mit großen Fehlern behaftet. Dagegen zeigen sich für S LMM, Se 3d und Cu 2p keine der zusätzlichen Merkmale, wie sie oben für die NH_3 -Behandlung beschrieben wurden. Dies spricht dafür, dass ein Entfernen von Indium mit einer Bildung von $\text{Cu}_x\text{Se}/\text{Cu}_x\text{S}$ hier deutlich weniger ausgeprägt ist bzw. ganz unterdrückt wird.

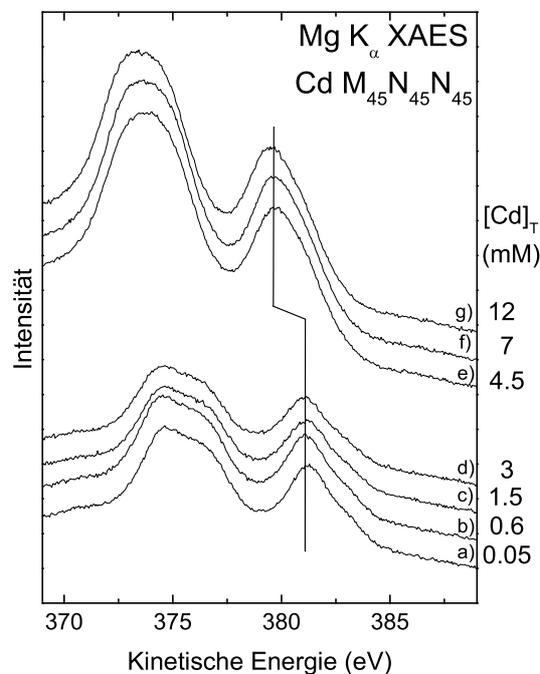


Abbildung 5.34: Cd M₄₅N₄₅N₄₅ Auger Linien für einige unterschiedliche Cd^{2+} -Konzentrationen $[\text{Cd}]_T$.

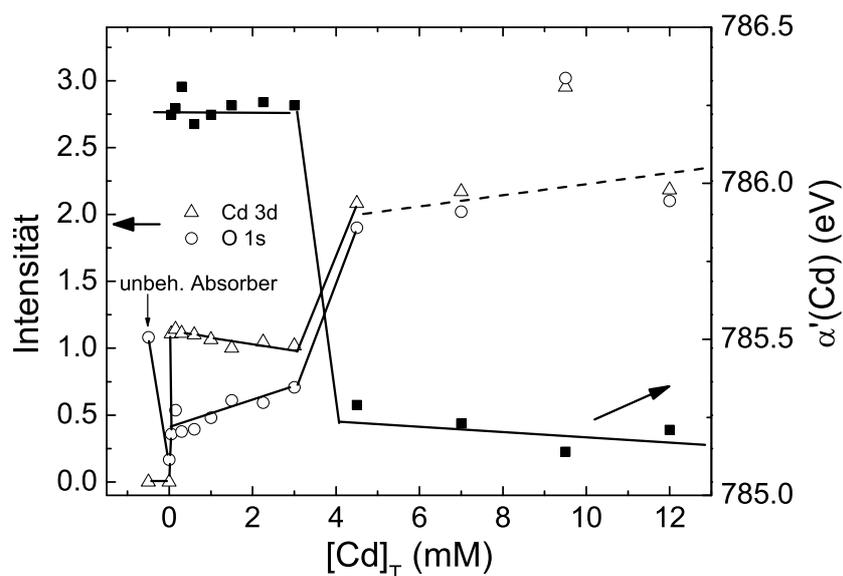


Abbildung 5.35: Intensitäten von Cd 3d (offene Dreiecke) bzw. O 1s (offene Kreise) des unbehandelten CIGSSe-Absorbers und nach Cd²⁺-Behandlungen. Zusätzlich ist der modifizierte Augerparameter von Cadmium eingezeichnet (gefüllte Quadrate).

Betrachtet man nun die Veränderungen der Oberfläche nach den Cd²⁺-Behandlungen in Abhängigkeit von $[Cd]_T$, so findet man zwei unterschiedliche Konzentrationsbereiche. Während im Bereich von $[Cd]_T = 0,05$ mM bis 3,0 mM die Cadmiumintensität beinahe konstant bleibt, steigt sie für höhere Konzentrationen sprunghaft an und verändert sich dann wiederum nur wenig (siehe dazu die Cd M₄₅N₄₅N₄₅ Augerlinien in Abb. 5.34). Darüber hinaus verschieben sich die Cd M₄₅N₄₅N₄₅ Augerlinien deutlich zu niedrigeren kinetischen Energien, was auf eine geänderte chemische Umgebung der Cadmiumatome schließen läßt. Dabei entspricht die Cadmiummenge im Bereich von niedrigen $[Cd]_T$ etwa einer Monolage Cadmium (s.u.).

Der modifizierte Augerparameter von Cadmium ist in Abb. 5.35 zusammen mit den Intensitäten des Cd 3d bzw. O 1s in Abhängigkeit von $[Cd]_T$ dargestellt. Schon für das niedrigste $[Cd]_T$ von 0,05 mM zeigt sich eine signifikante Menge Cadmium an der Oberfläche, die bei Erhöhung von $[Cd]_T$ nahezu konstant bleibt bzw. sogar geringfügig abnimmt, während das Sauerstoffsignal gleichzeitig leicht ansteigt. Dieser Verlauf kann durch ein konkurrierendes Verhalten zwischen Deposition von Cadmium und Entfernung von Sauerstoff verstanden werden. Nimmt man an, daß sich die Geschwindigkeit der Cadmiumabscheidung mit höherem $[Cd]_T$ erhöht, so ergibt sich die erhöhte Sauerstoffkonzentration aufgrund einer dadurch verringerten Ätzdauer durch das Ammoniakbad.

Für $[Cd]_T \geq 4,5$ mM zeigt sich neben dem Anstieg in der Cd 3d Intensität auch eine deutliche Verschiebung des Augerparameters von Cadmium auf etwa 785,2 eV. Der letztere weist auf die Bildung von Cd(OH)₂ für hohe $[Cd]_T$ hin (Literaturwert für Cd(OH)₂: 785,1 eV [106]). Passend zu dieser Zuordnung ist der parallel dazu beobachtende Anstieg in der Sauerstoffintensität, wobei sich ein O/Cd-Verhältnis

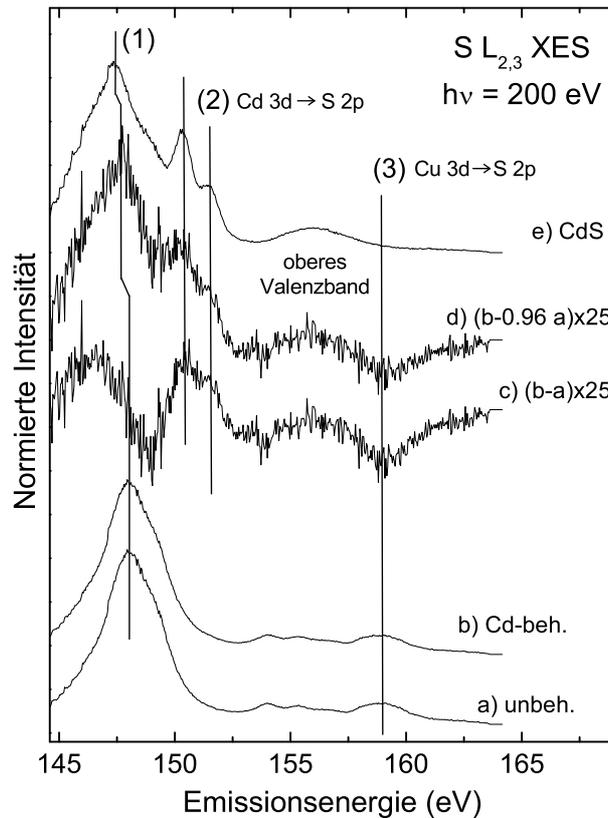


Abbildung 5.36: S $L_{2,3}$ XES Spektren a) eines unbehandelten und b) eines Cd^{2+} -behandelten ($[\text{Cd}]_T = 1,5$ mM) CIGSSe Absorbers. In den Spektren c) und d) sind zwei unterschiedlich gewichtete Differenzen zwischen den Spektren a) und b) gezeigt. Spektrum e) zeigt eine CdS-Referenz.

von etwa 2,3 ergibt.

Schwieriger gestaltet sich die Zuordnung des im Bereich niedrigerer Konzentrationen ($[\text{Cd}]_T \leq 3,0$ mM) gefundenen Cadmium zu einer chemischen Bindung. Der Augerparameter von Cadmium von $786,25 (\pm 0,05)$ eV wäre kompatibel mit mehreren möglichen Verbindungen: CdS ($786,5$ eV [81], $786,4$ eV [106], eigener Wert an CBD CdS gemessen: $786,41 (\pm 0,05)$ eV), CdSe ($786,8$ eV [81]) und CdO ($786,5$ eV [81]). Es ist dabei auch zu beachten, daß die Schicht sehr dünn und damit nicht direkt mit den Volumenreferenzen vergleichbar ist.

Hier erweist sich XES als ein sehr hilfreiches Werkzeug. Abb. 5.36 zeigt den Vergleich des S $L_{2,3}$ XES-Spektrums eines unbehandelten Absorbers mit dem eines mit $[\text{Cd}]_T = 1,5$ mM behandelten Absorbers. Aufgrund der großen Ausdringtiefe der XES Photonen beinhalten die Spektren Beiträge aus den oberen 100-200 nm des CIGSSe-Absorbers. Daher sind die durch die Cd^{2+} -Behandlung verursachten Veränderungen sehr klein. Um diese Veränderungen zu untersuchen, wurde in Abb. 5.36 c) eine Differenz zwischen den auf ihr Maximum normierten Spektren des unbehandelten und des Cd^{2+} -behandelten Absorbers wiedergegeben. Ein erster Vergleich mit dem CdS-

Referenzspektrum (Abb. 5.36 e) legt die Bildung von CdS nahe. Hauptmerkmale sind hierbei die beiden Linien (2) bei 150,3 eV und 151,5 eV, die vom Zerfall von Cd 4d Elektronen in das S 2p_{3/2} bzw. 2p_{1/2} Rumpfloch herrühren. Diese beiden Linien erscheinen nur, wenn Cadmiumatome direkt an Schwefel gebunden sind, so daß ein Wellenfunktionsüberlapp zwischen den beteiligten Zuständen entsteht.

Zusätzlich findet man das obere Valenzband von CdS im Bereich um 156 eV. Der „Überschwinger“ bei (1) weist auf eine leichte Verschiebung des S 3s → S 2p Übergangs beim Cd²⁺-behandelten Absorber im Vergleich zum unbehandelten Absorber hin. Abb. 5.36 d) zeigt die Differenz, bei der ein Anteil von 96% des Spektrums des unbehandelten Absorbers von dem des Cd²⁺-behandelten Absorbers abgezogen wurde. Das resultierende Spektrum gibt beinahe vollständig, mit der Ausnahme des Tals (3) bei etwa 159 eV, die Merkmale des CdS-Spektrums wieder. Neben den Cd 4d → S 2p Übergängen und dem oberen Valenzband zeigt sich jetzt auch die von Übergängen aus S 3s Zuständen stammende Hauptlinie (1), die im Vergleich zu CIGSSe zu niedrigeren Emissionsenergien verschoben ist. Aus dem Anteil von etwa 4% des CdS-Spektrums am Gesamtspektrum kann ein erster Hinweis auf die CdS-Schichtdicke gewonnen werden. Mit aus [97] entnommenen Dämpfungslängen wird die Dicke der Schicht zu etwa 1 nm abgeschätzt. Eine ausführlichere Untersuchung der Schichtdicke folgt unten.

Das Tal bei 159 eV ist ein Hinweis auf den Ursprung der Schwefelatome, die für die Bildung der Cd-S-Bindungen benötigt werden. Die in diesem Bereich des Spektrums zu sehenden Übergänge stammen von Cu 3d abgeleiteten Zuständen, die somit auf S-Cu-Bindungen hinweisen [107]. Dies legt den Schluß nahe, daß durch die Cd²⁺-Behandlung S-Cu-Bindungen gebrochen und stattdessen S-Cd-Bindungen gebildet werden. Dies steht im Einklang mit dem Befund, daß nach stark verlängerter Behandlung Kupfer im Bad gefunden wurde [67]. Dagegen steht das Sulfation SO₄²⁻ des verwendeten Cadmiumsalzes aufgrund seiner chemischen Stabilität nicht als Schwefelquelle zur Verfügung. Dies erklärt, weshalb die abgeschiedene Menge an Cadmium für alle [Cd]_T ≤ 3,0 mM nahezu konstant ist. Dabei endet die Deposition, nachdem der gesamte Schwefel an der Absorberoberfläche abgesättigt ist, und hängt daher nicht von [Cd]_T ab (im Vergleich zur Cadmiummenge, die an der Absorberoberfläche gefunden wird, ist das Cadmiumreservoir im Bad für alle [Cd]_T unendlich).

Es soll im folgenden gezeigt werden, daß die CdS-Bildung im Bereich hoher [Cd]_T nicht durch die Cd(OH)₂-Bildung ersetzt wird, sondern daß vor der Cd(OH)₂-Abscheidung zunächst eine CdS-Schicht gebildet wird. Dies zeigt sich sehr auffällig in der Linienform des Cd M₄₅N₄₅N₄₅ Augersignals. Die im Bereich niedriger [Cd]_T erkennende typische Linienform (Abb. 5.37 a) ist bei hohen [Cd]_T verbreitert und „verwaschen“ (Abb. 5.37 b), was auf eine zweite Komponente schließen läßt. Zur Veranschaulichung wurde in Abb. 5.37 b) ein Anteil von 50 % des von CdS herrührenden Cd M₄₅N₄₅N₄₅ (Abb. 5.37 a) abgezogen. Man beachte, daß dabei das Spektrum, das abgezogen wurde, um -0,45 eV verschoben wurde, um der bei der Cd(OH)₂-Bildung stattfindenden Veränderung der Bandverbiegung (s.u.) Rechnung zu tragen. Die entstandene Differenz hat nun wieder die typische Cd M₄₅N₄₅N₄₅ Linienform und stellt den Cd(OH)₂-Anteil dar. Analog dazu zeigt sich auch eine Linienverbreiterung im Cd 3d, die jedoch schwerer zu quantifizieren ist, da die Verschiebung von CdS zu

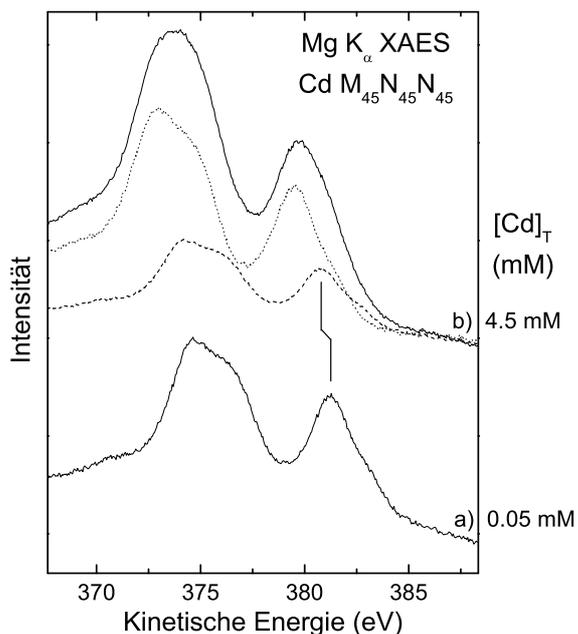


Abbildung 5.37: $\text{Cd M}_{45}\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ Spektren beispielhaft für einen mit a) niedrigen $[\text{Cd}]_T$ und b) hohem $[\text{Cd}]_T$ behandelten Absorber. Vom Spektrum mit $[\text{Cd}]_T=4,5$ mM wurde zusätzlich 50% des um $-0,45$ eV (siehe Text) verschobenen Spektrums a) abgezogen (gestrichelte Linie), das Ergebnis ist das gepunktete Spektrum.

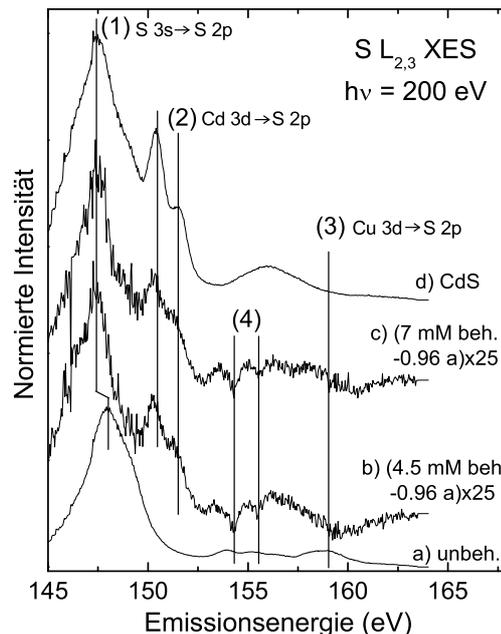


Abbildung 5.38: $\text{S L}_{2,3}$ XES Spektren a) eines unbehandelten CIGSSe Absorbers und d) einer CdS -Referenz. b) und c): Differenzspektren zwischen Cd^{2+} -behandelten Absorbern und der Referenz a).

$\text{Cd}(\text{OH})_2$ nur klein ist.

Wie für niedrige $[\text{Cd}]_T$ zeigt sich auch hier die Bildung von S-Cd -Bindungen in den $\text{S L}_{2,3}$ XES Spektren. Dazu wurden wieder Differenzspektren zwischen den Cd^{2+} -behandelten Absorbern und einem unbehandelten Absorber gebildet (Abb. 5.38). Wiederum sind die $\text{Cd 3d} \rightarrow \text{S 2p}$ Übergänge (2), das obere CdS -Valenzband und die aufgebrochenen Cu-S -Bindungen (3) zu erkennen. Zusätzlich zeigen beide Differenzen zwei weitere Täler (4), die auf eine verringerte Anzahl von S-O -Bindungen der Cd^{2+} -behandelten Proben im Vergleich zum unbehandelten Absorber hinweisen. Bei den Tälern handelt es sich um $\text{S 3s} \rightarrow \text{S 2p}$ Übergänge, die relativ zur Hauptlinie (1) aufgrund der chemischen Verschiebung im S 2p zu höheren Emissionsenergien verschoben sind [107] und wegen der molekulartigen Struktur des Sulfates schärfer erscheinen. Sie sind darauf zurückzuführen, daß der hier als Referenz verwendete Absorber für längere Zeit an Luft lag (im Gegensatz zu den in Abb. 5.36 untersuchten Proben), was zu einer Oxidation der Oberfläche führte. Eine solche Alterung wird bei den behandelten Proben durch die $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{CdS}$ -Schicht verhindert.

5 Die Grenzflächen der „Shell-Cu(In,Ga)(S,Se)₂“-Dünnschichtsolarzelle

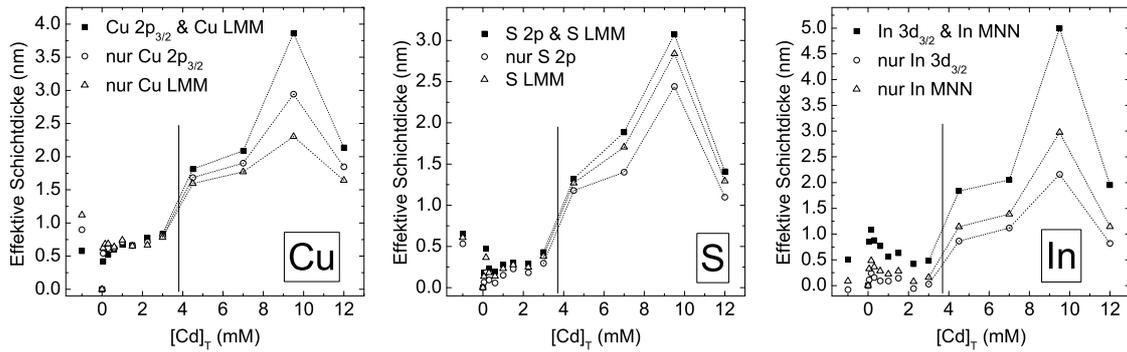


Abbildung 5.39: Bestimmung der effektiven Schichtdicke in Abhängigkeit von $[Cd]_T$ unter Verwendung unterschiedlicher Linien der Absorberelemente. Die Werte des unbehandelten Absorbers wurden bei $[Cd]_t = -1$ mM eingetragen.

Bestimmung der Schichtdicken

Im folgenden werden die Dicken der CdS- bzw. der Cd(OH)₂-Schicht über die Dämpfung der XPS und XAES Linien der Absorberelemente abgeschätzt. Aufgrund der ungenauen Kenntnis der mittleren freien Weglängen sind die absoluten Werte mit einem großen Fehler behaftet. Für die relativen Fehler ist allerdings nur die Genauigkeit der Flächenbestimmung der einzelnen Linien ausschlaggebend (typischerweise <3%). Als Referenz für die Schichtdicken (also als Probe ohne Deckschicht) wurde der NH₃-behandelte Absorber herangezogen. Es wurde dann die Dicke einer homogenen Schicht auf dem Absorber bestimmt, mit der das Dämpfungsverhalten der einzelnen Linien erklärt werden kann. Diese Dicke wird im folgenden als effektive Schichtdicke bezeichnet. Abweichungen dieser effektiven Schichtdicke für verschiedene Elemente/Linien werden im folgenden genutzt, um ein detaillierteres Bild von der vertikalen Schichtabfolge entwerfen zu können.

Die als Referenz verwendete NH₃-behandelte Probe besitzt eine durch die NH₃-Behandlung veränderte Stöchiometrie (s.o.). Daher wurden die Dicken nicht über die Dämpfung einzelner Linien bestimmt, sondern jeweils, wie in A.2 beschrieben, aus der Veränderung des Verhältnisses der Intensitäten einer Linie hoher und einer Linie niedriger kinetischer Energie desselben Elementes. Die Ausnahme ist Selen, da hierfür keine zwei Linien ausreichend unterschiedlicher kinetischer Energie zur Verfügung stehen. Zur Verifizierung dieses Ansatzes sind in Abb. 5.39 die so bestimmten Dicken zusammen mit denen aus der Dämpfung einer einzelnen Linie bestimmten gezeigt. Als vertikale Linie ist zusätzlich die Grenze eingezeichnet, ab der auch eine Cd(OH)₂ Abscheidung stattfindet. Es ist klar zu erkennen, daß die effektiven Schichtdicken, die mit der Dämpfung einer Linie bestimmt wurden, insbesondere für Indium aufgrund seiner Verarmung beim NH₃-behandelten Absorber wie erwartet stark unterschätzt werden. Es werden teilweise sogar negative „Schichtdicken“ errechnet. Bei Schwefel und Kupfer ist dies im Bereich niedriger Konzentrationen ($[Cd]_T$ bis 3 mM) nicht der Fall. In Abb. 5.40 werden schließlich die so bestimmten Dicken für die unterschiedlichen Elemente in Abhängigkeit von $[Cd]_T$ dargestellt.

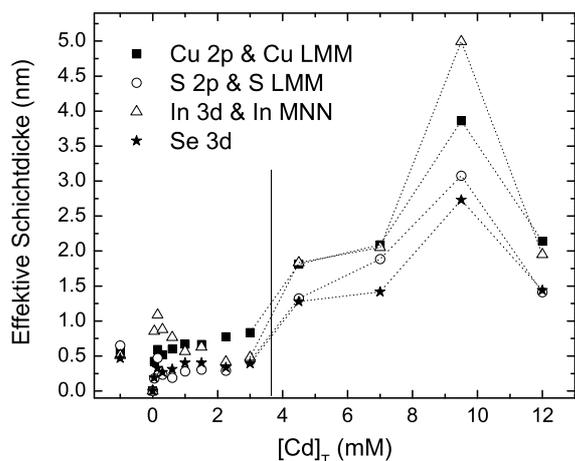


Abbildung 5.40: Effektive Schichtdicken (in Abhängigkeit von $[\text{Cd}]_T$) bestimmt über die Dämpfung der Linien verschiedener Absorberelemente. Die Werte des unbehandelten Absorbers wurden bei $[\text{Cd}]_t = -1$ mM eingetragen.

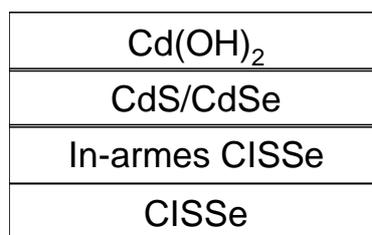


Abbildung 5.41: Schematische Schichtabfolge des Cd^{2+} -behandelten Absorbers. Die $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Schicht wird nur bei hohen $[\text{Cd}]_T$ gefunden.

Die mit Kupfer, Schwefel und Selen bestimmten Dicken zeigen im Bereich niedriger $[\text{Cd}]_T$ einen leichten kontinuierlichen Anstieg. Dies ist darauf zurückzuführen, daß hier, wie oben gezeigt, mit wachsendem $[\text{Cd}]_T$ weniger Sauerstoff durch die Behandlung entfernt wird. Weiterhin liegen die mit Schwefel und Selen bestimmten Dicken deutlich unter den mit Kupfer bestimmten. Dies steht im Einklang mit dem Modell, daß sich durch die Cd^{2+} -Behandlung eine dünne CdS-Schicht auf dem Absorber bildet und ist zusätzlich ein Hinweis auf eine mögliche CdSe-Bildung. Die mit den Indiumlinien bestimmten Schichtdicken haben ein recht unregelmäßiges Verhalten, was auf eine kompliziertere Tiefenverteilung des Indium hinweist, als für die Berechnungen angenommen. Die sinkende effektive Schichtdicke für Indium im Bereich niedriger $[\text{Cd}]_T$ steht dabei im Einklang mit dem Modell, daß mit wachsendem $[\text{Cd}]_T$ nicht nur Sauerstoff sondern auch Indium in geringerem Maße entfernt wird.

Im Bereich niedriger $[\text{Cd}]_T$ wurden die mit den Kupferlinien berechneten Dicken als Näherung für die Dicke der Schicht auf dem Absorber herangezogen. Diese Schicht besteht aus einer Mischung von CdS (evtl. auch CdSe) und aus durch die Cd^{2+} -Behandlung nicht entfernten Sauerstoffkontaminationen und ist je nach $[\text{Cd}]_T$ näherungsweise zwischen 0,5 und 0,8 nm dick. Sie befindet sich auf einer je nach $[\text{Cd}]_T$ unterschiedlich Indium armen Absorbierschicht. Man beachte, daß die Schichtdicken aufgrund der vertikalen Inhomogenitäten in der Zusammensetzung trotz des gewählten Ansatzes nur als Abschätzungen betrachtet werden können. Sie liegen etwas unter der aus den XES-Messungen abgeschätzten Dicke von 1 nm, was allerdings aufgrund des absoluten Fehlers bei der Bestimmung noch als sehr gute Übereinstimmung gewertet werden kann.

Im Bereich hoher $[\text{Cd}]_T$ liegen die ermittelten Schichtdicken bei etwa 1,5 nm bis

2,0 nm. Einzig die Werte bei $[Cd]_T=9,5$ mM weichen deutlich ab, was evtl. auf ein unterschiedliches Herausziehen der Probe aus dem Behandlungsbad zurückzuführen ist. In Abb. 5.41 wird schematisch das hier diskutierte Bild der Schichtabfolge der Oberfläche des Cd²⁺-behandelten Absorbers dargestellt. Für die Schichtdicke der Adsorbate auf dem unbehandelten Absorber (eingetragen bei $[Cd]_T=-1$ mM) stimmen die mit unterschiedlichen Elementen bestimmten Werte recht gut überein und liegen bei etwa 0,5 nm.

Veränderungen in der Bandverbiegung

Die durch die chemischen Vorbehandlungen verursachten Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung haben auch eine direkte Auswirkung auf die Bandverbiegung an der so modifizierte Absorberoberfläche. Dazu sind in Abb. 5.42 die in Bezug auf den mit $[Cd]_T=1,0$ mM behandelten Absorber relativen Bindungsenergien von Rumpfniveaus aller Absorberelemente wiedergegeben. Im Bereich niedriger $[Cd]_T$ sind hierbei die Verschiebungen aller Rumpfniveaus nahezu identisch, was auf eine veränderte Bandverbiegung als Ursache schließen läßt. Ein ähnliches Verhalten mit nur leicht größeren Abweichungen zwischen den Linien der unterschiedlichen Elemente zeigt sich für hohe $[Cd]_T$. Ausnahme ist die Position des Cd 3d_{3/2}, was auf die chemische Verschiebung von CdS hin zu Cd(OH)₂ zurückzuführen ist.

Nach dem Modell von Cahen und Noufi [102] passivieren die Oberflächenkontaminationen auf dem unbehandelten Absorber Selenfehlstellen und führen damit zu einer verminderten Bandverbiegung. Weiterhin besagt dieses Modell, daß anschließend durch das Entfernen dieser Adsorbate die Bandverbiegung wiederhergestellt (d.h. erhöht) wird.

Die hier gezeigten Daten widersprechen diesem Modell. Statt einer Erhöhung der

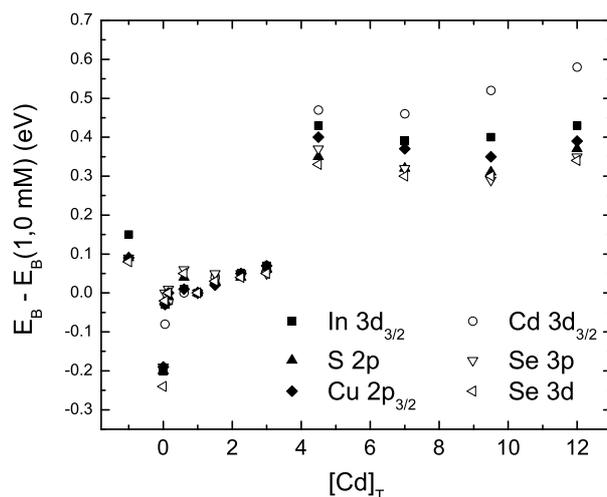


Abbildung 5.42: Positionen verschiedener Rumpfniveaus in Abhängigkeit von $[Cd]_T$ relativ zu ihren Positionen bei $[Cd]_T=1,0$ mM. Die Werte des unbehandelten Absorbers wurden bei $[Cd]_T=-1$ mM eingetragen.

5.5 NH_3 -/ Cd^{2+} -Vorbehandlung des Absorbers

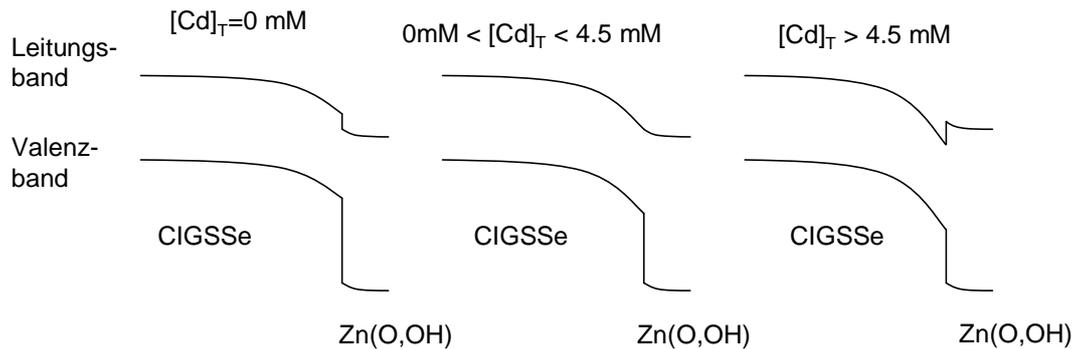


Abbildung 5.43: Mögliche Veränderung in der Bandenanpassung an der ILGAR $\text{Zn(O,OH)}/\text{CIGSSe}$ -Grenzfläche für verschiedene Absorber-Vorbehandlungen.

Bandverbiegung hat der NH_3 -behandelte Absorber eine um ca. 0,3 eV *verringerte* Bandverbiegung. Allerdings zeigt die Beschreibung der durch die NH_3 -Behandlung verursachten Modifikationen der Absorberoberfläche (s.o.) ein komplizierteres Bild als nur eine Entfernung von passivierendem Sauerstoff. Die oben postulierte Bildung von $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Cu}_x\text{Se}$ -Verbindungen könnte hier u.a. für die verringerte Bandverbiegung verantwortlich sein. Auch nach den Cd^{2+} -Behandlungen und der damit einhergehenden Abscheidung der cadmiumhaltigen Schicht wird die Bandverbiegung reduziert, allerdings in geringerem Maße (ca. 0,05 bis 0,1 eV). Erst im Bereich hoher $[\text{Cd}]_T$ ergibt sich durch die Abscheidung von Cd(OH)_2 eine Erhöhung der Bandverbiegung um ca. 0,3-0,4 eV gegenüber dem unbehandelten Absorber. Man beachte, daß die hier erhaltenen Werte den Gesamteffekt der verschiedenen Grenzflächendipole und des Oberflächendipols der in Abb. 5.41 skizzierten Schichtstruktur darstellen.

Ausgehend von den in Abschnitt 5.6 beschriebenen Messungen, bei denen man nach der Cd^{2+} -Behandlung des Absorbers ($[\text{Cd}]_T = 1,5 \text{ mM}$) einen nahezu flachen Leitungsbandverlauf an der ILGAR $\text{Zn(O,OH)}/\text{CIGSSe}$ Grenzfläche findet, kann ein Bild wie in Abb. 5.43 vermutet werden. Es muß hier vernachlässigt werden, daß die grenzflächeninduzierte Bandverbiegung an der ILGAR $\text{Zn(O,OH)}/\text{CIGSSe}$ Grenzfläche (zur Definition siehe Abschnitt 2.6) für die verschieden behandelten Absorber unterschiedlich sein kann. Dabei zeigt die Konfiguration mit NH_3 -behandeltem Absorber ein „Cliff“ im Leitungsband, was sich negativ auf Leerlaufspannung und Kurzschlußstrom auswirkt (vgl. auch Abschnitt 2.6). Für niedrige $[\text{Cd}]_T$ ist der Leitungsbandverlauf dann nahezu flach, während die bei höherem $[\text{Cd}]_T$ weiter erhöhte Bandverbiegung zu keiner weiteren Verbesserung der Spannung führt. Ein solches Verhalten der Zellparameter konnte tatsächlich für Zellen mit ILGAR Zn(O,OH) WEL beobachtet werden, wobei keine Verschlechterung für $[\text{Cd}]_T > 4,5 \text{ mM}$ festgestellt wurden [108].

Modell für die Vorgänge bei der NH_3 -/ Cd^{2+} -Vorbehandlung des Absorbers

Nachdem auf den vorhergehenden Seiten die aus den Spektren gewonnenen Informationen im Detail diskutiert wurden, soll daraus in diesem Abschnitt ein möglichst vollständiges Bild der Auswirkungen der NH_3 - bzw. der Cd^{2+} -Behandlungen des Ab-

sorbers entworfen werden, das zusätzlich durch eine von M. Bär entwickelte Modellrechnung [C6, 53] gestützt wird.

Die NH₃-Behandlung entfernt Sauerstoff- und Kohlenstoffkontaminationen von der Oberfläche. Zusätzlich wird allerdings auch der CIGSSe Absorber selber durch das Ammoniak angegriffen. So wird ein Teil des Indiums aus der Oberfläche entfernt und es gibt starke Hinweise auf die Bildung von Bindungen der Art Cu_xS bzw. Cu_xSe. Dies kann als möglicher Grund für die durch die NH₃-Behandlung verringerte Bandverbiegung zur Absorberoberfläche angesehen werden.

Während der Cd²⁺-Behandlung werden zunächst durch das im Bad enthaltene Ammoniak ebenfalls Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen entfernt. Ein weiteres Angreifen der Absorberoberfläche und damit ein Entfernen von Indium wird dann jedoch durch die Abscheidung von Cadmium stark gehemmt bzw. ganz verhindert. Es wurde gezeigt, daß bei der Abscheidung von Cadmium Kupfer aus der Oberfläche entfernt wird und die dabei entstandenen Fehlstellen mit Cadmium besetzt werden, wobei sich etwa eine Monolage aus Cd-S-Bindungen, möglicherweise auch aus Cd-Se-Bindungen, bildet. Dieser Prozeß limitiert sich selbst, sobald die gesamte Absorberoberfläche bedeckt ist, wodurch er auch nahezu unabhängig von [Cd]_T ist. Die kleinen zu beobachtenden Unterschiede lassen sich durch eine erhöhte Geschwindigkeit bei der Abscheidung mit steigendem [Cd]_T erklären. Dadurch wird die Zeit, in der der Absorber durch das Ammoniak im Bad von Sauerstoff- und Kohlenstoffkontaminationen gereinigt wird, in zunehmendem Maße begrenzt. Als Folge davon wiederum verringert sich die Menge des abgeschiedenen Cadmium, da weniger Absorberoberfläche freigelegt wird, die für dessen Anbindung an Schwefel und Selen notwendig ist.

Wie durch die NH₃-Behandlung wird auch durch die Cd²⁺-Behandlung die Bandverbiegung im Vergleich zum unbehandelten Absorber verkleinert. Allerdings sind hier die Veränderungen nur gering (ca. 0,1 eV) und mit wachsendem [Cd]_T erhöht sich die Bandverbiegung wieder. Im Vergleich zum NH₃-behandelten Absorber bewirkt dies eine Erhöhung der Leerlaufspannung [108].

Bei weiterem Erhöhen von [Cd]_T kommt es ab ca. 4,5 mM zur zusätzlichen Abscheidung von Cd(OH)₂. Die Ursache dafür ist das Überschreiten des Löslichkeitsproduktes von Cd(OH)₂ im Bad. Angeregt durch die hier vorgestellten spektroskopischen Ergebnisse konnte dieses Überschreiten des Löslichkeitsproduktes von M. Bär in einer Modellrechnung sehr schön bestätigt werden [C6, 53], wie im folgenden skizziert:

Die in der Lösung enthaltene freie Cd²⁺-Konzentration [Cd²⁺] wird durch die Bildung von Amin- und Hydroxokomplexen begrenzt. Während des Aufheizens des Bades entweicht NH₃ aus der Lösung, da dessen Löslichkeit in Wasser mit der Temperatur abnimmt. Dies zeigt sich in einem sinkenden pH-Wert, wie in Abb. 5.44 gezeigt wird. Zusätzlich hängt der pH-Wert auch von [Cd]_T ab, da für höheres [Cd]_T zunehmend mehr Ammoniak in Cadmium-Amin-Komplexen gebunden ist. Basierend auf dem gemessenen pH-Wert kann die Konzentration von freiem Cd²⁺ unter Berücksichtigung aller möglichen Ammin- und Hydroxokomplexe berechnet werden. Das Ergebnis wird in Abb. 5.45 dargestellt. Durch das Entweichen von NH₃ steigt [Cd²⁺] mit zunehmender Behandlungsdauer an und kann für [Cd]_T ab etwa 4,5 mM die eingezeichnete

5.5 $\text{NH}_3\text{-}/\text{Cd}^{2+}$ -Vorbehandlung des Absorbers

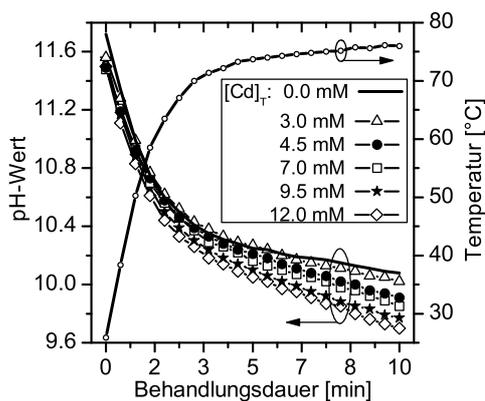


Abbildung 5.44: Veränderung des pH-Wertes des Cd^{2+} -Bades während der Behandlung für verschiedene $[\text{Cd}]_T$ (aus [C6]).

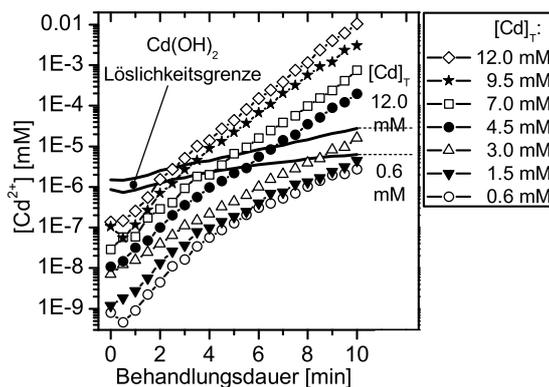


Abbildung 5.45: Freie Cd^{2+} -Konzentrationen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer für verschiedene $[\text{Cd}]_T$. Der graue Bereich gibt die (von $[\text{Cd}]_T$ abhängige) Löslichkeitsgrenze von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ an (aus [C6]).

$\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Löslichkeitsgrenze überschreiten, was eine hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen darstellt. Zusätzlich steht dies auch im Einklang mit dem Befund, daß unter der $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Schicht zunächst die CdS/CdSe -Bildung stattfindet, da zu Beginn des Bades für keine der untersuchten $[\text{Cd}]_T$ die $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Löslichkeitsgrenze überschritten ist.

Es stellt sich hierbei noch die Frage, auf welche Weise die $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Schicht abgeschieden wird. Man beobachtet, daß die Lösungen mit höherem $[\text{Cd}]_T$, bei denen anschließend $\text{Cd}(\text{OH})_2$ auf der Absorberoberfläche gefunden wird, einen Film an der Oberfläche des Bades bilden. XRD-Messungen an von der Oberfläche des Bades abgeschöpften Proben zeigen, daß es sich dabei um $\text{Cd}(\text{OH})_2$ handelt [C12]. Es wurde zwar versucht, beim Herausziehen der Probe nach der Behandlung diesen Film nicht versehentlich mit abzuschöpfen, dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, daß erst dabei in einer Art Langmuir-Blodgett Verfahren der $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Film aufgebracht wird. So könnte die deutlich erhöhte Schichtdicke der Probe mit $[\text{Cd}]_T=9,5$ mM auf veränderte Bedingungen beim Herausziehen der Probe zurückzuführen sein.

Durch das Aufbringen der $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Schicht wird die Bandverbiegung im Vergleich zur Behandlung mit niedrigeren $[\text{Cd}]_T$ um gut 0,3 eV erhöht. Dies führt jedoch vermutlich aufgrund der Bandanpassung zur Pufferschicht/Fensterschicht zu keiner weiteren Verbesserung der Leerlaufspannung.

5.6 Die ILGAR Zn(O,OH)/CuIn(S,Se)₂-Grenzfläche

Im Bestreben, eine Cadmium-freie CIGSSe-Solarzelle herzustellen, wurden in der Vergangenheit zahlreiche Materialien für alternative Pufferschichten untersucht, wie z.B. ZnSe [109, 110], ZnS [111, 112], SnO₂ [109] und In₂O₃ [113]. Dabei kommen neben dem CBD-Prozeß verschiedene andere Beschichtungsverfahren, wie z.B. atomic layer epitaxy [101] und Elektrodeposition [114] zum Einsatz. In unserer Arbeitsgruppe werden außerdem (in Zusammenarbeit mit Shell Solar) (Zn,Mg)O-Pufferschichten, die mit rf-Sputtern direkt auf den Absorber aufgebracht werden, als CdS-Alternative untersucht (siehe auch Abschnitt 5.7). Am HMI in Berlin konnten mit einer solchen n-ZnO/(Zn,Mg)O/CIGSSe-Struktur bereits Wirkungsgrade von 12,5 % erzielt werden, die im Bereich von denen der Standardstruktur mit CdS-Puffer (13,2 %) liegen [115]. Ein weiterer am HMI verfolgter, besonders vielversprechender Ansatz ist die Verwendung einer Zn(O,(OH)₂)-Pufferschicht (ab hier kurz: Zn(O,OH)-Pufferschicht), die mit dem Ion Layer Gas Reaction- (ILGAR-) Verfahren [116] aufgebracht wird. Es handelt sich dabei um ein einfach anzuwendendes naßchemisches Beschichtungsverfahren, das sich für eine große Menge unterschiedlicher Verbindungen eignet. Zunächst wurde ILGAR zur Herstellung von sulfidischen Dünnschichten (z.B. CdS, Cu₂S, In₂S₃ [117]) entwickelt und später auf Oxide erweitert [3].

Mit ILGAR Zn(O,OH)-Pufferschichten wurden Wirkungsgrade von bis zu 15,0% [118] erzielt, die etwas über denen von Vergleichsproben mit CdS Puffer liegen (14,1%). Es ist sogar möglich, auch ohne i-ZnO Schicht sehr gute Wirkungsgrade (14,6% im Vergleich zu 14,7% mit CdS Puffer) zu erreichen [119]. Da in diesem Fall die ILGAR Zn(O,OH)-Schicht direkt auf den Absorber aufgebracht wird, wird sie auch „Window Extension Layer“ (WEL) genannt. Obwohl er auch ein naßchemisches Verfahren ist, ist der ILGAR-Prozeß im Gegensatz zum CBD-Prozeß deutlich materialeffizienter. Während beim CBD-Prozeß eine chemische Reaktion im Bad abläuft, weshalb das Bad nach der Beschichtung als Abfall übrig bleibt (im Fall von CdS als Schwermetallabfall), findet die eigentliche chemische Reaktion beim ILGAR-Prozeß in einem Ofen statt, wodurch die chemische Lösung wiederverwendet werden kann (siehe unten). Für die oben zitierten hohen Wirkungsgrade mit ILGAR Zn(O,OH) ist jedoch eine Cd²⁺-Vorbehandlung des Absorbers notwendig (siehe vorheriger Abschnitt), da das beim ILGAR verwendete Bad aufgrund von Temperatur (Raumtemperatur) und Lösungsmittel (Acetonitril) für den Absorber chemisch nahezu inaktiv ist.

Nachdem die Auswirkungen der Cd²⁺-Behandlung im vorhergehenden Abschnitt ausführlich diskutiert wurden, soll in diesem Abschnitt die Grenzfläche zwischen der so präparierten Absorberoberfläche und einer ILGAR Zn(O,OH)-Schicht untersucht werden. Im Vordergrund stehen dabei zum einen der Bandverlauf an der Grenzfläche zum Cd²⁺-behandelten Absorber (auch im Vergleich mit einem unbehandelten Absorber) und zum anderen die Grenzflächenbildung (z.B. eine mögliche Durchmischung) sowie die elektronischen Eigenschaften der ILGAR Zn(O,OH)-Schicht an sich. In enger Zusammenarbeit mit M. Bär vom HMI (Berlin) wurde dazu eine Serie von ILGAR Zn(O,OH)-Proben zusammen mit unterschiedlich behandelten Absorbern mit XPS, UPS und IPES untersucht.

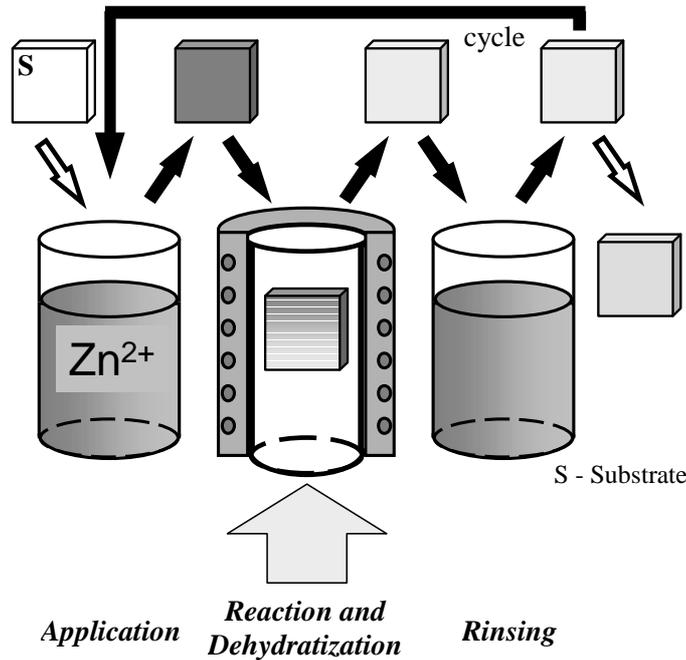


Abbildung 5.46: Schematische Darstellung des ILGAR-Prozesses (aus [120]).

Alle für diese Untersuchung verwendeten Absorber wurden von Shell Solar hergestellt (siehe Abschnitt 5.1). Die $Zn(O,OH)$ -Schichten wurden von M. Bär in Berlin mit dem ILGAR-Verfahren aufgebracht. Der Prozeß wird in [53] im Detail diskutiert und soll hier nur kurz beschrieben werden (siehe Abb. 5.46):

Zunächst wird das Substrat (in unserem Fall der Absorber) für zehn Sekunden in eine $Zn(ClO_4)_2$ /Acetonitril-Lösung getaucht, wobei eine $Zn(ClO_4)_2$ -Schicht abgeschieden wird. Anschließend wird die Probe in einem Ofen bei einer Temperatur von $80^\circ C$ bis $195^\circ C$ (je nach gewünschtem Verhältnis von ZnO zu $Zn(OH)_2$) eine Minute lang geheizt, wobei während der ersten 20s mit NH_3 und H_2O gesättigter Stickstoff zugegeben wird. Dadurch wird $Zn(ClO_4)_2$ zunächst in $Zn(OH)_2$ und danach je nach Ofentemperatur gemäß Gleichung 5.1 mehr oder weniger vollständig in ZnO umgewandelt. Die hier untersuchten Proben wurden bei einer für den Wirkungsgrad der fertigen Zelle optimierten Ofentemperatur von $155^\circ C$ hergestellt. Im letzten Schritt eines Zyklus wird die Probe mit Wasser gespült. Die Dicke der aufbrachten Schicht kann durch zyklisches Wiederholen des Prozesses eingestellt werden.

Für die Untersuchungen in diesem Abschnitt wurden zwei Probenserien hergestellt. Die eine mit einem unbehandelten Absorber als Substrat, die andere mit einem Cd^{2+} -behandelten. In beiden Serien wurden je eine Probe mit der für hohe Wirkungsgrade optimierten $Zn(O,OH)$ -Standarddicke von 18 Zyklen (entspricht etwa 20 nm) und mehrere Proben mit dünneren $Zn(O,OH)$ -Schichten hergestellt. Alle ILGAR-Schichten wurden in Berlin (an Luft) hergestellt, unter Schutzgas eingeschweißt und nach Würzburg transportiert. Als Substrat-Proben wurden ein unbehandelter Absorber und ein in Würzburg vor Ort Cd^{2+} -behandelter Absorber untersucht.

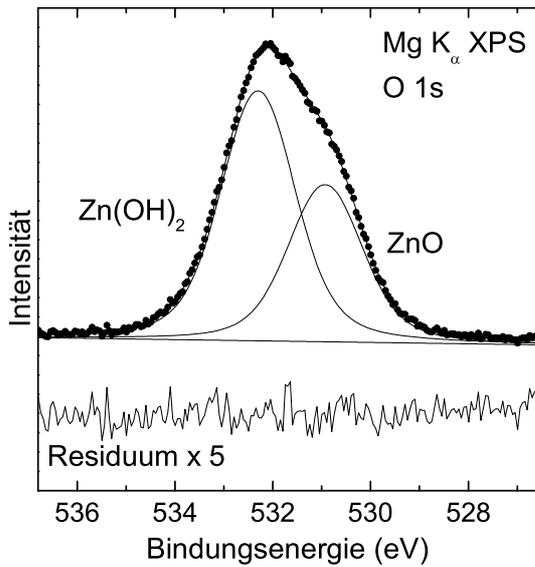


Abbildung 5.47: O 1s XPS Spektrum einer ILGAR Zn(O,OH)-Schicht auf unbehandeltem Absorber (18 Zyklen, wie eingeschleust). Die durchgezogenen Linien zeigen einen zweikomponentigen Fit der Daten (siehe Text).

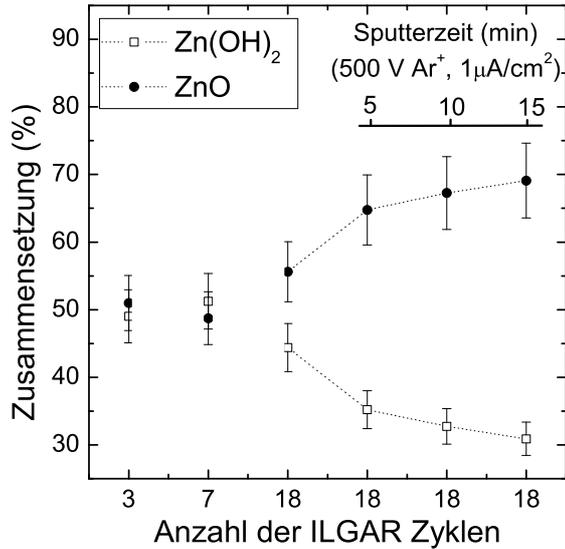


Abbildung 5.48: Aus Fits (siehe Abb. 5.47) bestimmte Anteile von ZnO bzw. Zn(OH)₂ für verschiedene Anzahlen von Zyklen auf unbehandeltem Absorber. Für die dickste Schicht sind zusätzlich die Anteile nach unterschiedlich langem Sputtern mit 500 eV Ar⁺-Ionen gezeigt.

Bedingt durch den Herstellungsprozeß besteht die ILGAR-Schicht, wie oben beschrieben, aus einer Mischung von Zn(OH)₂ und ZnO, erkennbar an zwei energetisch gegeneinander verschobenen Komponenten im O 1s Spektrum (Abb. 5.47). Eine detaillierte Untersuchung des ZnO/Zn(OH)₂-Verhältnisses in Abhängigkeit von den Prozeßparametern (mittels elastischer Rückstreuungsanalyse und XPS) findet sich in [53]. Man stellte dort eine Veränderung der Morphologie (höhere Prozeßtemperatur und damit erhöhter ZnO-Anteil führt zu größeren Kristalliten) und der Leitfähigkeit (Maximum bei einer Prozeßtemperatur von ca. 180°C) fest. Da die Proben beim Herstellungsprozeß und vor dem Einschleusen in die Vakuumapparatur der Luft ausgesetzt waren, gibt es zusätzlich Sauerstoffadsorbate, die zum O 1s Signal beitragen, wie in Abschnitt 5.3 für aufgesputtertes i-ZnO diskutiert. Da diese unterschiedlichen Sauerstoffkomponenten aufgrund ihres geringen energetischen Abstandes schwer zu trennen sind und im vorliegenden Fall anzunehmen ist, daß der von Zn(OH)₂ stammende Anteil gegenüber dem Adsorbatanteil dominiert, wurde die O 1s Linie mit nur zwei Komponenten angepaßt, die gemäß ihren Bindungsenergien von 530,9 (± 0,05) eV ZnO (Literatur: 530,5 eV [78], 531,1 eV [79]) bzw. von 532,3 (± 0,05) eV Zn(OH)₂ (Literatur: 532,0 eV [78]) zugeordnet werden.

In Abb. 5.48 werden die aus den Kurvenanpassungen gewonnenen relativen ZnO- bzw. Zn(OH)₂-Anteile in Abhängigkeit von der Zn(O,OH)-Schichtdicke und zusätzlich nach unterschiedlich langen Sputterbehandlungen dargestellt. Der ZnO-Anteil erscheint für die dickste der Proben im Vergleich zu den dünnen Proben leicht erhöht.

Nach dem Sputtern verschiebt sich das Gleichgewicht deutlich zugunsten des ZnO-Anteils. Dies könnte auf einen erhöhten Zn(OH)₂-Anteil an der Oberfläche aufgrund einer unvollständigen Umwandlung von Zn(OH)₂ in ZnO zurückgeführt werden, da die oberste Schicht insgesamt für kürzere Zeit im Ofen war als die tiefer liegenden Schichten. Zusätzlich werden durch die Sputterbehandlung Adsorbate entfernt. Der wahrscheinlich dominierende Effekt ist jedoch, wie in Abschnitt 5.3 für aufgesputterte i-ZnO-Schichten diskutiert, eine strahleninduzierte Umwandlung von Zn(OH)₂ in ZnO gemäß Gleichung 5.1, da die ILGAR Zn(O,OH)-Schichten vor dem Sputtern und nach jedem Sputterschritt mit XPS vermessen wurden. Trotz dieser durch die Messung hervorgerufenen Veränderungen der Probe ist, wie in Abschnitt 5.3 diskutiert, davon auszugehen, daß dadurch die Bestimmung des Bandverlaufes kaum beeinträchtigt wird.

Im folgenden wird eine mögliche Durchmischung an der ILGAR Zn(O,OH)/CIGSSe Grenzfläche diskutiert. Dabei gibt zunächst die Dämpfung der Kupfer-, Indium- und Selensignale des Absorbers mit wachsender Schichtdicke keinen Hinweis auf eine Durchmischung. Die in Abb. 5.49 in Abhängigkeit von der ILGAR Zn(O,OH) Schichtdicke auf unbehandeltem Absorber wiedergegebenen S 2p und Se 3p Spektren dagegen weisen auf eine Schwefeldiffusion vom Absorber in die Zn(O,OH)-Schicht hin. Während das Se 3p Signal mit wachsender Schichtdicke stark gedämpft wird und bei der Probe mit 18 ILGAR Zyklen vollständig verschwunden ist, zeigt das S 2p Signal eine deutlich schwächere Dämpfung. Man beachte dabei, daß die Dämpfungslängen der S 2p bzw. Se 3p Elektronen aufgrund ihrer nahezu identischen kinetischen Energien gleich sind. Ein ähnliches Bild ergibt sich mit Cd²⁺-behandeltem Absorber als Substrat.

Zusätzliche Informationen über die Schwefeldiffusion können aus den in Abb. 5.50 gezeigten S L_{2,3} Emissionsspektren gewonnen werden. Zur Verdeutlichung der Unterschiede in den Spektren ist neben dem Spektrum einer 18 Zyklen ILGAR Zn(O,OH)/CIGSSe und dem eines unbehandelten Absorbers (Abb. 5.50 a) außerdem deren vergrößerte Differenz gezeigt (Abb. 5.50 b). Die Spektren sind dabei so normiert, daß in der Differenz die von S 3s → S 2p Übergängen herrührende Linie (1) möglichst vollständig verschwindet. In der Differenz fallen fehlende Zählraten bei ca. 158,4 eV (4) bzw. zusätzliche Zählraten bei 154,1 eV (3) und 160,5 eV (5) auf. Dabei stammt die Intensität bei (4) von Übergängen Cu 3d artiger Elektronen, welche Cu-S-Bindungen anzeigen [107].

Dieser Befund weist darauf hin, daß durch die ILGAR Zn(O,OH)-Beschichtung Cu-S-Bindungen gebrochen werden. Die zusätzliche Intensität bei (3) und (5) spricht für die Bildung eines Sulfates an, wie ein Vergleich mit dem CdSO₄-Spektrum in Abb. 5.50 c) ergibt, wobei jedoch der S 3s → S 2p_{1/2} Übergang (rechter Linie bei (3)) jedoch deutlich schwächer erscheint, als zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu erscheint im S 2p XPS Spektrum (Abb. 5.49) keine zusätzliche Komponente, die einem Sulfat zugeordnet werden könnte (vgl. CdSO₄-Vergleichsspektrum aus [107]), vielmehr weist die S 2p Position eher auf eine sulfidische Umgebung hin. Naheliegender wäre hier die Bildung von ZnS, welches im S L Emissionsspektrum nachweisbar sein sollte. Existieren Zn-S-Bindungen, so gibt es Zn 3d → S 2p Übergänge (2), wie das Vergleichsspektrum

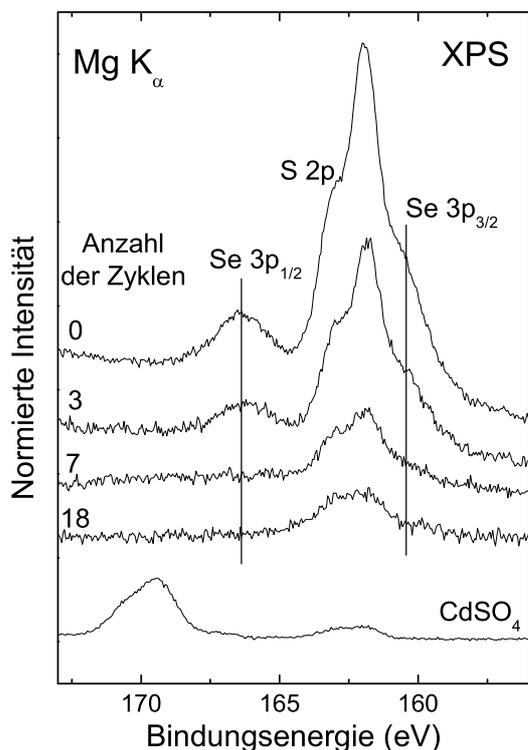


Abbildung 5.49: S 2p und Se 3p Spektren des unbehandelten Absorbers ohne und unter Zn(O,OH)-Schichten unterschiedlicher Dicke. Zum Vergleich ist das Spektrum einer CdSO₄-Referenz (aus [107]) gezeigt.

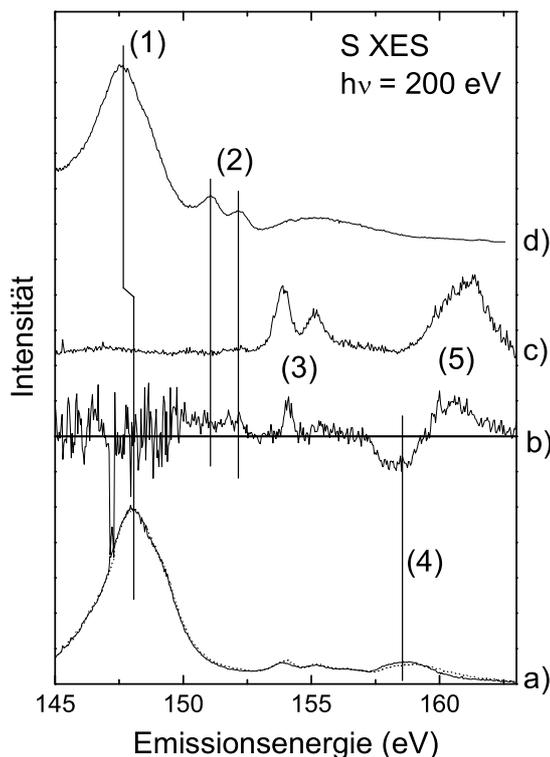


Abbildung 5.50: S L Emissionsspektren von a) unbehandeltem CIGSSe und 18 Zyklen (~20 nm) ILGAR Zn(O,OH)/CIGSSe (Punkte), b) Differenz der beiden Spektren aus a) (x5), c) einer CdSO₄-Referenz und d) einer ZnS-Referenz. Zur Erklärung der unterschiedlichen spektralen Merkmale siehe Text.

in Abb. 5.50 d) zeigt. Tatsächlich ergibt das Differenzspektrum an dieser Stelle auch eine leicht erhöhte Intensität, allerdings nur schwach ausgeprägt und verwaschen. Somit weisen die XPS-Messungen auf eine Schwefeldiffusion in die Zn(O,OH)-Schicht mit Bildung von ZnS hin, während die XES-Messungen eine Sulfatbildung zeigen.

Dieser scheinbare Widerspruch kann wie folgt erklärt werden: Während des ILGAR-Prozesses werden Cu-S-Bindungen gebrochen, Schwefel diffundiert in die Zn(O,OH)-Schicht und bildet dort ZnS. Unter der im Vergleich zur Laborquelle deutlich höheren Flußdichte am Synchrotron wird dann zunächst unter Freigabe von Wasser ZnO gebildet (siehe Gleichung 5.1), und damit (bzw. auch mit bereits vorher im Film vorhandenen Wasser) anschließend unter der Einstrahlung des Röntgenstrahls Sulfat. Dieses Modell steht auch im Einklang mit zeitabhängigen XES-Messungen, die in Zusammenarbeit mit dem HMI in Berlin durchgeführt wurden [C7]. In diesen konnte für unterschiedliche Wasser-haltige Filme eine durch den Synchrotronstrahl induzierte Sulfatbildung nachgewiesen werden.

5.6 Die ILGAR Zn(O,OH)/CuIn(S,Se)₂-Grenzfläche

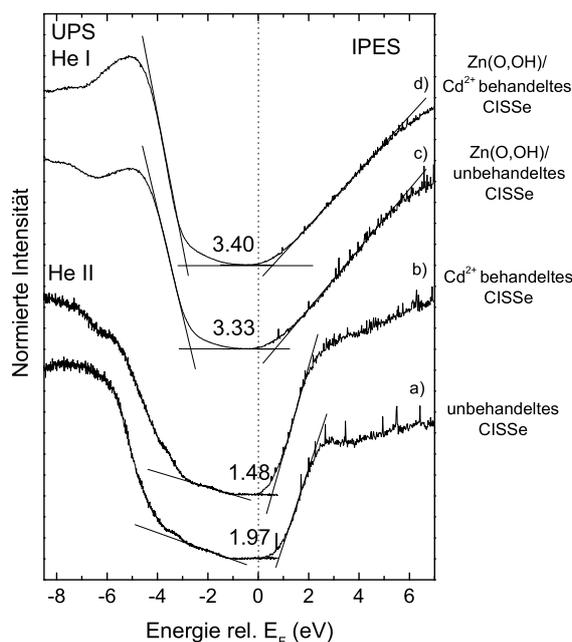


Abbildung 5.51: Valenz- (UPS) und Leitungsbandspektren (IPES) eines unbehandelten CIGSSe-Absorbers, eines Cd²⁺-behandelten Absorbers und zweier ILGAR Zn(O,OH)/Absorber-Heterostrukturen. Die Oberflächen beider Zn(O,OH)-Schichten wurden jeweils 15 min lang mit 500 eV Ar⁺-Ionen bei einer Stromdichte von 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ gesputtert.

Im folgenden werden die Bandverläufe an der Zn(O,OH)/CIGSSe-Grenzfläche – einmal mit Cd²⁺-behandeltem Absorber und im Vergleich dazu mit unbehandeltem Absorber bestimmt (zum Verfahren siehe Abschnitt 2.6). Da alle Proben Luft ausgesetzt waren, sind ihre Oberflächen mit Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen kontaminiert. Im vorliegenden Fall wurden diese dennoch nur bei den Zn(O,OH)-Schichten mit Ar⁺-Sputtern entfernt. Ziel war es, den Absorber in dem Zustand, wie er unter der ILGAR Zn(O,OH) Schicht begraben liegt, zu untersuchen. Dabei ist zu beachten, daß das beim ILGAR-Verfahren verwendete chemische Bad (im Gegensatz zum CBD-Bad) die Oberflächenkontaminationen des Absorbers nicht entfernen kann und daß der Absorber vor der ILGAR-Beschichtung ebenfalls der Umgebungsluft ausgesetzt war. Wie in Abschnitt 5.5 diskutiert, wird dieser Reinigungseffekt dagegen von der Cd²⁺-Behandlung geleistet. Es wurden daher einerseits ein unbehandelter Absorber vermessen und andererseits ein Absorber vor Ort Cd²⁺-behandelt und dann für die Messungen sofort in die UHV-Apparatur eingeschleust. Die behandelte Probe zeigt vergleichbar geringe Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen, wie man sie auch nach längerem Ar⁺-Sputterreinigen noch an der Oberfläche findet.

In Abb. 5.51 werden die so aufgenommenen Valenz- und Leitungsbandspektren dargestellt (CIGSSe-Proben wie eingeschleust, Zn(O,OH)-Proben 15 min mit 500 eV Ar⁺-Ionen gesputtert). Die VBM und LBM wurden wiederum mit einer linearen Extrapolation der führenden Kante in den Spektren bestimmt. In Abb. 5.51

sind die daraus bestimmten Oberflächenbandlücken der verschiedenen Proben angegeben. Dabei zeigt der unbehandelte Absorber eine durch die Adsorbate stark erhöhte Bandlücke von 1,97 ($\pm 0,15$) eV, wie auch schon in früheren eigenen Messungen für eine von Adsorbaten dominierte Absorberoberfläche beobachtet [C26, A7]. Dagegen ist die Oberflächenbandlücke für den Cd²⁺-behandelten Absorber mit 1,48 ($\pm 0,15$) eV vergleichbar mit den Werten, die bei den früheren Untersuchungen für einen chemisch unbehandelten, aber Ar⁺-gesputterten Absorber gefunden wurden [C26, A7]. Hier ist die Bandlücke im Vergleich zur Volumenbandlücke aufgrund des im Oberflächenbereich befindlichen Schwefels und einer Kupferverarmung vergrößert. Durch die bei der Cd²⁺-Behandlung aufgebrachte dünne CdS(/CdSe)-Schicht (siehe vorheriger Abschnitt) ist das CIGSSe-Valenzband allerdings gedämpft.

Die Oberflächenbandlücken der Zn(O,OH)-Schichten von 3,33 ($\pm 0,15$) eV für die auf den unbehandelten Absorber aufgebrachte Schicht und 3,40 ($\pm 0,15$) eV für die Schicht auf Cd²⁺-behandeltem Absorber liegen im Bereich der (Volumen-)Bandlücke von ZnO (3,35 eV [83]). Ähnlich wie für die aufgesputterten i-ZnO-Schichten im vorherigen Abschnitt beobachtet man einen sehr großen Fuß im Valenzband, was evtl. zu einer fehlerhaften Bestimmung des VBM und damit tendenziell zu einem zu großen Wert für die Oberflächenbandlücke führen kann. Schwer abzuschätzen ist der Einfluß des Zn(OH)₂-Anteils der Schichten auf die Spektren. Während die Valenzbandspektren der ILGAR-Schichten denen der aufgesputterten i-ZnO-Schichten ähneln, zeigen sich deutliche Unterschiede in den Leitungsbandspektren. Dort hat die gesputterte i-ZnO-Schicht eine hügelige Struktur (vgl. Abb. 5.14), während die hier vorgestellten Leitungsbandspektren der ILGAR Zn(O,OH)-Schichten einen nahezu linearen strukturlosen Anstieg besitzen.

In Tabelle 5.1 sind die VBM und LBM aller vier Proben zusammengefaßt. Aus ihnen kann in einer ersten Abschätzung auf einen flachen Leitungsbandverlauf für die Struktur mit Cd²⁺-behandeltem Absorber bzw. auf eine „cliff“-artige Anpassung mit unbehandeltem Absorber geschlossen werden. Zur Verfeinerung dieses Ergebnisses wurde wiederum die grenzflächeninduzierte Bandverbiegung mit Hilfe von Rumpfniveaus des Substrates und der ILGAR-Zn(O,OH)-Schicht bestimmt (zum Verfahren siehe Abschnitt 2.6). Für die Struktur mit Cd²⁺-behandeltem Absorber standen dazu drei unterschiedlich dicke Proben zur Verfügung (3, 7 und 11 Zyklen), für die Struktur mit unbehandeltem Absorber zwei (3 und 7 Zyklen).

Die mit unterschiedlichen Kombinationen von Linien des Substrates bzw. der Deckschicht bestimmten Werte für die grenzflächeninduzierte Bandverbiegung sind in Abb.

Probe	VBM rel. E_F (eV)	LBM rel. E_F (eV)
unbeh. CIGSSe	-1,09 ($\pm 0,10$)	0,88 ($\pm 0,10$)
Cd ²⁺ -beh. CIGSSe	-0,95 ($\pm 0,10$)	0,53 ($\pm 0,10$)
ILGAR Zn(O,OH)/unbeh. CIGSSe	-2,70 ($\pm 0,10$)	0,63 ($\pm 0,10$)
ILGAR Zn(O,OH)/Cd ²⁺ -beh. CIGSSe	-2,85 ($\pm 0,10$)	0,55 ($\pm 0,10$)

Tabelle 5.1: VBM und LBM der verschiedenen untersuchten Proben.

5.6 Die ILGAR Zn(O,OH)/CuIn(S,Se)₂-Grenzfläche

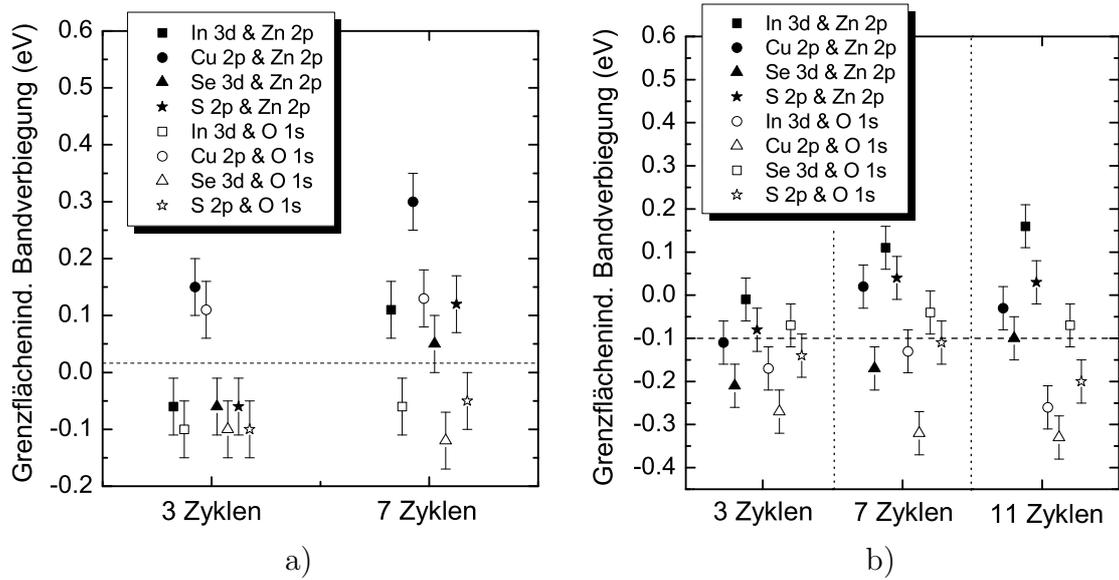


Abbildung 5.52: Mit unterschiedlichen Kombinationen von Rumpfniveaus des Absorbers und der Zn(O,OH)-Schicht bestimmte grenzflächeninduzierte Bandverbiegung a) mit unbehandeltem Absorber und b) mit Cd²⁺-behandeltem Absorber. Für jeden Wert wurden die Linienpositionen dreier Proben kombiniert: die des Absorbers und der dicksten Zn(O,OH)-Schicht (18 Zyklen) zusammen mit je einer der dünneren Zn(O,OH)-Schichten (3 bis 11 Zyklen, siehe Abszisse). Die gestrichelten Linien zeigen jeweils den Mittelwert an.

5.52 zusammengefaßt. Im Mittel ergeben sich Werte von $-0,10 (\pm 0,10)$ eV im Fall mit Cd²⁺-Behandlung bzw. $+0,02 (\pm 0,10)$ eV ohne Behandlung. Daraus bestimmt sich ein LBO von $0,12 (\pm 0,15)$ eV für Zn(O,OH) auf Cd²⁺-behandeltem Absorber bzw. $-0,27 (\pm 0,15)$ eV auf unbehandeltem Absorber. Die dazugehörigen Werte für den VBO sind mit Cd²⁺-behandeltem Absorber $-1,80 (\pm 0,15)$ eV und mit unbehandeltem Absorber $-1,63 (\pm 0,15)$ eV. Die resultierenden Bandanpassungen sind in Abb. 5.53 zusammengefaßt. Während die Struktur mit Cd²⁺-behandeltem Absorber einen kleinen „spike“ im Leitungsband hat, was im Einklang mit den hohen Wirkungsgraden steht, die mit dieser Struktur erreicht werden, führt der Ansatz mit unbehandeltem Absorber zu einem signifikanten „cliff“. Theoretische Berechnungen zeigen, daß durch ein solches „cliff“ im Leitungsband und einer damit verbundenen erhöhten Rekombination eine Verschlechterung des Wirkungsgrades verursacht werden kann [25, 121, 122].

Eine vollständige Beschreibung der Bandanpassung an der Grenzfläche ist jedoch, wie aus der Diskussion über die Absorberschicht und über die Schwefeldiffusion in diesem Abschnitt hervorgeht, deutlich komplizierter. Zunächst enthält die Schichtstruktur mit unbehandeltem Absorber eine zusätzliche Schicht, nämlich die auf dem Absorber adsorbierte Kontaminationsschicht, durch welche der Bandabstand vergrößert und damit ein „cliff“ erzeugt wird. Es handelt sich dabei allerdings um eine sehr dünne

5 Die Grenzflächen der „Shell-Cu(In,Ga)(S,Se)₂“-Dünnschichtsolarzelle

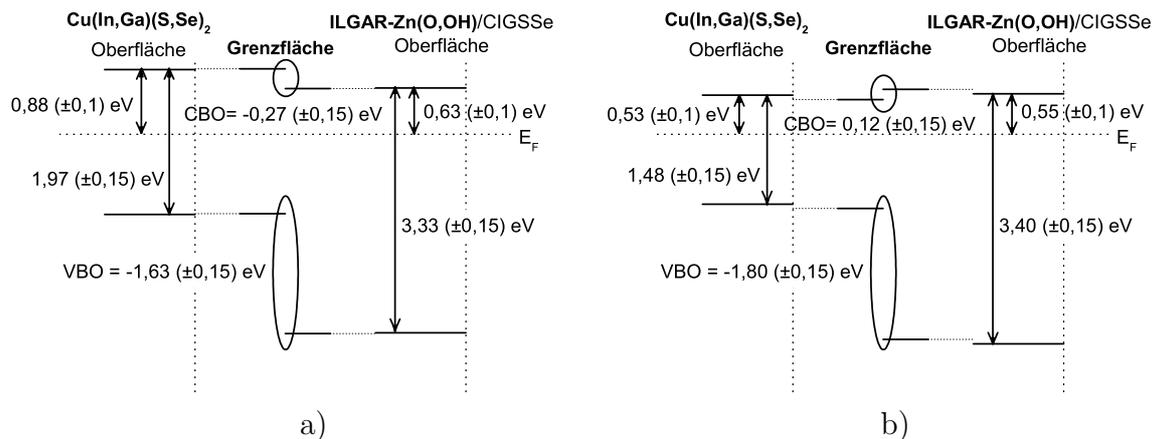


Abbildung 5.53: Schematischer Bandverlauf an der ILGAR Zn(O,OH)/CIGSSe-Grenzfläche a) mit unbehandeltem Absorber und b) mit Cd²⁺-behandeltem Absorber. Die mit UPS und IPES bestimmten VBM und LBM des CIGSSe-Absorbers und der ILGAR-Zn(O,OH)-Schicht sind links bzw. rechts gezeigt. Die Mitte zeigt jeweils den unter Berücksichtigung der grenzflächeninduzierten Bandverbiegung bestimmten Bandverlauf an der Grenzfläche.

Schicht, die evtl. „nur“ eine Tunnelbarriere darstellt und damit im Banddiagramm schwächer zu berücksichtigen wäre, sicher allerdings für eine erhöhte Defektdichte und damit für verstärkte Rekombination an der Grenzfläche sorgt. Im Fall des Cd²⁺-behandelten Absorbers wird diese Schicht durch das ammoniakhaltige Bad entfernt und stattdessen eine Cd(S,Se)-Monolage aufgebracht (zum Einfluß dieser Schicht auf die Bandverbiegung siehe auch Abschnitt 5.5). Zusätzlich handelt es sich bei der Zn(O,OH)-Schicht um eine relativ schlecht definierte teils kristalline, teils amorphe Schicht [53], in die während des Aufbringens Schwefel eindiffundiert, wie oben gezeigt wurde.

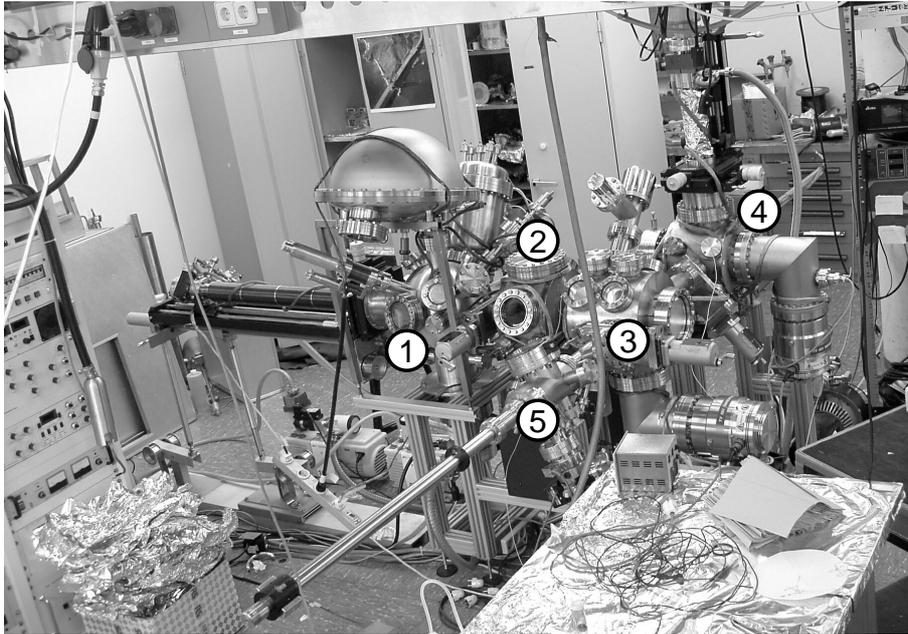


Abbildung 5.54: Photographie der Meßapparatur, die für den Großteil der Messungen in dieser Arbeit verwendet wurde. (1) Analysechamber für PES-Messungen, (2) Analysechamber für IPES- und LEED-Messungen, (3) allgemeine Präparationschamber, (4) (Zn,Mg)O-Sputterchamber, (5) Schleuse.

5.7 Ausblick: (Zn,Mg)O-Pufferschichten

Im vorherigen Abschnitt wurde die Grenzfläche zwischen dem Absorber und einer alternativen Pufferschicht, der ILGAR-Zn(O,OH)-Schicht, untersucht. Unter den weiteren Kandidaten für eine schwermetallfreie Pufferschicht werden große Hoffnungen auf (Zn,Mg)O gesetzt. Dieser Ansatz bietet eine Reihe von Vorteilen. Ähnlich wie bei der ILGAR-Zn(O,OH)-Schicht ist es dabei möglich, ohne *i*-ZnO auszukommen, wodurch die Anzahl der benötigten Schichten in der Solarzelle verringert wird. Darüber hinaus versprechen erste Ergebnisse aus dem HMI in Berlin [115], daß mit einer solchen Schicht ähnlich hohe Wirkungsgrade wie mit einer CdS-Pufferschicht erreicht werden können. Zudem kann die (Zn,Mg)O-Schicht wie die dotierte ZnO-Fensterschicht mit einem Sputterprozeß aufgebracht werden, was eine ideale Integration der (Zn,Mg)O-Beschichtung in die Prozeßlinie ermöglicht.

In einem neuen Projekt mit Shell Solar sollen solche (Zn,Mg)O-Pufferschichten in Würzburg hergestellt und untersucht werden. Es soll so ein detailliertes Verständnis der chemischen und elektronischen Eigenschaften der beteiligten Ober- und Grenzflächen erzielt werden, das es ermöglicht, einen optimalen Parametersatz für die Herstellung solcher Schichten zu finden.

Zu diesem Zweck wurde die Apparatur, in der auch die meisten der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen durchgeführt wurden, entsprechend ergänzt. Einen Überblick der Anlage vermittelt Abb. 5.54. Das der Apparatur zugrunde liegende

VG Multilab wurde um drei Kammern erweitert, die im Rahmen dieser Doktorarbeit konstruiert und in der mechanischen Werkstatt des Physikalischen Institutes in Würzburg angefertigt wurden. Im einzelnen sind dies eine zweite Analysekommer, die für den IPES-Meßaufbau vorgesehen ist, eine allgemeine Präparationskommer und die (Zn,Mg)O-Sputterkommer. In letzterer sind je eine Sputterquelle für ZnO und für MgO eingebaut, die es ermöglichen, das Zn:Mg-Verhältnis der (Zn,Mg)O-Schichten beliebig einzustellen. Georg Storch konstruierte zudem im Rahmen seiner Diplomarbeit eine Probenaufnahme, die sowohl das Kühlen als auch das Heizen der Probe ermöglicht. Zusätzlich kann die Probe vor den Sputterquellen gedreht werden, wodurch die Herstellung von besonders homogenen Schichten ermöglicht wird, wie Messungen von Georg Storch zeigen [123]. Mit einem einfachen Probentransfer aus der Sputterkommer ist es möglich, die hergestellten Schichten in-situ mit PES und in Zukunft auch mit IPES zu untersuchen.

Gegenüber dem Sputteraufbau bei Shell Solar bietet die hier vorgestellte Anlage die Möglichkeit, alle denkbaren Parameter (wie z.B. Zn:Mg-Verhältnis und Probenemperatur) einzustellen und zu optimieren. Gleichzeitig kann die Optimierung durch die in der gleichen Apparatur vorhandene Analytik unterstützt und zusätzlich das physikalische Verständnis sowohl der Grenzfläche zwischen Absorber und (Zn,Mg)O-Schicht als auch der Eigenschaften der Schicht selbst verbessert werden.

6 Untersuchungen an Cu(In,Ga)S₂-Solarzellen für Weltraumanwendungen

Ein großer Vorteil von CIGSSe als Materialsystem für Dünnschicht solarzellen stellt die freie Wählbarkeit der Zusammensetzung dar. Dadurch läßt sich die Bandlücke in einem weiten Bereich von 1,0 eV für CIGSe bis 2,4 eV für CGS einstellen (siehe auch Kapitel 4). Bis heute werden die besten Wirkungsgrade mit CIGSe-Zellen mit einem Ga/(In+Ga)-Verhältnis von weniger als 30% und damit einer (Volumen-)Bandlücke von unter 1,2 eV erreicht. Dagegen gibt es eine Reihe von Gründen, eine größere Absorber-Bandlücke anzustreben. Für terrestrische Anwendungen liegt die Bandlücke, für die sich aufgrund des optimalen Überlapps mit dem Sonnenspektrum theoretisch ein maximaler Wirkungsgrad ergibt, bei etwa 1,4 eV [39]. Für Weltraumanwendungen sind sogar noch größere Bandlücken wünschenswert. Zudem können mit einer größeren Bandlücke auch höhere Leerlaufspannungen erzielt werden, wodurch sich der Serienwiderstand in einem Solarzellen-Modul verringern läßt, was sich positiv auf die Effizienz auswirkt. Außerdem besitzen Materialien mit einer größeren Bandlücke einen niedrigeren Temperaturkoeffizienten, wodurch der Wirkungsgradverlust beim Aufheizen der Zelle für diese kleiner ausfällt. Aus diesen Gründen ist CIS mit einer Bandlücke von 1,5 eV theoretisch das Material der Wahl und selenhaltigen Absorbern mit kleinerer Bandlücke vorzuziehen.

Dennoch konnten bis heute mit CIGSe Wirkungsgrade von bis zu 19,8 % [1] erreicht werden, während die besten Wirkungsgrade von CIS-Zellen bisher unter 13 % liegen [124]. Dies liegt zum einen am technologischen Vorsprung des selenhaltigen Systems, das schon seit längerer Zeit entwickelt wird, zum anderen zeigt das CIS-System aber auch einige grundlegende Unterschiede [125]. Als Hauptgrund für den geringeren Wirkungsgrad der CIS-Zellen erweist sich eine niedrigere Leerlaufspannung, als man sie aufgrund der größeren Bandlücke erwarten würde [126]. Damit verlangt das CIS-System gleichzeitig nach einer weiteren empirischen Optimierung der Prozeßparameter und nach einem fundamentalen Verständnis der den Wirkungsgrad begrenzenden Faktoren. Eine besondere Bedeutung wird hier der Grenzfläche zwischen dem CIS-Absorber und der CdS-Pufferschicht zugeschrieben.

Eine Untersuchung dieser Grenzfläche in CIGS-Dünnschicht solarzellen für Weltraumanwendungen wird in diesem Kapitel vorgestellt. Die Messungen entstanden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von N. Dhare am Florida Solar Energy Center, die die Proben zur Verfügung stellten.

Dünnschicht solarzellen auf der Basis von CIGS haben eine Reihe von Vorteilen,

weshalb sie für zukünftige Weltraumanwendungen die Technologie der Wahl darstellen. Man hofft, die Herstellungskosten durch eine Dünnschichttechnologie deutlich senken zu können (z.B. für einen Satelliten mittlerer Größe mit 5 kW Leistung von bisher ca. 20 Millionen \$ auf weniger als 500.000 \$). Eine weitere Anforderung ist ein geringes Gewicht des Solarmoduls. So ist aufgrund der hohen Kosten pro ins All beförderter Masse weniger der absolute Wirkungsgrad entscheidend, als vielmehr wieviel Leistung pro Gewicht erreicht wird. Dazu müssen die Zellen auf ein möglichst dünnes Substrat aufgebracht werden, was mit CIGSSe möglich ist. Die hier untersuchten Zellen wurden daher auf eine 127 μm dicke Stahlfolie aufgebracht, wodurch sie zusätzlich aufgrund ihrer Flexibilität auch an krumme Flächen angepaßt werden können. Prinzipiell können die eben beschriebenen Anforderungen auch von polykristallinem Silizium erfüllt werden, allerdings sind diese Zellen im Wirkungsgrad CIGS unterlegen. Auch was die Strahlungsresistenz betrifft (im Weltraum für eine Langzeitstabilität der Hauptfaktor), ist CIGS deutlich unempfindlicher und zeigt dabei sogar einen „Selbsteilungsprozeß“ unter Sonneneinstrahlung [127, 128].

Bei den hier untersuchten Zellen wurde dem Absorber aus zwei Gründen etwas Gallium hinzugefügt. Einerseits ist die dadurch erzielte Erhöhung der Bandlücke bei Weltraumanwendungen für eine bessere Anpassung an das Sonnenspektrum im All (AM0) wichtig. Andererseits wurde festgestellt, daß durch Zugabe von Gallium eine überproportionale Erhöhung der Leerlaufspannung (gegenüber CIS) im Vergleich zur Vergrößerung der Bandlücke erzielt werden kann [124].

Im folgenden Abschnitt soll zunächst die Herstellung der Proben erläutert werden. Aufgrund der Art der Herstellung ist es notwendig, daß der Absorber vor der CdS-Deposition chemisch vorbehandelt wird. Der Einfluß dieser Behandlungen soll in Abschnitt 6.2 untersucht werden. In Abschnitt 6.3 werden dann die Messungen an der CdS/CIGS-Grenzfläche beschrieben, und die Bandanpassung an dieser Grenzfläche wird bestimmt und diskutiert.

6.1 Herstellung der Absorber

Eine detaillierte Beschreibung des Herstellungsprozesses der untersuchten Solarzellen findet sich in [129]. Er soll in diesem Abschnitt nur kurz skizziert werden. Abb. 6.1 zeigt die für alle Sputterbeschichtungen verwendete Vakuumapparatur.

Als Substrat für die hier untersuchten Zellen wurde eine 127 μm dicke Stahlfolie verwendet. Es konnten damit inzwischen Wirkungsgrade von bis zu 10,4 % erreicht werden [129]. Um eine weitere Gewichtsersparnis zu erzielen, soll der Prozeß in Zukunft auf 20 μm dicke Folien umgestellt werden. Auf die Stahlfolie wird der eigentliche Rückkontakt, eine etwa 0,5 μm dicke Molybdänschicht, aufgesputtert. Zur Herstellung des Absorbers wird ähnlich wie bei Shell Solar (vgl. Abschnitt 5.1) ein RTP-Verfahren verwendet. Dabei werden zunächst sich abwechselnde Schichten von CuGa (22% Gallium) und Indium auf den Rückkontakt aufgesputtert. Um eine gute Absorberqualität mit großen Kristalliten zu erreichen, ist bei CIGS ein kupferreiches Wachstum notwendig [130], weshalb hier ein Cu:In-Verhältnis von etwa 11:9 eingestellt wird. Danach wird die Schicht in einem Ofen unter einer Ar:H₂S-Atmosphäre

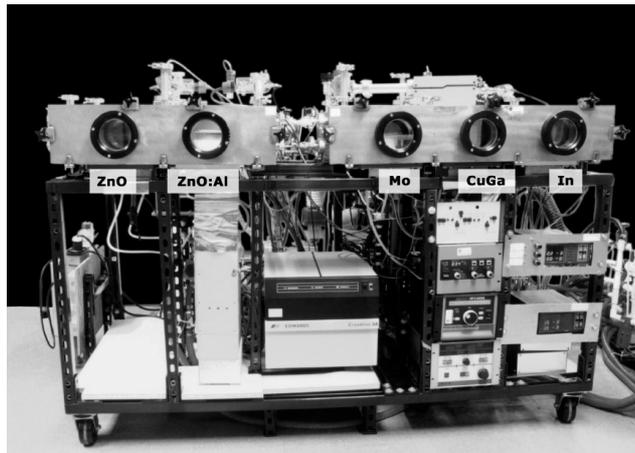


Abbildung 6.1: Vakuumapparatur am Florida Solar Energy Center, in der die meisten Herstellungsschritte der in diesem Kapitel untersuchten CIGS-Solarzellen durchgeführt wurden.

mit 4% H_2S rasch auf 475°C erhitzt, wobei der etwa $3\ \mu\text{m}$ dicke CIGS-Absorber auskristallisiert. Durch den Kupferüberschuß im Film bilden sich dabei Cu-S-Phasen an der Absorberoberfläche heraus. Diese werden in einem 2-3 min langen KCN-Ätzschritt mit anschließendem Spülen in Wasser entfernt. Danach wird der Absorber noch in einem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Bad behandelt, wodurch eine Verbesserung des Wirkungsgrades erreicht werden kann. Nun wird die etwa 50 nm dicke CdS-Pufferschicht mit einem CBD-Prozeß („Chemical Bath Deposition“), wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, aufgebracht. Anschließend wird das aus einer i-ZnO- und einer ZnO:Al-Schicht bestehende Fenster mit einer Dicke von etwa $0,5\ \mu\text{m}$ aufgesputtert. Zuletzt werden noch Ni-Al-Kontakte aufgedampft.

6.2 Absorber-Behandlungen

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, wird die Cu-S-Schicht (es ist hier zunächst unklar, ob es sich um CuS, Cu_2S oder eine Mischung von beiden handelt), die sich durch das kupferreiche Wachstum bildet, durch ein KCN-Bad entfernt. Zwar ist man bestrebt, eine weniger toxische Alternative zu finden, und es gibt dabei schon erste Erfolge mit einem elektrochemischen Ätzverfahren [131], dennoch wird KCN bis heute am häufigsten eingesetzt. Dies liegt daran, daß sich KCN nahezu perfekt zum Entfernen der Cu-S-Schicht eignet, da seine Ätzrate für Kupfersulfide um fünf Größenordnungen höher liegt als für CIS [132]. Scheer et al. fanden nach dem KCN-Ätzbad nahezu stöchiometrisches CIS im Volumen des Absorbers [133], während verschiedene Gruppen von einer kupferarmen Oberfläche berichten [133, 134].

Für die hier untersuchten Zellen wurde nach dem KCN-Bad zusätzlich ein $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Oxidationsschritt durchgeführt. Empirisch hat sich gezeigt, daß mit solchen Oxidationsschritten Verbesserungen im Wirkungsgrad erreicht werden können. Bis

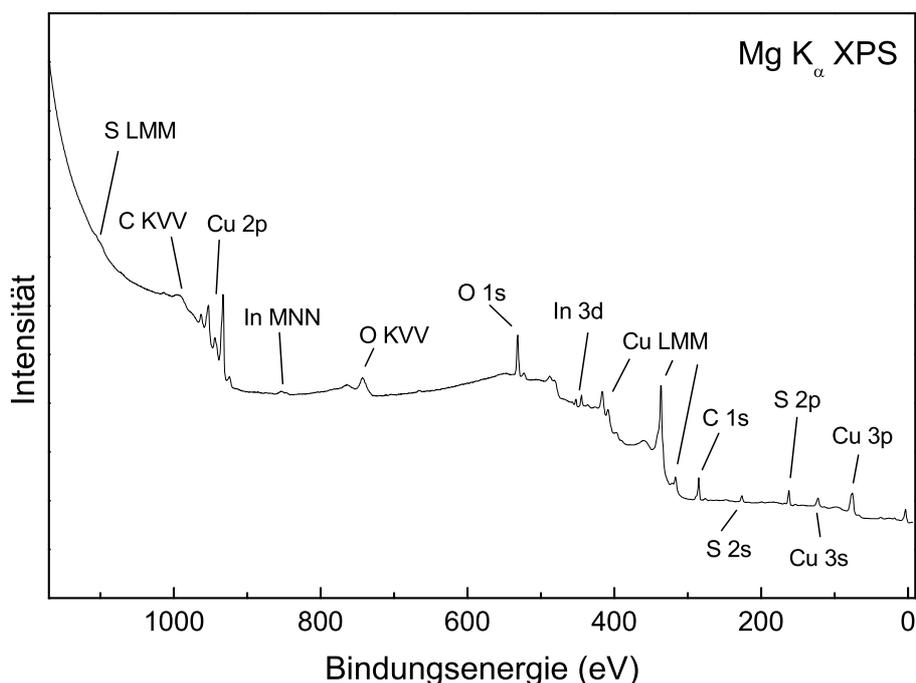


Abbildung 6.2: Übersichtsspektrum des unbehandelten CIS-Absorbers. Es zeigt sich eine $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuO}$ -Schicht an der Oberfläche (siehe Text).

jetzt ist der Grund für diesen positiven Effekt noch unklar, man vermutet eine Passivierung von Oberflächenzuständen durch Sauerstoff [122]. Die hier verwendete $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Behandlung wurde für CIS erstmals von Lewerenz et al. angewandt [135], wobei sie eine Verbesserung von Photostrom und Photospannung nach dem Bad feststellten [135–137]. Mit XPS-Messungen fanden sie eine starke Oxidation der Oberfläche, speziell die Bildung von In_2O_3 [137].

Bevor die durch die beiden genannten chemischen Behandlungen verursachten Oberflächenmodifikationen mit XPS und XES untersucht werden, soll zunächst die Beschaffenheit der Cu-S-Schicht auf dem Absorber diskutiert werden. In Abb. 6.2 wird dazu ihr XPS-Übersichtsspektrum gezeigt, das, wie zu erwarten, überwiegend Linien von Kupfer und Schwefel zeigt, während der In 3d Peak nur schwach erscheint. Des Weiteren findet man Sauerstoff- und Kohlenstoffkontaminationen an der Oberfläche, die entweder vom Herstellungsprozeß der Proben herrühren, oder eine Folge davon sind, daß diese anschließend der Luft ausgesetzt waren. Es können dabei sowohl Oxidationen von Schwefel als auch von Kupfer nachgewiesen werden. Schwefel ist hier nur zu einem kleinem Anteil oxidiert, wie in Abb. 6.3 zu sehen ist. Man erkennt mehrere, unterschiedlich stark oxidierte Komponenten, hier zusammen als SO_x bezeichnet.

In Abb. 6.4 a) ist der $\text{Cu } 2p_{1/2}$ Peak gezeigt, der ebenfalls aus mehreren chemisch unterschiedlichen Komponenten besteht. Die Zuordnung der einzelnen Komponenten ist durch den darunter gelegten Fit gezeigt und soll im folgenden erläutert werden.

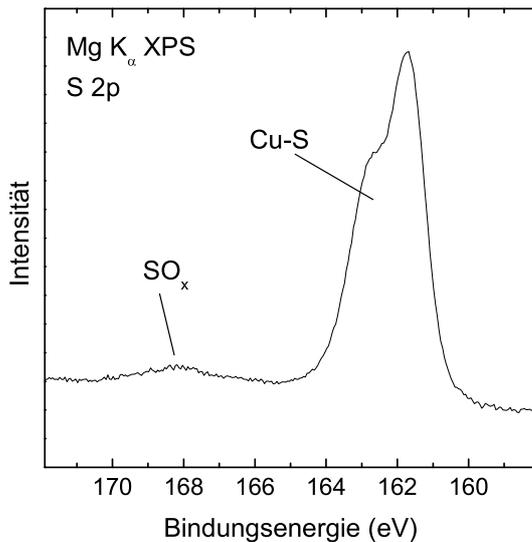


Abbildung 6.3: S 2p Spektrum des un-
behandelten CIS Absorbers.

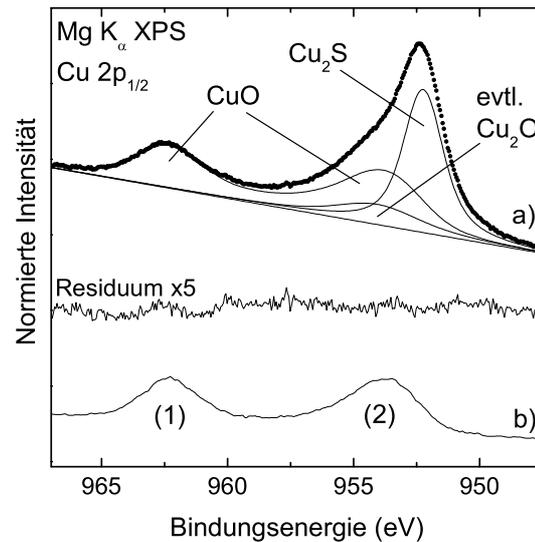


Abbildung 6.4: Cu 2p_{1/2} Spektrum, a)
des unbehandelten Absorbers und b)
einer CuO Referenzprobe (aus [138]). a)
zeigt außerdem die Zuordnung der ein-
zelnen spektralen Komponenten mit ein-
em Fit (siehe Text).

Man kann von vier möglichen Kupferverbindungen ausgehen: CuO, Cu₂O, CuS und Cu₂S. In der Photoemission haben Cu(2)-Verbindungen wie CuO und CuS eine besonders signifikante Struktur, die sie deutlich von Cu(1)-Verbindungen wie Cu₂O und Cu₂S unterscheiden. Abb. 6.4 b) zeigt dies am CuO-Spektrum, das durch zwei deutlich getrennte Linien auffällt. Cu(2)-Verbindungen besitzen eine 3d⁹-Konfiguration, also eine nicht vollständig gefüllte d-Schale. Dadurch ergeben sich zwei Effekte [8]. Zum einen kommt es zu einer j-j-Kopplung zwischen Rumpfniveau (hier Cu 2p_{1/2}) und fehlendem d-Elektron und damit zu einer Aufspaltung in mehrere Niveaus (für Cu 2p_{1/2} in 4 Niveaus, eines mit J=1 (3/2-1/2), zwei mit J=2 (3/2+1/2 und 5/2-1/2), und eines mit J=3 (5/2+1/2)), was zu der breiten, in Abb. 6.4 b) mit (1) bezeichneten Struktur führt. Zum anderen ist durch einen Ladungstransfer vom Liganden in das d-Niveau (angeregt durch die Coulombanziehung des Photolochs) ein zweiter Endzustand möglich, der zur zweiten hier mit (2) bezeichneten Linie führt. Dagegen haben Cu(1)-Verbindungen eine abgeschlossene d-Schale, weshalb man nur eine Linie findet [139].

Die beschriebene spektrale Struktur der Cu(2)-Verbindungen ist auch im Spektrum des unbehandelten Absorbers in Abb. 6.4 a) zu erkennen. Sie ist hier CuO zuzuordnen, da CuS, wie weiter unten aus dem S L_{2,3}-XES-Spektrum der Probe ersichtlich, ausscheidet. Um nun die einzelnen Komponenten im Cu 2p_{1/2} Signal trennen zu können, wurde das Spektrum der CuO-Referenz für den Fit verwendet. Da dieses mit monochromatischer Al K_α-Anregung aufgenommen wurde, wurde sie vorher mit der spektralen Funktion von Mg K_α (aus [140] inklusive aller Satelliten) gefaltet,

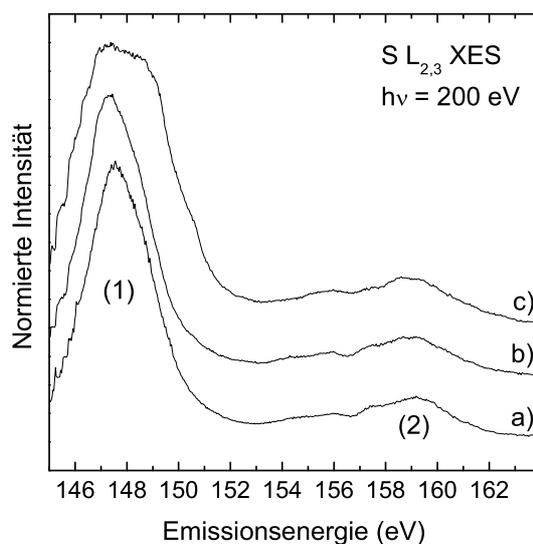


Abbildung 6.5: S $L_{2,3}$ Emissionsspektren a) des unbehandelten CIS-Absorbers, b) einer Cu_2S - und c) einer CuS -Referenzprobe (b und c aus [107]).

um zumindest näherungsweise die gleiche Auflösung herzustellen (unterschiedliche Auflösungen der Analysatoren und die endliche Breite der monochromatisierten Al K_α -Quelle werden vernachlässigt). Für den anschließenden Fit waren so nur zwei Parameter für die CuO -Komponente übrig, nämlich Intensität und Position. In diesem Fit zeigt sich neben der Cu_2S zuzuordnenden Hauptlinie eine zweite Komponente, die vermutlich Cu_2O zuzuordnen ist. Das gemäß Gleichung A.2 berechnete Verhältnis zwischen dem als CuO gebundenen Kupfer und Sauerstoff ist 0,8, passend zu CuO . Das entsprechende Verhältnis des in Abb. 6.4 als Cu_2S bezeichneten Kupferanteils zu Schwefel ist 2,3, was ebenfalls eine Bestätigung für diese Zuordnung ist.

Zweifelsfrei kann dies anhand des S $L_{2,3}$ -XES-Spektrums des unbehandelten Absorbers in Abb. 6.5 a) gezeigt werden. Man erkennt Emissionen von $\text{S } 3s \rightarrow \text{S } 2p$ (1) bzw. von $\text{Cu } 3d \rightarrow \text{S } 2p$ (2). Die Vergleichsspektren von CuS und Cu_2S in Abb. 6.5 b) und c) zeigen die gleichen Merkmale, wobei jedoch die $\text{S } 3s$ Emission bei CuS aufgrund von ungleichwertigen Schwefelatomen deutlich verbreitert ist [141]. Eine solche breite Emission ist beim Spektrum des unbehandelten Absorbers nicht zu erkennen, stattdessen zeigt dieser dieselbe Struktur wie das Cu_2S Vergleichsspektrum. Die auf dem Absorber befindliche Schicht besteht also aus Cu_2S und CuO .

Aus Tiefenprofil-Messungen geht hervor, daß diese Schicht etwa 600 nm dick ist [142]. Dies steht im Einklang damit, daß das XES-Spektrum der Schicht nur Cu_2S und kein CIS zeigt. Scheinbar im Widerspruch dazu erkennt man im XPS-Übersichtsspektrum in Abb. 6.2 ein schwaches $\text{In } 3d$ Signal, was sich jedoch aufgrund der in diesem Fall deutlich höheren Empfindlichkeit von XPS gegenüber XES erklären läßt. Es weist auf einen nicht vollständig geschlossenen Film bzw. Stellen geringer Dicke hin, deren Anteil an der Gesamtfläche zu gering ist, um in den XES-Messungen beobachtbar zu sein. Solche Inhomogenitäten wurden auch von Weber et al. beobachtet, die den

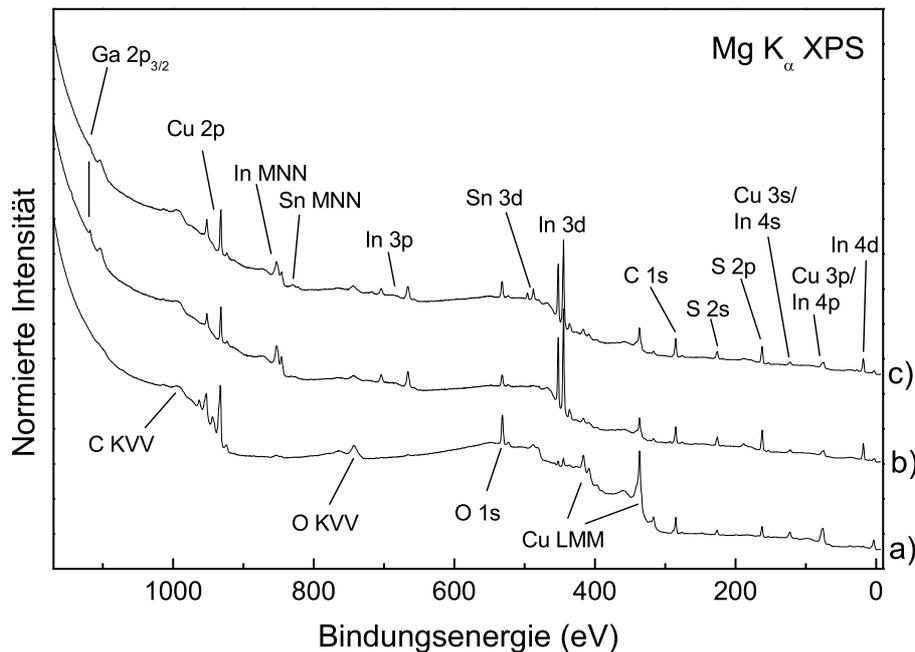


Abbildung 6.6: Übersichtsspektren a) des unbehandelten CIS-Absorbers, b) des KCN-behandelten Absorbers und c) des KCN- und H₂O₂/H₂SO₄-behandelten Absorbers.

KCN Ätzprozeß in situ mittels Rasterkraftmikroskopie beobachtet [132].

Im folgenden soll der Einfluß der beiden chemischen Behandlungen auf den Absorber untersucht werden. Abb. 6.6 zeigt den Vergleich der Übersichtsspektren des unbehandelten Absorbers, des mit KCN behandelten Absorbers und des mit KCN und anschließend mit H₂O₂/H₂SO₄ behandelten Absorbers. Bei beiden behandelten Absorbern treten die Indiumlinien stark hervor, was auf ein Entfernen der Cu₂S-Schicht hinweist. Zusätzlich sind nun auch die Ga 2p Peaks zu erkennen. Gemäß Gleichung A.2 berechnen sich hier Cu:(In+Ga):S-Verhältnisse von 1:2,5:4,5 für den nur mit KCN behandelten Absorber und 1:1,8:3,2 für den mit KCN und H₂O₂/H₂SO₄ behandelten Absorber. Diese Verhältnisse sind allerdings aufgrund verschiedener Adsorbate (s.u.) und der damit verbundenen Dämpfung mit einem systematischen Fehler behaftet. Dennoch hat der mit KCN und H₂O₂/H₂SO₄ behandelte Absorber auch nach deutlicher Reduktion der Kontaminationen mittels 50 eV Ar⁺ Sputtern eine mit 1:1,6:2,8 ähnliche Stöchiometrie. Auch hier findet man also wie in [133, 134] eine kupferverarmte CIS-Oberfläche.

Neben den Linien der Absorberelemente sind in den Übersichtsspektren in Abb. 6.6 noch die Linien von verschiedenen Kontaminationen an der Oberfläche zu erkennen. Zusätzlich zu den erwarteten Sauerstoff- und Kohlenstoffadsorbaten findet man nach der KCN Behandlung Kalium und nach der H₂O₂/H₂SO₄ Behandlung Zinn an der Oberfläche (siehe weiter unten). Passend dazu, daß alle Proben nach der Herstellung gleich lang an Luft waren, zeigten sie eine ähnliche Menge von Kohlenstoff auf ihrer Oberfläche. Dagegen findet man auf den beiden behandelten Proben deutlich weniger

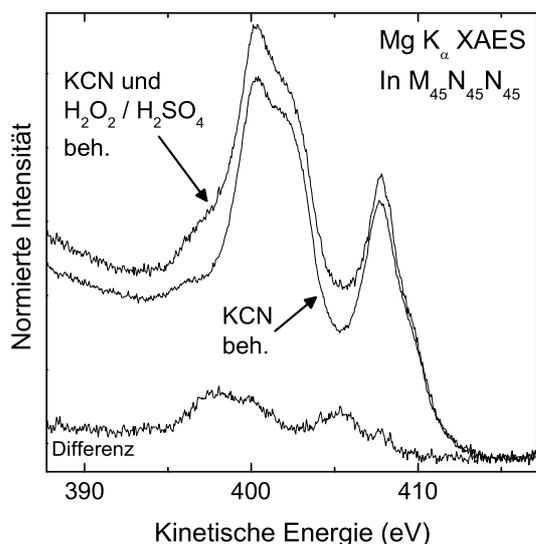


Abbildung 6.7: $\text{In M}_{45}\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ Spektren des mit KCN und des mit KCN und $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ behandelten Absorbers. Darunter ist die Differenz beider Spektren gezeigt.

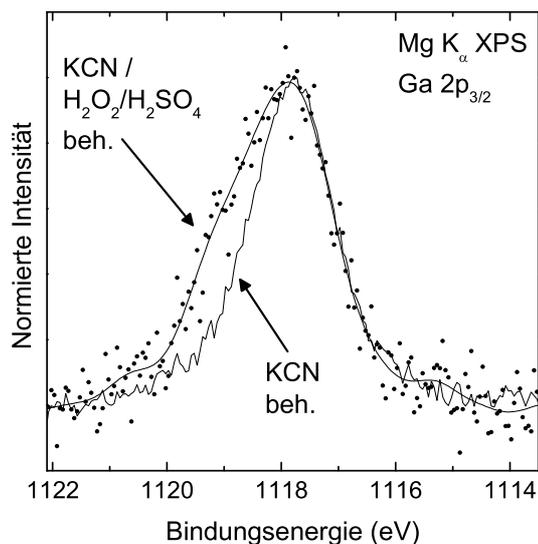


Abbildung 6.8: $\text{Ga } 2p_{3/2}$ Spektren des mit KCN und des mit KCN und $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ behandelten Absorbers. Die Spektren wurden nach Abzug eines linearen Untergrundes auf gleiche Maxima normiert.

Sauerstoff, wobei er nach der $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Behandlung wieder etwas zunimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Oberfläche nach den chemischen Behandlungen weniger anfällig für Oxidationen ist und/oder daß durch die KCN-Behandlung Sauerstoff von der Oberfläche entfernt wird. Durch die an das KCN-Bad anschließende $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Behandlung wird die Oberfläche dann wieder etwas oxidiert, allerdings in weit geringerem Maße, als dies von Goslowsky et al. beobachtet wurde [137].

Im einzelnen kann man Oxidationen von Indium, Gallium und in geringem Maße auch von Schwefel feststellen, wie im folgenden dargelegt wird. Beim Vergleich des $\text{In M}_{45}\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ Spektrums des mit KCN behandelten Absorbers und des mit KCN und $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ behandelten Absorbers in Abb. 6.7 erkennt man die hinzugekommene Oxidation durch eine zweite Komponente bei niedrigerer kinetischer Energie. Zur Verdeutlichung wird in Abb. 6.7 die Differenz der Spektren nach den beiden Behandlungen gezeigt. Die Spektren wurden dabei so normiert, daß der Untergrund plausibel ist und die Differenz wiederum die typische Form des $\text{In M}_{45}\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ hat. Zusätzlich wurde das Spektrum des KCN behandelten Absorbers um 0,2 eV zu höheren kinetischen Energien verschoben, um den unterschiedlichen Bandverbiegungen (s.u.) beider Proben Rechnung zu tragen. Die Position des resultierenden Spektrums ist für die an der Oberfläche vorhandenen Elemente nur mit Indium-Oxid-Verbindungen kompatibel.

Abb. 6.8 vergleicht die $\text{Ga } 2p_{3/2}$ Spektren der beiden behandelten Proben. Hier erscheint nach der $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Behandlung bei höheren Bindungsenergien eine deutliche Schulter, die ähnlich wie bei Indium oxidiertem Gallium zuzuordnen ist. Der

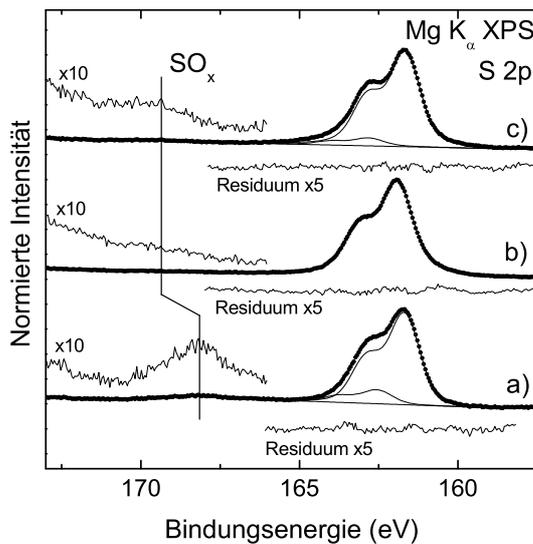


Abbildung 6.9: S 2p Spektren a) des unbehandelten Absorbers, b) des mit KCN und c) des mit KCN und $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ behandelten Absorbers, normiert auf die Maxima.

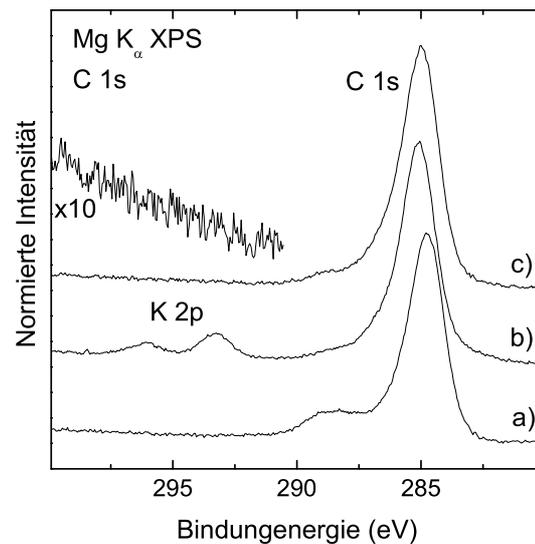


Abbildung 6.10: K 2p und C 1s a) des unbehandelten Absorbers, b) des mit KCN und c) des mit KCN und $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ behandelten Absorbers.

oxidierte Anteil erscheint hier größer, als dies für Indium der Fall ist. Dies ist neben einer eventuell unterschiedlich starken Oxidation von Gallium und Indium vermutlich hauptsächlich auf die im Vergleich zum $\text{In M}_{45}\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ niedrigere kinetische Energie der $\text{Ga } 2p_{3/2}$ Elektronen bei $\text{Mg K}\alpha$ -Anregung und auf die damit verbundene größere Oberflächenempfindlichkeit zurückzuführen.

Während nach der KCN Behandlung kein SO_x an der Absorberoberfläche zu finden ist (Abb. 6.9 b), wie das bei der unbehandelten Probe mit ihren Cu_2S -Ausscheidungen der Fall ist (Abb. 6.9 a), erkennt man nach der $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Behandlung wieder etwas SO_x (Abb. 6.9 c). Die Verschiebung des Schwerpunktes dieser Komponente zu höheren Bindungsenergien ist vermutlich auf eine stärkere Oxidation zurückzuführen (SO_4 im Vergleich zu SO_x , $x < 4$). Beim unbehandelten und beim mit KCN und $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ behandelten Absorber findet man zusätzlich eine Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergien bezüglich der Hauptlinie, wie in Abb. 6.9 durch die darunter gelegten Fits gezeigt wird ($\text{S } 2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ wurden mit fester Spin-Bahn-Aufspaltung und einem festen Intensitätsverhältnis von 1:2 gefittet, alle Gauß- und Lorentzbreiten wurden gleichgesetzt). Diese zweite Komponente stammt möglicherweise von Schwefelatomen, die sich in indirekter Umgebung eines Sauerstoffatoms befinden.

Wie schon oben erwähnt, findet man nach der KCN Behandlung Kalium an der Absorberoberfläche, wie in Abb. 6.10 b) durch die K 2p Linien angezeigt wird. Es kann allerdings kein Stickstoff auf der Oberfläche gefunden werden. Eine Abschätzung der Kaliummenge ergibt grob eine fünftel Monolage Kalium. Aus Abb. 6.10 c) geht hervor, daß dieses Kalium durch die $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ Behandlung vollständig entfernt wird. Das nach dem KCN Bad vorhandene Kalium kann aber unter Umständen auch

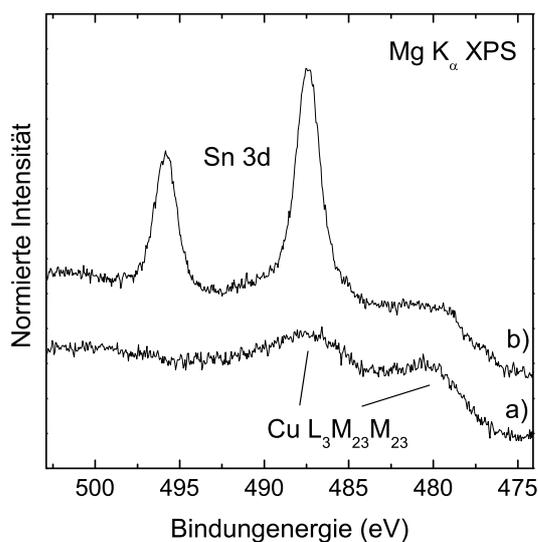


Abbildung 6.11: Sn 3d bzw. Cu $L_3M_{23}M_{23}$ Spektren a) des des mit KCN und b) des mit KCN- und $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -behandelten Absorbers.

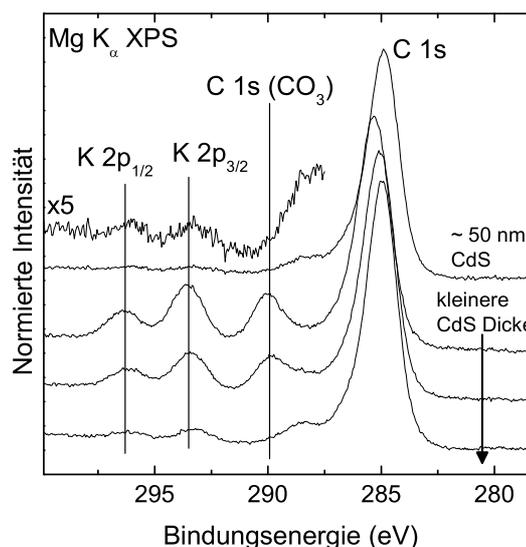


Abbildung 6.12: K 2p und C 1s Spektren unterschiedlich dicker CdS Schichten auf KCN-behandeltem Absorber.

schon durch das sich anschließende Spülen in Wasser entfernt werden. So fanden Weber et al. nach der KCN Behandlung (mit Spülen in Wasser) kein Kalium an der Absorberoberfläche [132]. Bei der hier untersuchten KCN Behandlung gehört ein solches Spülen in Wasser ebenfalls zur Standardprozedur, dennoch wird das Kalium hier nicht vollständig entfernt. Auch bei eigenen älteren Messungen an CIGSe Absorbern von Siemens Camarillo konnte nach einer KCN-Behandlung mit anschließendem Spülen (durchgeführt von H. Muffler vom HMI in Berlin) Kalium an der Oberfläche festgestellt werden [143]. Messungen im Rahmen des CISSY-Projektes zeigen ein vollständiges Entfernen von Kalium erst nach längerem Spülen, wobei die Probe zusätzlich im Wasser hin und her bewegt wurde. Kontaminationen mit Kalium auf der Absorberoberfläche nach der KCN Behandlung sind also durchaus nicht unüblich, sie lassen sich jedoch durch sehr sorgfältiges und längeres Spülen in Wasser entfernen.

Durch die $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ Behandlung wird das Kalium zwar zuverlässig entfernt, jedoch findet man danach Zinn an der Oberfläche, wie in Abb. 6.11 zu sehen ist. Dies ist nur durch Verunreinigungen im Behandlungsbad zu erklären. Eine Abschätzung ergibt hier etwa eine zehntel Monolage Zinn. Es bleibt dabei die Frage offen, ob sich dieses Zinn, wenn überhaupt, vorteilhaft (z.B. durch eine Dotierung der Absorberoberfläche) oder nachteilig auf die Zellparameter auswirkt.

Eine Auswertung der Rumpfniveaushiftungen des Absorbers ergibt einen Trend zu niedrigeren Bindungsenergien nach der $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Behandlung im Vergleich zum nur mit KCN behandelten Absorber. Dies ist auf eine Verringerung der Bandverbiegung zurückzuführen, wobei der mittlere Wert etwa 0,2 eV beträgt. Es handelt sich dabei um eine eher ungünstige Veränderung, wie im nächsten Abschnitt bei der

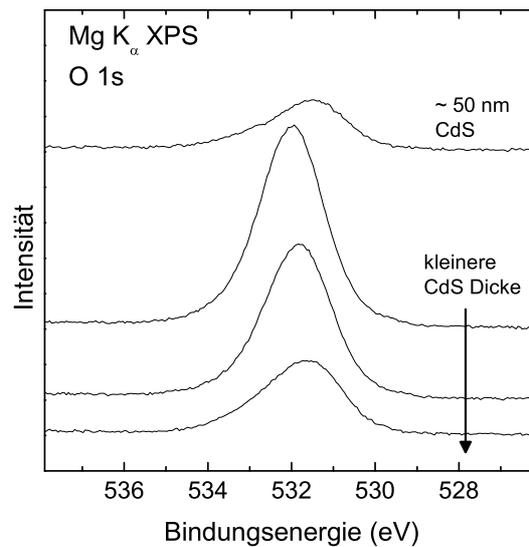


Abbildung 6.13: O 1s Spektren unterschiedlich dicker CdS Schichten auf KCN behandeltem Absorber.

Bestimmung des Bandverlaufes an der CdS/CIGS-Grenzfläche diskutiert wird.

Für CdS Schichten, die auf den nur mit KCN behandelten Absorber aufgebracht wurden, findet man ein interessantes Verhalten. Die K 2p und C 1s Spektren von CdS Schichten unterschiedlicher Dicke sind in Abb. 6.12 zu sehen. Die verschiedenen Schichtdicken wurden durch unterschiedliche Temperaturen des chemischen Bades erreicht. Dabei war die dickste CdS-Schicht, die den Standardprozeß repräsentiert, etwa 50 nm dick. Die Dicken der übrigen dünneren Proben waren nicht bekannt, lagen aber über der XPS Informationstiefe von etwa 5nm. Die Proben zeigen Kalium an der Oberfläche. Also wird Kalium im Bad gelöst und (möglicherweise beim Abtrocknen der Probe) anschließend abgeschieden oder aber es diffundiert an die Oberfläche des Films. Die verschiedenen CdS Schichten zeigen dabei deutlich unterschiedliche Mengen Kalium an ihrer Oberfläche. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, daß schon die zugehörigen Absorber unterschiedlich viel Kalium an ihrer Oberfläche hatten, verursacht durch unterschiedliches Spülen nach dem KCN Bad. Ein andere Erklärung wäre, daß aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen des CBD-Bades das Reaktions- bzw. Diffusionsverhalten verändert wurde.

Neben dem K 2p zeigt sich außerdem eine C 1s Komponente, deren Intensität sich ähnlich wie die des K 2p verhält. Die chemische Verschiebung dieser C 1s Komponente paßt dabei zu CO_3 -Verbindungen. Tatsächlich ist auch die Intensität des O 1s für die Proben hoch, bei denen diese C 1s Komponente auftaucht, wie aus Abb. 6.13 hervorgeht. Es liegt damit die Vermutung nahe, daß es sich um ein Kaliumkarbonat handelt. Für eine nähere Identifikation wurde das $\text{K}:\text{C}(\text{CO}_3):\text{O}$ Verhältnis gemäß Gleichung A.2 für die beiden Proben mittlerer CdS Schichtdicke berechnet. Für die Bestimmung der O 1s Intensität wurde dabei zunächst das O 1s Signal der dicksten CdS Schicht abgezogen, damit die Bestimmung nicht durch andere Adsorbate verfälscht wird. Es

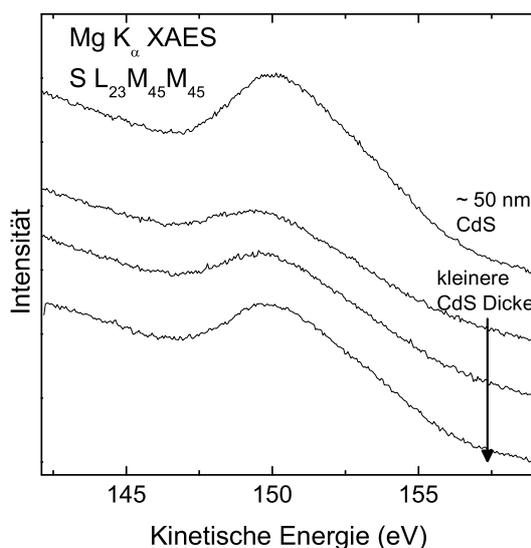
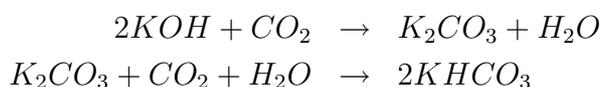


Abbildung 6.14: S LMM Spektren unterschiedlich dicker CdS Schichten auf KCN behandeltem Absorber.

ergibt sich (als Mittelwert für beide Proben) ein $\text{K}:\text{C}(\text{CO}_3):\text{O}$ Verhältnis von 1:1,3:4,0. Die wahrscheinlichste Verbindung wäre danach KHCO_3 . Möglicherweise bildet sich in der ammoniakalischen Lösung, die für die CdS Abscheidung verwendet wird, KOH , welches auf der CdS Oberfläche an Luft mit CO_2 zu K_2CO_3 und anschließend weiter zu KHCO_3 reagiert:



Das Dämpfungsverhalten der Cadmium- und Schwefellinien zeigt, daß sich die Schicht auf der Oberfläche befindet und nicht in den Film eingebaut ist. Dies ist am Beispiel der S LMM Augerlinie, die besonders oberflächenempfindlich ist, in Abb. 6.14 zu sehen. Für höhere Kalium Intensitäten wird diese stärker gedämpft. Aus der Dämpfung der S LMM Linien der beiden CdS Schichten mittlerer Dicke gegenüber der dicksten CdS Schicht ergibt sich für die beiden Proben mittlerer CdS Dicke eine Dicke der KHCO_3 Schicht von etwa 0,2 nm.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch die KCN-Behandlung die zuvor auf der Absorberoberfläche befindliche $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuO}$ Schicht zuverlässig entfernt wird. Es bleibt jedoch etwas Kalium auf der Oberfläche zurück, das nach anschließendem Aufbringen von CdS mit einer ammoniakalischen Lösung als KHCO_3 wieder an der Oberfläche zu finden ist. Es ist daher möglicherweise einer der positiven Effekte der $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ Behandlung, daß durch diese das von der KCN-Behandlung stammende Kalium vollständig entfernt wird. Man findet nach dieser zweiten Behandlung neben einer leichten Oxidation allerdings auch etwas Zinn an der Oberfläche, dessen genaue Herkunft nicht geklärt werden konnte, aber möglicherweise auf Verunreinigungen im Bad zurückzuführen ist. Zukünftige Experimente müssen zeigen, ob sich dieses Zinn positiv oder negativ auf die Zellparameter auswirkt.

6.3 Die CdS/Cu(In,Ga)S₂ Grenzfläche

Wie in der Einleitung dieses Kapitels beschrieben, erreichen CIGS Dünnschichtsolarezellen bis heute noch nicht die hohen Wirkungsgrade des CIGSe Systems, obwohl sie grundsätzlich aufgrund ihrer größeren Bandlücke begünstigt sein sollten. Dies liegt im wesentlichen daran, daß der erhoffte Gewinn in der offenen Klemmenspannung kleiner ausfällt, als dies aufgrund der größeren Bandlücke zu erwarten wäre. Es gibt verschiedene Modelle, die dies mit einer ungünstigen Bandanpassung an der CdS/CIGS-Grenzfläche erklären [26, 27, 144]. Speziell vermutet man ein „Cliff“ im Leitungsband, wodurch die offene Klemmenspannung verringert und zusätzlich die grenzflächeninduzierte Rekombination erhöht wird [26, 27, 145]

In der Literatur finden sich allerdings nur wenige Bestimmungen des Bandverlaufes an der CdS/CIGS-Grenzfläche [146–148]. Zusätzlich wurde der LBO in allen diesen Veröffentlichungen nur indirekt unter Verwendung von Volumenbandlücken aus dem VBO bestimmt. Die erste dieser Untersuchungen des Bandverlaufes an der CdS/CIGS-Grenzfläche stammt von Scheer et al., die PES mit einem sehr indirekten Ansatz verwendeten [146]. Sie vermaßen zunächst nur die Rumpfniveaupositionen des realen Systems (CBD CdS auf einem galliumfreien polykristallinen CIS Absorber) mit XPS. Anschließend bestimmten sie damit den VBO zusammen mit den Abständen zwischen den Rumpfniveaus und den VBM eines geätzten CIS Einkristalls und einer im Vakuum aufgedampften CdS Schicht. Sie erhielten so einen Wert von $-1,5 (\pm 0,3)$ eV für den VBO, aus dem sie unter Verwendung von Volumenbandlücken einen LBO von $-0,6 (\pm 0,3)$ eV (also ein „Cliff“) bestimmten [146].

Y. Hashimoto et al. bestimmten den VBO zwischen polykristallinem CIS und CBD CdS mit XPS. Sie erhielten dabei einen Wert von $-1,18 (\pm 0,10)$ eV für den VBO und bestimmten daraus den LBO unter Verwendung von Volumenbandlücken zu $-0,05 (\pm 0,15)$ eV [147]. Von Klein et al. wurde eine Untersuchung der Bandanpassung mit PES an der Grenzfläche zwischen einem CIS Einkristall und darauf aufgedampftem CdS durchgeführt [148]. Sie erhielten einen im Vergleich zu den beiden Messungen am realen System deutlich unterschiedlichen Wert für den VBO von $-0,6 (\pm 0,1)$ eV. Diese Diskrepanz wurde durch eine unterschiedliche Zusammensetzung der Proben und/oder eine unterschiedliche Orientierung der verschiedenen CIS Oberflächen erklärt.

In der Tat zeigen CIS-Absorber, die für einen hohen Wirkungsgrad optimiert wurden, eine kupferarme Oberfläche [133, 134], ein Befund, der auch durch die Untersuchungen im vorherigen Abschnitt bestätigt wird. Daher ist es zum einen besonders wichtig, das reale System zu untersuchen, zum anderen führt eine veränderte Oberflächenzusammensetzung zu einer im Vergleich zum Volumen unterschiedlichen Bandlücke, weshalb, wie in Abschnitt 5.2 gezeigt, eine direkte Bestimmung des Leitungsbandoffsets mit PES und IPES notwendig ist.

In diesem Abschnitt soll eine solche Untersuchung an den oben vorgestellten CIGS Dünnschichtsolarezellen für Weltraumanwendungen diskutiert werden. Es wurden dazu ein Absorber und drei darauf aufgebraute CdS-Schichten (zwei dünne mit einer Dicke von um 1 nm und eine mit der Standarddicke von etwa 50 nm) untersucht.

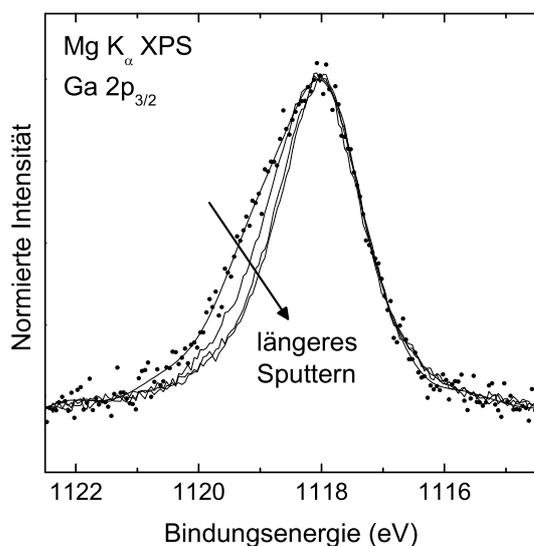


Abbildung 6.15: Ga $2p_{3/2}$ Spektren (auf Maxima normiert) der CIGS Oberfläche im Verlauf der Ar^+ -Sputterbehandlung (50 eV, 50 nA/cm^2). Die Spektren wurden nach einer Sputterdauer von insgesamt 0, 15, 30 und 45 min aufgenommen.

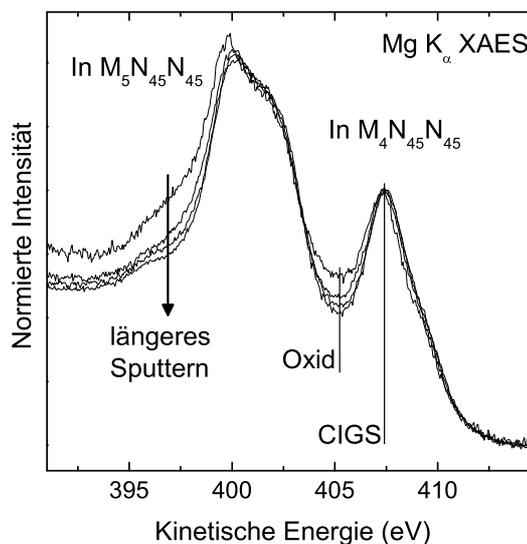


Abbildung 6.16: In $\text{M}_{45}\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ Augerlinien im Verlauf der Ar^+ -Sputterbehandlung (0, 15, 30 und 45 min). Es zeigt sich eine Abnahme des oxidischen Anteil des Spektrums. Die Spektren wurden auf die Amplitude der $\text{M}_4\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ Linie normiert.

Bei allen Proben wurde der Absorber mit KCN und anschließend mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ behandelt.

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, ist die Oberfläche des Absorbers bedingt durch Luftkontakt und den $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ Oxidationsschritt mit Sauerstoff und Kohlenstoff kontaminiert. Solche Verunreinigungen werden bei der CBD CdS Beschichtung durch das verwendete ammoniakalische Bad entfernt (vgl. Abschnitt 5.5), sind also an der Grenzfläche nicht mehr vorhanden. Es ist daher notwendig, diese Verunreinigungen zur korrekten Bestimmung des Bandverlaufes zu entfernen. Wie schon bei den Bandverlaufbestimmungen in Abschnitt 5.3 und 5.6 wurde die Absorberoberfläche auch hier mit Ar^+ -Sputtern (50 nA/cm^2 , 50 eV) gereinigt. Nach jedem 15 minütigen Sputterschritt wurde der Absorber sowohl mit XPS als auch mit UPS und IPES untersucht. Durch die Sputterbehandlung werden die Oberflächenkontaminationen deutlich reduziert und die im vorherigen Abschnitt diskutierten Oxidationen von Gallium, Indium und Schwefel entfernt, wie im folgenden gezeigt wird.

In Abb. 6.15 ist die Ga $2p_{3/2}$ Linie im Verlauf der Sputterbehandlung dargestellt. Man erkennt, daß die vom $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ Oxidationsschritt herrührende Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergien (vgl. auch Abb. 6.8) mit fortschreitender Sputterbehandlung entfernt wird. Vergleichbar verhält sich die In $\text{M}_{45}\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ Augerlinie, die in Abb. 6.16 gezeigt ist. Hier nimmt die Intensität der Komponente, die vom oxidierten Indium herrührt - erkennbar an der Intensität zwischen In $\text{M}_4\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ und In $\text{M}_5\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ (vgl. auch Abb. 6.7) - ebenfalls während des Sputterns ab. Auch der

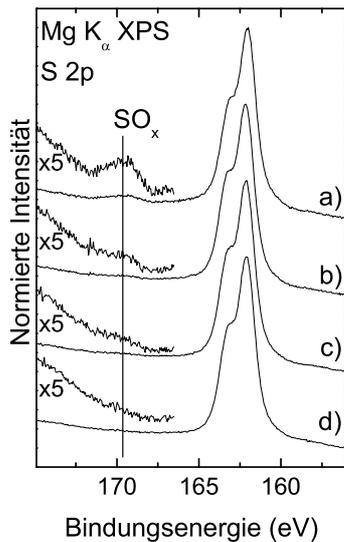


Abbildung 6.17: S 2p Spektrum des a) 0 min, b) 15 min, c) 30 min und d) 45 min lang Ar⁺ gesputterten Absorbers.

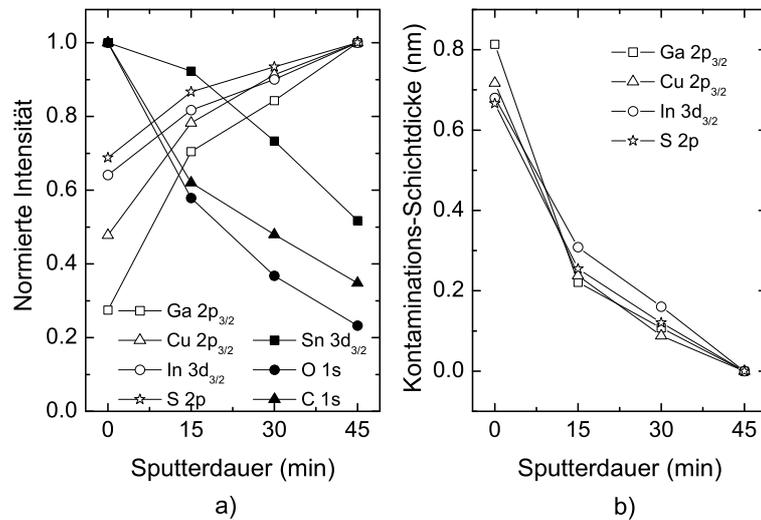


Abbildung 6.18: a) Intensitäten der Absorberelemente und Verunreinigungen im Verlauf der Sputterbehandlung. b) aus a) berechnete Schichtdicken (siehe Text).

oxidierte Schwefel wird entfernt, wie an der verschwindenden SO_x-Komponente im S 2p Spektrum in Abb. 6.17 sichtbar.

In Abb. 6.18 a) wird das Entfernen der Kontaminationsschicht anhand der sich während der Sputterbehandlung verändernden Intensitäten der Absorberelemente und der Verunreinigungen zusammengefaßt. Man erkennt parallel zum Entfernen der Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Zinnverunreinigungen ein Ansteigen der Intensitäten aller Absorberelemente. Dabei „profitieren“ die Linien mit niedrigster kinetischer Energie der Photoelektronen (Ga 2p und Cu 2p) am meisten. Unter Annahme einer homogenen Kontaminationsschicht wurden die Dicken der dämpfenden Schichten aus den Daten aus Abb. 6.18 a) gemäß Gleichung A.3 berechnet und in Abb. 6.18 b) wiedergegeben. Die auf diese Weise mit den unterschiedlichen Rumpfniveaus bestimmten Schichtdicken zeigen untereinander eine bemerkenswerte Übereinstimmung. Dies spricht für die Gültigkeit der Annahme einer homogenen Kontaminationsschicht und für ein gleichmäßiges, also schonendes Absputtern der Verunreinigungen.

Bei der Abnahme der Intensitäten der Kontaminationen findet man bei Zinn ein im Vergleich zu Sauerstoff und Kohlenstoff unterschiedliches Verhalten. Die Sn 3d Intensität nimmt nach dem ersten Sputterschritt nur schwach und erst nach dem zweiten und dritten Sputterschritt stärker ab. Dies ist damit zu erklären, daß das von der H₂O₂/H₂SO₄-Behandlung stammende Zinn (siehe Abschnitt 6.2) noch unter einer während des anschließenden Luftkontaktes adsorbierten Kontaminationsschicht liegt. Die Abnahme des Zinnsignals zeigt jedoch auch, daß sich das Zinn überwiegend an der Absorbtoberfläche befindet.

Zur Entfernung der durch Luftkontakt verursachten Oberflächenkontaminationen

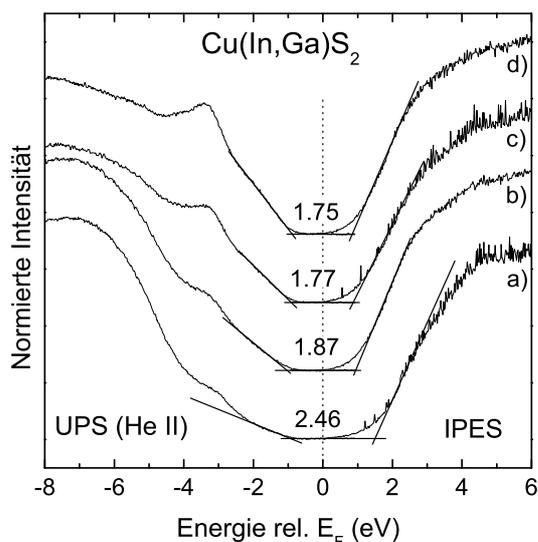


Abbildung 6.19: UPS Valenz- und IPES Leitungsband-Spektren des CIGS-Absorbers a) wie eingeschleust, b) nach 15 min, c) nach 30 min und d) nach 45 min Ar^+ -Sputtern (50 eV , 50 nA/cm^2).

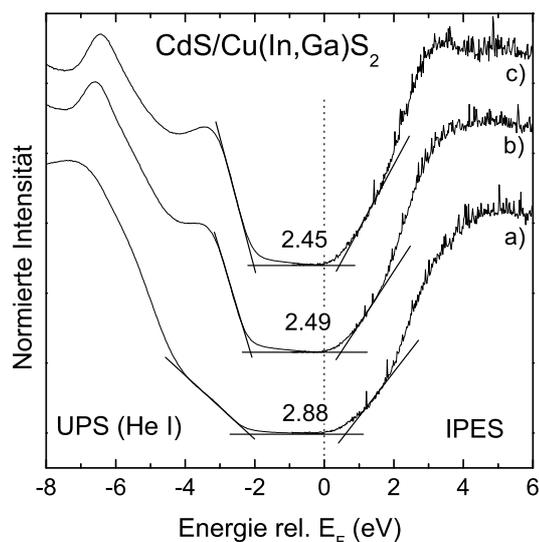


Abbildung 6.20: UPS Valenz- und IPES Leitungsband-Spektren der CdS-Pufferschicht a) wie eingeschleust, b) nach 15 min und c) 30 min Ar^+ -Sputtern (50 eV , 50 nA/cm^2).

auf der CdS-Pufferschicht wurde diese ebenfalls durch 50 eV Ar^+ -Sputtern gereinigt. Neben einer deutlichen Abnahme der O 1s und C 1s Intensitäten kann das Entfernen von oxidiertem Cadmium und Schwefel in den Detailspektren - ähnlich wie es für den Absorber gezeigt wurde - beobachtet werden.

Zur Bestimmung des Bandverlaufes (zum Verfahren siehe Abschnitt 2.6) an der CdS/CIGS-Grenzfläche benötigt man zunächst VBM und LBM des Absorbers und der CdS-Pufferschicht. Abb. 6.19 gibt die UPS- und IPES-Spektren des Absorbers im Verlaufe der Sputterbehandlung wieder. Aufgrund der Oberflächenkontaminationen sind bei der unbehandelten Probe Valenz- und Leitungsband stark gedämpft, wodurch die Bestimmung von VBM und LBM verfälscht wird; man erhält so eine deutlich zu große „Bandlücke“. In den Valenzbandspektren ist gut zu erkennen, wie das eigentliche CIGS-Valenzband (dominiert durch die von Cu 3d Elektronen stammenden Zustände bei etwa -3 eV) im Verlaufe des Sputterns hervortritt.

Ab einer Sputterdauer von 30 min ändern sich die Werte von VBM und LBM nur noch unwesentlich, weshalb diese für die weitere Bestimmung des Bandverlaufes verwendet werden. Man erhält einen mittleren Wert von $0,86 (\pm 0,10) \text{ eV}$ für das LBM und $-0,90 (\pm 0,10) \text{ eV}$ für das VBM. Beide zusammen ergeben eine Oberflächenbandlücke von $1,76 (\pm 0,15) \text{ eV}$. Im Vergleich zur Bandlücke von CuInS_2 von $1,5 \text{ eV}$ ist diese aus zwei Gründen vergrößert: zum einen durch die Zugabe von Gallium (aus den XPS Messungen ergibt sich ein Ga/In-Verhältnis von etwa 0,2) und zum anderen durch die weiter oben diskutierte Kupferverarmung an der Absorberoberfläche.

Die CdS Pufferschicht wird schon durch den ersten Sputterschritt soweit gereinigt, daß sich im weiteren Verlaufe der Sputterbehandlung nur noch geringe Veränderungen

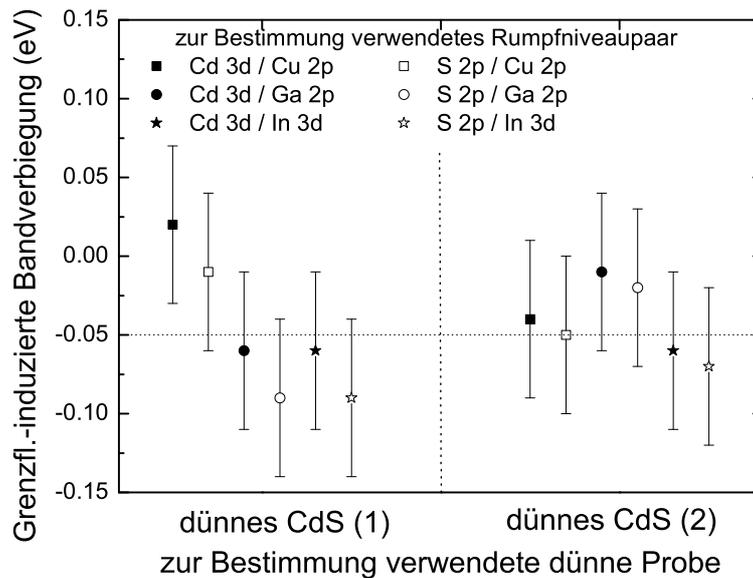


Abbildung 6.21: Grenzflächeninduzierte Bandverbiegung an der CdS/CIGS-Grenzfläche. Es wurden dazu jeweils die Rumpfniveaus des CIGS Absorbers, der CdS-Pufferschicht und einer dünnen Schicht von CdS auf CIGS (siehe Abszisse) vermessen.

in der Form der Spektren bzw. den daraus bestimmten Werten für VBM und LBM ergeben (siehe Abb. 6.20). Man erhält Werte von 0,46 ($\pm 0,10$) eV für das LBM und -2,01 ($\pm 0,10$) eV für das VBM. Die daraus berechnete Oberflächenbandlücke von 2,47 ($\pm 0,15$) eV liegt nahe an den Werten von früheren eigenen Untersuchungen [C26, A7] und der für CBD-CdS gefundenen Volumenbandlücke (2,42 eV [149]).

Das LBM der CIGS-Absorberoberfläche liegt deutlich über dem der CdS-Pufferschicht, was auf eine deutliche Stufe im Leitungsband hinweist (eine „Cliff“-artige Anpassung). Für eine genaue Bestimmung des Bandverlaufs an der Grenzfläche muß jedoch zusätzlich die grenzflächeninduzierte Bandverbiegung berücksichtigt werden, was im folgenden geschehen soll. Es wurden dafür die Rumpfniveaupositionen des Absorbers, der CdS-Pufferschicht und zweier dünner, auf den Absorber aufgebracht CdS Schichten vermessen. Die aus den unterschiedlichen möglichen Kombinationen der Rumpfniveaus gewonnenen Werte für die grenzflächeninduzierte Bandverbiegung sind in Abb. 6.21 zusammengefaßt. Der mittlere Wert ist -0,05 ($\pm 0,10$) eV, in diesem Fall also nur eine kleine Korrektur bei der Bestimmung des Bandverlaufes. Zusammen mit den VBM und LBM des Absorbers und der CdS-Pufferschicht erhält man so Werte von -0,45 ($\pm 0,15$) eV für den LBO und -1,06 ($\pm 0,15$) eV für den VBO.

Abb. 6.22 faßt die Bandanpassung an der CdS/CIGS-Grenzfläche zusammen. Wichtigster Befund ist die deutlich „Cliff“-artige Anpassung im Leitungsband. Wie weiter oben diskutiert, handelt es sich hierbei um eine ungünstige Konfiguration, die zu einem Verlust von Leerlaufspannung und einer Erhöhung der Grenzflächenrekombination führt. Man kann davon ausgehen, daß diese ungünstige Anpassung einen der wesentlichen Schwachpunkte von CIGS gegenüber CIGSe darstellt, für das in eigenen

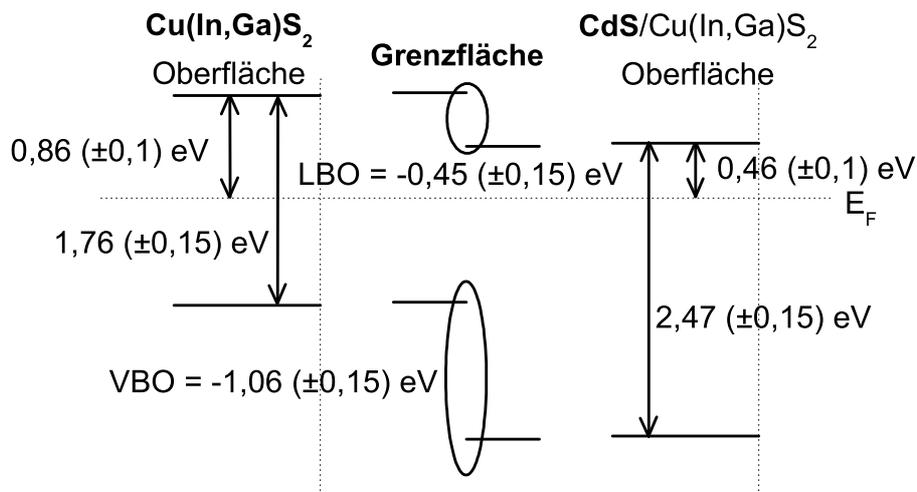


Abbildung 6.22: Schematischer Bandverlauf an der CdS/CIGS-Grenzfläche. Die mit UPS und IPES bestimmten VBM und LBM der CIGS- und CdS-Schicht sind links bzw. rechts gezeigt. Die Mitte gibt den unter Berücksichtigung der grenzflächeninduzierten Bandverbiegung bestimmten Bandverlauf an der Grenzfläche wieder.

früheren Messungen ein flacher Leitungsbandverlauf an der CdS/CIGSe-Grenzfläche gefunden wurde [C26, A7]. Die weitere Entwicklung von CIGS-Solarzellen sollte sich also auf eine Verbesserung der Bandanpassung zwischen Absorber und Pufferschicht konzentrieren. Dies könnte durch Erhöhen der Bandverbiegung im CIGS-Absorber (z.B. durch gezieltes Dotieren der Absorberoberfläche) erreicht werden. Erfolgversprechender erscheint aber, eine geeignete Zwischenschicht einzufügen, um durch Veränderung des Grenzflächendipols eine optimierte Bandanpassung zu erreichen. So könnte die Suche nach einer alternativen Pufferschicht (um die Zelle schwermetallfrei zu machen) „nebenbei“ für eine günstigere Bandanpassung und damit verbunden für einen erhöhten Wirkungsgrad sorgen.

7 Oberflächenbandlücken in Cu(In,Ga)Se₂-Absorbern

Im Kapitel 6 wurde die Bandanpassung an der CdS/CIGS-Grenzfläche diskutiert. Sie stellt beispielhaft eine nicht ideale Konfiguration dar. So wird durch das „Cliff“ im Leitungsband einerseits die offene Klemmenspannung reduziert und andererseits der Rekombinationspfad für Elektronen aus der CdS-Pufferschicht mit Löchern des Absorbers verstärkt. Die unterschiedlichen möglichen Rekombinationspfade in CIGSSe-Dünnschichtsolarzellen wurden von der Arbeitsgruppe um Uwe Rau am Institut für Physikalische Elektronik (IPE) in Stuttgart untersucht und modelliert [150–153]. Die Stuttgarter unterscheiden dabei zwischen zwei Haupt-Rekombinationspfaden, die qualitativ in Abb. 7.1 a) dargestellt werden: Rekombination an der Grenzfläche zum CdS-Puffer (hier ist Φ_b^p als Aktivierungsenergie maßgeblich) und im Absorber-Volumen (hier entspricht die Aktivierungsenergie der Bandlücke). Die Stuttgarter Gruppe stellte dabei fest, daß bei kupferreich (typischer Kupferanteil im Volumen um 27%) gewachsenen Filmen die Rekombination an der Grenzfläche überwiegt, während bei kupferarm (typischer Kupferanteil im Volumen um 23%) gewachsenen Filmen die Rekombination im Volumen dominiert [150].

Es ist bekannt, daß kupferarm gewachsene Filme an ihrer Oberfläche besonders stark kupferverarmt sind (s.o. und [54]). Die Arbeitsgruppe um Uwe Rau bestimmte aus der Temperaturabhängigkeit der offenen Klemmenspannung die Aktivierungsenergie der vorherrschenden Rekombination. In Abb. 7.2 sind die so bestimmten Werte in Abhängigkeit von der Bandlücke für verschiedene Absorberzusammensetzungen dargestellt. Die dort wiedergegebenen Aktivierungsenergien für kupferarm präparierte Absorber entsprechen in guter Übereinstimmung der Bandlücke des Absorbers, weshalb man hier von einer volumendominierten Rekombination ausgehen kann. Dagegen haben die kupferreich präparierten Absorber nahezu keine Abhängigkeit von der Bandlücke, was dadurch erklärt wird, daß es sich hier um eine grenzflächendominierte Rekombination handelt und sich Φ_b^p nicht mit der Bandlücke verändert. Dies würde einem „Cliff“ im Leitungsbandverlauf entsprechen, wie er im vorherigen Kapitel an der CdS/CIGS-Grenzfläche beobachtet wurde.

Zur Erklärung, weshalb bei kupferarm gewachsenen Absorbern die Volumenrekombination dominiert, lehnt sich die Stuttgarter Arbeitsgruppe an den von unserer Arbeitsgruppe gefundenen Bandverlauf an der CdS/CIGS-Grenzfläche an (siehe Abschnitt 5.2), wie in Abb. 7.1 b) dargestellt wird (der gezeigte Bandverlauf ist als sehr qualitativ anzusehen). Einerseits ist hier der flache Leitungsbandverlauf (also kein „Cliff“) an der CdS/CIGS-Grenzfläche und andererseits die (aufgrund der Kupferverarmung) vergrößerte Oberflächenbandlücke von Bedeutung, wodurch die Barriere

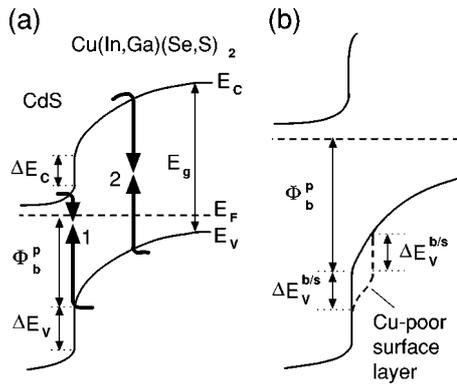


Abbildung 7.1: a) Schematischer Bandverlauf an der Grenzfläche zwischen CdS und einem CIGSSe-Absorber mit einem VBO ΔE_v und einem LBO ΔE_c . Eingezeichnet sind die beiden Hauptrekombinationspfade mit den entsprechenden Aktivierungsenergien Φ_b^p bzw. E_g . b) Veränderungen am Bandverlauf aufgrund einer vergrößerten Oberflächenbandlücke. Die Barriere für Rekombination an der Grenzfläche erhöht sich um den zusätzlichen VBO $\Delta E_v^{b/s}$ zwischen Absorbervolumen und -oberfläche. Abbildung aus [150] übernommen.

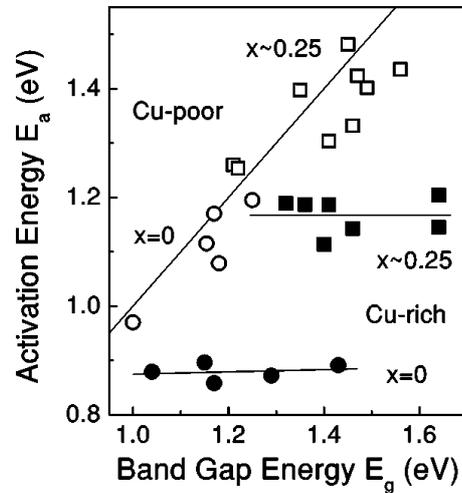


Abbildung 7.2: Aktivierungsenergie für Rekombination als Funktion der Bandlücke für kupferarme (offene Symbole) und kupferreiche (gefüllte Symbole) $\text{Cu}(\text{In}_{1-x},\text{Ga}_x)(\text{S}_{1-y},\text{Se}_y)$ Absorber (aus [150]). Kreise stehen für $x=0$, Quadrate für $x=0,25$.

für Rekombination an der Grenzfläche vergrößert wird. In Abb 7.1 b) fehlt noch ein „Ausschmieren“ des Bandverlaufes, das durch eine S/Se-Durchmischung an der Grenzfläche verursacht wird (siehe dazu Abschnitt 5.2) und die Rekombinationsbarriere an der CdS/CIGSSe-Grenzfläche zusätzlich vergrößert.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente wurden in enger Zusammenarbeit mit George Hanna vom IPE in Stuttgart, von dem die untersuchten Proben hergestellt wurden, durchgeführt. Das Ziel der Experimente war es, das oben skizzierte Modell weiter zu untermauern. Es wurde dabei untersucht, wie sich eine unterschiedliche Herstellung (kupferarm bzw. kupferreich) der Absorber auf die Oberflächenzusammensetzung und damit zusammenhängend auf die Oberflächenbandlücke auswirkt. Vor der Diskussion der Messungen in Abschnitt 7.2 werden im folgenden Abschnitt zunächst die Herstellung der Absorber am IPE im allgemeinen und anschließend die speziell für die hier untersuchten Proben verwendeten Parameter kurz erläutert.

7.1 Herstellung der Absorber

Als Substrat für die Absorber dient wie bei Shell Solar ein mit Molybdän als Rückkontakt beschichtetes Natronkalkglas. Der Absorber wird allerdings anders als bei

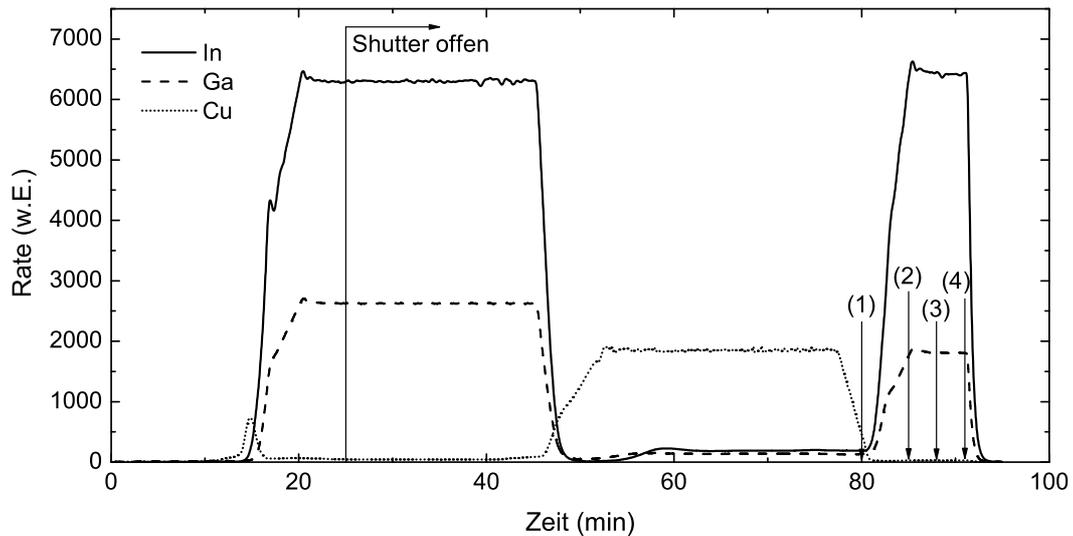


Abbildung 7.3: Für den „Three Stage Process“ verwendete Raten der Verdampfer [155]. Mit (1)-(4) sind die Zeitpunkte markiert, zu denen der Prozeß für die hier untersuchten Proben unterbrochen wurde.

Shell Solar mit einem Koverdampfungsverfahren aufgebracht. Dabei werden die elementaren Bestandteile (Kupfer, Indium, Gallium, Selen und evtl. auch Schwefel) des Absorbers aus jeweils einem Ofen gleichzeitig auf das Substrat verdampft. Es ist dadurch möglich, einerseits die Zusammensetzung des Absorbers nahezu beliebig einzustellen und andererseits durch zeitliches Variieren der Flüsse einen Gradienten der Zusammensetzung als Funktion der Tiefe zu erzeugen. Dies erlaubt es zusätzlich, die Schichtqualität zu optimieren. So hat sich der sogenannte „Three-Stage-Process“ bewährt (für eine detaillierte Beschreibung des Prozesses siehe [154]), mit dem die höchsten Wirkungsgrade für CIGSSe-Dünnschichtsolarzellen erreicht werden [1]. Abb. 7.3 gibt den gemessenen zeitlichen Verlauf des „Three-Stage-Process“ wieder, wie er für die in dieser Arbeit untersuchten Proben verwendet wurde. Nicht eingezeichnet ist der Selenfluß, der während des gesamten Prozesses konstant bleibt (es wird dabei ein Überfluß an Selen angeboten).

Im ersten Schritt (ab $t=25$ min wird der Shutter vor der Probe geöffnet) wird zunächst kein Kupfer und dann im Gegenzug im zweiten Schritt (ab ca. $t=45$ min) nur Kupfer und Selen angeboten. Dieses Verfahren sorgt dafür, daß im zweiten Schritt, d.h. bei eintretendem CIGSe-Wachstum, durchgehend ein Kupferüberschuß an der Absorberoberfläche und somit eine Cu_xSe -Phase existiert. Mit einem solchen Wachstum kann erreicht werden, daß der Film aus großen säulenartigen Kristalliten besteht [156]. Am Ende des zweiten Schrittes ist der Film kupferreich, was im letzten Schritt (ab $t=80$ min) wiederum durch Verdampfen von Indium und Gallium bei gestoppten Kupferfluß kompensiert wird. Es wird damit eine leicht kupferarme integrale Zusammensetzung eingestellt, wobei sich die gewünschte kupferarme Oberfläche ausbildet. Zusätzlich wurde die Galliumrate im dritten Schritt niedriger gewählt, wodurch der Galliumanteil in der oberen Absorberschicht etwas reduziert wird.

Für die hier vorgestellten Messungen wurden neben einem vollständig prozessierten Absorber drei weitere Proben hergestellt, bei denen der Prozeß vorzeitig abgebrochen wurde. In Abb. 7.3 sind diese Zeitpunkte mit (1) bis (4) markiert, wobei (4) dem vollständig prozessierten Absorber entspricht. Im folgenden werden diese Zahlen als Bezeichnung für die Proben verwendet. Die bei den Proben (1) bis (3) vorhandene Cu_xSe Oberflächenphase wurde durch einen Ätzschritt mit KCN entfernt. Es standen so vier Absorber mit unterschiedlicher Zusammensetzung für die PES- und IPES-Messungen zur Verfügung, die im folgenden diskutiert werden.

7.2 Ergebnisse der Messungen

Da alle Proben vor den Experimenten der Luft ausgesetzt waren, findet man auf ihrer Oberfläche Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen. Um unverfälschte Ergebnisse zu erhalten, wurden diese durch Beschuß mit Ar^+ -Ionen gereinigt. Auch hier wurde so schonend wie möglich vorgegangen und Ionenenergien von 50 eV bei einer Stromdichte von 50 nA/cm^2 verwendet. Die Adsorbate wurden bei den hier untersuchten Proben schon nach *einem* Sputterschritt (15 min) beinahe vollständig entfernt.

Eine Vergleich der Proben bringt ein interessantes Verhalten des Oxidationsgrades der Proben zutage. Man kann bei den unbehandelten Proben Oxidationen von Gallium, Indium und Selen feststellen. Bei Indium kann dies anhand der $\text{In M}_{45}\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ Augerlinie in Abb. 7.4 gezeigt werden. Die oxidische Komponente ist hier wiederum

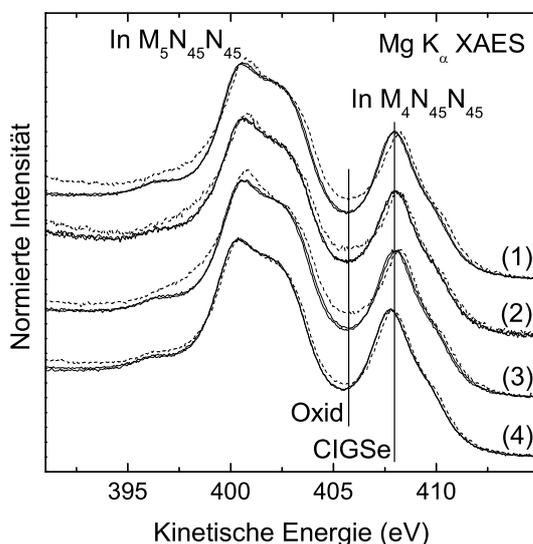


Abbildung 7.4: $\text{In M}_{45}\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ Augerlinien der Proben (1)-(4) vor (gestrichelte Linien) und nach (durchgezogene Linien) der Sputterreinigung.

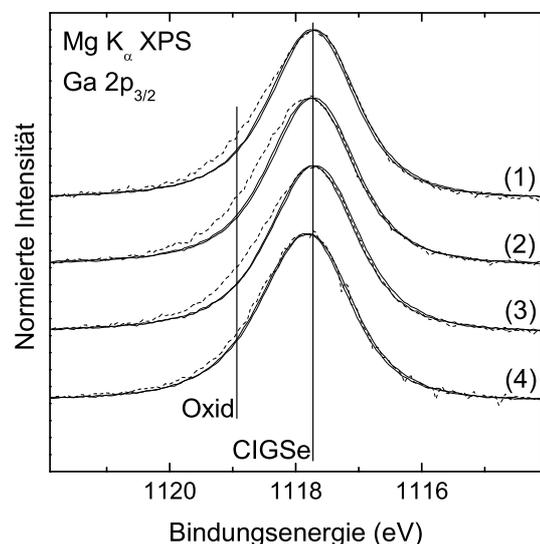


Abbildung 7.5: $\text{Ga } 2p_{3/2}$ Linien der Proben (1)-(4) vor (gestrichelte Linien) und nach (durchgezogene Linien) der Sputterreinigung. Die Spektren der unbehandelten Proben wurden zum besseren Vergleich gemäß der veränderten Bandverbiegung verschoben.

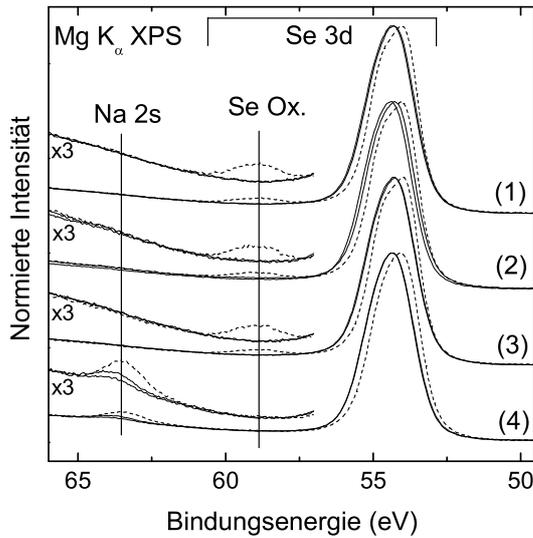


Abbildung 7.6: S 2p Linien der Proben (1)-(4) vor (gepunktete Linien) und nach (durchgezogene Linien) der Sputterreinigung. In den Spektren von Probe (4) ist zusätzlich die Na 2s Linie zu erkennen.

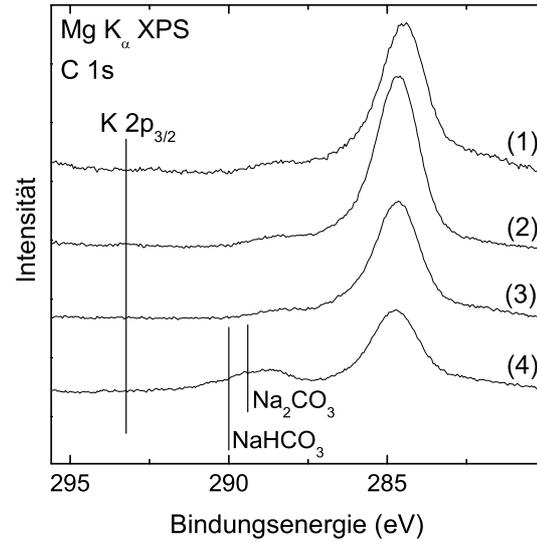


Abbildung 7.7: C 1s Spektren der unbehandelten Proben (1)-(4). Es sind die erwarteten C 1s Positionen von Natriumkarbonaten [157] und des K 2p_{3/2} (vgl. Abschnitt 6.2) angegeben.

(vgl. Abschnitt 6.2) als zusätzlich Zählrate bei etwa 405,7 eV zu erkennen, die vom In M₄N₄₅N₄₅ des oxidierten Indium stammt. Die Ga 2p_{3/2} Spektren in Abb. 7.5 haben eine zweite Komponente auf der Seite höherer Bindungsenergie, die auf eine Oxidation von Gallium zurückzuführen sind. Zuletzt ist die Oxidation des Selen in Abb. 7.6 an einer zweiten Komponente im Se 3d bei etwa 58,8 eV zu erkennen. Es zeigt sich, daß all diese Oxidationen für Probe (4), dem vollständig prozessierten Absorber, im Vergleich zu den Proben (1)-(3) deutlich schwächer ausgeprägt sind, bzw. im Fall des Selen überhaupt keine Oxidation festzustellen ist. Alle vorhandenen Oxidationen werden schon nach dem ersten Ar⁺-Sputterschritt entfernt.

Bemerkenswert ist, daß beim vollständig prozessierten Absorber (4) die Absorberelemente zwar deutlich weniger oxidiert sind, man aber dennoch deutlich mehr Sauerstoff auf dessen Oberfläche findet als bei den Proben (1)-(3). Die Erklärung für dieses Verhalten liefert das Na 2s Signal in Abb. 7.6. Durch den KCN-Ätzschritt, der bei den Proben zur Entfernung der Cu_xSe Phase an der Oberfläche durchgeführt wurde, wurde bei den Proben (1)-(3) auch das Natrium (an der Oberfläche) entfernt, während man es auf der nicht geätzten Oberfläche von Probe (4) findet. Der Rückgang des Natriumsignals im Verlauf der Sputterbehandlung bestätigt auch hier, daß das Natrium an der Absorbtoberfläche lokalisiert ist [46–50]. Zusammen mit der Na 2s Intensität taucht auch eine weitere C 1s Komponente auf (siehe Abb. 7.7), die energetisch in dem Bereich liegt, in dem man Natriumkarbonate findet [157]. Schon in früheren eigenen Messungen [143] fanden sich Hinweise auf die Bildung von Natriumkarbonaten, welche auch von anderen Gruppen an der Absorbtoberfläche gefunden wurden [158].

7 Oberflächenbandlücken in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbern

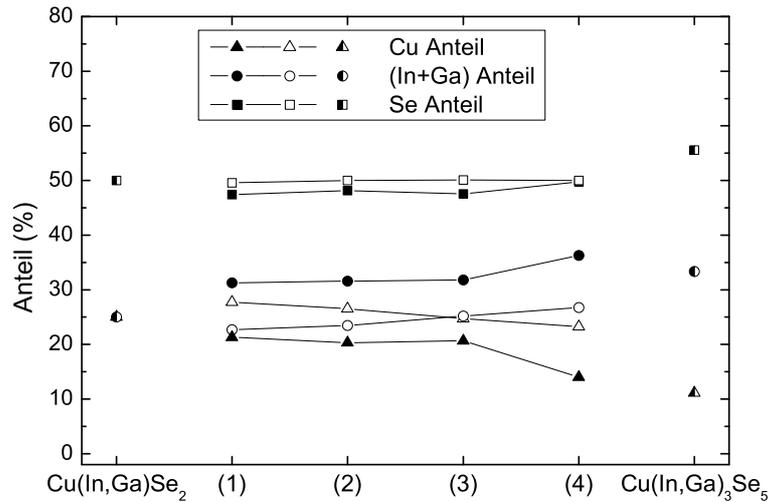


Abbildung 7.8: Zusammensetzung der vier Proben. Volumenzusammensetzungen wurden mit EDX bestimmt (offene Symbole), Oberflächenzusammensetzungen mit XPS (gefüllte Symbole). Zum Vergleich sind die theoretischen Zusammensetzungen von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ und $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ mit eingezeichnet (halb gefüllte Symbole).

Es ergibt sich damit das Bild, daß Natrium eine entscheidende Rolle bei der Oxidation der Absorberoberfläche durch Luftkontakt (wie er gewöhnlich beim bzw. nach dem Herstellungsprozeß stattfindet) spielt. Es „opfert“ sich sozusagen für die anderen Absorberelemente, die dadurch deutlich schwächer oxidiert werden, als dies ohne Natrium der Fall wäre. Wichtig bei diesen Überlegungen ist zudem, daß sich die entstandenen Natriumkarbonate leicht in Wasser und damit im CBD-Bad, das zur Abscheidung des Puffers verwendet wird, lösen. Man kann so zumindest vermuten, daß dies einen weiteren positiven Effekt des Natriums in CIGSSe-Dünnschichtszellen darstellt.

Im Gegensatz zu Abschnitt 6.2 findet man bei keiner der KCN-geätzten Proben Kalium an der Oberfläche, wie man in Abb. 7.7 erkennen kann. Das vorhandene Kalium konnte im vorliegenden Fall also durch das zum Ätzschritt gehörende Spülen in Wasser entfernt werden (vgl. Diskussion in Abschnitt 6.2).

Nachdem schon nach dem ersten Sputterschritt die Verunreinigungen der Oberfläche nahezu vollständig entfernt werden, sollen für die folgenden Untersuchungen die Spektren und Werte der so präparierten Proben verwendet werden. Es ist wichtig zu bemerken, daß der zweite Sputterschritt nur zu unwesentlichen Veränderungen führt.

Als charakterisierende Parameter der vier Proben wurden die Oberflächenzusammensetzungen gemäß Anhang A.2 mit XPS bestimmt. Die Werte sind in Abb. 7.8 zusammen mit den Volumenzusammensetzungen gezeigt, die von der Stuttgarter Gruppe mittels Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX) bestimmt wurden. Die Volumenzusammensetzungen ergeben den gewünschten Gradienten von der kupferreichen Probe (1) bis zum kupferarmen vollständig prozessierten Absorber (4). Auch

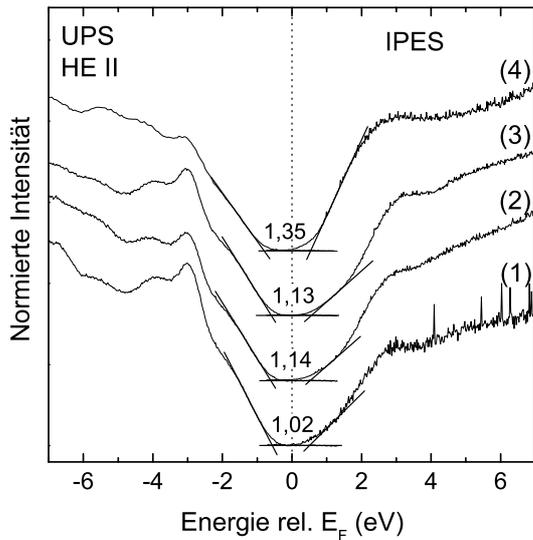


Abbildung 7.9: UPS Valenzband- und IPES Leitungsbandspektren der untersuchten Proben. Zu jedem Spektrenpaar sind die daraus bestimmten Oberflächenbandlücken angegeben.

Probe	VBM (eV)	LBM (eV)	E_{gap} (eV)
(1)	-0,53 ($\pm 0,10$)	0,49 ($\pm 0,10$)	1,02 ($\pm 0,15$)
(2)	-0,62 ($\pm 0,10$)	0,52 ($\pm 0,10$)	1,14 ($\pm 0,15$)
(3)	-0,59 ($\pm 0,10$)	0,54 ($\pm 0,10$)	1,13 ($\pm 0,15$)
(4)	-0,80 ($\pm 0,10$)	0,55 ($\pm 0,10$)	1,35 ($\pm 0,15$)

Tabelle 7.1: VBM und LBM der untersuchten Proben und die daraus bestimmten Oberflächenbandlücken.

die Oberflächen zeigen einen ähnlichen Trend zu kupferärmeren Zusammensetzungen ausgehend von Probe (1) bis hin zur Probe (4). Allerdings zeigt sich, daß alle Proben eine kupferarme Zusammensetzung der Oberfläche haben. Dies steht im Einklang mit dem für CIGS bekannten Befund [133, 134] aus dem letzten Kapitel, daß die kupferreich hergestellten CIGS-Absorber nach dem Entfernen der Cu_2S -Oberflächenphase ebenfalls eine kupferarme Zusammensetzung der Oberfläche haben. Die Oberflächenzusammensetzung des vollständig prozessierten Absorbers (4) kommt in der Zusammensetzung schon relativ nahe an die einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ -Phase heran, wobei sie allerdings selenärmer als diese ist. Das $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ -Verhältnis der Proben an der Oberfläche bleibt für alle vier Proben etwa konstant bei 0,3, nahe dem Ergebnis der EDX-Messungen, die ebenfalls bei etwa 0,3 liegen.

In Abb. 7.9 werden die UPS-Valenzbandspektren auf einer gemeinsamen Energieskala zusammen mit den IPES-Leitungsbandspektren der vier Proben gezeigt. Die dominierende Struktur im Valenzband der Proben zwischen 2-4 eV Bindungsenergie stammt von Cu 3d-abgeleiteten Zuständen. Deutlich zeigt sich auch hier, daß Probe (4) im Vergleich zu den Proben (1)-(3) signifikant kupferärmer ist. Als zum Valenzband gehörig eignen sich diese Zustände allerdings nicht für eine quantitative Analyse und sind bei He II Anregung zudem aufgrund ihrer kinetischen Energie von grob 40 eV besonders empfindlich gegenüber geringen Restkontaminationen der Oberfläche, wodurch sich die Unterschiede in den Spektren der Proben (1)-(3) erklären lassen.

Die VBM und LBM wurden wiederum mittels linearer Extrapolation der führenden Kante bestimmt. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 7.1 mit den daraus berechneten Bandlücken zusammengefaßt. Dabei haben die Proben (1)-(3) mit etwa 1,0-1,1

7 Oberflächenbandlücken in $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Absorbern

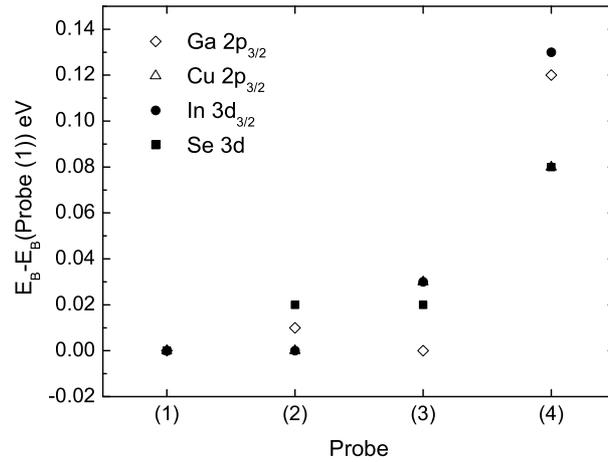


Abbildung 7.10: Positionen verschiedener Rumpfniveaus relativ zu den Positionen von Probe (1).

eV eine deutlich kleinere Bandlücke als der vollständig prozessierte Absorber mit $1,35 (\pm 0,15)$ eV. Dies ist auf die unterschiedlich starke Kupferverarmung zurückzuführen, durch die bei Probe (4) die Bandlücke deutlich aufgeweitet wird.

Parallel zur Aufweitung der Bandlücke bei Probe (4) findet man eine veränderte Bandverbiegung gegenüber den Proben (1)-(3), wie in Abb. 7.10 dargestellt. Es kann dabei, festgemacht an den (kollektiven) Verschiebungen der Rumpfniveaus, eine Vergrößerung der Bandverbiegung bei Probe (4) festgestellt werden. Zusammen mit der Aufweitung der Bandlücke unterstützt dieses Ergebnis das zu Beginn dieses Kapitels vorgestellte Modell von Rau et al. [150–153]: Die kupferarm hergestellte Probe (4) weist im Vergleich zu den kupferreich prozessierten Proben (1)-(3) eine größere Oberflächenbandlücke und zusätzlich eine vergrößerte Bandverbiegung auf. Beide Effekte vergrößern die für die Rekombination an der Grenzfläche zwischen Absorber und Pufferschicht relevante Barriere Φ_b^p . Um zusätzlich den Einfluß der Grenzflächenbildung einzubeziehen, bietet sich für zukünftige Experimente eine Untersuchung der Bandanpassung an der CdS/CIGSe -Grenzfläche mit kupferreich bzw. kupferarm prozessierten Absorbern an.

8 Resonante Inelastische Röntgenstreuung an CdS und ZnS

In den vorangegangenen Kapiteln wurde XES komplementär mit PES zur Untersuchung der chemischen Eigenschaften der untersuchten Proben verwendet (z.B. Vorhandensein bestimmter Verbindungen). Dabei wurde ausgenutzt, daß mit XES die lokale chemische Umgebung des gezielt angeregten Rumpforbitals spektroskopiert wird (vgl. auch Abschnitt 2.4). In Verbindung mit der Volumenempfindlichkeit ermöglicht dies die Untersuchung von verborgenen Schichten, wie es zum Beispiel in Abschnitt 5.5 bei der Detektion einer unter einer Cd(OH)₂-Schicht verborgenen CdS-Monolage gelang.

Darüber hinaus liefert XES jedoch noch eine Reihe weiterer Informationen, die dem grundlegenden physikalischen Verständnis der elektronischen Struktur der untersuchten Probe dienen. In diesem Kapitel wird dies anhand der XES Spektren von CdS und ZnS gezeigt. Darüber hinaus werden neue Ansätze entwickelt, mit denen den Spektren weitere wertvolle Details entlockt werden können.

Die Wahl der untersuchten Materialsysteme ist dabei nicht willkürlich, sondern folgt aus deren Relevanz für verschiedene wissenschaftlich-technologische Anwendungen. Für die in den vorherigen Kapiteln besprochenen CIGSSe-Dünnschichtsolarzellen spielen CdS und ZnS beispielsweise als Puffermaterial eine wichtige Rolle (CdS als der „Noch-Standard“ und ZnS bzw. Zn(S,O,OH) als mögliche Nachfolger) [159]. Darüber hinaus sind die beiden Halbleiter „Nanopartikel-Materialien der ersten Stunde“ und werden daher auch in unserer Arbeitsgruppe intensiv untersucht [160, 161]. Hierbei sind sowohl Fragestellungen für die Grundlagenforschung („Quantum Size“-Effekte und atomare Struktur) als auch Anwendungen (z.B. als Leuchtdioden [162] oder Marker in der Biologie [163]) interessant.

Wie auch die vorherigen Kapitel zeigen, ist für die oben genannten Anwendungen die elektronische Struktur besonders wichtig. In der Literatur finden sich daher zahlreiche theoretische Berechnungen der Bandstruktur von CdS (z.B. [164–166]) und ZnS (z.B. [166–168]). Dazu gibt es eine Reihe von experimentellen Untersuchungen der Bandstruktur mit PES (z.B. für CdS [169–171] bzw. für ZnS [169, 172]).

Dagegen wurde XES an CdS und ZnS zwar bei zahlreichen Gelegenheiten erfolgreich zur chemischen Analyse eingesetzt (z.B. [C22, C19, 46, 47, 70, 107]), aber nur in zwei Veröffentlichungen der Versuch unternommen, weitergehende Informationen über die elektronische Struktur zu gewinnen. So konnten Lüning et al. mit einer Kombination aus XES und NEXAFS die die Positionen von VBM und LBM von CdS-Nanopartikeln in Abhängigkeit von ihrer Größe untersuchen [173], waren dabei jedoch auf eine rein empirische Interpretation der Daten angewiesen. Besonders interessant wäre jedoch die Möglichkeit, mit RIXS die elektronische Valenzbandstruktur

k-aufgelöst zu spektroskopieren (vgl. Kapitel 2.4). Dies wurde bisher für CdS und ZnS nur von Zhou et al. ansatzweise versucht [174], wobei jedoch keine resonanten Effekte festgestellt werden konnten.

Die RIXS-Messungen, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, zeigen, daß die resonanten Effekte für die $L_{2,3}$ -Emission von CdS und ZnS in der Tat sehr klein sind. Die gute Statistik der präsentierten Messungen erlaubt es dennoch, solche Effekte zu finden und zusammen mit theoretischen Rechnungen und neuen Ansätzen bei der Auswertung der Daten quantitativ zu diskutieren.

Als Proben standen unter anderen ein CdS(0001) Einkristall mit Wurtzitstruktur und ein ZnS(111) Kristall mit Zinkblendestruktur der Firma Mateck zur Verfügung. Für beide Proben wurde jeweils eine Serie von S $L_{2,3}$ Spektren mit unterschiedlichen Anregungsenergien im Bereich der Absorptionskante und zusätzlich mit einer Energie weit oberhalb der Absorptionskante (das nichtresonante Spektrum) der beiden Halbleiter aufgenommen. Zusätzlich wurden NEXAFS-Messungen durchgeführt, die in Abschnitt 8.3 besprochen werden.

Zum Vergleich wurden von A. Fleszar (Theoretische Physik I, Universität Würzburg) die Bandstrukturen von CdS und ZnS und daraus theoretische Emissionsspektren berechnet [175]. Die Bandstrukturen wurden in der Lokalen Dichte Näherung („Local Density Approximation“, LDA) berechnet. Dabei wurden Cd^{20+} , Zn^{20+} und S^{14+} Pseudopotentiale verwendet. Dies bedeutet, daß folgende Orbitale explizit berücksichtigt wurden: Cd 5s, 4d, 4p und 4s, Zn 4s, 3d, 3p und 3s und S 3p, 3s, 2p und 2s. Die Bandlücken wurden auf die bekannten Volumenliteraturwerte für CdS und ZnS korrigiert und die Position der d-Zustände mit Hilfe von Pseudopotentialen angepaßt. Für den Vergleich mit den Messungen wurden diese Positionen zur Optimierung noch einmal verschoben (bei CdS um 0,2 eV bzw. bei ZnS um 0,5 eV). Aus der berechneten dreidimensionalen Bandstruktur wurden dann die Übergangsmatrixelemente (vgl. Gleichung 2.9) und daraus die theoretischen Spektren berechnet.

8.1 Die S $L_{2,3}$ Emissionsspektren von CdS und ZnS

Die $L_{2,3}$ -Emissionsspektren von CdS und ZnS, die mit einer Anregung weit oberhalb der Absorptionskante aufgenommen wurden, sind in Abb. 8.1 dargestellt. Sie zeigen gemäß Abschnitt 2.4 die lokale partielle Zustandsdichte aus der Sicht eines S 2p Loches. Es sollen hier zunächst die Merkmale der Spektren erläutert werden.

Sowohl bei CdS als auch bei ZnS wird das Spektrum von Übergängen aus S 3s Zuständen bei ca. 147,6 eV dominiert (1). Die Linien bei (2) und (3) sind Übergängen aus Zuständen zuzuschreiben, die von d-Zuständen der Metalle abgeleitet sind. Bei CdS sind dies die Cd 4d Elektronen, bei ZnS die Zn 3d Elektronen. Die Tatsache, daß diese Zustände in der S $L_{2,3}$ -Emission sichtbar sind, zeigt, daß sie delokalisiert sind und so einen Wellenfunktionsüberlapp mit den S 2p Zuständen besitzen. Die beiden gut getrennten Linien entsprechen jeweils Übergängen in S $2p_{3/2}$ (CdS: 150,6 eV; ZnS: 151,1 eV) und S $2p_{1/2}$ Rumpflöcher (CdS: 151,8 eV; ZnS: 152,3 eV). Dies ergibt bei beiden Verbindungen eine Spin-Bahn-Aufspaltung des S 2p Niveaus von etwa 1,2 eV. Dabei wird zunächst vernachlässigt, daß sich die d-Niveaus in eine Rei-

8.1 Die S $L_{2,3}$ Emissionsspektren von CdS und ZnS

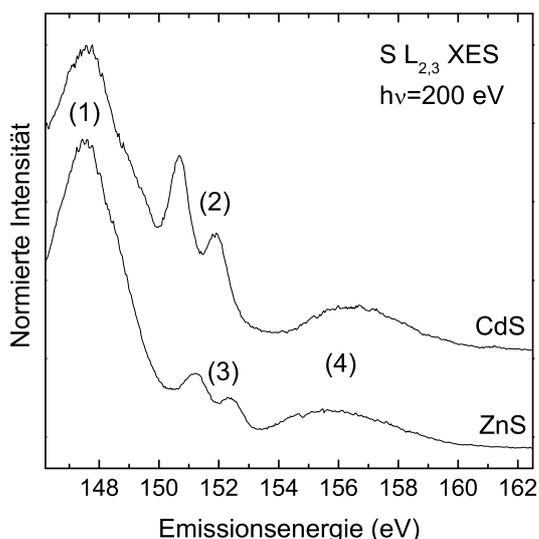


Abbildung 8.1: $L_{2,3}$ Emissionsspektren von CdS und ZnS bei Anregung weit oberhalb der Absorptionskante.

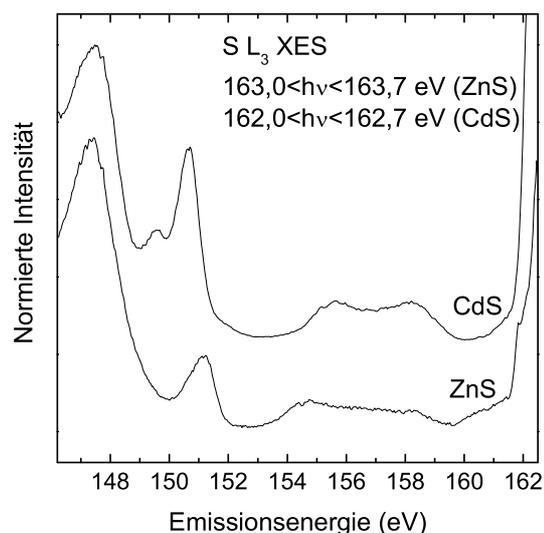


Abbildung 8.2: $L_{2,3}$ Emissionsspektren von CdS und ZnS bei Anregung unterhalb der L_2 -Absorptionskante.

he von Zuständen mit Dispersion aufspalten (s.u.), deren Emission in die S $2p_{1/2}$ und S $2p_{3/2}$ Niveaus unterschiedliche Matrixelemente und damit unterschiedliche Linienformen ergeben (siehe auch weiter unten). Die Spin-Bahn-Aufspaltung ist bei Emission aus den S $3s$ Zuständen nur als leichte Schulter zu erkennen, was auf eine höhere Lebensdauererweiterung zurückzuführen ist, wie in Abschnitt 8.2 quantifiziert wird. Zuletzt findet man bei (4) die Emission aus den oberen Valenzbändern der beiden Proben. Auch hier finden sich Übergänge in beide Spin-Bahn-aufgespaltene S $2p$ Niveaus, wodurch sich ein breites strukturloses Spektrum ergibt.

Die Anteile der L_2 - und L_3 -Emissionen lassen sich trennen, indem man die Anregungsenergie unterhalb der L_2 -Absorptionskante wählt. Die auf diese Weise aufgenommenen Spektren werden in Abb. 8.2 dargestellt. Zur Verbesserung der Statistik wurden dabei mehrere Spektren mit leicht unterschiedlichen Anregungsenergien unterhalb der L_2 -Absorptionskante aufsummiert. Da alle diese Spektren nahe der L_3 -Kante aufgenommen wurden, erwartet man aufgrund ihres resonanten Anteils spektrale Veränderungen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Für die hier betrachtete S $L_{2,3}$ -Emission sind diese Veränderungen allerdings nur gering (siehe Abschnitt 8.4). Durch das „Ausschalten“ des S $2p_{1/2}$ Lochs erscheint die Emission aus dem Valenzband bei beiden Proben struktureicher. Bei CdS ist nun die Aufspaltung der Cd $4d$ abgeleiteten Zustände zu erkennen, die in der Emission zwei Linien erzeugt. Dagegen zeigt bei ZnS die Emission aus den Zn $3d$ abgeleiteten Zustände nur eine (allerdings breitere) Linie. Als zusätzliches Merkmal in den Spektren erscheint rechts eine sehr intensive Linie. Diese ist der elastisch an der Probe reflektierte Synchrotronstrahl („Rayleigh-Linie“). Die Struktur in der Flanke des elastisch reflektierten Strahls bei ZnS ist auf Randeffekte des Detektors oder evtl. auf Energieverluste zurückzuführen.

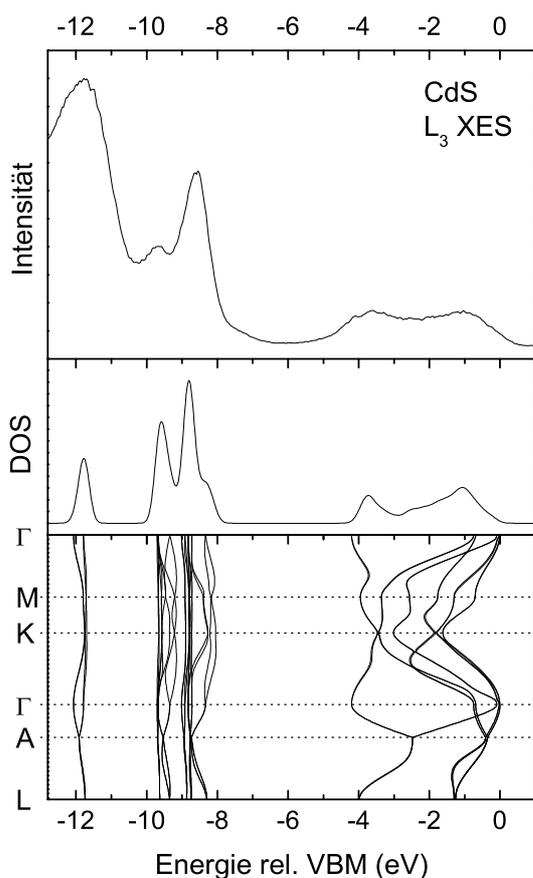


Abbildung 8.3: Vergleich des L_3 Emissionsspektrums von CdS mit der berechneten Bandstruktur und der zugehörigen totalen Zustandsdichte.

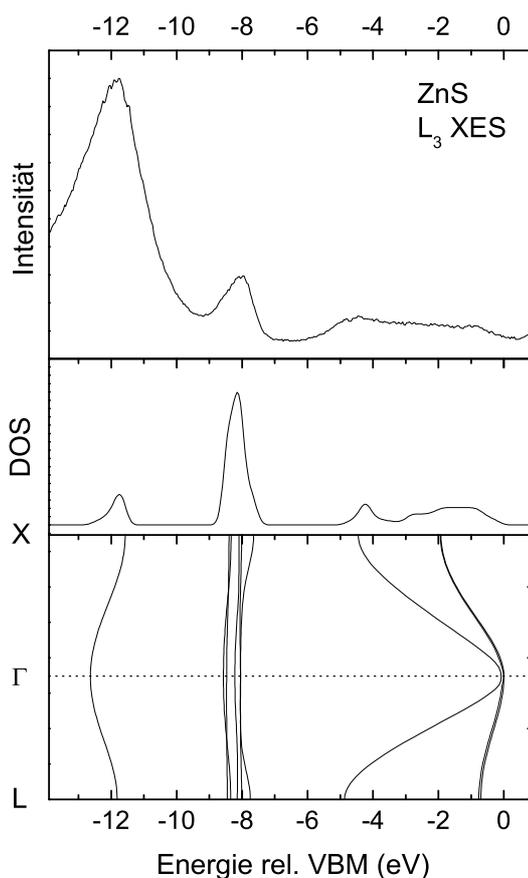


Abbildung 8.4: Vergleich des L_3 Emissionsspektrums von ZnS mit der berechneten Bandstruktur und der zugehörigen totalen Zustandsdichte.

8.2 Vergleich mit der Theorie

Die $S L_3$ Spektren von CdS und ZnS mit der zugehörigen theoretischen Bandstruktur im reduzierten Zonenschema und der zugehörigen totalen Zustandsdichte werden in Abb. 8.3 und 8.4 verglichen. Die Energieskalen der XES Spektren wurden dabei in eine Bindungsenergieskala relativ zum VBM umgerechnet. Die Position der theoretischen Energieachse im Vergleich zur experimentellen wurde anhand der Positionen der $S 3s$ Emission beim theoretischen inkohärenten Spektrum und dem experimentellen Spektrum (siehe unten bzw. Abb. 8.5 und 8.6) festgemacht. Man beachte, daß diese relative energetische Position der Theorie zum Experiment auch für alle folgenden Vergleiche verwendet wird, bei denen die absoluten Emissionsenergien (XES) bzw. absoluten Anregungsenergien (NEXAFS) verwendet werden. Grundsätzlich sinnvoller wäre das Valenzbandmaximum als gemeinsamer Bezugspunkt. Dieses ist allerdings in der Messung schwerer zu bestimmen. Eine weiter unten durchgeführte Identifizierung von Strukturen nahe dem VBM zeigt aber zumindest für CdS eine sehr gute energetische Übereinstimmung.

Bei CdS findet man in dem in Abb. 8.3 gezeigten Ausschnitt der Bandstruktur die Aufspaltung in 20 Cd 4d abgeleitete Zustände, da CdS in der Wurtzitstruktur zwei Cadmiumatome je Einheitszelle mit je 10 4d-Elektronen besitzt. Diese Zustände zeigen eine Dispersion im Bereich von 1 eV. Die Zustandsdichte hat dabei zwei Maxima, die auch deutlich im L_3 Spektrum von CdS erkennbar sind und die Aufspaltung bei ca. -10 eV erklären. Auch die Peakasymmetrie bei -8 eV ist mit der DOS kompatibel. Im Vergleich zur (totalen) Zustandsdichte ist das experimentelle Intensitätsverhältnis zwischen S 3s und Cd 4d deutlich verschieden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß hier die lokale Zustandsdichte in der Umgebung des S 2p Loches spektroskopiert wird, weshalb die von Cd 4d abgeleiteten Zustände, deren Wellenfunktionen stärker bei den Cadmiumatomen lokalisiert sind, schwächer erscheinen. Die zwei zu beobachtenden Maxima im Spektrum des oberen Valenzbandes finden sich qualitativ auch in der berechneten totalen Zustandsdichte wieder.

Analog läßt sich auch das S L_3 Spektrum von ZnS mit den zugehörigen Rechnungen vergleichen (siehe Abb. 8.4). Hier spalten sich die d-Zustände (Zn 3d abgeleitet) in 10 Niveaus auf (ein Zn-Atom pro Einheitszelle in der Zinkblendestruktur), wobei jeweils vier bzw. sechs von diesen gruppiert sind. Da der Abstand der beiden Gruppen aber kleiner als die Banddispersion ist, findet man im Spektrum nur eine allerdings ziemlich breite Linie. Im Vergleich zu CdS erscheinen bei ZnS die d-Zustände schwächer, was auf einen geringeren Wellenfunktionsüberlapp mit den S 2p Rumpflöchern zurückzuführen ist. Wie schon in Abb. 8.2 zu erkennen, ist die Breite der Emission aus dem oberen Valenzband bei ZnS größer als die bei CdS, was auch von den Bandstrukturrechnungen in Abb. 8.3 und 8.4 bestätigt wird.

Bisher wurden die L_3 Spektren von CdS und ZnS mit der theoretischen Bandstruktur und der daraus resultierenden totalen Zustandsdichte verglichen. Im folgenden soll zunächst angenommen werden, daß der inkohärente Anteil in den L_3 Spektren überwiegt, was dadurch gerechtfertigt wird, daß man nur eine geringe Abhängigkeit von der Anregungsenergie findet (vgl. Abschnitt 8.4). Die Röntgenemissionsspektren spiegeln dann die lokale partielle Zustandsdichte wider (vgl. Abschnitt 2.4), die durch Berücksichtigung des Matrixelementes in Gleichung 2.8 berechnet werden kann.

In Abb. 8.5 und 8.6 werden theoretische Spektren, bei denen nur der Emissionsprozeß berücksichtigt wird, mit dem Experiment verglichen. Von den theoretischen Emissionsspektren wird das Verhältnis zwischen der 3s- und der d-Emission (wie zu erwarten) sowohl bei ZnS als auch bei CdS deutlich besser wiedergegeben. Die 3s Emission erscheint in den Messungen jedoch deutlich breiter als in den Rechnungen, was auf eine große Lebensdauer verbreiterung zurückzuführen ist (die Auflösung des Spektrometers von 0,3 eV wurde bei den Rechnungen bereits berücksichtigt).

Die Lebensdauer verbreiterung einer Röntgenemissionslinie Γ wird durch die Lebensdauer verbreiterungen des Rumpfloches im Zwischenzustand $\Gamma(RL)$ und des Valenzloches im Endzustand $\Gamma(VL)$ bestimmt [176, 177]. Dabei ergibt sich die gesamte Verbreiterung aus der Summe dieser beiden Lebensdauer verbreiterungen [176, 177]:

$$\Gamma = \Gamma(RL) + \Gamma(VL) \quad (8.1)$$

Unter der Annahme, daß die unterschiedlichen Zerfallskanäle unabhängig voneinander

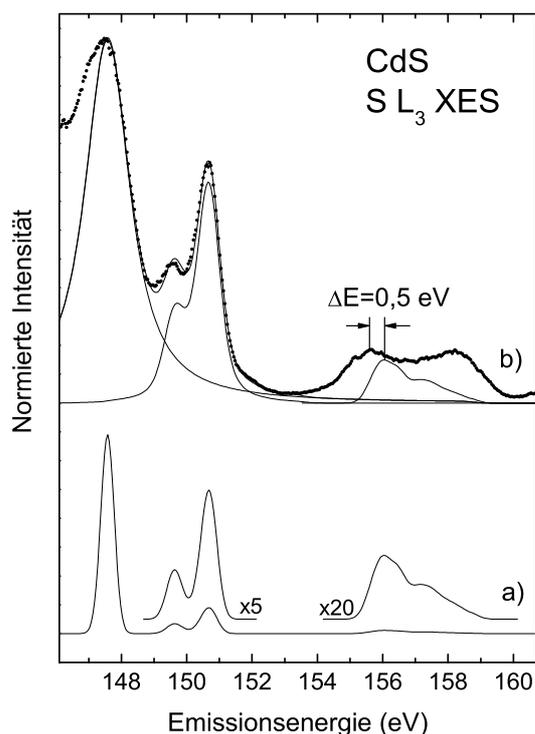


Abbildung 8.5: a) Berechnetes inkohärentes L_3 -Emissionsspektrum von CdS b) experimentelles L_3 -Emissionsspektrum von CdS mit der um die Lebensdauer (für 3s 1,5 eV, für Cd 4d 0,35 eV) verbreiterten Rechnung.

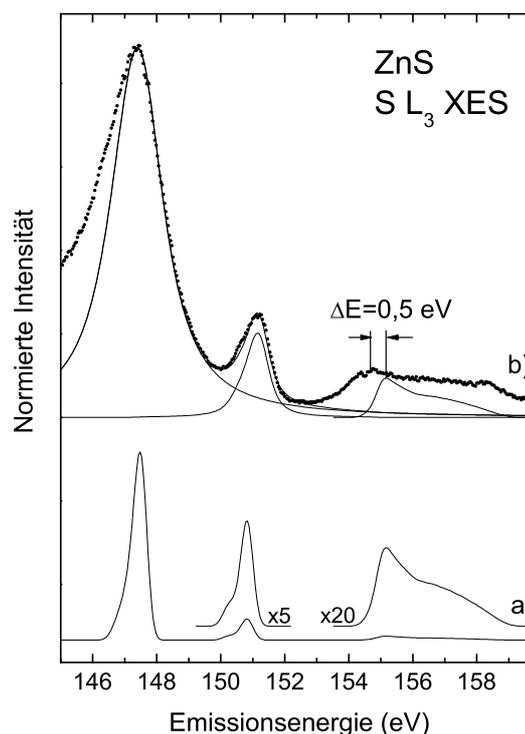


Abbildung 8.6: a) Berechnetes inkohärentes L_3 -Emissionsspektrum von ZnS b) experimentelles L_3 -Emissionsspektrum von ZnS mit der um die Lebensdauer (für 3s 1,7 eV, für Zn 3d 0,35 eV) verbreiterten Rechnung.

sind, ist die Lebensdauererweiterung des Rumpfloches die Summe der Lebensdauererweiterungen aufgrund von Fluoreszenz- und Augerzerfällen [176]. Für das Valenzloch kommt zusätzlich noch die Lebensdauererweiterung aufgrund phononischer Prozesse hinzu. Für das S 2p Rumpfloch findet man in der Literatur Lebensdauererweiterungen $\Gamma(S\ 2p)$ von 50 bis 60 meV [176, 178]. Für den Valenzbereich gestaltet sich die Bestimmung von Lebensdauern allerdings deutlich schwieriger, weshalb keine Literaturwerte verfügbar sind. Die vorliegenden Messungen erlauben es jedoch, diese in direkter Weise und zusätzlich in Abhängigkeit des jeweiligen Valenzloches zu bestimmen.

Dazu wurden zunächst die 3s-Anteile der theoretischen Spektren mit einer Lorentzfunktion gefaltet und durch geeignete Wahl der Breite an die rechte Flanke der 3s-Emission in den Spektren angepaßt (siehe Abb. 8.5 und 8.6 b)). Während die rechte Flanke der 3s Emission durch die Anpassung sehr gut wiedergegeben wird, erscheint sowohl für CdS als auch für ZnS die linke Flanke in der Messung deutlich breiter. Zhou et al. vermuteten, daß es sich dabei um inelastische Verluste handelt [174]. Für CdS ergibt sich eine Lebensdauererweiterung von 1,5 eV, für ZnS eine von 1,7 eV. Aufgrund der geringen Lebensdauererweiterung des S 2p Rumpfloches ist die

	3s		d	
	Exp.	Theorie	Exp.	Theorie
CdS	1,5 eV	0,9 eV	0,35 eV	0,10 eV
ZnS	1,7 eV	1,0 eV	0,35 eV	0,04 eV

Tabelle 8.1: Experimentelle und berechnete Lebensdauerbreitungen der 3s- und d-Emission von CdS und ZnS.

Breite der 3s Emission überwiegend auf den Zerfall des 3s Loches zurückzuführen. Das Ergebnis für die Lebensdauerbreitungen der 3s-Zustände überrascht zunächst, da sie dem allgemeinen Trend geringer Lebensdauerbreitungen bei schwach gebundenen Niveaus widersprechen. Dies zeigt, daß diese einfache Regel ihre Gültigkeit verliert, sobald die betrachteten Niveaus nahe am Valenzband liegen. Aus den Breiten lassen sich 3s-Lebensdauern von 0,46 fs für CdS und 0,41 fs für ZnS berechnen.

Analog zur S 3s Emission wurde auch die theoretische Emission der d-Zustände verbreitert und an die Messung angepaßt. Man findet, daß die d-Emissionen deutlich weniger verbreitert sind als die 3s Emission. Für CdS ergibt sich hierbei eine hervorragende Übereinstimmung der verbreiterten theoretischen Spektren mit den experimentellen Spektren unter Verwendung einer Lebensdauerbreitungen von 0,35 eV, wie in Abb. 8.5 b) zu erkennen. Allerdings war es dazu notwendig, die d-Emission mit einem Faktor von 1,5 zu multiplizieren. Möglicherweise wird hier das Matrixelement für den zugehörigen Übergang von der Rechnung unterschätzt. Es muß allerdings zusätzlich berücksichtigt werden, daß bei der durchgeführten Anpassung der 3s Emission die zusätzliche Intensität in der linken Flanke nicht unberücksichtigt bleibt, was den Faktor erklären kann. Für ZnS erhält man ebenfalls eine Lebensdauerbreitungen der d-Emission von 0,35 eV. Der Faktor, mit dem die d-Emission hier multipliziert werden muß, ist 0,92. Das relative Intensitätsverhältnis von 3s- und d-Emission wird hier also anscheinend von der Theorie gut wiedergegeben, aber unter Berücksichtigung der linken Flanke der 3s Emission eher überschätzt. Rechnet man die Linienbreiten der d-Emission nach Abzug der Rumpflochlebensdauer in Lebensdauern für das Loch in den d-Zuständen um, so erhält man einen Wert von 1,9 fs.

Sowohl für CdS als auch für ZnS beobachtet man also eine große Lebensdauerbreitungen durch das 3s Loch, während die d-Zustände nur eine geringe Verbreiterung zeigen. Für den Lebensdaueranteil $\Gamma_F + \Gamma_A$ aufgrund von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen kann dies wie folgt erklärt werden. Bei den betrachteten schwach gebundenen Zuständen sind Auger-Prozesse (also Γ_A) der dominierende Zerfallskanal. Für einen solchen Augerzerfall muß sich zunächst ein schwächer gebundenes Elektron finden, um das Loch aufzufüllen. Die dabei frei werdende Energie muß darüber hinaus ausreichen, um ein weiteres Elektron in einen unbesetzten Zustand anzuheben. Da die 3s-Zustände eine höhere Bindungsenergie als die d-Zustände haben, ist für sie einerseits die Anzahl der schwächer gebundenen Elektronen und andererseits die beim Auffüllen des 3s-Loches frei werdende Energie höher als für die d-Zustände. Unter Vernachlässigung der Matrixelemente erklärt dies die deutlich niedrigeren Le-

8 Resonante Inelastische Röntgenstreuung an CdS und ZnS

	Beschreibung	Bandbreite	Referenz
CdS	diese Arbeit (XES)	$\sim 4,6$ eV	
	winkelaufgelöste PES	4,5 eV	[170]
	monochromatisiertes Al K_{α} XPS	4,8 eV	[169]
	LDA-Rechnung von A. Fleszar	4,1 eV	[175]
	LDA-Rechnung	4,1 eV	[165]
	LDA-Rechnung	4,55 eV	[166]
	LDA-Rechnung	4,10 eV	[168]
	GW-Rechnung	4,32 eV	[168]
ZnS	diese Arbeit (XES)	$\sim 5,4$ eV	
	monochromatisiertes Al K_{α} XPS	5,5 eV	[169]
	LDA-Rechnung von A. Fleszar	4,9 eV	[175]
	GW-Rechnung	5,42 eV	[179]
	LDA-Rechnung	4,90 eV	[168]
	GW-Rechnung	5,20 eV	[168]
	LDA-Rechnung	5,20 eV	[180]

Tabelle 8.2: Experimentelle und theoretische Literaturwerte der Breiten des oberen Valenzbandes von CdS und ZnS.

bensdauern der 3s-Zustände.

Diese Überlegungen werden durch Berechnungen von A. Fleszar bestätigt. Dazu wurden die Auger-Matrixelemente für alle möglichen Auger-Zerfälle an 32 unterschiedlichen k-Punkten berechnet, anschließend auf den gesamten k-Raum extrapoliert und daraus Lebensdauern berechnet. Die berechneten Lebensdauern berücksichtigen daher nur elektronische Effekte. Sie sind zusammen mit den aus den Messungen bestimmten Lebensdauern in Tabelle 8.1 aufgelistet. Das Unterschätzen der Lebensdauern in der Theorie läßt sich zum einen durch phononische Zerfallskanäle erklären, die die Lebensdauer verkürzen und in der Rechnung nicht berücksichtigt wurden. Zum anderen werden bei der LDA-Rechnung die Bandbreiten der S 3s und der d-Bänder eher unterschätzt, weshalb die entsprechenden Linien evtl. etwas zu schmal berechnet wurden. Bei der Anpassung an die Messung muß dann eine entsprechend breitere Lorentzfunktion gewählt werden, wodurch die zugehörigen Lebensdauern tendenziell etwas zu hoch liegen.

Eine Anpassung des theoretischen inkohärenten Spektrums des oberen Valenzbandes an die Messung, wie dies oben für S 3s und die d-Zustände durchgeführt wurde, gelingt nicht, wie in Abb. 8.5 und 8.6 zu erkennen ist. Dort wurde das theoretische inkohärente Spektrum des oberen Valenzbandes (nur mit der experimentellen Verbreiterung gefaltet) unter das experimentelle Spektrum gelegt. Sowohl für CdS als auch für ZnS erstreckt sich die Emission des oberen Valenzbandes um etwa 1 eV weiter zu niedrigeren Emissionsenergien, als von der Rechnung vorhergesagt. Zusätzlich ist besonders bei CdS im Experiment deutlich mehr Intensität in der Nähe des VBM zu finden, als dies bei den theoretischen Spektren der Fall ist. Dies kann in

Abschnitt 8.4 durch kohärente Emission aus dem Bereich des VBM erklärt werden. Die Abweichungen im unteren Bereich der oberen Valenzbandes weisen dagegen auf eine Unterschätzung der Bandbreite in der Rechnung hin. Die Rechnungen ergeben Breiten des oberen Valenzbandes von 4,1 eV für CdS und 4,9 eV für ZnS. Wie in Abb. 8.5 und 8.6 eingezeichnet, sind die im Experiment gefundenen Breiten für beide Verbindungen um etwa 0,5 eV größer als in der Rechnung, also 4,6 eV für CdS und 5,4 eV für ZnS. In Tabelle 8.2 sind zum Vergleich eine Reihe von experimentellen und theoretischen Werten der Breiten des oberen Valenzbandes von CdS und ZnS aus der Literatur zusammengefaßt. Die aus den Messungen in dieser Arbeit abgeschätzten Bandbreiten passen dabei recht gut zu den anderen experimentellen Werten. Die verschiedenen Rechnungen geben die Meßergebnisse unterschiedlich gut wieder, tendenziell wie auch im vorliegenden Fall werden die Bandbreiten aber unterschätzt.

8.3 NEXAFS von CdS und ZnS

Die Absorptionsspektren von CdS und ZnS werden in Abb. 8.7 und 8.8 gezeigt. Als Signal wurde die Intensität der S $L_{2,3}$ Emissionsspektren, also die partielle Photonen-ausbeute („partial fluorescence yield“, PFY), verwendet.

In Abb. 8.7 wird die Absorptionskante von CdS mit A bezeichnet. In der Literatur finden sich unterschiedliche Zuordnungen für diese Struktur. Sugiura et al. und Zhou et al. identifizieren sie mit dem Leitungsbandminimum [174,181]. In einer neueren Veröffentlichung von Lüning et al. wird jedoch vermutet, daß es sich dabei um die Anregung eines Rumpfelexzitons handelt [173]. Diese Zuordnung stützt sich auf die Beobachtung, daß sich Struktur A bei der Messung von CdS-Nanopartikeln um so weiter vom Rest des Spektrums separiert, je kleiner die Kristallite werden, was mit einer Erhöhung der Bindungsenergie eines Rumpfelexziton aufgrund der örtlichen Einschränkung erklärbar ist [173].

In Abb. 8.7 ist analog zu [173] ein mögliches Rumpfelexziton mit einer Gaußlinie bei 162,4 eV (Halbwertsbreite 0,7 eV) zusammen mit der entsprechenden um die Spin-Bahn-Aufspaltung verschobenen Linie mit angenommener halber Intensität für die L_2 -Absorption eingezeichnet. Zum Vergleich wird in Abb. 8.7 auch das von A. Fleszar berechnete Absorptionsspektrum gezeigt. Die theoretischen Spektren wurden mit einer 0,3 eV breiten Gaußlinie gefaltet, die etwa der experimentellen Auflösung entspricht. Man findet eine gute Übereinstimmung der Linien B, C, D und E im experimentellen Spektrum mit den entsprechenden Linien der theoretischen Kurve. Im Bereich der Absorptionskante zwischen A und B ist die Absorption jedoch deutlich größer als bei der Rechnung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der Rechnung die diskutierten exzitonischen Effekte nicht berücksichtigt wurden, durch die sich die erhöhte Absorption erklären läßt. Dennoch liegt das LBM bei etwa 161,8 eV, also unterhalb der vermuteten Exzitonenergie von 162,4 eV. Es kann sich daher nicht um ein Exziton am LBM handeln. Dagegen sind Exzitonen an höher gelegenen Niveaus am Γ -Punkt möglich. Außerdem kommen andere Punkte mit $\nabla_{\vec{k}}E_{LB}(\vec{k}) = \nabla_{\vec{k}}E_R(\vec{k})$ (LB steht hier für Leitungsband, R für ein Rumpfniveau), wegen $\nabla_{\vec{k}}E_R(\vec{k}) = 0$ also mit verschwindender Gruppengeschwindigkeit in Betracht.

8 Resonante Inelastische Röntgenstreuung an CdS und ZnS

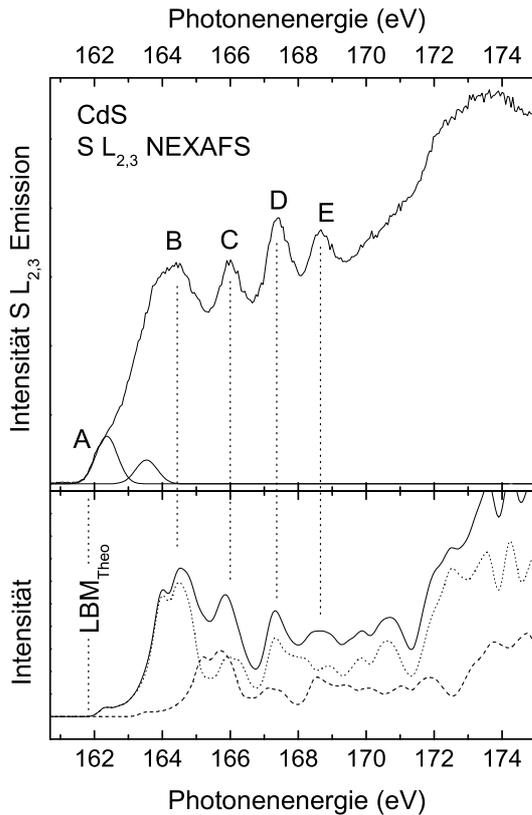


Abbildung 8.7: Experimentelles S L_{2,3}-Absorptionsspektrum von CdS (oberer Teil) und berechnetes Absorptionsspektrum (unterer Teil). Beim berechneten Spektrum sind zusätzlich die L₂- (gestrichelte Linie) und L₃-Anteile (gepunktete Linie) getrennt gezeigt.

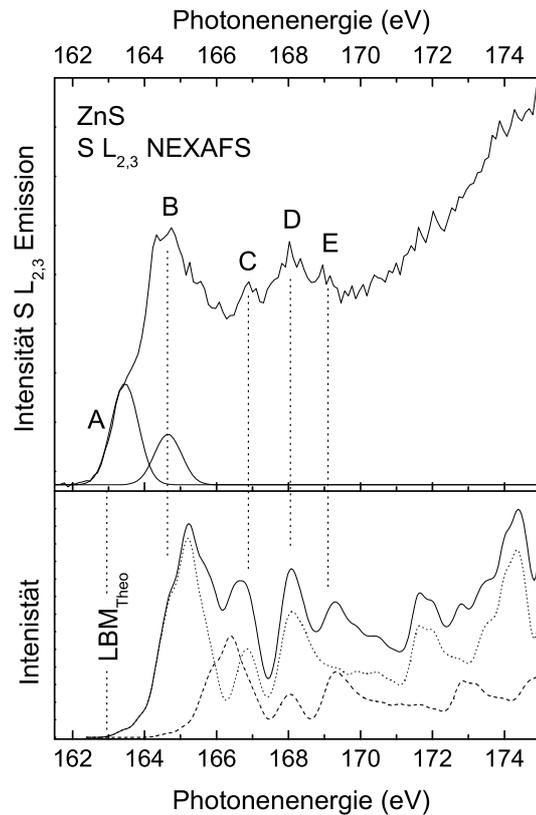


Abbildung 8.8: Experimentelles S L_{2,3}-Absorptionsspektrum von ZnS (oberer Teil) und berechnetes Absorptionsspektrum (unterer Teil). Beim berechneten Spektrum sind zusätzlich die L₂- (gestrichelte Linie) und L₃-Anteile (gepunktete Linie) getrennt gezeigt.

Analog zu CdS ist das S L_{2,3} NEXAFS Spektrum von ZnS in Abb. 8.8 dargestellt. Mit A ist wiederum die Absorptionskante markiert. Gilbert et al. ordnen diese Struktur – angeregt durch die Veröffentlichung von Lüning et al. – ebenfalls der Anregung eines Rumpfelexzitons zu [182]. Dabei paßten sie die Kante des gemessenen Spektrums mit einer Gaußfunktion an und addierten diese zusammen mit ihrer Entsprechung für die L₂ Absorption zu berechneten NEXAFS Spektren hinzu, wodurch sie eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielen konnten [182]. In Abb. 8.8 sind – wie schon in Abb. 8.7 für CdS – die vermuteten Exzitonen für L₂ und L₃ Absorption eingetragen. Auch hier liegt das Exziton oberhalb des berechneten Leitungsbandminimums bei 162,9 eV, wobei die Energieachse für die Zustandsdichte auch hier am Emissionsspektrum festgemacht wurde. Dies ist auch in [182] der Fall, wird dort allerdings nicht diskutiert. In guter Übereinstimmung findet man die in Abb. 8.8 eingezeichneten Merkmale C, D und E des experimentellen Absorptionsspektrums in der Zustandsdichte wieder.

Eine Zusammenfassung der obigen Beobachtungen für beide Verbindungen ergibt folgendes: Es besteht eine gute energetische Übereinstimmung der verschiedenen Merkmale in den theoretischen und gemessenen Absorptionsspektren. Im Bereich der Absorptionskante haben die gemessenen Spektren allerdings deutlich größere Intensität als die theoretischen. Dies kann durch Anregungen in exzitonische Zustände erklärt werden, wobei diese energetisch oberhalb des LBM liegen. Die in Abb. 8.7 und 8.8 eingezeichneten Gaußlinien sind als Näherung anzusehen, da die Exzitonen an verschiedenen Hochsymmetriepunkten gebildet werden können, und so von mehreren exzitonischen Zuständen ausgegangen werden kann.

8.4 RIXS an CdS und ZnS

Zur Untersuchung der Bandstruktur von CdS und ZnS mittels RIXS wurde eine Serie von resonant angeregten Emissionsspektren aufgenommen. Abb. 8.9 zeigt dazu das NEXAFS-Spektrum von CdS zusammen mit der unbesetzten Zustandsdichte. Zusätzlich eingezeichnete Dreiecke markieren die Energien, mit denen die resonanten Emissionsspektren aufgenommen wurden. Die L_3 - und die L_2 -Absorptionskanten sind mit zwei senkrechten Linien markiert. Die L_2 -Absorptionskante bei 163,0 eV teilt die Spektren in zwei Gruppen auf. Spektren unterhalb der L_2 Absorptionskante, die nur aus Übergängen in das S $2p_{3/2}$ Loch bestehen, und Spektren oberhalb der L_2 Absorptionskante, die Übergänge sowohl in S $2p_{3/2}$ und S $2p_{1/2}$ Zustände enthalten.

Abb. 8.10 zeigt die RIXS-Spektren über und knapp unterhalb der L_2 Absorptionskante. Die Veränderungen in den Spektren werden durch das Einschalten des S $2p_{1/2}$ Loches bestimmt, was sich darin äußert, daß jedes spektrale Merkmal bei einer Emissionsenergie, die gerade um die Spin-Bahn-Aufspaltung höher liegt, ein zweites Mal erscheint. Dadurch werden Veränderungen im kohärenten Anteil der Spektren, die sich durch die Veränderung der Anregungsenergie ergeben, überdeckt. Bei den Messungen wurde daher besonderer Wert auf den Bereich unterhalb der L_2 Absorptionskante gelegt. Die Anregungsenergie wurde hier in Abständen von 0,05 eV variiert. Im folgenden wurden immer zwei dieser Spektren mit benachbarter Anregungsenergie zur Verbesserung der Statistik aufaddiert, wodurch aufgrund der Breite der Anregung von 0,3 eV deren Unschärfe nur unwesentlich erhöht wird.

In Abb. 8.11 wird eine Reihe von so erhaltenen Spektren (normiert auf das Maximum der 3s Emission) wiedergegeben. Diese setzen sich aus einem kohärenten (k-erhaltenden) und einem inkohärenten (k-integrierenden) Anteil zusammen (vgl. Abschnitt 2.4). Darüber hinaus muß hier die Emission mit exzitonischen Zwischenzuständen berücksichtigt werden, wie aus den Absorptionsspektren im vorigen Abschnitt hervorgeht. Der Einfluß von solchen exzitonischen Zwischenzuständen wurde bereits in einer Reihe von experimentellen und theoretischen Arbeiten diskutiert [31, 183–188]. Für RIXS ist es dabei wichtig, daß die exzitonische Anregung im Gegensatz zur NEXAFS-Spektroskopie nicht den Endzustand des Systems sondern nur den Zwischenzustand darstellt. So beeinflusst dieser Zwischenzustand nicht die Energie des emittierten Photons sondern geht einzig in die Summe der Matrixelemente ein, von der die Intensitätsverteilung im Spektrum bestimmt wird (vgl. Gleichung

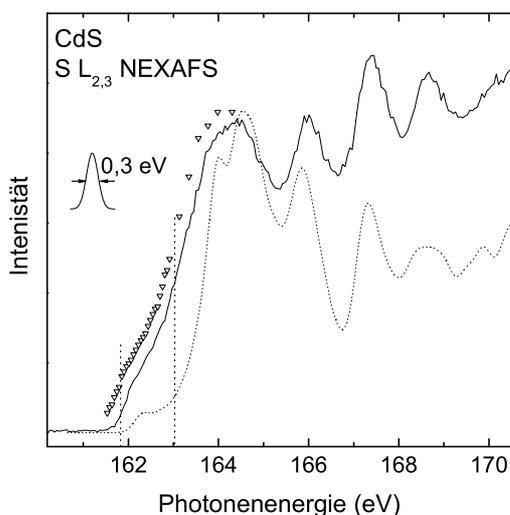


Abbildung 8.9: Experimentelles (durchgezogene Linie) und berechnetes (gepunktete Linie) NEXAFS-Spektrum von CdS. Zusätzlich sind die verwendeten Anregungsenergien für die RIXS-Messungen (Dreiecke), die theoretischen Positionen des Leitungsbandminimums für L_2 - und L_3 -Absorption (senkrechte Linien) und die apparative Auflösung eingezeichnet.

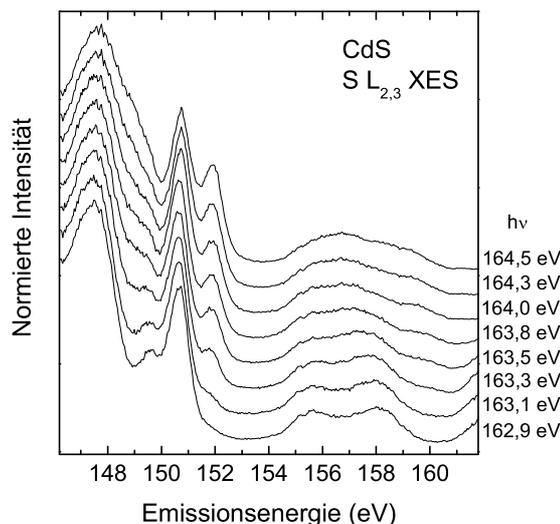


Abbildung 8.10: S $L_{2,3}$ XES Spektren knapp unter- und oberhalb der L_2 -Absorptionskante. Die verwendeten Anregungsenergien sind auf der rechten Seite angegeben.

2.9). Der Einfluß auf das Spektrum ist daher darauf beschränkt, daß Übergänge, die ohne exzitonische Zwischenzustände zu unwahrscheinlich wären, beobachtbar werden.

Prinzipiell handelt es sich bei der Röntgenemission um einen Ein-Schritt Prozeß, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben. Hier wird für eine bessere Anschaulichkeit ohne Einschränkung der Gültigkeit das Vokabular eines Zwei-Stufen-Modells mit nacheinander ablaufender Absorption und Emission verwendet.

Folgende Übergänge werden aufgrund der exzitonischen Zwischenzustände möglich bzw. verstärkt (vgl. Abb. 8.12):

- Elastisch gestreute Photonen (die „Rayleighlinie“): Durch die Lokalisierung von Elektron und Loch im exzitonisch gebundenen Zwischenzustand wird die Wahrscheinlichkeit für eine direkte Rekombination und damit für das Aussenden eines Photons der Energie $h\nu_{Em} = h\nu_{Ab}$ stark erhöht. Dieser Zerfallsprozeß wird auch als „Participant“-Zerfall bezeichnet.
- „Spectator“-Zerfall: Im Gegensatz zum „Participant“-Zerfall rekombiniert hier ein Elektron aus dem Valenzband mit dem Rumpfloch. Beim Auffüllen des Rumpfloches muß gleichzeitig für das angeregte Elektron die Energiedifferenz zwischen zuvor gebundenem Rumpfexzitonenzustand und ungebundenem (bzw. als Valenzexziton gebundenen) Zustand aufgebracht werden. Die Emission ist

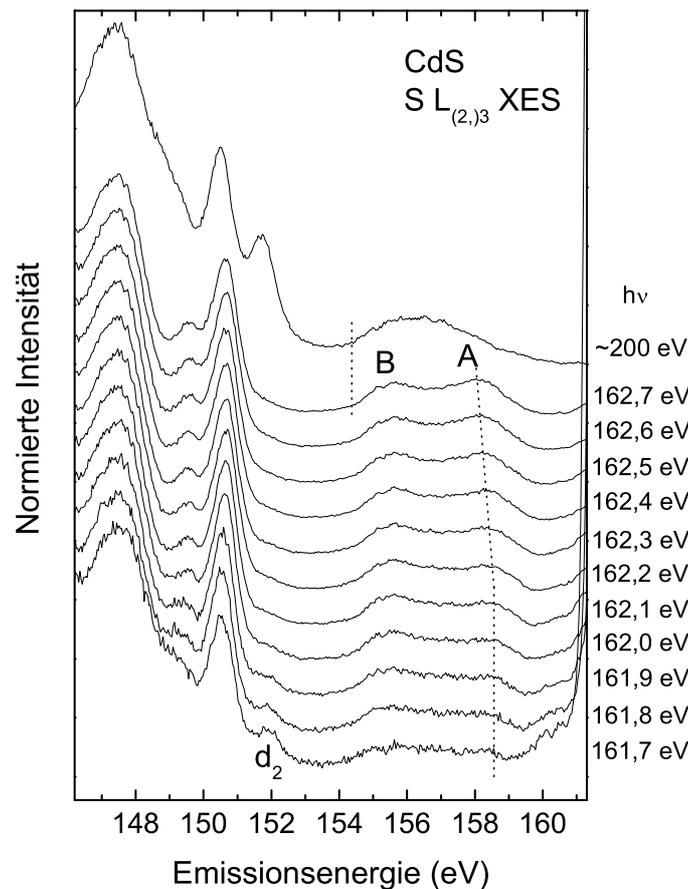


Abbildung 8.11: Resonante L_3 -Emissionsspektren und ein hoch angeregtes $L_{2,3}$ -Emissionsspektrum von CdS. Die verwendeten Anregungsenergien sind auf der rechten Seite angegeben.

dann bei entsprechend niedrigerer Emissionsenergie zu erwarten.

- Effekte an der „zweiten Schwelle“: Genauso wie beim „Participant“-Zerfall wird auch hier ein Rumpfxiziton angeregt und zerfällt wieder unter Aussenden eines Photons. Der einzige Unterschied ist, daß gleichzeitig ein weiteres Elektron vom VBM ins LBM bzw. in einen Valenzexzitonenzustand angehoben wird, weshalb die Anregungsenergie gerade um die Bandlückenenergie höher sein muß (daher „zweite Schwelle“) [189].

Bei den in Abb. 8.11 gezeigten resonanten L_3 -Emissionsspektren von CdS wird der elastisch reflektierte Peak im Bereich unterhalb der L_2 -Absorptionskante tatsächlich sehr intensiv, was auf „Participant“-Zerfälle schließen läßt. Da der elastische Peak hier allerdings im Bereich des Detektorrandes liegt, konnte dies nicht quantifiziert werden.

Für „Spectator“-Zerfälle erwartet man eine starke Abhängigkeit von der Anregungsenergie aufgrund der Schärfe der exzitonischen Zwischenzustände. Dagegen be-

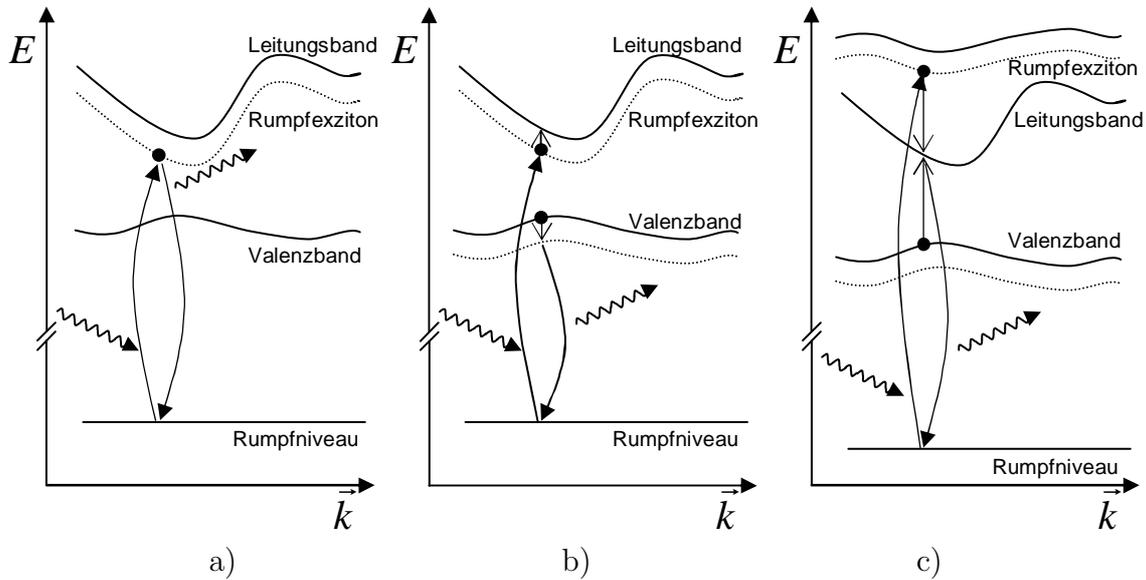


Abbildung 8.12: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Fluoreszenz-Zerfallskanäle mit exzitonischem Zwischenzustand. a) „Rayleighlinie“, b) „Spectator“-Zerfall und c) Zerfall an der „zweiten Schwelle“ (zur Erklärung siehe Text).

sitzen die in Abb. 8.11 gezeigten Spektren nahezu keine Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Die einzige auftretende Veränderung nahe dem VBM (Struktur A) kann weiter unten auf den kohärenten Anteil im Spektrum zurückgeführt werden. Da beim „Spectator“-Zerfall die Emissionsenergie um die Bindungsenergie des Rumpfxitons verringert wird, liegt diese Emission im Vergleich zum VBM zudem energetisch zu hoch.

Man könnte nun meinen, daß sich die Diskrepanz zwischen der experimentellen und der theoretischen Bandbreite des oberen Valenzbandes auf „Spectator“-Zerfälle im Bereich der in Abb. 8.11 mit B bezeichneten Struktur am unteren Rand des oberen Valenzbandes zurückzuführen ist, wodurch die Emission zu niedrigeren Energien hin ausgedehnt würde und womit sich auch die Intensität auf der niederenergetischen Seite der 3s-Emission erklären ließe. Dies läßt sich jedoch eindeutig anhand eines Spektrums ausschließen, das mit einer Energie hoch über der Absorptionskante angeregt wurde. Wie man in Abb. 8.11 erkennt, befindet sich auch bei diesem Spektrum, das frei von exzitonischen Effekten sein sollte, der untere Rand des oberen Valenzbandes an der gleichen Stelle wie bei den resonanten Spektren. Auch findet man bei der 3s-Emission die gleiche Verbreiterung auf der niederenergetischen Seite.

In Übereinstimmung mit den experimentellen und theoretischen Ergebnissen von Carlisle und Shirley [186–188] für Graphit findet man also hier keine Hinweise auf Veränderungen der Spektren aufgrund von exzitonischen Zwischenzuständen. Vielmehr wird durch exzitonische Anregungen, die sich wie im vorliegenden Fall energetisch *oberhalb* des LBM befinden, hauptsächlich die Gesamtintensität der Emission erhöht, wie auch schon von Carlisle und Shirley dargelegt [188]. Dabei werden für die

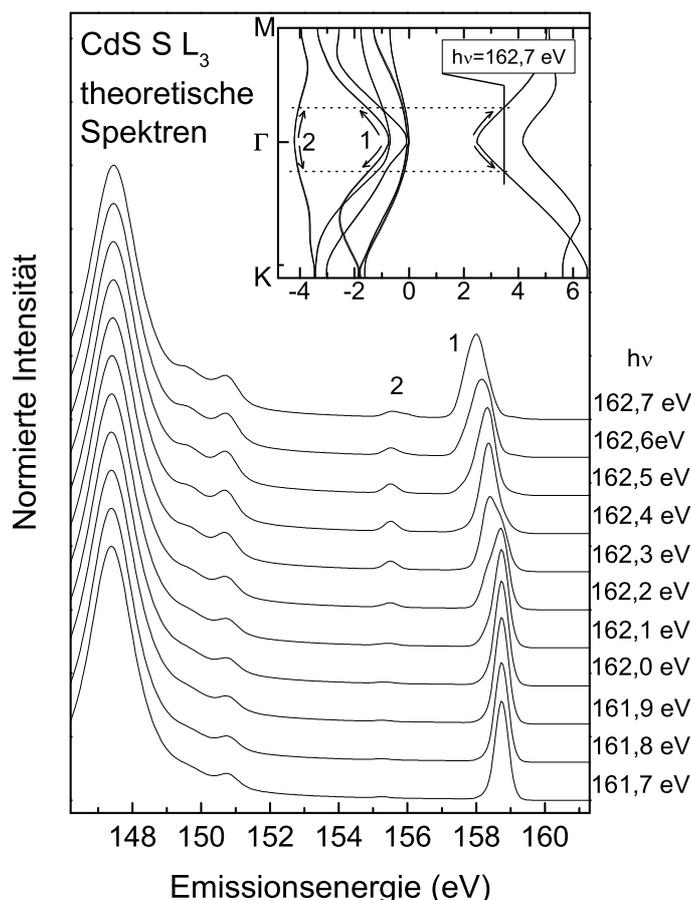


Abbildung 8.13: Berechnete L_3 -Emissionsspektren von CdS. Die verwendeten Anregungsenergien sind auf der rechten Seite angegeben. Die Einfügung zeigt einen Ausschnitt aus der Bandstruktur von CdS.

exzitonischen Zwischenzustände die entsprechenden Endzustände durch phononische Streumechanismen erreichbar, weshalb sich die Emission nicht mehr von der ohne exzitonische Effekte betrachteten Emission unterscheiden läßt.

Der inkohärente Anteil der Spektren, also der von der Anregungsenergie unabhängige Teil, läßt sich, wie in Abschnitt 8.2 durchgeführt, gut mit dem berechneten inkohärenten Spektrum beschreiben. Dabei können im einzelnen die S 3s und Cd 4d Emission und der in Abb. 8.11 mit B bezeichnete untere Teil der oberen Valenzbandes wiedergegeben werden, wobei bei letzterem eine von der Theorie unterschätzte Bandbreite angenommen werden muß.

In Abb. 8.11 fällt bei Anregungsenergien sehr nahe der Absorptionskante ein erneutes Auftauchen der S L_2 Emission auf (gut erkennbar an Übergängen aus den d-Zuständen, in Abb. 8.11 markiert mit d_2). Dies ergibt sich daraus, daß sich im Anregungsspektrum, das als monochromatisch angenommen wurde, aufgrund höherer Harmonischer des Undulators und dazu passender höheren Ordnungen des Monochromators auch Anteile mit höheren Energien befinden. Durch diese ist auch immer

ein sehr kleiner Anteil des S $L_{2,3}$ Spektrums mit einer Anregung weit oberhalb der Absorptionskanten enthalten, der bei den sehr niedrigen Emissionsintensitäten am unteren Rand der Absorptionskante zum Vorschein kommt (alle Spektren wurden auf gleiche 3s Peakhöhe normiert).

Als einziger von der Anregungsenergie abhängiger Teil der Spektren bleibt nun die in Abb. 8.11 mit A bezeichnete Struktur übrig, die sich mit steigender Anregungsenergie zu niedrigerer Emissionsenergie verschiebt und gleichzeitig in ihrer Intensität abnimmt.

In Abb. 8.13 sind zum Vergleich theoretisch berechnete Spektren in Abhängigkeit von der Anregungsenergie dargestellt. Die spektralen Anteile der S 3s und Cd 4d Emission wurden mit den Lebensdauerbreitungen, wie sie in Abschnitt 8.2 bestimmt wurden, gefaltet. Die Emission aus dem oberen Valenzband wurde zunächst nicht zusätzlich verbreitert.

Die berechnete 3s-Emission zeigt aufgrund der geringen Dispersion der 3s-Zustände und der großen Lebensdauerbreitungen keine Abhängigkeit von der Anregungsenergie, weshalb sie auch im experimentellen Spektrum nicht von der inkohärenten Emission unterschieden werden kann. Im Falle der Emission aus Cd 4d abgeleiteten Zuständen sind die Veränderungen ebenfalls zu klein, um beobachtet zu werden. Zudem ist die Intensität dieser Emission im resonanten Bereich der theoretischen Spektren sehr gering.

Um die beobachteten Veränderungen im Bereich des oberen Valenzbandes zu erklären, gibt die Einfügung in Abb. 8.13 die experimentelle Situation anhand eines Ausschnitts der Bandstruktur wieder. Für die höchste Anregungsenergie der Spektren in Abb. 8.11 ist die energetische Position im Leitungsband, in die angeregt wird, angegeben. Die gepunkteten Linien deuten an, an welchen Punkten im k -Raum (im Beispiel entlang Γ -M und Γ -K) für diese Energie kohärente Emission zu erwarten ist. Mit sinkender Anregungsenergie wandert die Anregung und parallel dazu die Emission immer näher in Richtung Γ -Punkt. Dies führt im theoretischen Spektrum zu einer Verschiebung der mit 1 bezeichneten Linie zu höheren Emissionsenergien, was gut mit den beobachteten Veränderungen von Struktur A in den experimentellen Spektren übereinstimmt. Gleichzeitig verschiebt sich Linie 2 zu niedrigeren Emissionsenergien und ihre ohnehin niedrige relative Intensität nimmt ab (alle Spektren wurden auf ihr Maximum normiert). Die Intensität dieser Komponente ist zu schwach, um im experimentellen Spektrum sichtbar zu werden.

Wünschenswert ist es nun, die kohärenten und die inkohärenten Anteile der experimentellen Spektren zu trennen. Die gängige Methode dazu besteht darin, ein Spektrum mit einer Anregung weit oberhalb der Absorptionskante als Näherung für das Spektrum des inkohärenten Anteils zu verwenden und vom gemessenen resonanten Spektrum abzuziehen, wie z.B. von S. Eisebitt in [17] beschrieben. Dieses Verfahren kann im vorliegenden Fall jedoch nicht angewandt werden, da bei Anregungsenergien, die ausreichend weit über der Absorptionskante liegen, die L_2 - und L_3 -Anteile des Spektrums nicht getrennt werden können. Es mußte daher ein neuer Ansatz entwickelt werden. Dieser besteht darin, das Spektrum mit einer Anregungsenergie von 162,7 eV, also das erste Spektrum, das gerade unterhalb der L_2 -Absorptionskante

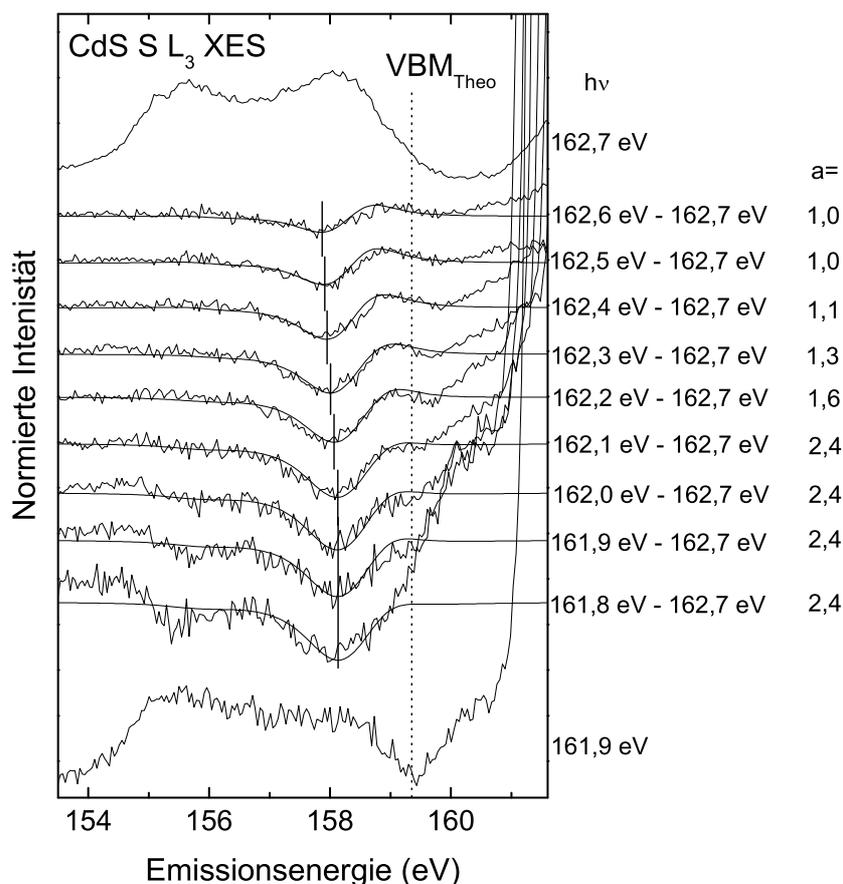


Abbildung 8.14: Spektren des oberen Valenzbandes von CdS bei zwei unterschiedlichen Anregungsenergien (oberstes und unterstes Spektrum). Dazwischen sind experimentelle und theoretische Differenzspektren für verschiedene Anregungsenergien dargestellt (zur Erklärung siehe Text). Die Position des VBM in den theoretischen Spektren ist durch die gepunktete senkrechte Linie markiert.

liegt, von den Spektren mit niedrigerer Anregungsenergie abzuziehen (alle Spektren wurden dabei auf ihr Maximum normiert). Auf diese Weise werden alle Anteile der Spektren eliminiert, die keine Abhängigkeit von der Anregungsenergie haben. Es sollte dann möglich sein, die verbleibenden Anteile durch analoges Bilden von Differenzen der theoretischen Spektren zu beschreiben.

In der geschilderten Weise wurden die Differenzen der experimentellen Spektren gebildet und sind in Abb. 8.14 wiedergegeben. Bei der Differenzbildung zwischen den theoretischen Spektren wurde ein zusätzlicher a eingeführt, um der Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen kohärentem und inkohärentem Anteil von der Anregungsenergie in den experimentellen Spektren Rechnung zu tragen. Vor der Differenzbildung wurde dann das jeweilige theoretische Spektrum durch a dividiert, bevor das Spektrum mit einer Anregungsenergie von 162,7 eV abgezogen wurde. Die theoretischen Spektren wurden dann durch geeignete Verbreiterung mit einer Lorentzkurve (Halbwertsbreite 1,0 eV) an die experimentellen Differenzen angepaßt. Diese Lebens-

dauerverbreiterung enthält neben dem elektronischen Anteil, der wie in Abschnitt 8.2 diskutiert als gering einzuschätzen ist, einen Beitrag durch Streuprozesse mit Phononen. Dabei ist nun neben der Lebensdauer des zurückbleibenden Valenzloches auch die Dephasierungszeit (s.u.) im Zwischenzustand zu berücksichtigen. Vor der Differenzbildung wurden die theoretischen und experimentellen Spektren auf den gleichen Wert des Maximums normiert. Da das experimentelle Spektrum neben dem kohärenten auch einen inkohärenten Anteil enthält, muß ein Skalierungsfaktor S zwischen theoretischen und experimentellen Differenzen eingeführt werden, durch den die theoretischen Differenzen dividiert wurden. Dieser Faktor betrug für alle Energien konstant 3,7. Wie in Abb. 8.14 für CdS zu erkennen, ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment sehr gut. Dadurch ist es gerechtfertigt, die von der Theorie bekannte Position des VBM auch für das Experiment anzunehmen. Man erhält dabei einen Wert von 159,4 ($\pm 0,1$) eV (gepunktete Linie in Abb. 8.14).

Der in Abb. 8.14 angegebene Parameter a muß für niedrigere Anregungsenergien größer gewählt werden, was darauf hinweist, daß dort der kohärente Anteil in den experimentellen Spektren kleiner ist. Dies widerspricht dem erwarteten Verhalten, daß der kohärente Anteil aufgrund von Phasenraumargumenten für Anregungen ins LBM ansteigen sollte. Es läßt sich damit erklären, daß in unserem Fall die bei Annäherung an das LBM zunehmend angeregten exzitonischen Zwischenzustände zu einem erhöhten inkohärenten Anteil führen. Sehr nahe am LBM werden dann die Werte unzuverlässig, da die Emission aus dem Bereich des VBM von der Flanke des elastisch reflektierten Peaks überlagert wird.

Eine genaue Bestimmung der Dephasierungszeit nach Gleichung 2.11 erweist sich als schwierig, sie soll hier aber zumindest für das mit 162,7 eV angeregte Spektrum abgeschätzt werden. Man benötigt hierzu den Anteil des kohärenten Spektrums am Gesamtspektrum, den man aus dem oben eingeführten Skalierungsfaktor $S = 3,7$ abschätzen kann. Dieser Faktor wurde zwar für die Differenzspektren eingeführt, kann für 162,7 eV aber direkt als Skalierungsfaktor zwischen dem kohärentem Spektrum und dem Gesamtspektrum verwendet werden, da bei 162,6 eV der gleiche kohärente Anteil beobachtet wird ($a=1,0$). Bildet man dann das Flächenverhältnis zwischen dem mit 3,7 multiplizierten theoretischen Spektrum (entspricht dem kohärenten Spektrum) und dem experimentellen Spektrum, so erhält man den kohärenten Anteil f und kann daraus die Dephasierungszeit abschätzen. Da ein Teil des experimentellen Spektrums von exzitonischen Zwischenzuständen herrührt, die wie oben diskutiert ein inkohärentes Spektrum ergeben, ist der erhaltene Wert als untere Grenze anzusehen:

$$f > 0,26 \quad \Rightarrow \quad \tau_D = \frac{\tau_R}{1/f - 1} > 0,35 \cdot \tau_R = 3,9 \text{ fs.} \quad (8.2)$$

Dabei ist τ_R die Lebensdauer des S 2p_{3/2} Rumpfloches, die sich aus der Lebensdauererweiterung von $\Gamma_R = 60 \text{ meV}$ [176] zu $\tau_R = \hbar/\Gamma_R = 11 \text{ fs}$ berechnet.

Analog zu CdS werden im folgenden die resonanten Spektren von ZnS besprochen. Abb. 8.15 zeigt dazu das experimentelle und das theoretischen NEXAFS-Spektrum zusammen mit den bei den Messungen verwendeten Anregungsenergien. Die Bereiche

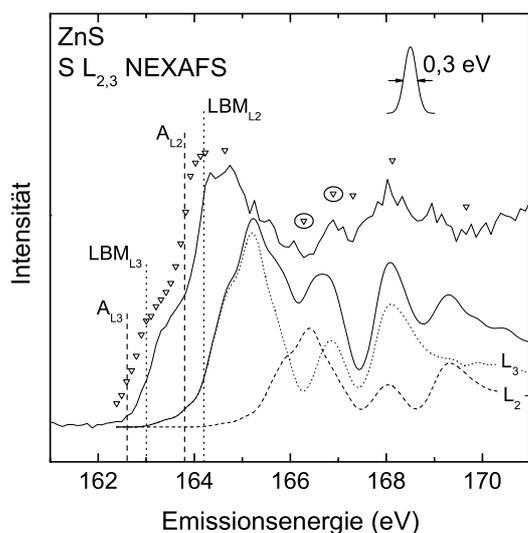


Abbildung 8.15: Experimentelles und berechnetes NEXAFS-Spektrum von ZnS. Zusätzlich sind die verwendeten Anregungsenergien für die RIXS-Messungen (Dreiecke), die theoretischen Positionen des Leitungsbandminimums für L_2 - und L_3 -Absorption (senkrechte gepunktete Linien), die Positionen der Absorptionskanten (senkrechte gestrichelte Linien) und die apparative Auflösung eingezeichnet. Die gestrichelten bzw. gepunkteten Spektren geben den theoretischen L_2 - bzw. L_3 -Anteil der Spektren wieder.

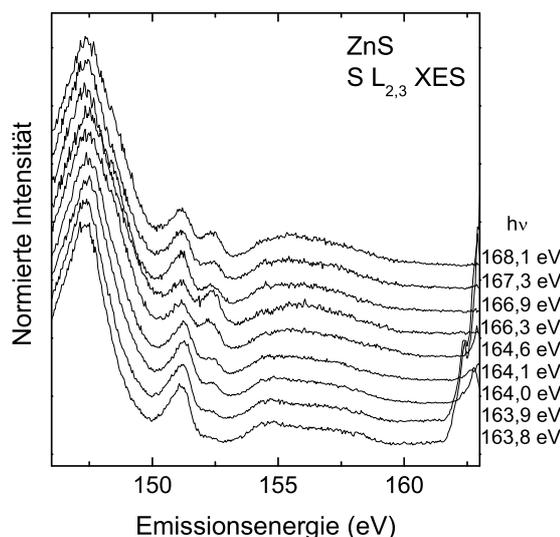


Abbildung 8.16: S $L_{2,3}$ XES Spektren von ZnS knapp unterhalb der L_2 -Absorptionskante und darüber. Die verwendeten Anregungsenergien sind auf der rechten Seite angegeben.

mit kombinierter $L_{2,3}$ -Emission und nur L_3 -Emission sind durch die in Abb. 8.15 mit A_{L_2} bezeichnete L_2 -Absorptionskante getrennt.

In Abb. 8.16 werden die $L_{2,3}$ -Spektren mit Anregungsenergien im Bereich und oberhalb der L_2 -Absorptionskante dargestellt. Ähnlich wie bei CdS oben beschrieben, tritt mit wachsender Anregungsenergie neben der L_3 -Emission auch die L_2 -Emission hervor, die wiederum um die Spin-Bahn-Aufspaltung zu höheren Emissionsenergien verschoben ist. Interessant ist, daß man für das Verhältnis der L_2 - gegenüber der L_3 -Emission bei 166,3 eV ein Maximum findet (gut erkennbar an der d-Emission in Abb. 8.16). Dieses Verhältnis verändert sich bei 166,9 eV deutlich zugunsten der L_3 -Emission und der L_2 -Anteil steigt erst anschließend wieder an. Dieses Verhalten läßt sich anhand der theoretischen Absorptionsspektren in Abb. 8.15 erklären. Die zu den auffälligsten Anregungsenergien von 166,3 eV und 166,9 eV gehörenden Dreiecke sind dort jeweils mit einem Kreis markiert. Bei einer Anregungsenergie von 166,3 eV befindet man sich bei der L_3 -Absorption gerade im Minimum oberhalb der ersten Resonanz, während man bei der L_2 -Absorption gerade in diese erste Resonanz an-

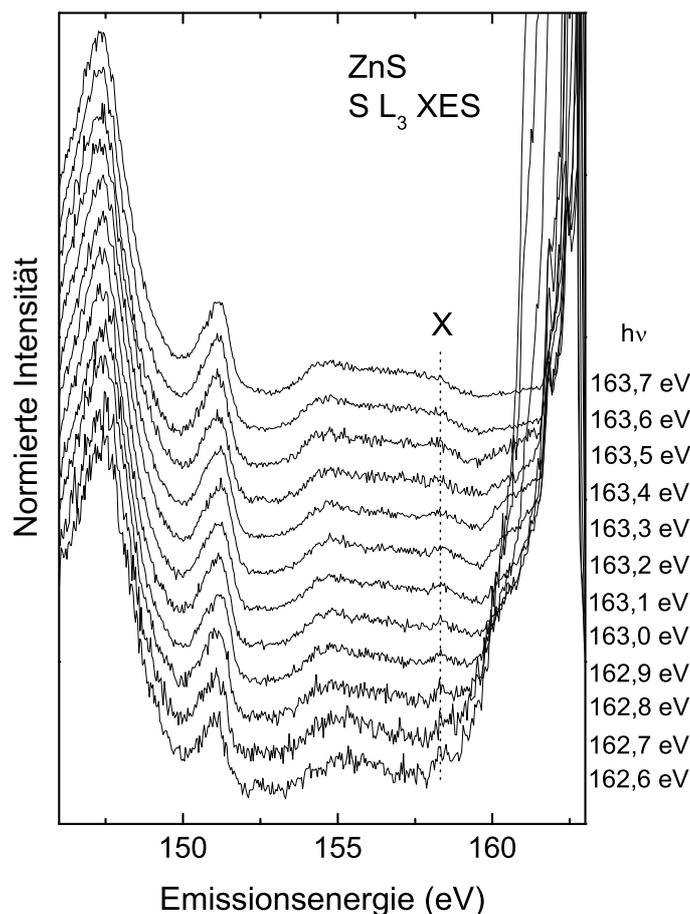


Abbildung 8.17: Resonante L_3 -Emissionsspektren von ZnS. Die verwendeten Anregungsenergien sind auf der rechten Seite angegeben.

regt. Diese Verhältnisse drehen sich bei 166,9 eV um. Dort liegt nämlich die zweite L_3 -Resonanz während sich die L_2 -Absorption nahe bei einem Minimum befindet.

Die Bedingungen für das Beobachten von kohärenter Emission sind für ZnS etwas ungünstiger als dies für CdS der Fall war, wie Abb. 8.15 veranschaulicht. Der Bereich, in dem nur L_3 -Emission beobachtet werden kann, ist durch die L_2 -Absorptionskante (A_{L_2}) nach oben begrenzt. Zusätzlich erwartet man Veränderungen des kohärenten Anteils nur herunter bis zu Anregungen in das LBM. Verläßt man sich auf die theoretischen Absorptionsspektren, so befindet sich dieses bei der in Abb. 8.15 mit LBM_{L_3} bezeichneten gepunkteten Linie. Im folgenden werden jedoch alle Spektren bis herunter zur mit A_{L_3} bezeichneten L_3 -Absorptionskante betrachtet. Diese sind in Abb. 8.17 zusammengestellt.

Ähnlich wie bei CdS beobachtet man auch hier keine Veränderungen bei der 3s- und d-Emission in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Selbst im Bereich des oberen Valenzbandes findet man keine so deutlichen Veränderungen, wie dies bei CdS der

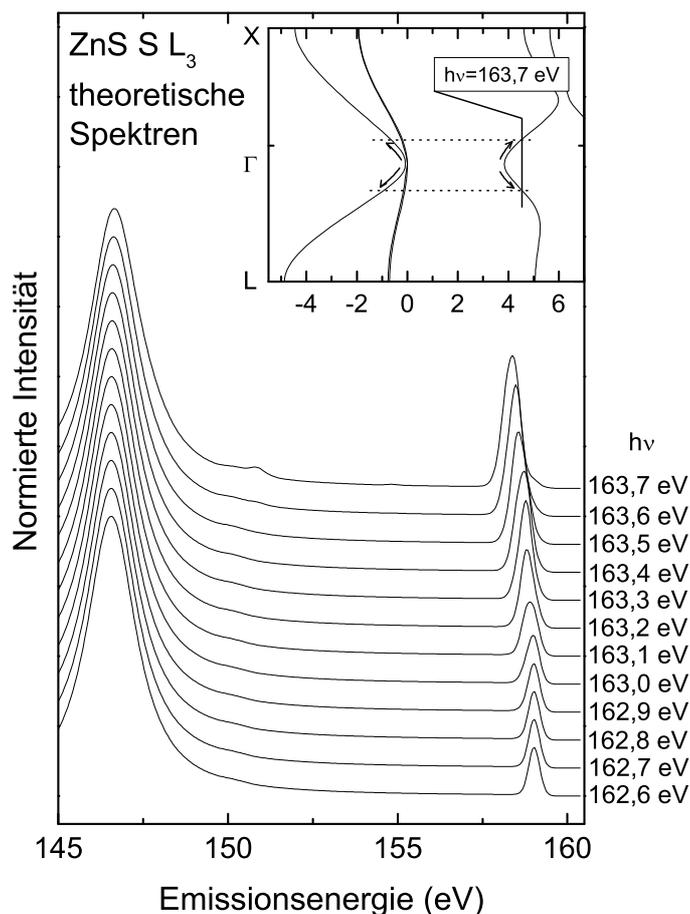


Abbildung 8.18: Berechnete L₃-Emissionsspektren von ZnS. Die verwendeten Anregungsenergien sind auf der rechten Seite angegeben. Die Einfügung zeigt einen Ausschnitt aus der Bandstruktur von ZnS.

Fall war. Einzige Veränderung ist eine sehr schwache Linie, die in Abb. 8.17 mit X bezeichnet wird und mit sinkender Anregungsenergie zum Vorschein kommt. Um eine mögliche Erklärung für diese Struktur zu finden, werden in Abb. 8.18 die theoretischen Spektren mit entsprechenden Anregungsenergien gezeigt. Wie bei CdS findet man auch hier die Hauptveränderungen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie nahe dem VBM. Dort ist eine einzelne Linie, die sich mit sinkender Anregungsenergie zu höheren Emissionsenergien verschiebt. Der Ausschnitt aus der Bandstruktur in Abb. 8.18 veranschaulicht das beobachtete Verhalten. Mit zunehmender Annäherung der Anregungsenergie an das LBM wandert die Emission zu höheren Emissionsenergien, bis das VBM erreicht ist.

Es liegt die Vermutung nahe, daß die in Abb. 8.17 mit X bezeichnete Struktur etwas mit dieser Emission aus der Nähe bzw. direkt aus dem VBM zu tun hat. Um die Veränderungen in den experimentellen Spektren deutlicher hervorzuheben, wurde in Abb. 8.19 von jedem der Spektren das Spektrum mit einer Anregungsenergie von 163,7 eV abgezogen. Man erkennt, daß die Struktur X, die in Abb. 8.17 noch wie

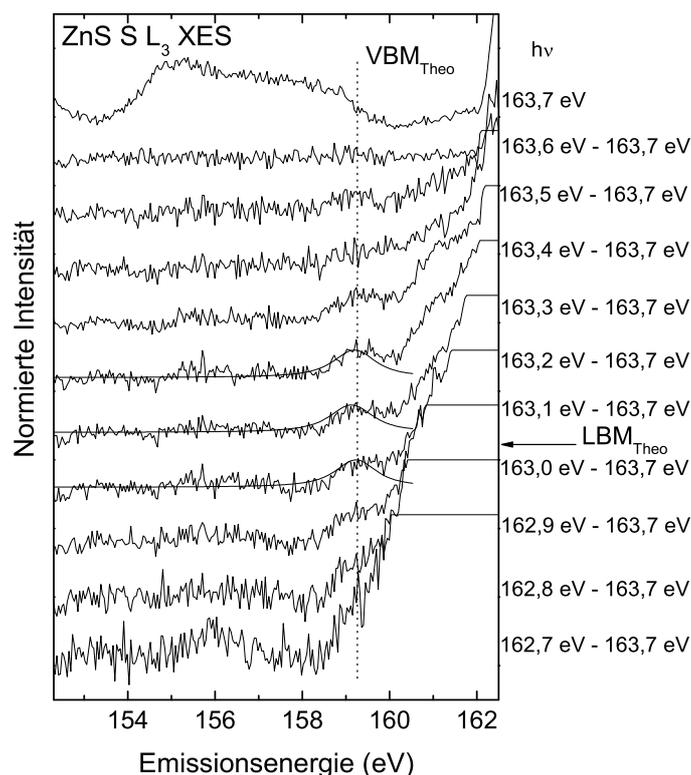


Abbildung 8.19: Spektrum des oberen Valenzbandes von ZnS bei einer Anregungsenergie von 163,7 eV. Darunter sind experimentelle und, für ausgewählte Energien, theoretische Differenzspektren bei verschiedenen Anregungsenergien dargestellt (Erklärung siehe Text). Die Position des VBM in den theoretischen Spektren ist durch eine senkrechte gepunktete Linie markiert. Der elastisch reflektierte Peak ist abgeschnitten.

eine scharfe Linie aussieht, eigentlich die linke Flanke einer etwas breiteren Struktur darstellt. Nimmt man an, daß im Fall von ZnS der kohärente Anteil des Spektrums bei einer Anregungsenergie von 163,7 eV niedriger ist als für die Energien von 163,3 eV und darunter, wo die Struktur erscheint, so kann man vermuten, daß es sich dabei um die kohärente Emission aus der Nähe des VBM handelt. Für die Energien, bei denen die diskutierte Struktur oberhalb der Rauschgrenze liegt, sind in Abb. 8.19 die mit einer Lorentzkurve (Halbwertsbreite: 1,0 eV) verbreiterten berechneten Spektren eingezeichnet. Die Linienposition liegt dabei durchaus nahe an der in den experimentellen Spektren zu erkennenden Linie.

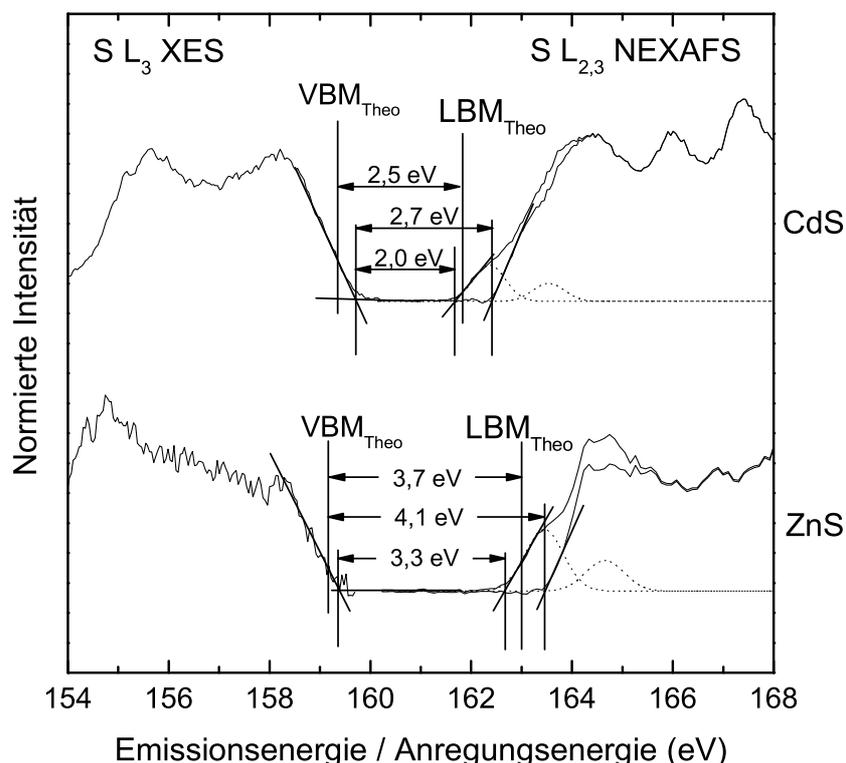


Abbildung 8.20: L_3 -Emissionsspektren und $L_{2,3}$ -Absorptionsspektren von CdS und ZnS. Es sind Positionen für das VBM und das LBM, die auf verschiedene Weisen bestimmt wurden, eingezeichnet (siehe Text).

8.5 Bestimmung von Bandlücken mit XES und NEXAFS

Zum Ende dieses Kapitels soll mit Hilfe der in diesem und in den vorherigen Abschnitten gesammelten Informationen eine kritische Diskussion der Bandlückenbestimmung aus einer Kombination von XES und NEXAFS für die beiden untersuchten Verbindungen durchgeführt werden. Gerade für die Untersuchung von „Quantum Size“-Effekten spielt dies eine wichtige Rolle, wie in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben.

Abb. 8.20 zeigt für CdS und ZnS jeweils ein Spektrum unterhalb der L_2 -Absorptionskante zusammen mit dem zugehörigen NEXAFS-Spektrum. Die vorherigen Abschnitte haben gezeigt, daß eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Spektren erreicht werden kann, weshalb die theoretischen Positionen von LBM und VBM als ein Ergebnis dieser Untersuchungen in Abb. 8.20 eingetragen wurden. Diese Positionen dienen auch als Referenz für die aus der Literatur bekannten Bandlücke von 2,48 eV [82] für CdS bzw. 3,68 eV für ZnS [82], gemäß derer die theoretischen Berechnungen korrigiert wurden.

Eine gängige Bestimmung von VBM und LBM besteht in einer linearen Extrapo-

lation der führenden Kante in den Spektren, wie sie auch in den vorherigen Kapiteln schon bei den PES- und IPES-Messungen eingesetzt wurde [174, 190–192]. Eine solche Art der Bestimmung ist in Abb. 8.20 eingezeichnet. Würden die XES- und NEXAFS-Spektren den Grundzustand und damit die Zustandsdichte mit Berücksichtigung der Matrixelemente messen, so erscheint diese Art der Bestimmung von VBM und LBM sinnvoll. Wie im folgenden anhand der in diesem Kapitel vorgestellten Messungen diskutiert werden soll, ist dies jedoch nicht der Fall und es sind die aus diesen Positionen bestimmten Bandlücken als eine untere Grenze für die wahre Bandlücke anzusehen [191, 192]. Im Gegensatz zu PES und IPES treten dabei vor allem bei den NEXAFS-Messungen zusätzliche Probleme auf. So muß die Absorptionskante nicht mit der Position des LBM übereinstimmen, sondern kann durch die Anregung von Rumpfelektronen in manchen Fällen deutlich darunter liegen, wie in Abschnitt 8.3 bei ZnS beobachtet wird. Des weiteren erhält man durch eine lineare Extrapolation der führenden Kante in den XES-Spektren bei beiden Untersuchungen zu hohe Energien, da das Valenzbandmaximum im vorliegenden Fall stark verbreitert ist. Bei den NEXAFS-Spektren führt auch der von Lüning et al. [173] vorgeschlagene Ansatz, bei dem ein Exziton direkt an der Absorptionskante angenommen und dieses vom Absorptionsspektrum abgezogen wird [173], zu keiner wirklichen Verbesserung der Situation. Wie in Abb. 8.20 zu erkennen, erhält man damit sowohl für CdS als auch für ZnS zu hohe Werte für das LBM.

Im letzten Absatz wurden einige Probleme bei der Bestimmung von Bandlücken aus XES- und NEXAFS-Messungen angesprochen. Erst der Vergleich mit den theoretischen Spektren führt bei der Bestimmung der Bandlücken aus XES- und NEXAFS-Messungen bei beiden diskutierten Verbindungen zum Erfolg. Dies ist allerdings nicht als allgemeingültig anzusehen, da CdS und ZnS, wie diskutiert, die Bestimmung von VBM und LBM auf besondere Weise erschweren. Als allgemeine Regeln bei der Suche des VBM bzw. LBM in XES- bzw. NEXAFS-Messungen bleibt folgendes:

Bei den XES-Messungen ist es wichtig, eine Anregungsenergie zu wählen, die prinzipiell auch Emission vom VBM erwarten läßt (dies ist bei direkten Halbleitern eine Anregung in das LBM). Zusätzlich muß eine mögliche Verbreiterung in den Spektren berücksichtigt werden. Als Anhaltspunkt dafür kann die Breite der führenden Kante bzw. deren Fußes im Spektrum dienen.

Bei den NEXAFS-Messung ist die mögliche Anregung von Rumpfelektronen zu beachten. Experimentelle Hinweise auf solche Effekte kann das Verhalten der Intensität des elastisch reflektierten Peaks bei Anregungen im Bereich der Absorptionskante liefern.

Allgemeingültig findet man allerdings durch Bestimmung der Bandlücke mittels linearer Extrapolation bei der Verwendung von XES und NEXAFS nur eine untere Grenze für die Bandlücke.

8.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden die $L_{2,3}$ Emissionsspektren von CdS und ZnS im Detail besprochen. Es konnte dabei eine Fülle von Informationen über die elektronischen

Eigenschaften dieser Proben gesammelt werden. Im folgenden sind die wichtigsten Ergebnisse jeweils mit einem zugehörigen Schlagwort angegeben, das die aus den XES Spektren gewonnene Information beschreibt:

- *Lokale partielle Zustandsdichte:* Es konnte gezeigt werden, daß die gemessenen XES Spektren in hervorragender Übereinstimmung mit der Theorie die (berechnete) lokale partielle Zustandsdichte der Proben wiedergeben.
- *Valenzloch-Lebensdauern:* Durch einen quantitativen Vergleich zwischen Theorie und Experiment war es möglich, die Lebensdauern der 3s- und der d-Emission getrennt zu bestimmen. Die 3s-Emission besitzt eine sehr viel größere Lebensdauerbreiterung als die d-Emission, was durch zusätzliche Auger-Zerfallskanäle erklärt werden kann.
- *k-aufgelöste Untersuchung der Bandstruktur:* Mit Hilfe eines neuen Auswertungsverfahrens konnte der kohärente vom inkohärenten Anteil der resonant gemessenen Spektren getrennt werden. Dabei wird die berechnete Dispersion des oberen Valenzbandes quantitativ wiedergegeben und ermöglicht eine genaue Bestimmung der Position des VBM in den experimentellen Spektren.
- *Dephasierungszeit:* Als weitere Zeitskala neben den Lebensdauern der beteiligten Zustände wurde die Dephasierungszeit, durch die der kohärente Anteil der gemessenen Spektren bestimmt wird, abgeschätzt.

8 *Resonante Inelastische Röntgenstreuung an CdS und ZnS*

9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen an Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, der heute vielversprechendsten Dünnschichttechnologie, durchgeführt. Wie in der Einleitung dargelegt, ist für eine weitere Optimierung der Zellen ein detailliertes Verständnis ihrer chemischen, elektronischen und strukturellen Eigenschaften notwendig. Insbesondere die in dieser Arbeit untersuchten Eigenschaften an den Grenzflächen der Zelle sind aufgrund ihrer zentralen Rolle für den Ladungsträgertransport von besonderem Interesse.

Bei den vorliegenden Untersuchungen kamen verschiedene Spektroskopien zum Einsatz. Mit einer Kombination von Photoelektronenspektroskopie und Inverser Photoelektronenspektroskopie war es möglich, sowohl eine direkte Bestimmung der Valenz- und Leitungsbandanpassungen an den untersuchten Grenzflächen durchzuführen als auch Oberflächenbandlücken zu bestimmen. Die Messungen wurden durch die volumenempfindliche Röntgenemissionsspektroskopie ideal ergänzt, die – wie diese Arbeit zeigt – zusammen mit der Photoelektronenspektroskopie besonders nützlich bei der Analyse des Durchmischungsverhaltens an Grenzflächen oder auch des Einflusses chemischer Behandlungen auf die chemischen und elektronischen Eigenschaften von Oberflächen ist.

Im ersten Teil der Arbeit wurden vier Grenzflächen in Proben auf der Basis des $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Absorbers von Shell Solar (München) untersucht. Es konnte dabei zunächst das aus früheren Arbeiten gewonnene Wissen über das Durchmischungsverhalten an der $\text{CdS}/\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ -Grenzfläche verallgemeinert werden. So nimmt der Durchmischungsgrad von starker Durchmischung beim schwefelfreien Absorber mit steigendem Schwefelgehalt an der Absorberoberfläche ab, bis bei einem S/Se-Verhältnis von etwa 4, welches der Zusammensetzung des Shell Basislinien-Prozesses entspricht, keine Durchmischung mehr festzustellen ist. Bei den Messungen an der $\text{i-ZnO}/\text{CdS}$ -Grenzfläche wurde ein flacher Leitungsbandverlauf gefunden, zudem konnte eine Durchmischung an dieser Grenzfläche ausgeschlossen werden.

Eine besondere Herausforderung stellten die Messungen an der Grenzfläche des Absorbers zum Molybdänrückkontakt dar, da diese Grenzfläche nach ihrem Entstehen unweigerlich unter der etwa 1-2 μm dicken Absorberschicht begraben liegt. Durch geeignetes Abspalten des Absorbers vom Rückkontakt gelang es, diese Grenzfläche freizulegen und zu spektroskopieren. Dabei konnte unter anderem die Bildung einer $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$ -Schicht auf der Vorderseite des Rückkontaktes nachgewiesen und neue Informationen über die Lokalisierung von Natrium in der CIGSSe-Solarzellenstruktur gesammelt werden.

Die Untersuchungen zur Vorbehandlung des Shell-Absorbers mit einer ammoniakalischen Cd^{2+} -Lösung dienten dem Verständnis der positiven Einflüsse dieser Behand-

9 Zusammenfassung

lung auf den Zellwirkungsgrad. Dabei wurde neben verschiedenen Reinigungswirkungen auf den Absorber als wichtigster Befund die Bildung einer sehr dünnen CdS-Schicht und, für hohe Cd^{2+} -Konzentrationen, einer zusätzlichen $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Schicht auf der Absorberoberfläche nachgewiesen.

Die gewonnenen Erkenntnisse über die Cd^{2+} -Behandlung haben eine besondere Bedeutung für die Untersuchung der Grenzfläche des Absorbers und einer mit ILGAR („Ion Layer Gas Reaction“) hergestellten $\text{Zn}(\text{O},\text{OH})$ -Pufferschicht. An dieser Grenzfläche wurde die Bandanpassung mit und ohne vorherige Cd^{2+} -Behandlung des Absorbers vermessen. Wird die Bandanpassung ohne Vorbehandlung noch durch Adsorbate auf dem Absorber dominiert, wobei man ein „Cliff“ im Leitungsband findet, so ist der Leitungsbandverlauf für die Grenzfläche mit Cd^{2+} -behandeltem Absorber flach, was im Einklang mit den sehr guten Wirkungsgraden steht, die mit solchen Zellen erreicht werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Messungen an Dünnschichtsolarzellen mit selenfreiem $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$ -Absorber diskutiert. Es wurden zunächst die Auswirkungen des nach der Herstellung des Absorbers notwendigen KCN-Ätzschrittes und der anschließend zur Verbesserung des Wirkungsgrades eingesetzten $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Behandlung untersucht. Ein Problem des $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$ -Systems besteht heute noch darin, daß die offene Klemmenspannung geringer ausfällt, als dies aufgrund der im Vergleich zu CuInSe_2 größeren Bandlücke zu erwarten wäre. Modelle, die dies auf eine ungünstige Bandanpassung an der $\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$ -Grenzfläche zurückführen, konnten in dieser Arbeit durch die Messung der Leitungsbandanpassung, die ein deutlich „Cliff“-artiges Verhalten aufweist, bestätigt werden.

Untersuchungen des Einflusses unterschiedlicher Oberflächenszusammensetzungen auf die chemischen und elektronischen Eigenschaften der $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Absorberoberfläche ergaben, wie sich die Bandlücke des Absorbers mit wachsender Kupferverarmung vergrößert und gleichzeitig die Bandverbiegung zunimmt. Diese Messungen sind ein wichtiger Beitrag für das Verständnis des unterschiedlichen Rekombinationsverhaltens und der unterschiedlich guten Wirkungsgrade von Zellen mit kupferreich bzw. kupferarm hergestellten Absorbern.

Im letzten, rein grundlagenorientierten Teil dieser Arbeit wurden Röntgenabsorptions- und resonante Röntgenemissionsmessungen an CdS und ZnS im Vergleich zu von A. Fleszar berechneten theoretischen Spektren, die unter Berücksichtigung der Übergangsmatrixelemente aus einer LDA-Bandstruktur berechnet wurden, diskutiert. Es konnten dabei sowohl Anregungen in exzitonische Zustände als auch kohärente Emission mit Informationen über die Bandstruktur gefunden werden. Auch war es möglich, die Lebensdauern verschiedener Valenzlochzustände zu bestimmen. Die Ergebnisse wurden auch hinsichtlich einer Bestimmung von Bandlücken mit einer Kombination von Röntgenemission und Röntgenabsorption diskutiert. Es zeigt sich, daß so die Bestimmung einer unteren Grenze für die Bandlücke möglich ist, für eine genaue Bestimmung bei den untersuchten Verbindungen jedoch ein Vergleich mit theoretischen Berechnungen notwendig ist.

10 Summary

In this thesis, thin film solar cells based on Cu(In,Ga)(S,Se)_2 – today’s most promising thin film solar cell technology – were spectroscopically analyzed in some detail. Until now, good results could be obtained mainly by empirically optimizing the process parameters, but a further optimization calls for a fundamental understanding of the Cu(In,Ga)(S,Se)_2 solar cell. Since this device is a multilayer system, a detailed knowledge of the chemical, structural, and electronic properties of its interfaces is required.

Partly due to the cost effective production process of the Cu(In,Ga)(S,Se)_2 thin film solar cells, their properties are very different from ideal reference systems like single crystals, which makes them a particularly interesting research field. However, this requires the consideration of two aspects: the investigated samples should originate as close as possible from the industrial production process and, when investigating interfaces, their properties have to be measured directly without relying on previously published bulk properties.

Both aspects have been achieved in this work. Samples were directly taken from the production process of different collaboration partners, and a direct determination of the conduction and valence band alignments, which are crucial for the carrier transport through the cell device, were conducted by a combination of photoelectron spectroscopy and inverse photoemission. These techniques were ideally complemented by x-ray emission spectroscopy, which can be – as shown in this work – particularly helpful when investigating intermixing processes or the influence of chemical treatments on the chemical and electronic properties of surfaces.

In the first part of this thesis, four different interfaces in samples based on the Cu(In,Ga)(S,Se)_2 absorber of Shell Solar were investigated. It could be shown, that the intermixing of sulfur and selenium at the $\text{CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ interface found in earlier measurements is dependent on the sulfur content at the absorber surface. Next, the interface between the CdS buffer layer and the i-ZnO part of the window layer was investigated. For this interface, an intermixing can be excluded and a flat conduction band offset is found.

The investigation of the interface between the absorber and the molybdenum back contact was a special challenge, since this interface is inevitably buried below the approximately 1-2 μm thick absorber layer. By suitably removing the absorber from the back contact, it was possible to investigate this interface with spectroscopic techniques giving insight into the chemical properties of this interface.

The chemical treatment of the absorber by an ammonia-based Cd^{2+} -solution was investigated for a better understanding of its beneficial impact on the cell performance. Apart from a cleaning of the absorber, the main finding was the formation

10 Summary

of a very thin CdS/CdSe layer and, for high Cd^{2+} -concentrations, of an additional $\text{Cd}(\text{OH})_2$ layer on the absorber surface.

The investigated Cd^{2+} treatment significantly improves the performance of cells with a $\text{Zn}(\text{O},\text{OH})$ buffer layer deposited with ILGAR („Ion Layer Gas Reaction“). The band alignment at the interface between ILGAR $\text{Zn}(\text{O},\text{OH})$ and the absorber was investigated with Cd^{2+} treated and untreated absorbers. While the band alignment for untreated absorbers is dominated by adsorbates and a „cliff“ is found, it is flat for the interface with the Cd^{2+} treated absorber.

In the second part of this thesis, measurements of thin film solar cells with selenium-free $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$ absorbers are discussed. These absorbers have a larger band gap than CuInSe_2 , which gives them the potential of higher efficiencies. However, the gain in the open circuit voltage is smaller than expected raising one of the most important questions in the CIGSSe community. In this thesis, this question is answered by a model, that ascribes this behavior to an unfavorable band alignment at the CdS/ $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$ interface. The model is supported by the measurement of the band alignment showing a pronounced „cliff“ in the conduction band.

The investigation of the influence of different absorber surface compositions on the chemical and electronic properties of the $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ surface shows, that the surface band gap is increased by increasing copper depletion. In parallel, an increase of the surface band bending could be observed. These measurements are an important contribution to the understanding of the different recombination behaviors and efficiencies of cells with copper-rich and copper-poor absorbers.

In the last part of this thesis, x-ray absorption and resonant x-ray emission spectra of CdS and ZnS (i.e. the currently preferred buffer material (CdS) as well as one of its most promising alternatives (ZnS) for $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ solar cells) were discussed and compared to calculations of A. Fleszar. In these calculations theoretical spectra were obtained ad hoc using an LDA band structure taking the transition matrix elements into account. Thereby valuable information about the band structure could be extracted from the coherent emission in the resonant spectra. Moreover lifetimes of different valence hole states were determined with the surprising observation of an 1.5 eV lifetime broadening of the S 3s deep valence hole. The results are discussed with respect to the determination of band gaps by a combination of x-ray emission and x-ray absorption spectroscopy. The entire investigation shows that it is possible to determine a lower limit for the band gap with this combination of experimental techniques, but that a more exact determination requires the comparison with theoretical calculations.

A Anhang

A.1 Bestimmung der Stöchiometrien mit XPS

Nimmt man eine homogene, atomar ebene Oberfläche an, so ergibt sich die Intensität einer XPS-Linie folgendermaßen:

$$\begin{aligned} I(Z, N, h\nu, E_{kin}, d) &\propto \sigma(Z, N, h\nu) \cdot T(E_{kin}/E_{pass}) \cdot \int_0^d c(Z, x) \cdot e^{-x/\lambda(E_{kin})} dx \\ &= c(Z) \cdot \sigma(Z, N, h\nu) \cdot T(E_{kin}/E_{pass}) \cdot \lambda(E_{kin})(1 - e^{-d/\lambda(E_{kin})}). \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Dabei bezeichnet c die Konzentrationsverteilung des Elementes Z im untersuchten Bereich der Probe, N das Rumpfniveau, d die Dicke der untersuchten Schicht ($d=\infty$ für Volumenproben), λ die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen, σ den Wirkungsquerschnitt für den betrachteten Übergang, T die Transmission des Elektronenanalysators, $h\nu$ die Energie der anregenden Strahlung, E_{kin} die daraus resultierende kinetische Energie der Photoelektronen und E_{pass} die verwendete Paßenergie des Analysators. Für eine ausreichend dicke Schicht (größer als etwa 10 nm) und unter Annahme einer homogenen Konzentrationsverteilung c wird Gleichung A.1 in guter Näherung zu:

$$I(Z, N, h\nu, E_{kin}) \propto c(Z) \cdot \sigma(Z, N, h\nu) \cdot T(E_{kin}/E_{pass}) \cdot \lambda(E_{kin}). \quad (\text{A.2})$$

In Kenntnis von $\sigma(Z, N, h\nu)$, $\lambda(E_{kin})$ und $T(E_{kin}/E_{pass})$ kann damit prinzipiell aus der Messung von $I(Z, N, h\nu, E_{kin})$ das Verhältnis verschiedener Elemente und damit die Zusammensetzung der Probenoberfläche bestimmt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Wirkungsquerschnitte σ wurden [193] entnommen.

Die inelastische mittlere freie Weglänge kann näherungsweise mit der in Abb. A.1 dargestellten sogenannten universellen Kurve beschrieben werden [194]. Für kinetische Energien über 30 eV hat diese eine Energieabhängigkeit der Form $\lambda \propto \sqrt{E_{kin}}$. Im allgemeinen hängt λ allerdings vom untersuchten Material ab, wie durch die in Abb. A.1 eingezeichneten Meßwerte angedeutet wird. Es gibt verschiedene neuere theoretische Ansätze, λ auch abhängig vom untersuchten Material zu berechnen [195–198]. Für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen gibt es allerdings keine Datenbasis, die der universellen Kurve überlegen erscheint, weshalb hier $\lambda \propto \sqrt{E_{kin}}$ angenommen wurde.

Die Transmissionsfunktion des für diese Arbeit verwendeten VG CLAM 4 Elektronen-Analysators wurde mit Hilfe von Vergleichsspektren, bei denen die Transmissionsfunktion des Analysators in einem aufwendigen Verfahren korrigiert wurde, aus [199] ermittelt. Die Energieabhängigkeit der Transmissionsfunktion ist für den im Aufbau

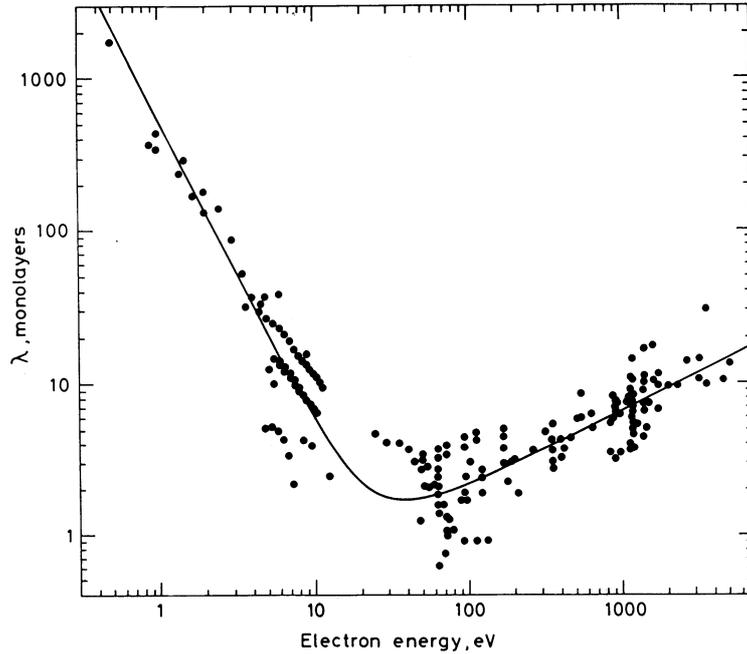


Abbildung A.1: Universelle Kurve für die inelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper (aus [9]).

dem CLAM 4 sehr ähnlichen MK ESCALAB II Analysator in [199] detailliert beschrieben. Bei niedrigen E_{kin} wird die Transmission einzig durch die Apertur der Linse bestimmt und ist so unabhängig von E_{kin} . Im Bereich mittlerer E_{kin} bleibt die Linse in der nichtdispersiven Richtung des Analysators weiterhin der begrenzende Faktor, während der Raumwinkel in der dispersiven Richtung nun von den Halbkugeln begrenzt wird, was zu einer Energieabhängigkeit der Form $T \propto 1/\sqrt{E_{kin}}$ führt. Bei hohen E_{kin} wird schließlich auch die nichtdispersive Richtung von den Halbkugeln bestimmt und man erhält $T \propto 1/E_{kin}$. Die Grenzen zwischen diesen Bereichen werden dabei durch den Quotienten zwischen Paßenergie E_{pass} und E_{kin} festgelegt.

In Abb. A.2 sind Silberspektren, die mit einer so gearteten optimierten Transmissionsfunktion an das Referenzspektrum aus [199] angepaßt wurden, dargestellt. Dabei stimmt das Spektrum für $E_{pass}=50$ eV fast über das gesamte Spektrum sehr gut mit der Referenz überein. Für das Spektrum bei $E_{pass}=20$ eV findet man im Bereich mittlerer kinetischer Energien eine zu hohe Untergrundzählrate aufgrund von Streuung im Analysator, die bei niedrigeren E_{pass} zunimmt [199]. Die zur Korrektur verwendete Transmissionsfunktion wird in Abb. A.3 wiedergegeben.

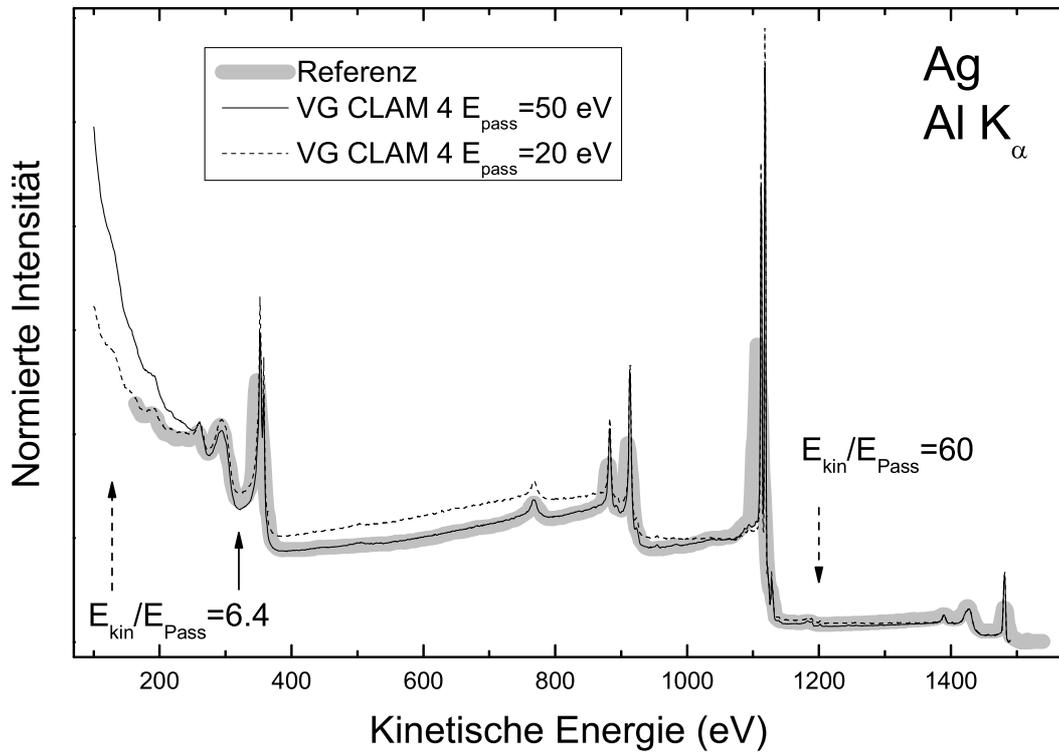


Abbildung A.2: An das Silberreferenzspektrum [199] angepaßte Silberspektren bei 20 eV und 50 eV Passenergie.

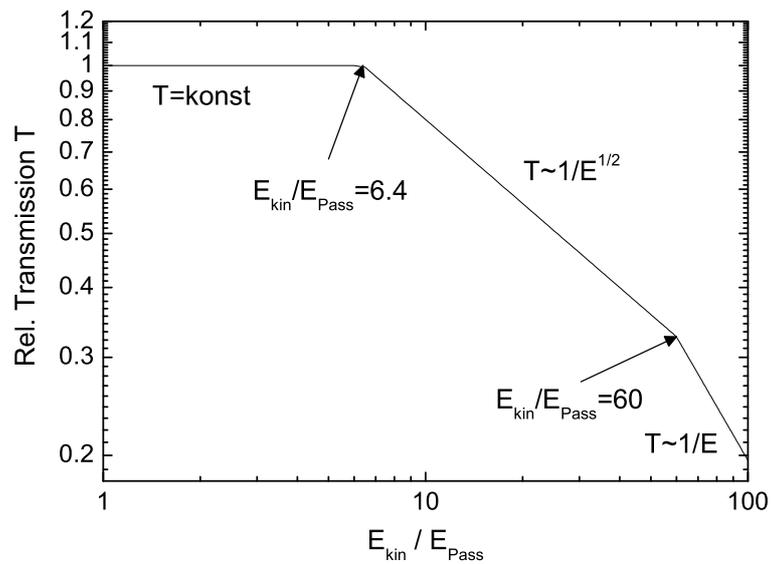


Abbildung A.3: Transmissionsfunktion des CLAM4-Analysators.

A.2 Bestimmung der Dicke dünner Schichten mit XPS

Gewöhnlich werden die Dicken einer Schicht über die exponentielle Dämpfung einzelner Substratlinien mit der Gleichung

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-d/\lambda(E_{kin})} \quad (\text{A.3})$$

bestimmt. Dabei bezeichnet I die Intensität der betrachteten Linie, d die Dicke der Schicht und $\lambda(E_{kin})$ die mittlere freie inelastische Weglänge der Elektronen. Hat das Substrat ohne Deckschicht jedoch eine andere Zusammensetzung als mit Deckschicht, so scheitert diese Vorgehensweise. Daher wird, wo notwendig, in dieser Arbeit ein anderer Ansatz gewählt. Betrachtet man das Intensitätsverhältnis zweier Linien desselben Elementes mit möglichst unterschiedlichen kinetischen Energien und damit unterschiedlichen mittleren freien inelastischen Weglängen λ' und λ'' der Elektronen, so erhält man:

$$\frac{I'}{I''} = \frac{I'_0 \cdot e^{-d/\lambda'}}{I''_0 \cdot e^{-d/\lambda''}} \quad (\text{A.4})$$

Mit der daraus folgenden Gleichung

$$d = \frac{\lambda' \cdot \lambda''}{\lambda' - \lambda''} \ln \left(\frac{I' \cdot I''_0}{I'' \cdot I'_0} \right) \quad (\text{A.5})$$

kann man die Schichtdicke berechnen. Bei diesem Ansatz ist es wichtig, daß die verwendeten Linien möglichst weit auseinander liegen – je näher diese zusammenliegen, desto größer ist der Fehler.

A.3 Anpassung des Spektrums der Fermifunktion zur Bestimmung der apparativen Auflösung

Nimmt man an, daß bei PES und IPES die apparative Verbreiterung gaußförmig ist, so entspricht das Spektrum der Fermikante in guter Näherung einer Faltung von Gauß und Fermifunktion multipliziert mit der Zustandsdichte:

$$\begin{aligned} I(E_0, T, \sigma) &= \rho(E_0) \cdot (Fermi_{T, E_F} * Gauß_{\sigma})(E_0) \\ &= \rho(E_0) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}} dE \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Dieses Integral läßt sich analytisch nicht lösen. Um dennoch einen geschlossenen Ausdruck zu bekommen, der sich leicht in einer Fitprozedur verwenden läßt, wird für diese Arbeit die Fermifunktion als eine Faltung zwischen der Fermifunktion bei T=0 (einer Stufenfunktion) und einer Gaußfunktion der Breite $\sigma_F(k_B T)$ angenähert:

$$\begin{aligned} I(E_0, T, \sigma) &\approx ((Fermi_{0, E_F} * Gauß_{\sigma_F(k_B T)}) * Gauß_{\sigma})(E_0) \cdot \rho(E_0) \\ &= (Fermi_{0, E_F} * Gauß_{\sqrt{\sigma_F(k_B T)^2 + \sigma^2}}) \cdot \rho(E_0) \\ &= (Fermi_{0, E_F} * Gauß_{\sigma_{ges}}) \cdot \rho(E_0) \\ &= \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{E_F - E_0}{\sigma_{ges} \sqrt{2}} \right) \right) \cdot \rho(E_0) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

A.3 Anpassung des Spektrums der Fermifunktion zur Bestimmung der apparativen Auflösung

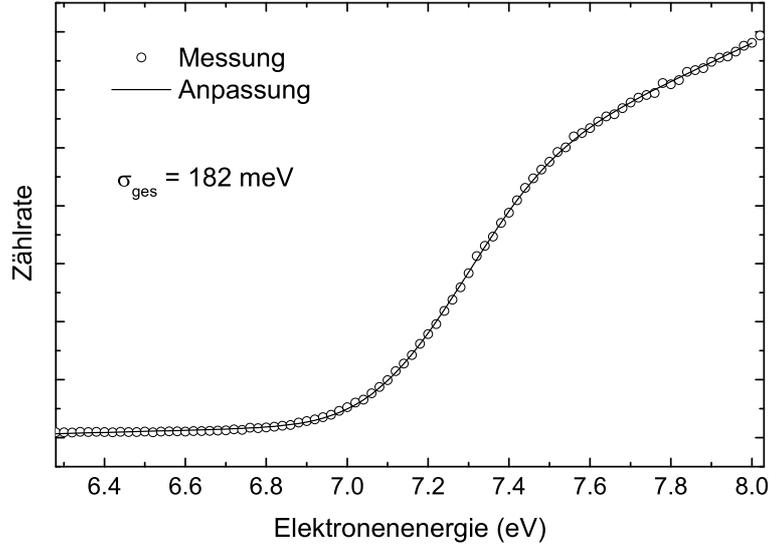


Abbildung A.4: IPES-Spektrum einer Goldfolie (Kreise) und Anpassung des Spektrums mit Gleichung A.9.

Es muß nun noch $\sigma(k_B T)$ so bestimmt werden, daß die Annäherung der Fermifunktion möglichst gut gelingt. Dies wird durch Minimieren der quadratischen Abweichung zwischen Fermifunktion und ihrer Näherung erreicht. Man findet dabei folgenden sehr einfachen Zusammenhang:

$$\sigma_F(k_B T) = 1,70 \cdot k_B T \quad (\text{A.8})$$

Die Näherung stellt sich als sehr gut heraus (maximale Abweichung zwischen Fermifunktion und ihrer Näherung $< 1\%$). Für Gold kann man die Zustandsdichte rund um die Fermikante mit einer linearen Funktion annähern. Addiert man zusätzlich noch eine lineare Funktion, die den Untergrund bei der Messung beschreibt, so erhält man folgende Fitfunktion:

$$I'(E_0) = \frac{a \cdot E_0 + b}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{E_F - E_0}{\sigma_{ges} \sqrt{2}} \right) \right) + c \cdot E_0 + d$$

mit $\sigma_{ges} = \sqrt{(1,70 \cdot k_B T)^2 + \sigma^2}$ (A.9)

Abb. A.4 zeigt eine mit IPES aufgenommene Fermikante einer polykristallinen Goldfolie, zusammen mit ihrer Anpassung gemäß Gleichung A.9. Aus dem Fitparameter σ_{ges} kann nun unter Kenntnis der Temperatur (hier: Raumtemperatur) die apparative Verbreiterung berechnet werden. Im dargestellten Fall errechnet sich die Halbwertsbreite der experimentellen gaußförmigen Verbreiterung folgendermaßen:

$$\begin{aligned} FWHM_{Exp} &= 2\sqrt{2 \ln 2} \cdot \sigma \\ &= 2\sqrt{2 \ln 2} \cdot \sqrt{(182 \text{ meV})^2 - (1,70 \cdot 25 \text{ meV})^2} \\ &= 417 \text{ meV} \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

A Anhang

Literaturverzeichnis

- [1] K. Ramanathan, Vortrag bei der IEEE PVSC, Florida (2005).
- [2] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari und W. Warta, Prog. Photovolt. Res. Appl. **12**, 55 (2004).
- [3] M. Bär, H.-J. Muffler, Ch.-H. Fischer und M. Ch. Lux-Steiner, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **67**, 113 (2001).
- [4] H. Hertz, Annalen der Physik **31**, 983 (1887).
- [5] W. Hallwachs, Annalen der Physik **33**, 301 (1888).
- [6] K. Siegbahn, Nobel Lecture (1981).
- [7] C. Nordling, E. Sokolowski und K. Siegbahn, Phys. Rev. **105**, 1676 (1957).
- [8] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, Springer Verlag, Berlin (2003).
- [9] D. Briggs und M. P. Seah, Practical Surface Analysis I, Wiley & Sons, New York (1983).
- [10] O. Hemmers, R. Guillemin und D. W. Lindle, Radiat. Phys. Chem. **70**, 123 (2004).
- [11] C. D. Wagner, Farad. Discuss. Chem. Soc. **60**, 291 (1975).
- [12] C. D. Wagner, Anal. Chem. **47**, 1201 (1975).
- [13] V. Dose, Appl. Phys. **14**, 117 (1977).
- [14] V. Dose, Surf. Sci. Rep. **5**, 337 (1985).
- [15] N. V. Smith, Rep. Prog. Phys. **51**, 1227 (1988).
- [16] T. A. Callcott, Soft X-ray Fluorescence Spectroscopy. In: experimental methods in the physical sciences 32, Academic Press (1998).
- [17] S. Eisebitt und W. Eberhardt, J. Electr. Spectr. rel. Phenom. **110-111**, 335 (2000).
- [18] A. Nilsson und L. G. M. Pettersson, Surf. Sci. Rep. **55**, 49 (2004).

Literaturverzeichnis

- [19] T. Mayer-Kuckuk, Atomphysik, Teubner, Stuttgart (1997).
- [20] J. J. Sakurai, Advanced Quantum Mechanics, 10th printing, Addison-Wesley (1984).
- [21] P. D. Johnson und Y. Ma, Phys. Rev. B **49**, 5024 (1994).
- [22] Y. Ma, Phys. Rev. B **49**, 5799 (1994).
- [23] Y. Ma, K. E. Miyano, P. L. Cowan, Y. Aglitzkiy und B. A. Karlin, Phys. Rev. Lett. **74**, 478 (1995).
- [24] J. Stöhr, NEXAFS Spectroscopy, Springer, Berlin-Heidelberg-New York (1992).
- [25] X. Liu und J. R. Sites, Proceedings of the AIP conference, Lakewood, S. 444 (1996).
- [26] I. Hegel, A. Neisser, R. Klenk und M. Ch. Lux-Steiner, Thin Solid Films **361-362**, 458 (2000).
- [27] R. Klenk, Thin Solid Films **387**, 135 (2001).
- [28] D. Eich, K. Ortner, U. Groh, Z. H. Chen, C. R. Becker, G. Landwehr, R. Fink und E. Umbach, Phys. Status Solidi A **173**, 261 (1999).
- [29] Th. Gleim, C. Heske, E. Umbach, C. Schumacher, W. Faschinger, Ch. Ammon, M. Probst und H.-P. Steinrück, Appl. Phys. Lett. **78**, 1867 (2001).
- [30] Th. Gleim, C. Heske, E. Umbach, C. Schumacher, S. Gundel, W. Faschinger, A. Fleszar, Ch. Ammon, M. Probst und H.-P. Steinrück, Surf. Sci. **531**, 77 (2003).
- [31] D. Eich, Doktorarbeit, Universität Würzburg (2000).
- [32] M. T. Anthony und M. P. Seah, Surf. Interface Anal. **6**, 95 (1984).
- [33] F. Ciccacci, E. Vescovo, D. De Rossi und M. Tosca, Nucl. Instr. and Meth. **B53**, 218 (1991).
- [34] D. Jacob, Diplomarbeit, Universität Würzburg (1995).
- [35] J. J. Jia, T. A. Callcott, J. Yurkas, A. W. Ellis, F. J. Himpsel, M. G. Samant, J. Stöhr, D. L. Ederer, J. A. Carlisle, E. A. Hudson, L. J. Terminello, D. K. Shuh und R. C. C. Perera, Rev. Sci. Instrum. **66**, 1394 (2005).
- [36] S. Wei und A. Zunger, J. Appl. Phys. **78**, 3846 (1995).
- [37] B. Tell, J. L. Shay und H. M. Kasper, Phys. Rev. B **4**, 2463 (1971).

- [38] H. W. Schock, Dünnschichtsolarzellen aus polykristallinen Verbindungshalbleitern, in Solarzellen: Physikalische Grundlagen und Anwendungen in der Photovoltaik, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (1993).
- [39] C. H. Henry, J. Appl. Phys. **51**, 4494 (1980).
- [40] J. Palm, V. Probst, W. Stetter, R. Toelle, S. Visbeck, H. Calwer, T. P. Niesen, H. Vogt, O. Hernández, M. Wendel und F. H. Karg, Thin Solid Films **451-452**, 544 (2004).
- [41] V. Probst, W. Stetter, J. Palm, S. Zweigart, M. Wendl, H. Vogt, K.-D. Ufert, H. Calwer, B. Freienstein und F. H. Karg, Proceedings of the 17th EC PVSEC, S. 1005 (2001).
- [42] M. Bodegard, L. Stolt und J. Hedström, Proceedings of the 12th Europ. Solar Energy Conf., Bedford, S. 1743 (1994).
- [43] D. F. Dawson-Elli, C. B. Moore, R. R. Gay und C. L. Jensen, Proceedings of the 1st World Conf. on Photovolt. Energy Conv., New York, S. 152 (1994).
- [44] U. Rau, M. Schmitt, F. Engerhardt, O. Seifert, J. Parisi, W. Riedel, J. Rimmach und F. H. Karg, Solid State Commun. **107**, 59 (1998).
- [45] L. Kronik, D. Cahen und H.-W. Schock, Adv. Mater. **10**, 31 (1998).
- [46] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, S. Kakar, T. van Buuren, C. Bostedt, L. J. Terminello, M. M. Grush, T. A. Callcott, F. J. Himpsel, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, W. Riedel und F. H. Karg, Appl. Phys. Lett. **75**, 2028 (1999).
- [47] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, T. van Buuren, C. Bostedt, S. Kakar, L. J. Terminello, M. M. Grush, T. A. Callcott, F. J. Himpsel, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, W. Riedel und F. H. Karg, Surf. Interface Anal. **30**, 459 (2000).
- [48] C. Heske, R. Fink, E. Umbach, W. Riedel und F. H. Karg, Cryst. Res. Technol. **31**, 465 (1996).
- [49] C. Heske, R. Fink, E. Umbach, W. Riedel und F. H. Karg, Appl. Phys. Lett. **68**, 3431 (1996).
- [50] C. Heske, G. Richter, Zhonghui Chen, R. Fink, E. Umbach, W. Riedel und F. H. Karg, J. Appl. Phys. **82**, 2411 (1997).
- [51] D. W. Niles, M. Al-Jassim und K. Ramanathan, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 291 (1999).
- [52] V. Probst, W. Stetter, W. Riedel, H. Vogt, M. Wendel, H. Calwer, S. Zweigart, K.-D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva und F. H. Karg, Thin Solid Films **387**, 262 (2001).

Literaturverzeichnis

- [53] M. Bär, Doktorarbeit, Hahn-Meitner-Institut Berlin (2003).
- [54] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald und H.-W. Schock, *J. Appl. Phys.* **73**, 2902 (1993).
- [55] T. Dullweber, G. Hanna, U. Rau und H.-W. Schock, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67**, 145 (2001).
- [56] J. A. M. AbuShama, S. Johnston, T. Moriarty, G. Teeter, K. Ramanathan und R. Noufi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **12**, 39 (2004).
- [57] M. Turowski, M. K. Kelly und G. Margaritondo, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 768 (1984).
- [58] A. J. Nelson und S. Gebhard, *Phys. Rev. B* **42**, 7518 (1990).
- [59] A. J. Nelson, D. Niles, L. L. Kazmerski, D. Rioux, R. Patel und H. Höchst, *J. Appl. Phys.* **72**, 976 (1992).
- [60] B. Dimmler, F. Grunwald, D. Schmid und H.-W. Schock, *Proceedings of the IEEE E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Las Vegas*, S. 1088 (1991).
- [61] L. Kronik, L. Burnstein, M. Leibovitch und Y. Shapira, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1405 (1995).
- [62] D. W. Niles, M. Contreras, K. Ramanathan und R. Noufi, *Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Solar Energy Conference, Washington D.C.*, S. 833 (1996).
- [63] M. A. Contreras, H. Wiesner, D. Niles, K. Ramanathan, R. Matson, J. Tuttle, J. Keane und R. Noufi, *Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Solar Energy Conference, Washington D.C.*, S. 809 (1996).
- [64] T. Nakada, H. Fukuda, A. Kunioka und S. Niki, *Proceedings of the 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nice*, S. 1597 (1995).
- [65] T. Löher, W. Jaegermann und C. Pettenkofer, *J. Appl. Phys.* **77**, 731 (1995).
- [66] S. Wei und A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2549 (1993).
- [67] K. Ramanathan, H. Wiesner, S. Asher, D. Niles, R. N. Bhattacharya, J. Keane, M. A. Contreras und R. Noufi, *Proceedings of the 2nd World Conference of Photovoltaic Energy Conversion, Wien*, S. 477 (1998).
- [68] T. Wada, S. Hayashi, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, T. Sato, T. Negami und M. Nishitani, *Proceedings of the 2nd World Conference of Photovoltaic Energy Conversion, Wien*, S. 403 (1998).
- [69] T. Nakada und A. Kunioka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2444 (1999).

- [70] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, T. van Buuren, C. Bostedt, L. J. Terminello, S. Kakar, M. M. Grush, T. A. Callcott, F. J. Himpsel, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, W. Riedel und F. H. Karg, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1451 (1999).
- [71] U. Rau und M. Schmidt, *Thin Solid Films* **387**, 141 (2001).
- [72] D. Eich, U. Herber, U. Groh, U. Stahl, C. Heske, M. Marsi, M. Kiskinova, W. Riedl, R. Fink und E. Umbach, *Thin Solid Films* **361362**, 258 (2000).
- [73] M. Ruckh, D. Schmid und H.-W. Schock, *J. Appl. Phys.* **76**, 5945 (1994).
- [74] F. Säuberlich, J. Fritsche, R. Hunger und A. Klein, *Thin Solid Films* **431432**, 378 (2003).
- [75] D. W. Niles, K. Ramanathan, F. Hasoon, R. Noufi, B. J. Tielsch und J. E. Fulghum, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 3044 (1997).
- [76] C. Heske, R. Fink, E. Umbach, W. Riedl und F. H. Karg, *Cryst. Res. Technol.*, 919 (1996).
- [77] K. Otte, G. Lippold, F. Frost, A. Schindler, F. Bigl, M. V. Yakushev und R. D. Tomlinson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 19 (1999).
- [78] G. Deroubaix und P. Marcus, *Surf. Interface Anal.* **18**, 39 (1992).
- [79] B. J. Coppa, C. C. Fulton, P. J. Hertlieb, R. F. Davis, B. J. Rodriguez, B. J. Shields und R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.* **95**, 5856 (2004).
- [80] M. Kunat, St. Gil Girol, U. Burghaus und Ch. Wöll, *J. Phys. Chem B* **107**, 14350 (2003).
- [81] S. W. Gaarenstroom und N. Winograd, *J. Chem. Phys.* **67**, 3500 (1977).
- [82] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, New York, Wiley Interscience Publication, S. 848f (1981).
- [83] *Landolt-Börnstein*, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series 22, S. 160 (1987).
- [84] A. Niemegeers, M. Burgelman, R. Herberholz, U. Rau, D. Hariskos und H.-W. Schock, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **6**, 407 (1998).
- [85] K. Orgassa, H.-W. Schock und J.-H. Werner, *Thin Solid Films* **431-432**, 387 (2003).
- [86] P. E. Russell, O. Jamjoum, R. K. Ahrenkiel, L. L. Kazmerski, R. A. Mickelsen und W. S. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 995 (1982).
- [87] W. Jaegermann, T. Löher und C. Pettenkofer, *Cryst. Res. Technol.* **31**, 273 (1996).

Literaturverzeichnis

- [88] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki und T. Negami, *Thin Solid Films* **387**, 118 (2001).
- [89] N. Kohara, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, T. Negami und T. Wada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67**, 209 (2001).
- [90] S. Nishiwaki, N. Kohara, T. Negami und T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L71 (1998).
- [91] T. Wada, N. Kohara, T. Negami und M. Nishitani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L1253 (1996).
- [92] Th. Glatzel, D. Fuertes Marron, Th. Schedel-Niedrig, S. Sadewasser und M. Ch. Lux-Steiner, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2017 (2002).
- [93] D. Fuertes Marron, A. Meeder, U. Bloeck, P. Schubert-Bischoff, N. Pfänder, R. Würz, S. M. Babu, Th. Schedel-Niedrig und M. Ch. Lux-Steiner, *Thin Solid Films* **431-432**, 237 (2003).
- [94] R. Scheer und H. J. Lewerenz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1924 (1995).
- [95] J. H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B. L. Ballard und P. K. Predecki, *Thin Solid Films* **260**, 26 (1995).
- [96] T. D. Dzhafarov, M. S. Sadigov, E. Cingi, E. Bacaksiz und M. Caliskan, *J. of Mat. Sci. Lett.* **19**, 1521 (2000).
- [97] URL: http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants/atten2.html.
- [98] J. E. Jaffe und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **28**, 5822 (1983).
- [99] H.-J. Muffler, M. Bär, Ch.-H. Fischer, R. Gay, F. H. Karg und M. Ch. Lux-Steiner, *Proceedings of the 28th Photov. Spec. Conf., Anchorage, USA* (2000).
- [100] K. Ramanathan, R. N. Bhattacharya, J. Granatan, J. Webb, D. Niles, M. A. Contreras, H. Wiesner, F. S. Hasoon und R. Noufi, *Proceedings of the 26th PVSC*, S. 319 (1997).
- [101] B. Canava, J.-F. Guillemoles, E.-B. Yousfi, P. Cowache, H. Kerber, A. Loeffl, H.-W. Schock, M. Powalla, D. Hariskos und D. Lincot, *Thin Solid Films* **361-362**, 187 (2000).
- [102] D. Cahen und R. Noufi, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 558 (1989).
- [103] L. Kronik, U. Rau, J.-F. Guillemoles, D. Braunger, H.-W. Schock und D. Cahen, *Thin Solid Films* **361-362**, 353 (2000).
- [104] U. Rau, D. Braunger, R. Herberholz und H.-W. Schock, *J. Appl. Phys.* **86**, 497 (1999).

- [105] R. Hunger, T. Schulmeyer, A. Klein, W. Jaegermann, K. Sakurai, S. Niki, R. Kniese und M. Powalla, Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka (2003).
- [106] C. D. Wagner in *Practical Surface Analysis* (Wiley, New York) (1990).
- [107] C. Heske, U. Groh, O. Fuchs, E. Umbach, N. Franco, C. Bostedt, L. J. Terminello, R. C. C. Perera, K. H. Hallmeier, A. Preobrajenski, R. Szargan, S. Zweigart, W. Riedl und F. H. Karg, Phys. Status Solidi A **187**, 13 (2001).
- [108] M. Bär, unveröffentlichte Daten (2002).
- [109] J. Kessler, M. Ruckh, D. Hariskos, U. Rühle, R. Menner und H.-W. Schock, Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf., S. 447 (1993).
- [110] A. Ennaoui, M. Weber, M. Saad, W. Harneit, M. Ch. Lux-Steiner und F. H. Karg, Thin Solid Films **361-362**, 450 (2000).
- [111] T. Nakada und M. Mizutani, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L165 (2002).
- [112] R. O. Borges, D. Lincot und J. Videl, Proceedings of the 11th EPSEC, S. 862 (1992).
- [113] E. B. Yousfi, T. Asikainen, V. Pietu, P. Cowache, M. Powalla und D. Lincot, Thin Solid Films **361-362**, 183 (2000).
- [114] D. Gal, G. Hodes, D. Lincot und H.-W. Schock, Thin Solid Films **361-362**, 79 (2000).
- [115] Th. Glatzel, Doktorarbeit, Hahn-Meitner-Institut Berlin (2003).
- [116] M. Bär, H.-J. Muffler, Ch.-H. Fischer und M. Ch. Lux-Steiner, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **67**, 113 (2000).
- [117] J. Möller, Ch.-H. Fischer, H.-J. Muffler, R. Könenkamp, I. Kaiser, C. Kelch und M. Ch. Lux-Steiner, Thin Solid Films **361-362**, 113 (2000).
- [118] M. Bär, Ch.-H. Fischer, H.-J. Muffler, B. Leupolt, T. P. Niesen, F. H. Karg und M. Ch. Lux-Steiner, Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, S. 636 (2002).
- [119] M. Bär, Ch.-H. Fischer, H.-J. Muffler, S. Zweigart, F. H. Karg und M. Ch. Lux-Steiner, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **75**, 101 (2002).
- [120] M. Bär, H.-J. Muffler, Ch.-H. Fischer und M. Ch. Lux-Steiner, Proceedings of the 16th EPSEC, Glasgow, S. 883 (2000).
- [121] A. Niemegeers, M. Burgelman und A. de Vos, Appl. Phys. Lett. **67**, 843 (1995).
- [122] R. Scheer, Trends Vac. Sci. Technol. **2**, 77 (1997).

Literaturverzeichnis

- [123] G. Storch, Diplomarbeit, Universität Würzburg (2004).
- [124] R. Kaigawa, A. Neisser, R. Klenk und M. Ch. Lux-Steiner, *Thin Solid Films*, **415** (2002).
- [125] S. Siebentritt, *Thin Solid Films* **403-404**, 1 (2002).
- [126] R. Herberholz, V. Nadenau, U. Rühle, C. Köble, H.-W. Schock und B. Dimmler, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **49**, 227 (1997).
- [127] A. Jasenek und U. Rau, *J. Appl. Phys.* **90**, 650 (2001).
- [128] A. Jasenek, H.-W. Schock, J.-H. Werner und U. Rau, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2922 (2001).
- [129] N. G. Dhere, S. R. Ghongadi, M. B. Pandit, A. H. Jahagirdar und D. Scheiman, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **10**, 407 (2002).
- [130] R. Scheer, T. Walter, H.-W. Schock, M. L. Fearheiley und H. J. Lewerenz, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3294 (1993).
- [131] M. Aggour, U. Störkel, C. Murrell, S. A. Campbell, H. Jungblut, P. Hoffmann, R. Mikalo, D. Schmeißer und H. J. Lewerenz, *Thin Solid Films* **403-404**, 57 (2002).
- [132] M. Weber, R. Scheer, H. J. Lewerenz, H. Jungblut und U. Störkel, *J. Electrochem. Soc.* **149**, G77 (2002).
- [133] R. Scheer und H. J. Lewerenz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 51 (1994).
- [134] Y. Onuma, K. Takeuchi, S. Ichikawa, M. Harada, H. Tanaka, A. Koizumi und Y. Miyajima, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **69**, 261 (2001).
- [135] H. J. Lewerenz, H. Goslowsky und F. A. Thiel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **9**, 159 (1983).
- [136] H. J. Lewerenz und H. Goslowsky, *J. Appl. Phys.* **63**, 1420 (1988).
- [137] H. Goslowsky, H.-M. Kühne, H. Neff, R. Kötz und H. J. Lewerenz, *Surf. Sci.* **149**, 191 (1985).
- [138] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben und J. Chastain (editor), *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation (1992).
- [139] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westernik, G. A. Sawatzky und M. T. Czyzyk, *Phys. Rev. B* **38**, 11322 (1988).
- [140] C. Klauber, *Appl. Surf. Sci.* **70/71**, 35 (1993).

- [141] E. Z. Kurmaev, J. van Ek, D.L. Ederer, L. Zhou, T. A. Callcott, R. C. C. Perera, V. M. Cherkashenko, S. N. Shamin, V. A. Trofimova, S. Bartowski, M. Neumann, A. Fujimori und V. P. Moloshag, *J. Phys. : Condens. Matter* **10**, 1687 (1998).
- [142] N. G. Dhere, private Mitteilung (2005).
- [143] L. Weinhardt, Diplomarbeit, Universität Würzburg (2001).
- [144] K. Ito, N. Matsumoto, T. Horiuchi, K. Ichino, H. Shimoyama, T. Ohashi, Y. Hashimoto, I. Hegel, J. Beier, R. Klenk, A. Jäger-Waldau und M. Ch. Lux-Steiner, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 126 (2000).
- [145] M. Gloeckler und J. R. Sites, *Thin Solid Films im Druck* (2005).
- [146] R. Scheer, I. Luck und H. J. Lewerenz, *Proceedings of the 12th EPSEC, Amsterdam*, S. 1751 (1994).
- [147] Y. Hashimoto, K. Takeuchi und K. Ito, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 980 (1995).
- [148] A. Klein, T. Löher, Y. Tomm, C. Pettenkofer und W. Jaegermann, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1299 (1997).
- [149] O. d. Melo, L. Hernández, O. Zelaya-Angel, R. Lozada-Morales, M. Becerril und E. Vasco, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1278 (1994).
- [150] M. Turcu, O. Pakma und U. Rau, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2598 (2002).
- [151] U. Rau, A. Jasenek, H.-W. Schock, F. Engerhardt und Th. Meyer, *Thin Solid Films* **361-362**, 298 (2000).
- [152] M. Turcu und U. Rau, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1591 (2003).
- [153] M. Turcu und U. Rau, *Thin Solid Films* **431-432**, 158 (2003).
- [154] A. M. Gabor, J. Tuttle, M. Contreras, D. Albin, A. Franz, D. Niles und R. Noufi, *Proceedings of the 12th EPSEC, Amsterdam*, S. 939 (1994).
- [155] G. Hanna, private Mitteilung (2003).
- [156] M. A. Contreras, J. Tuttle, D. Albin, A. Tennant und R. Noufi, *Proceedings of the 23rd IEEE PVSC, Louisville* (1993).
- [157] U. Gelius, P. F. Heden, J. Hedman, B. J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling und K. Siegbahn, *Phys. Scr.* **2**, 70 (1970).
- [158] A. Kylner und 1816 (1999). 146 (5), *J. Electrochem. Soc.* **146**, 1816 (1999).
- [159] D. Hariskos, S. Spiering und M. Powalla, *Thin Solid Films*, in press (2005).
- [160] U. Winkler, Doktorarbeit, Universität Würzburg (2001).

Literaturverzeichnis

- [161] S. Joshi, Doktorarbeit, Universität Würzburg (2004).
- [162] A. D. Dinsmore, D. S. Hsu, S. B. Qadri, J. O. Cross, T. A. Kennedy, H. F. Gray und B. R. Ratna, *J. Appl. Phys.* **88**, 4985 (2000).
- [163] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss und A. P. Alivisatos, *Science* **281**, 2013 (1998).
- [164] P. Schröer, P. Krüger und J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **48**, 18264 (1993).
- [165] K. J. Chang, S. Froyen und M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **28**, 4736 (1983).
- [166] Y. Xu und W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **48**, 4335 (1993).
- [167] W. Luo, S. Ismail-Beigi, M. L. Cohen und S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **66**, 195215 (2002).
- [168] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M. L. Cohen und S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **50**, 10780 (1994).
- [169] L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk und D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **9**, 600 (1974).
- [170] N. G. Stoffel, *Phys. Rev. B* **28**, 3306 (1983).
- [171] A. P. J. Stampfl, Ph. Hofmann, O. Schaff und A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. B* **55**, 9679 (1997).
- [172] S. R. Barman, S. A. Ding, G. Neuhold, K. Horn, D. Wolfframm und D. A. Evans, *Phys. Rev. B* **58**, 7053 (1998).
- [173] J. Lüning, J. Rockenberger, S. Eisebitt, J.-E. Rubensson, A. Karl, A. Kornowski, H. Weller und W. Eberhardt, *Solid State Commun.* **112**, 5 (1999).
- [174] L. Zhou, T. A. Callcott, J. J. Jia, D. L. Ederer und R. C. C. Perera, *Phys. Rev. B* **55**, 5051 (1997).
- [175] A. Fleszar, unveröffentlichte Daten (2005).
- [176] M. O. Krause und J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 329 (1979).
- [177] P. H. Citrin, P. M. Eisenberger, W. C. Marra, T. Aberg, J. Utriainen und E. Källne, *Phys. Rev. B* **10**, 1762 (1974).
- [178] E. Kukk, J. D. Bozek, J. A. Sheehy, P. W. Langhoff und N. Berrah, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, L51 (2000).
- [179] M. Rohlfing, P. Krüger und J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **57**, 6485 (1998).
- [180] C. S. Wang und B. M. Klein, *Phys. Rev. B* **24**, 3393 (1981).

- [181] C. Sugiura, Y. Hayasi, H. Konuma und S. Kiyono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **31**, 1784 (1971).
- [182] B. Gilbert, B. H. Frazer, H. Zhang, F. Huang, J. F. Banfield, D. Haskel, J. C. Lang, G. Srajer und G. De Stasio, *Phys. Rev. B* **66**, 245205 (2002).
- [183] P. A. Brühwiler, P. Kuiper, O. Eriksson, R. Ahuja und S. Svensson, comment, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1761 (1996).
- [184] J. A. Carlisle, E. L. Shirley, E. A. Hudson, L. J. Terminello, T. A. Callcott, J. J. Jia, D. L. Ederer, R. C. C. Perera und F. J. Himpsel, reply on comment, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1762 (1996).
- [185] M. van Veenendaal und P. Carra, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2839 (1997).
- [186] J. A. Carlisle, Blankenship, S. R., E. L. Shirley, L. J. Terminello, J. J. Jia, T. A. Callcott, D. L. Ederer, R. C. C. Perera und F. J. Himpsel, *ALS Compendium* (1998).
- [187] E. L. Shirley, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 794 (1998).
- [188] J. A. Carlisle, E. L. Shirley, L. J. Terminello, J. J. Jia, T. A. Callcott, D. L. Ederer, R. C. C. Perera und F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **59**, 7433 (1999).
- [189] W. L. O'Brien, J. Jia, Q.-Y. Dong, T. A. Callcott, K. E. Miyano, D. L. Ederer, D. R. Mueller und C.-C. Kao, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 238 (1993).
- [190] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, I. Miotkowski, A. K. Ramdas, Ching-Hua Su, I. K. Sou, R. C. C. Perera und J. D. Denlinger, *Phys. Rev. B* **67**, 035207 (2003).
- [191] J. Lüning, S. Eisebitt, J.-E. Rubensson, C. Ellmers und W. Eberhardt, *Phys. Rev. B* **59**, 10573 (1999).
- [192] S. O. Kucheyev, C. Bostedt, T. van Buuren, T. M. Willey, T. A. Land, L. J. Terminello, T. E. Felter, A. V. Hamza, S. G. Demos und A. J. Nelson, *Phys. Rev. B* **70**, 245106 (2004).
- [193] J. J. Yeh und I. Lindau, *Subshell Photoionization Cross Sections in Atomic Data and Nuclear Data Tables* (Academic Press) (1985).
- [194] M. P. Seah und W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
- [195] C. J. Powell, *Surf. Sci.* **299/300**, 34 (1994).
- [196] W. H. Gries, *Surf. Interface Anal.* **24**, 38 (1994).
- [197] C. J. Powell und A. Jablonski, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28**, 19 (1999).
- [198] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **35**, 268 (2003).
- [199] M. P. Seah und G. C. Smith, *Surf. Interface Anal.* **15**, 751 (1990).

Literaturverzeichnis

Eigene Veröffentlichungen

Mit A sind Veröffentlichungen mit Erstautorenschaft, mit C solche mit Coautorenschaft bezeichnet.

- [A1] L. Weinhardt, O. Fuchs, D. Groß, C. Heske, E. Umbach, N.G. Dhere, A.A. Kadam und S.S. Kulkarni, in Vorbereitung.
- [A2] L. Weinhardt, O. Fuchs, A. Peter, E. Umbach, C. Heske, J. Reichardt, M. Bär, I. Lauer mann, I. Kötschau, A. Grimm, S. Sokoll, M.Ch. Lux-Steiner, T. P. Niesen, S. Visbeck und F. Karg, J. Chem. Phys, eingereicht.
- [A3] L. Weinhardt, O. Fuchs, D. Groß, G. Storch, E. Umbach, N. G. Dhere, A. A. Kadam, S. S. Kulkarni und C. Heske, Appl. Phys. Lett **86**, 062109 (2005).
- [A4] L. Weinhardt, C. Heske, E. Umbach, T.P. Niesen, S. Visbeck und F. Karg, Appl. Phys. Lett. **84**, 3175 (2004).
- [A5] L. Weinhardt, M. Bär, H.-J. Muffler, Ch.-H. Fischer, M.C. Lux-Steiner, T.P. Niesen, F. Karg, Th. Gleim, C. Heske und E. Umbach, Thin Solid Films **431-432**, 272 (2003).
- [A6] L. Weinhardt, Th. Gleim, O. Fuchs, C. Heske, E. Umbach, M. Bär, H.-J. Muffler, Ch.-H. Fischer, M.C. Lux-Steiner, Y. Zubavichus, T.P. Niesen und F. Karg, Appl. Phys. Lett. **82**, 571 (2003).
- [A7] L. Weinhardt, M. Morkel, Th. Gleim, S. Zweigart, T.P. Niesen, F. Karg, C. Heske und E. Umbach, Proc. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Oktober 2001, München, S. 1261.

- [C1] U. Rau, G. Hanna, L. Weinhardt, C. Heske und E. Umbach, Phys. Rev. B, eingereicht.
- [C2] D. Eich, O. Fuchs, U. Groh, L. Weinhardt, R. Fink, E. Umbach, C. Heske, A. Fleszar, W. Hanke, E. K. U. Gross, C. Bostedt, L. J. Terminello, M. Keim, G. Reuscher, H. Lugauer und A. Waag, Phys. Rev. B, in Vorbereitung.

Eigene Veröffentlichungen

- [C3] M. Bär, J. Reichardt, A. Grimm, I. Kötschau, I. Lauermann, K. Rahne, S. Sokoll, M.C. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer, L. Weinhardt, E. Umbach, C. Heske, Ch. Jung, T.P. Niesen und S. Visbeck, *J. Appl. Phys.* **98**, 053702 (2005).
- [C4] M. Odelius, H. Ogasawara, D. Nordlund, O. Fuchs, L. Weinhardt, F. Mairer, E. Umbach, C. Heske, Y. Zubavichus, M. Grunze, J.D. Denlinger, L.G.M. Pettersson, and A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 227401 (2005).
- [C5] M. Bär, S. Lehmann, M. Rusu, A. Grimm, I. Kötschau, I. Lauermann, P. Pistor, S. Sokoll, Th. Schedel-Niedrig, M.Ch. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer, L. Weinhardt, C. Heske und Ch. Jung *Appl. Phys. Lett.* **86**, 222107 (2005).
- [C6] M. Bär, L. Weinhardt, C. Heske, H.-J. Muffler, E. Umbach, M.C. Lux-Steiner, T.P. Niesen, F. Karg und Ch.-H. Fischer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, angenommen.
- [C7] J. Reichardt, M. Bär, A. Grimm, I. Kötschau, I. Lauermann, S. Sokoll, M.C. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer, C. Heske, L. Weinhardt, O. Fuchs, Ch. Jung, W. Gudat, T.P. Niesen, F. Karg, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 172102 (2005).
- [C8] M. Bär, L. Weinhardt, C. Heske, H.-J. Muffler, M.Ch. Lux-Steiner, E. Umbach und Ch.-H. Fischer, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **13**, 571 (2005).
- [C9] M. Bär, M. Rusu, S. Lehmann, S. Sokoll, A. Grimm, I.M. Kötschau, I. Lauermann, P. Pistor, L. Weinhardt, O. Fuchs, C. Heske, Ch. Jung, W. Gudat, Th. Schedel-Niedrig, M.C. Lux-Steiner und Ch.-H. Fischer, *Proceedings 31st IEEE PVSC Conference, Walt Disney World, Florida*, S. 307 (2005).
- [C10] Y. Zubavichus, M. Zharnikov, A. Shaporenko, O. Fuchs, L. Weinhardt, C. Heske, E. Umbach, J.D. Denlinger und M. Grunze, *J. Phys. Chem. A* **108**, 4557 (2004).
- [C11] Y. Zubavichus, M. Grunze, O. Fuchs, L. Weinhardt, C. Heske, E. Umbach und J. D. Denlinger, *Radiat. Res.* **161**, 346 (2004).
- [C12] M. Bär, H.-J. Muffler, M.C. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer, L. Weinhardt, C. Heske, E. Umbach, T.P. Niesen und F. Karg, *Proceedings of the 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-14): Bangkok, Thailand, January 26-30, 2004*. Bangkok: Chulalongkorn University, 2004, ISBN 974-91793-9-0, Vol. I, S. 521-522.
- [C13] T. Strunskus, O. Fuchs, L. Weinhardt, C. Heske, M. Guraya, M. Muhler, V. Staemmler und Ch. Wöll, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **134**, 183 (2004).
- [C14] Ch. Barglik-Chory, D. Buchold, M. Schmitt, W. Kiefer, C. Heske, C. Kumpf, O. Fuchs, L. Weinhardt, A. Stahl, E. Umbach, M. Lentze, J. Geurts und G. Müller, *Chem. Phys. Lett.* **379**, 443 (2003).

- [C15] I.M. Kötschau, M. Bär, Ch.-H. Fischer, A.Grimm, I. Lauer mann, J. Reichardt, I. Sieber, S. Sokoll, M. C. Lux-Steiner, L. Weinhardt, O. Fuchs, C. Heske, C. Jung, W. Gudat, T. P. Niesen und F. Karg, Proceedings WCPEC-3, Osaka, Mai 2003.
- [C16] I. Lauer mann, M. Bär, A. Ennaoui, U. Fiedeler, C.-H. Fischer, A. Grimm, I. M. Kötschau, M. C. Lux-Steiner, J. Reichardt, B. R. Sankapal, S. Siebentritt, S. Sokoll, L. Weinhardt, O. Fuchs, C. Heske, C. Jung, W. Gudat, F. Karg und T. P. Niesen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **763**, B4.5.1 (2003).
- [C17] A. Meeder, L. Weinhardt, R. Stresing, D. Fuertes Marrn, R. Würz, S.M. Babu, T. Schedel-Niedrig, M.Ch. Lux-Steiner, C. Heske und E. Umbach, J. of Phys. and Chem. of Solids **64**, 1553 (2003).
- [C18] C. Heske, U. Groh, O. Fuchs, L. Weinhardt, E. Umbach, Th. Schedel-Niedrig, Ch.-H. Fischer, M.Ch. Lux-Steiner, S. Zweigart, F. Karg, J.D. Denlinger, B. Rude, C. Andrus und F. Powell, J. Chem. Phys. (Comm.) **119**, 10467 (2003).
- [C19] C. Heske, U. Groh, O. Fuchs, L. Weinhardt, E. Umbach, M. Grün, S. Petillon, A. Dinger, C. Klingshirn, W. Szuszkiewicz und A. Fleszar, Appl. Phys. Lett. **83**, 2360 (2003).
- [C20] Th. Gleim, L. Weinhardt, Th. Schmidt, R. Fink, C. Heske, E. Umbach, L. Hansen, G. Landwehr, A. Waag, A. Fleszar, B. Richter, Ch. Ammon, M. Probst und H.-P. Steinrück, Phys. Rev. B **67**, 205315 (2003).
- [C21] A.S. Ethiraj, N. Hebalkar, S.K. Kulkarni, R. Pasricha, J. Urban, C. Dem, M. Schmitt, W. Kiefer, L. Weinhardt, S. Joshi, R. Fink, C. Heske, C. Kumpf und E. Umbach, J. Chem. Phys. **118**, 8945 (2003).
- [C22] C. Heske, U. Groh, L. Weinhardt, O. Fuchs, B. Holder, E. Umbach, C. Bostedt, L.J. Terminello, S. Zweigart, T.P. Niesen und F. Karg, Appl. Phys. Lett. **81**, 4550 (2002).
- [C23] C. Heske, O. Fuchs, D. Eich, A. Fleszar, L. Weinhardt, U. Groh, R. Fink und E. Umbach, Proceedings of the XVIII. Int. Conf. On Raman Spectroscopy (ICORS XVIII), Budapest, August 2002, John Wiley & Sons, Ltd, ISBN 0 471 49189 6, S. 41.
- [C24] Th. Gleim, L. Weinhardt, Th. Schmidt, R. Fink, C. Heske, E. Umbach, P. Grabs, G. Schmidt, L.W. Molenkamp, B. Richter, A. Fleszar, and H.-P. Steinrück, Appl. Phys. Lett. **81**, 3813 (2002).
- [C25] C. Heske, U. Groh, O. Fuchs, L. Weinhardt, E. Umbach, Ch.-H. Fischer, Th. Schedel-Niedrig, M.Ch. Lux-Steiner, S. Zweigart, F. Karg, J.D. Denlinger, B. Rude, C. Andrus und F. Powell, ALS Compendium 2001.
- [C26] M. Morkel, L. Weinhardt, B. Lohmüller, C. Heske, E. Umbach, W. Riedl, S. Zweigart, and F. Karg, Appl. Phys. Lett. **79**, 4482 (2001).

Eigene Veröffentlichungen

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Umbach gilt mein Dank für dessen steten Interesse an neuen Meßdaten, den damit verbundenen fruchtbaren Diskussionen und natürlich für die Möglichkeit, meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können.

Herrn Prof. Dyakonov danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die (beim Schreiben dieser Zeilen geplante) rasante Erstellung desselben.

Clemens Heske habe ich viel zu verdanken. Neben vielen wissenschaftlichen Impulsen ist bei mir vor allem seine Begeisterungsfähigkeit und die Eigenschaft, auch bei auf den ersten Blick „langweiligen“ Meßergebnissen den interessanten Kern zu finden, hängen geblieben. Auch habe ich ein erfolgreiches Training für den Kampf mit Firmen um Preise und Mängel absolvieren können.

Mit Oliver Fuchs verbindet mich eine schöne Freundschaft. In unserer gemeinsamen Zeit im Büro und am Synchrotron hatten wir viel Spaß und haben unzählige sinnvolle (und sinnlose) technische und wissenschaftliche Ideen entwickelt. Gerade während Meßzeiten war (und ist!) er unersetzlich, auch wenn seine Multitaskingfähigkeit beim „Schichtwechseltelefonat“ (Soll ich kommen, oder ist BESSY abgebrannt ?) schon nach einer Woche mit wenig Schlaf und 3000 Spektren, minimal nachläßt.

Auch dem Rest der AG Umbach gebührt mein herzlicher Dank für die nette Arbeitatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft bei Problemen unterschiedlichster Art.

Andrzej Fleszar möchte ich für die schönen Rechnungen danken, die mir sehr dabei geholfen haben, die CdS und ZnS RIXS Spektren zu entschlüsseln.

Eine besonders fruchtbare Zusammenarbeit während meiner Promotion bestand mit der CISSY-Gruppe um Christian-Herbert-Fischer vom Hahn-Meitner-Institut in Berlin. Besonders hervorzuheben ist dabei Marcus Bär, mit dem ich eine Reihe spannender Fragestellungen anpacken konnte.

Meinen zuverlässigsten Proben- und Problemstellungslieferanten stellte Shell Solar dar, denen auch der Dank für die Finanzierung im Rahmen eines BMWA-Projektes

Eigene Veröffentlichungen

gebührt. Der unkomplizierte und sehr direkte Draht zu Sven Visbeck und Thomas Niesen hat mir dabei besonders Spaß gemacht.

In Zusammenarbeiten mit Uwe Rau und George Hanna bzw. Neelkanth Dhere durfte ich aus der Welt der Shell-Absorber ausbrechen und der Antwort etwas näher kommen, welche „Elektronen-Achterbahn“ gut bzw. schlecht für eine Solarzelle ist. Vielen Dank für die guten Experiment-Ideen und die Maßschneidung der Proben!

Einen wichtigen Anteil am Gelingen der Experimente, der nicht unmittelbar aus den Spektren ersichtlich ist, trägt die Mechanikwerkstatt der Physik. Hierbei gilt mein besonderer Dank Herrn Schubert und Rainer Brauner, die neben der „normalen Produktion“ auch Eilaufträge („Hmm, eigentlich bräuchte ich es gleich...“) möglich machten. Am Ende war es immer dicht!

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich wo nötig unterstützt und während meiner Promotion jederzeit mitgefiebert haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Lothar Weinhardt
Geburtstag: 13. September 1976
Geburtsort: Heidelberg
Wohnort: Würzburg
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

September 1983 - Juli 1987 Grundschole Tauberbischofsheim
September 1987 - Juni 1996 Matthias-Grünewald-Gymnasium
Tauberbischofsheim
Juni 1996 Abitur
Juli 1996 - April 1997 Wehrdienst

Hochschulbildung:

Mai 1997 - Mai 2001 Studium der Physik an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität in Würzburg
Mai 2000 - Mai 2001 Diplomarbeit am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II am Physikalischen Institut der Universität Würzburg bei Prof. Umbach. Thema der Arbeit: „Elektronenspektroskopische Untersuchungen an Grenzflächen und Oberflächen in $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ Dünnschichtsolarzellen“
Mai 2001 Physik-Diplom
Juni 2001 - Dezember 2005 Promotion am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II am Physikalischen Institut der Universität Würzburg bei Prof. Umbach.