

Elektronenspektroskopie an Cd–freien Pufferschichten und deren Grenzflächen in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Dünnschichtsolarzellen

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius–Maximilians–Universität Würzburg

vorgelegt von

Felix Erfurth

aus Saalfeld/Saale

Würzburg 2010

Eingereicht am:

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Eberhard Umbach

2. Gutachter: Prof. Dr. Vladimir Dyakonov

der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Eberhard Umbach

2. Prüfer: Prof. Dr. Vladimir Dyakonov

3. Prüfer: PD Dr. Reinhold F. Fink

im Promotionskolloquium.

Tag des Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Methodische Grundlagen	3
2.1	Photoelektronenspektroskopie	3
2.1.1	Die mittlere freie Weglänge λ	4
2.1.2	Quantitative Auswertung	5
2.2	Augerelektronenspektroskopie	6
2.3	Inverse Photoelektronenspektroskopie	6
2.4	Experimentelle Bestimmung des Bandverlaufs	7
2.4.1	Bestimmung von Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum	7
2.4.2	Bestimmung des Bandverlaufs an der Grenzfläche	8
3	Apparativer Aufbau und Experimentelles	9
3.1	Photoelektronenspektroskopie	9
3.2	Inverse Photoelektronenspektroskopie	11
3.3	Kathodenzerstäubung	12
3.4	Leistungsdaten der Solarzelle	13
4	Die Chalkopyrit– Dünnschichtszolarzelle	14
4.1	Allgemeines	14
4.2	Die CdS–Pufferschicht	16
4.3	Die (Zn,Mg)O–Pufferschicht	16
5	Einfluss der Depositionsmethode auf die Absorberoberfläche	20
5.1	Nasschemische Vorbehandlung der Absorberoberfläche	20
5.2	Modifikation der Absorberoberfläche durch den Sputterprozess	22
6	Die (Zn,Mg)O/CuIn(S,Se)₂ Grenzfläche	26
6.1	Der Avancis–Absorber	26
6.1.1	Vorbehandlung des Absorbers	27
6.1.2	Stöchiometrische Zusammensetzung des Absorbers	31
6.2	Die (Zn,Mg)O–Pufferschicht	34
6.2.1	Chemische Eigenschaften	35
6.2.2	Elektronische Eigenschaften der Grenzfläche	44
6.3	Zusammenfassende Diskussion	48
7	Die (Zn,Mg)O/CuInS₂ Grenzfläche	50
7.1	Der CuInS ₂ –Absorber	51
7.1.1	Einfluss des KCN–Ätzens	51

7.1.2	Stöchiometrische Zusammensetzung des Absorbers	54
7.2	Die (Zn,Mg)O–Pufferschicht	55
7.2.1	Chemische Eigenschaften	56
7.2.2	Elektronische Eigenschaften	60
7.3	Zusammenfassende Diskussion	62
8	Die (In,Al)₂S₃/Cu(In,Ga)Se₂ Grenzfläche	65
8.1	Vergleichsmessungen verschiedener Absorbertypen	65
8.2	Die (In,Al) ₂ S ₃ –Pufferschicht	68
8.2.1	Diffusion von Kupfer	68
8.2.2	Diffusion von Gallium	72
8.2.3	Aluminiumgehalt der Schichten	74
8.2.4	Einfluss der Abscheidetemperatur	75
8.3	Zusammenfassende Diskussion	77
9	Zusammenfassung / Summary	78
	Zusammenfassung	78
	Summary	80
	Abkürzungsverzeichnis	82
	Literaturverzeichnis	83

1

Einleitung

Mithilfe der Photovoltaik kann auf sehr elegante Art und Weise die Energie des Sonnenlichts nutzbar gemacht werden, indem sie direkt in elektrische Energie umgewandelt wird. Während Solarzellen anfangs als standortunabhängige Energielieferanten hauptsächlich in Kleingeräten oder in der Raumfahrt zum Einsatz kamen, werden sie seit einigen Jahren auch verstärkt für die Netzeinspeisung in Form von Solarstromanlagen genutzt. Neben der Verwendung im privaten Bereich gibt es mittlerweile auch großflächige Anlagen, wie zum Beispiel das im September 2009 bei Cottbus errichtete und bis heute größte Solarkraftwerk Deutschlands, bestehend aus 560 000 Solarmodulen mit einer Gesamtleistung von 53 000 kW [1]. Die verwendeten Module sind Dünnschichtsolarzellen, die sich in den letzten Jahren mehr und mehr gegen die immer noch den Markt beherrschenden polykristallinen Siliziumsolarzellen durchsetzen konnten. Aufgrund ihrer wesentlich besseren photovoltaischen Materialeigenschaften wandeln sie das Licht deutlich effizienter in elektrische Energie um, was bei der Herstellung zur Reduzierung der Materialkosten führt [2]. Zusätzlich kann dabei auf bekannte Herstellungsmethoden zurückgegriffen werden. Durch das Aufbringen auf leichte, flexible Substrate verspricht man sich außerdem neue Anwendungsmöglichkeiten bei der Integration in Gebäuden oder im mobilen Einsatz.

Unter den verschiedenen Dünnschichtmaterialien erreichen Zellen auf Basis von Cu(In,Ga)-(S,Se)₂ (CIGSSe) zur Zeit die höchsten Wirkungsgrade, allerdings ist dafür bei den heute kommerziell erhältlichen CIGSSe-Solarzellen eine zusätzliche CdS-Pufferschicht notwendig. Aufgrund der Toxizität von Cd und des schlecht integrierbaren, nasschemischen Abscheideprozesses dieser Schicht wird seit einigen Jahren intensiv nach alternativen Pufferschichten gesucht [3]. Idealerweise handelt es sich dabei um Cd-freie Materialien, welche im Vakuum abgeschieden werden können, um eine optimale Integration der Depositionsmethode in den Herstellungsprozess der Zelle zu gewährleisten. Für einen möglichst effizienten Ladungstransport müssen diese Pufferschichten an das vorhandene Materialsystem angepasst werden, wobei die Grenzfläche zum Absorber eine wesentliche Rolle spielt. Neben deren chemischen Eigenschaften wie Stöchiometrie oder Durchmischung ist eine gute Leitungsbandanpassung eine wichtige Voraussetzung für den verlustarmen Transport der Elektronen.

Die in dieser Arbeit untersuchten (Zn,Mg)O-Schichten stellen ein mögliches Materialsystem für Cd-freie Pufferschichten dar. Bisher erreichte Wirkungsgrade liegen im Bereich der CdS-Referenzzellen, teilweise wurden diese sogar übertroffen [4, 5]. Durch Variation des Mg-Gehalts

können die elektronischen Eigenschaften und damit der Leitungsbandverlauf an der Grenzfläche optimiert werden. In dieser Arbeit wurden solche Pufferschichten auf CIGSSe–Absorber abgeschieden und charakterisiert. Die dabei entstandene Grenzfläche wurde mittels den in unserer Arbeitsgruppe etablierten Methoden der Oberflächenphysik untersucht. Durch die Kombination von Photoelektronenspektroskopie (PES) und Inverser Photoelektronenspektroskopie (IPES) konnte der Leitungsbandverlauf an der Grenzfläche abhängig vom Mg–Gehalt direkt bestimmt werden. Die Untersuchungen wurden zum einen an CIGSSe–Absorbern aus der Pilotlinie der Avancis GmbH & Co. KG (München), zum anderen an Se– und Ga–freien CuInS₂ (CIS)–Absorbern vom Helmholtz–Zentrum Berlin durchgeführt. Letztere zeichnen sich durch eine erhöhte Bandlücke aus, was zu mehreren Vorteilen gegenüber CIGSSe–Absorbern führt [6]. Gleichzeitig wird dadurch der Verlauf des Leitungsbands an der Grenzfläche beeinflusst. Für beide Absorbertypen kann in dieser Arbeit ein komplexes Bild der chemischen und elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche gezeichnet werden.

Eine weitere, vielversprechende Alternative sind Pufferschichten auf Basis von In₂S₃ [7], welche ebenfalls in dieser Arbeit untersucht wurden. Die dafür verwendeten Absorber stammen vom Institut de Matériaux (Nantes, Frankreich), die Pufferschichten wurden ebenfalls dort abgeschieden. Die sich dabei ausbildende Grenzfläche wurde in dieser Arbeit vor allem hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften charakterisiert. Unter anderem wurde dabei eine starke Durchmischung an der Grenzfläche beobachtet, welche einen Einfluss auf den Wirkungsgrad der Solarzelle zu haben scheint.

Die gesamte Arbeit gliedert sich in folgende Abschnitte: Im nächsten Kapitel wird kurz auf die in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden eingegangen. Die für die Messungen und für die Schichtabscheidung verwendeten Anlagen werden zusammen in Kapitel 3 beschrieben. Das CIGSSe–Materialsystem und die verschiedenen Pufferschichten werden darauffolgend in Kapitel 4 vorgestellt. Im 5. Kapitel wird der Einfluss verschiedener Depositionsmethoden und nasschemischer Vorbehandlungen auf den Absorber untersucht, bevor in den Kapiteln 6 und 7 die Grenzfläche zwischen der (Zn,Mg)O–Pufferschicht und dem jeweiligen Absorber näher charakterisiert wird. Die Messungen an den In₂S₃–Pufferschichten werden in Kapitel 8 diskutiert, gefolgt von einer abschließenden Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit im 9. Kapitel.

2

Methodische Grundlagen

2.1 Photoelektronenspektroskopie

In diesem Abschnitt soll kurz auf die theoretischen Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie (PES) eingegangen und deren grundlegendes Prinzip erläutert werden. Ausführliche Diskussionen dieser Methode finden sich in weiterführender Literatur wie zum Beispiel den Büchern [8–11].

Bei der PES wird die zu untersuchende Probenoberfläche mit monochromatischem Licht bestrahlt, wobei man abhängig von der gewählten Photonenenergie zwischen Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) unterscheidet. Die dabei ausgelösten Photoelektronen werden in einem Elektronenanalysator energieselektiv detektiert. Dieser auch als Photoemission bezeichnete Prozess lässt sich als die Anregung eines Elektronensystems aus einem Anfangszustand $|\Psi_a\rangle$ mit der Energie E_a in einen Endzustand $|\Psi_e\rangle$ mit der Energie E_e verstehen, hervorgerufen durch die Wechselwirkung mit den eingestrahlenen Photonen. Unter Verwendung der gebräuchlichen Dipolnäherung, welche voraussetzt, dass die Wellenlänge des Photons deutlich größer ist als die Ausdehnung der beteiligten Elektronenwellenfunktionen [12], lässt sich die Wahrscheinlichkeit für diesen Übergang $\omega_{a\rightarrow e}$ mit Fermis Goldener Regel beschreiben:

$$\omega_{a\rightarrow e} \propto |\langle \Psi_e | r | \Psi_a \rangle|^2 \delta(E_e - E_a - h\nu). \quad (2.1)$$

Das Matrixelement ist dabei die ausschlaggebende Größe für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Anfangs- und Endzustand. Es ist bestimmt durch den Überlapp der zugehörigen Wellenfunktionen und somit stark abhängig vom betrachteten Niveau und dem untersuchten Material. Bei der quantitativen Auswertung von Linienintensitäten wird dies in Form von Photoionisationswirkungsquerschnitten σ berücksichtigt, wie weiter unten in Abschnitt 2.1.2 näher beschrieben. Die δ -Funktion beschreibt die Energiebilanz des Prozesses.

In der Einelektronennäherung wird die sogenannte Koopmans Bindungsenergie E_{Bindung} des Photoelektrons aus seiner kinetischen Energie E_{kin} bestimmt:

$$E_{\text{Bindung}} = h\nu - E_{\text{kin}}. \quad (2.2)$$

Dabei ist zu beachten, dass der Endzustand $|\Psi_e\rangle$ sowohl das Photoelektron als auch die Reaktion des gesamten Elektronensystems beschreibt. So kann zum Beispiel die Abschirmung des entstan-

Tabelle 2.1: Typische Werte für λ bei der PES für ZnO. Bei UPS und IPES entsprechen die Werte von E_{kin} den ungefähren Positionen von E_{Fermi} , die Werte für λ entstammen der sogenannten „Universellen Kurve“ aus [13]. Die XPS–Werte wurden mit dem Programm QUASES [14] ermittelt.

	IPES	UPS	XPS			
E_{kin} (eV)	7	20	100	500	1000	1500
λ (nm)	3.0	0.6	0.6	1.2	2.0	2.7

Tabelle 2.2: Relativer Anteil I_{rel} des Gesamtsignals bis zur Tiefe d .

d	0.5λ	0.7λ	λ	1.6λ	3λ	5λ
I_{rel}	39 %	50 %	63 %	80 %	95 %	99.3 %

denen Photolochs durch die übrigen Elektronen (Relaxation) den Wert von E_{kin} beeinflussen. Auf solche Endzustandseffekte soll hier jedoch nicht weiter eingegangen werden.

In dieser Arbeit wird die PES hauptsächlich dazu benutzt, Eigenschaften des betrachteten Materials zu untersuchen, welche sowohl den Anfangs– als auch den Endzustand beeinflussen. So lässt sich durch die charakteristischen Bindungsenergien der Rumpfniveaus eines Elements beim Vergleich mit Referenzwerten feststellen, aus welchem Material die untersuchte Probe besteht. Da die Bindungsenergie der Rumpfniveaulinien zusätzlich von der chemischen Umgebung des Atoms abhängt, können durch die genaue Betrachtung der Linienpositionen auch Aussagen über chemische Bindungen gemacht werden. Die Intensität der gemessenen XPS–Linien ist dabei ein Maß für die Konzentration des jeweiligen Elements und wird zum Beispiel für die Abschätzung stöchiometrischer Verhältnisse in Oberflächennähe genutzt.

2.1.1 Die mittlere freie Weglänge λ

Aufgrund der geringen inelastischen mittleren freien Weglängen der Elektronen λ im Festkörper eignet sich die PES hervorragend zur Oberflächenanalytik. Dabei wird λ maßgeblich vom untersuchten Material und der kinetischen Energie der Photoelektronen bestimmt. Im für XPS–Untersuchungen relevanten Bereich von (100–1500) eV gilt in grober Näherung $\lambda \propto \sqrt{E_{kin}}$ [13]. Dieser Zusammenhang entstammt der sogenannten „Universellen Kurve“, welche eine empirisch gefundene Näherung der bei verschiedenen Materialien gemessenen Werte für $\lambda(E_{kin})$ darstellt. Weiterführende Rechnungen von Tanuma et al. sind in den Referenzen [15–19] zu finden. Die dort zugrundeliegende TPP2M–Formel findet auch in dem freien Computerprogramm QUASES Anwendung [14], dessen Werte für λ bei der quantitativen Auswertung der XPS–Untersuchungen in dieser Arbeit genutzt wurden. Für UPS und für die Inverse Photoelektronenspektroskopie (siehe weiter unten in Abschnitt 2.3) liegt E_{kin} im Bereich (5–20) eV, hier gilt grob $\lambda \propto 1/E_{kin}^2$ [13]. Typische Werte aller drei Methoden sind vergleichend in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Bei der quantitativen Diskussion von λ ist zu berücksichtigen, dass das Signal I der Photoelektronen mit zunehmender Tiefe d exponentiell gedämpft wird, der Hauptanteil des Signals stammt immer aus den obersten Schichten. Bei Berücksichtigung des Winkels zwischen Probennormale und Detektionsachse α ergibt sich der Zusammenhang

$$I = I_0 e^{-d/(\lambda \cos \alpha)} . \quad (2.3)$$

Der relative Anteil am Gesamtsignal bei senkrechter Detektion ($\alpha = 0$) ist in Tabelle 2.2 abhängig

von d für einige markante Werte angegeben. Dabei kommen 80 % des Signals aus den obersten 1.6λ . Dieser Wert kann als Informationstiefe von XPS aufgefasst werden.

2.1.2 Quantitative Auswertung

Die Gesamtintensität einer mit XPS gemessenen Rumpfniveaulinie wird durch mehrere Faktoren beeinflusst. Die Konzentration c des entsprechenden Elements, der Photoionisationswirkungsquerschnitt σ und die einstrahlende Röntgenintensität A_0 bestimmen die Anzahl der im Material erzeugten Photoelektronen. Wieviele davon detektiert werden, hängt neben der Messgeometrie stark von $\lambda(E_{kin})$ und der Transmissionsfunktion $T(E_{kin})$ des verwendeten Analysators ab. Unter der Annahme einer homogenen Tiefenverteilung von c und unter der Voraussetzung, dass der Winkel zwischen Röntgenröhre (Einfallslot) und Analysator (Ausfallslot) dem Wert des „Magic Angle“ [20] entspricht, ergibt sich bei senkrechter Detektion

$$\begin{aligned} I(E_{kin}, d) &\propto A_0 \cdot c \cdot \sigma \cdot T(E_{kin}) \cdot \int_0^d e^{-x/\lambda(E_{kin})} dx \\ &= A_0 \cdot c \cdot \sigma \cdot T(E_{kin}) \cdot \lambda(E_{kin}) \cdot \left(1 - e^{-d/\lambda(E_{kin})}\right). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Wenn die untersuchte Schichtdicke d deutlich größer ist als λ (vgl. Tabelle 2.1) vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$I(E_{kin}) \propto A_0 \cdot c \cdot \sigma \cdot T(E_{kin}) \cdot \lambda(E_{kin}). \quad (2.5)$$

Da die Messgeometrie und A_0 nicht bei jeder Messung konstant sind, sind die meisten in dieser Arbeit gezeigten XPS-Spektren auf das jeweilige Untergrundsignal auf der Seite hoher kinetischer Energie normiert, um sie miteinander vergleichen zu können. Bei dem direkten Vergleich verschiedener Rumpfniveaulinien (z.B. zur Stöchiometrieberechnung) in der Form I_1/I_2 können die Größen $T(E_{kin})$ und $\lambda(E_{kin})$ das Ergebnis stark beeinträchtigen, da beide nur ungenau bekannt sind. Wie weiter unten in Abschnitt 3.1 näher erläutert, kann für die in dieser Arbeit gemessenen Spektren im Energiebereich (100–1500) eV die Näherung $T(E_{kin}) \propto 1/\sqrt{E_{kin}}$ angenommen werden. Mit der bereits weiter oben diskutierten Abhängigkeit $\lambda \propto \sqrt{E_{kin}}$ fallen zwar beide Terme aus Gleichung 2.5 heraus, allerdings sind die dabei gemachten Annahmen nur grobe Näherungen. Idealerweise können $T(E_{kin})$ und $\lambda(E_{kin})$ auch durch die geschickte Wahl von XPS-Linien mit ähnlichen E_{kin} bei der Verhältnisbildung herausgekürzt werden. In beiden Fällen ergibt sich:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1 \cdot \sigma_1}{c_2 \cdot \sigma_2}. \quad (2.6)$$

Die Gleichungen 2.5 und 2.6 und die damit erzielten Ergebnisse werden ausführlich in den Kapiteln 6.1.2 und 7.1.2 bei Stöchiometrieberechnungen anhand verschiedener XPS-Linienkombinationen diskutiert und miteinander verglichen.

Wie auch bei allen anderen stöchiometrischen Betrachtungen in dieser Arbeit entsprechen die dafür verwendeten Werte von σ den theoretischen Werten von Yeh und Lindau [21]. Da σ durch Messungen nur schwer zugänglich ist, gibt es neben den wenigen experimentellen Daten von Seah et al., Berthou und Jørgensen oder Wagner et al. [25–27] hauptsächlich theoretisch berechnete Literaturwerte. Eine Auswahl davon ist in Tabelle 2.3 für die mit $AlK\alpha$ angeregten Orbitale Mg 1s und Zn 2p gegeben, welche bei der Betrachtung des Mg/(Mg+Zn)-Verhältnisses für die in dieser Arbeit abgeschiedenen (Zn,Mg)O-Schichten eine wichtige Rolle spielen. Die Werte des dabei notwendigen Verhältnisses beider Zahlen stimmen größtenteils überein. Die Ergebnisse von Band et al. und Scofield werden zusätzlich mit großer Übereinstimmung durch die experimentellen Ergebnisse von Seah et al. bestätigt [25].

Tabelle 2.3: Vergleich von berechneten Literaturwerten für σ (in barn) bei $AlK\alpha$ Anregung der Mg 1s und Zn 2p Orbitale. Die Werte von Scofield sind relativ zu σ (C 1s). Das für stöchiometrische Betrachtungen notwendige Verhältnis beider Werte ist ebenfalls gezeigt.

Quelle	Mg 1s	Zn 2p	Verhältnis
Yeh & Lindau (1985) [21]	0.1524×10^6	0.3907×10^6	2.56
Band et. al (1979) [22]	1.54×10^5	3.93×10^5	2.55
Scofield (1976) [23]	11.18	28.72	2.56
Henke et al. (1993) [24]	169.51×10^3	545.07×10^3	3.2

Die notwendigen Linienintensitäten und –positionen wurden mit dem Programm Peakfit der Firma AISN Software Inc. durch Anpassen der Spektren mit Voigt–Profilen ermittelt. Der Untergrund wurde dabei immer als linear angenommen. Für eine eventuelle Normierung der Daten wurde die Peakfläche durch den Untergrund auf der Seite hoher kinetischer Energie dividiert, wobei immer der Wert der Untergrundgeraden zwei Halbwertsbreiten neben der ermittelten Linienposition benutzt wurde.

2.2 Augerelektronenspektroskopie

Das bei der PES erzeugte Photoloch kann durch ein Elektron mit niedrigerer Bindungsenergie wieder aufgefüllt werden. Die dabei freiwerdende Energie kann entweder die Emission eines Photons (Röntgenemission) oder die eines weiteren Elektrons auslösen, was als Augerzerfall bezeichnet wird. Das ausgelöste Augerelektron kann genauso wie das ursprüngliche Photoelektron detektiert werden, die Methode wird als Röntgeninduzierte Augerelektronenspektroskopie (XAES) bezeichnet. In der Regel werden Augerlinien durch die zwei Löcher im Endzustand besonders stark durch Änderungen der chemischen Umgebung beeinflusst. Als sehr elegante Methode für die chemische Analyse untersuchter Oberflächen hat sich der (modifizierte) Augerparameter α' nach Wagner et al. herausgestellt. Aus der Position der Augerlinie E_{kin}^{Auger} und der Bindungsenergie $E_{Bindung}^{Rumpfniveau}$ eines dazugehörigen Rumpfniveaus kann er nach Wagner [28–30] berechnet werden mit

$$\alpha' = E_{kin}^{Auger} + E_{Bindung}^{Rumpfniveau} . \quad (2.7)$$

Im Gegensatz zur absoluten Position von Auger– oder Rumpfniveaulinien ist α' unempfindlich gegenüber Grenz– und Oberflächenpotentialen und der damit einhergehenden Bandverbiegung und auch gegenüber statischer Aufladung. Ein Vergleich mit Literaturwerten zum Beispiel aus [10, 11, 30–32] ist dadurch deutlich belastbarer.

2.3 Inverse Photoelektronenspektroskopie

Die Inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES) ist die komplementäre Methode zur PES, um unbesetzte elektronische Zustände zu untersuchen. Da es sich hier um die Erzeugung sogenannter Bremsstrahlung handelt, ist diese Methode auch unter der Bezeichnung Bremsstrahlung–Isochromatenspektroskopie (BIS) bekannt. Dabei wird die Probe mit monochromatischen Elektronen bestrahlt, welche dann in energetisch gleiche Zustände des Festkörpers koppeln. Handelt es sich um eine kristalline Oberfläche, muss zusätzlich der Impuls der Elektronen k berücksichtigt werden, welcher durch die „freie Elektronenparabel“ bestimmt ist. Abhängig von der Kristallinität und

der Ausrichtung der Oberfläche ist durch k somit festgelegt, in welche Zustände die Elektronen innerhalb der Brillouinzone des Kristalls einkoppeln. Von dort aus relaxieren sie in ein tieferes Leitungsbandniveau. Die dabei freiwerdenden Photonen können schließlich mithilfe eines Bandpass-Photodetektors nachgewiesen werden. Der IPES-Prozess kann analog zur PES mit Gleichung 2.1 beschrieben werden. Der Endzustand der IPES ist dabei ein anderer, da dem System ein zusätzliches Elektron hinzugefügt wird.

In dieser Arbeit wird die IPES hauptsächlich dazu verwendet, den Verlauf des Leitungsbandes und insbesondere die Position des Leitungsbandminimums zu bestimmen, worauf im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird. Weiterführende Literatur zu den experimentellen und theoretischen Aspekten der IPES stellen die recht ausführlichen Referenzen [33–38] dar.

2.4 Experimentelle Bestimmung des Bandverlaufs

Die Bandanpassung an den Grenzflächen der Solarzelle spielt bei der Optimierung hinsichtlich guter Leistungsdaten der Zelle eine wesentliche Rolle. Ein ungünstiger Bandverlauf kann den Ladungsträgertransport stark limitieren und zum begrenzenden Faktor für den Wirkungsgrad werden. An der Grenzfläche zwischen Absorber und Pufferschicht, welche in dieser Arbeit untersucht wird, kommt es vor allem auf einen verlustfreien Transport der Elektronen im Leitungsband aus dem Absorber in die Pufferschicht an. Ein flacher Bandverlauf an der Grenzfläche kann dafür als optimal angesehen werden. Liegt das Leitungsbandminimum (LBM) der Pufferschicht höher als das LBM des Absorbers bildet sich ein „spike“ (Stufe nach oben). Diese Barriere muss durch die Elektronen überwunden werden, was hauptsächlich zu einem Verlust im Strom führt. Wenn das LBM der Pufferschicht tiefer als das LBM des Absorbers liegt, kommt es zur Bildung eines „cliff“ (Stufe nach unten). Dadurch kann aufgrund der höheren Rekombinationsrate zwar auch der Strom abnehmen, hauptsächlich führt dieser Bandverlauf aber zu einer Verringerung der Leerlaufspannung [39, 40].

Für die Untersuchung des Bandverlaufs wurden in dieser Arbeit IPES- und UPS-Messungen an Absorber und Pufferschicht durchgeführt. Daraus konnten die jeweiligen Positionen des LBM und des Valenzbandmaximum (VBM) bestimmt werden. Im Folgenden soll diese Methode näher erläutert werden.

2.4.1 Bestimmung von Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum

In dieser Arbeit wurden anhand der durchgeführten IPES- und UPS-Messungen die Positionen des LBM (und des VBM) an der jeweiligen Oberfläche bestimmt. Dafür wurde die „führende Kante“ der Valenz- (UPS) bzw. Leitungsbandspektren (IPES) linear extrapoliert und der Schnittpunkt mit der Nulllinie relativ zur Fermienergie bestimmt. Diese in unserer Gruppe etablierte Methode hat sich bei Untersuchungen der Bandanpassung bewährt und wird durch gute Ergebnisse bei der Bestimmung von Bandlücken bestätigt [41]. Darüber hinaus wird dieses Vorgehen durch einige grundlegende Argumente gestützt [42]. Bei Messungen an polykristallinen Proben können sowohl die UPS als auch die IPES als winkelintegrierend verstanden werden, wodurch man näherungsweise die Zustandsdichte spektroskopiert. Deren Anstieg auf der Seite der Bandlücke repräsentiert die Position von VBM bzw. LBM. Dabei ist zu beachten, dass die so ermittelten Werte zu hoch ausfallen können, wenn die Anregungsenergie bei UPS (bzw. die detektierte Bandpassenergie bei IPES) nicht zu einem direkten Übergang mit VBM als Anfangszustand (bzw. LBM als Endzustand) passt. Die so ermittelten Positionen der Bandmaxima sind gegenüber den tatsächlichen Werten in das Leitungs- bzw. Valenzband hinein verschoben, was zu falschen Ergebnissen führt. Durch

indirekte Übergänge entsteht dann ein „Fuß“ an der ermittelten Bandkante, welcher deutlich größer ist als die experimentelle Auflösung. Die eigentliche Position von VBM bzw. LBM liegt dann innerhalb dieser Struktur und ist durch die Methode der linearen Extrapolation nur noch schwer bestimmbar. Anschauliche Diskussionen dieser Thematik anhand experimenteller Daten finden sich in früheren Arbeiten unserer Gruppe [41–43].

2.4.2 Bestimmung des Bandverlaufs an der Grenzfläche

Um den Verlauf der Bänder an der Grenzfläche zu ermitteln, wurden das VBM und das LBM des reinen Absorbers und einer darauf abgeschiedenen, ausreichend dicken Pufferschicht bestimmt. Aus der Differenz der jeweiligen Wertepaare kann der Valenz- und Leitungsbandabstand an der Grenzfläche bestimmt werden. Da VBM und LBM jedoch an der reinen Absorberoberfläche bzw. an der Oberfläche einer dicken Pufferschicht bestimmt werden, bleibt dabei der sich bildende Grenzflächendipol unberücksichtigt. Dieser verursacht sowohl eine Änderung der Bandverbiegung an der Absorberoberfläche als auch eine Bandverbiegung in der Pufferschicht. Beide Effekte werden durch die sogenannte Grenzflächeninduzierte Bandverbiegung (GGB) zusammengefasst, welche bei der Bestimmung des Bandverlaufs zusätzlich berücksichtigt werden muss.

Da die GGB die Positionen aller elektronischen Zustände (Bandpositionen und Rumpfniveaus) in gleichem Maße verschiebt, kann durch das Verfolgen der Bindungsenergien einiger Rumpfniveaulinien bei steigender Schichtdicke mittels XPS die GGB ermittelt werden. Da bei der dicken Schicht, an der die IPES- und UPS-Messungen durchgeführt werden, keine XPS-Linien des Absorbers mehr zu sehen sind, muss zusätzlich (mindestens) eine dünne Schicht präpariert werden, bei der sowohl Linien des Absorbers als auch der Pufferschicht zu sehen sind. Die GGB setzt sich dann aus der Verschiebung der Absorberlinien der dünnen Schicht relativ zum Absorber ($\Delta E_{\text{Absorber}}$) und der Verschiebung der Pufferschicht-Linien der dicken Schicht relativ zur dünnen Schicht ($\Delta E_{(Zn,Mg)O}$) zusammen:

$$GGB = \Delta E_{\text{Absorber}} + \Delta E_{(Zn,Mg)O}. \quad (2.8)$$

Die Gesamtwerte der Valenz- und Leitungsbandabstände an der Grenzfläche ΔVBM und ΔLBM ergeben sich dann aus der Differenz von VBM und LBM und der GGB zu

$$\begin{aligned} \Delta VBM &= VBM_{\text{Pufferschicht}} - VBM_{\text{Absorber}} - GGB, \\ \Delta LBM &= LBM_{\text{Pufferschicht}} - LBM_{\text{Absorber}} - GGB. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Mit dieser Methode ist es somit möglich, den Bandverlauf an der Grenzfläche direkt zu bestimmen, wobei die elektronischen Veränderungen durch die Ausbildung eines Grenzflächendipols berücksichtigt werden. Es ist allerdings zu beachten, dass dieses Modell von einem „idealen“ Heterokontakt ausgeht, bei dem beide Materialien chemisch unverändert bleiben. Der Einfluss von Durchmischungseffekten und der dadurch hervorgerufenen Dotierung der ursprünglichen Materialien auf die elektronischen Eigenschaften dieser Grenzfläche geht nicht in die Berechnungen der Bandverläufe ein. Die Bildung neuer chemischer Verbindungen durch den Kontakt beider Schichten kann ebenfalls die Bandlücke verändern und die Bandpositionen selbst verschieben, was durch dieses Modell nicht berücksichtigt werden kann.

3

Apparativer Aufbau und Experimentelles

3.1 Photoelektronenspektroskopie

Die in dieser Arbeit diskutierten PES- und XAES-Messungen wurden alle an einer Ultrahochvakuum (UHV)-Apparatur am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II der Universität Würzburg mit einem Basisdruck im Bereich von 5×10^{-10} mbar durchgeführt. Als Anregungsquelle diente eine nicht monochromatisierte Röntgenröhre des Typs Twin Anode XR3E2 der Firma Thermo VG Microtech mit Magnesium- und Aluminiumanode. Die jeweiligen Linienbreiten betragen laut Herstellerangaben 0.70 eV und 0.85 eV, was gut mit Literaturwerten übereinstimmt [44, 45]. Für die UPS-Messungen wurde eine VG Microtech Helium-Gasentladungslampe verwendet. Dabei haben die Anregungslinien eine Breite von 3 meV (HeI) bzw. 17 meV (HeII) [46].

Die Spektren wurden mit dem Elektronenanalysator CLAM4 MCD, ebenfalls von der Firma Thermo VG Microtech, relativ zum Fermienergielevel E_{Fermi} gemessen. Der Analysator wurde anhand der Linienpositionen von Cu $2p_{3/2}$, Cu L_3VV , Ag $3d_{5/2}$, Ag M_4VV und Au $4f_{7/2}$ nach Referenz [47] mit einer linearen Funktion kalibriert. Der absolute Fehler gegenüber vergleichbar kalibrierten Systemen ist dadurch kleiner als 100 meV [48]. Die Ortsauflösung bei XPS ist aufgrund der sehr breiten Abstrahlcharakteristik der Röntgenröhre durch den Analysator festgelegt. Der Durchmesser des gemessenen Flecks wurde bei den in dieser Arbeit verwendeten Einstellungen (maximaler Eingangsspalt, keine Apertur) zu (7 ± 1) mm bestimmt. Die gewählte Passenergie E_{Pass} beeinflusst dabei maßgeblich die Energieauflösung der Messung, wie in Abbildung 3.1 (a) anhand der Ag 3d-Linien gezeigt. Deren natürliche Linienverbreiterung aufgrund der endlichen Lebensdauer liegt im Bereich von 400 meV [49]. Die in dieser Arbeit gezeigten XPS-Daten wurden im CAE-Modus mit $E_{Pass} = 20$ eV gemessen, für kleinere Passenergien ist die experimentelle Verbreiterung hauptsächlich durch die Breite der Anregungslinie bestimmt.

Bestimmung der Transmissionsfunktion des Elektronenanalysators

Wie bereits anhand Gleichung 2.5 erläutert wurde, muss für eine quantitative Auswertung der XPS-Spektren neben den Größen σ und λ auch der Verlauf der Transmissionsfunktion des Elektronenanalysators $T(E_{kin})$ bekannt sein. Während dieser Arbeit wurde T anhand verschiedener, aus der Literatur bekannter Methoden für den verwendeten CLAM4 Halbkugelanalysator ermittelt. Einen wesentlichen Anteil an den Messungen und der Auswertung der Daten hatten Andreas

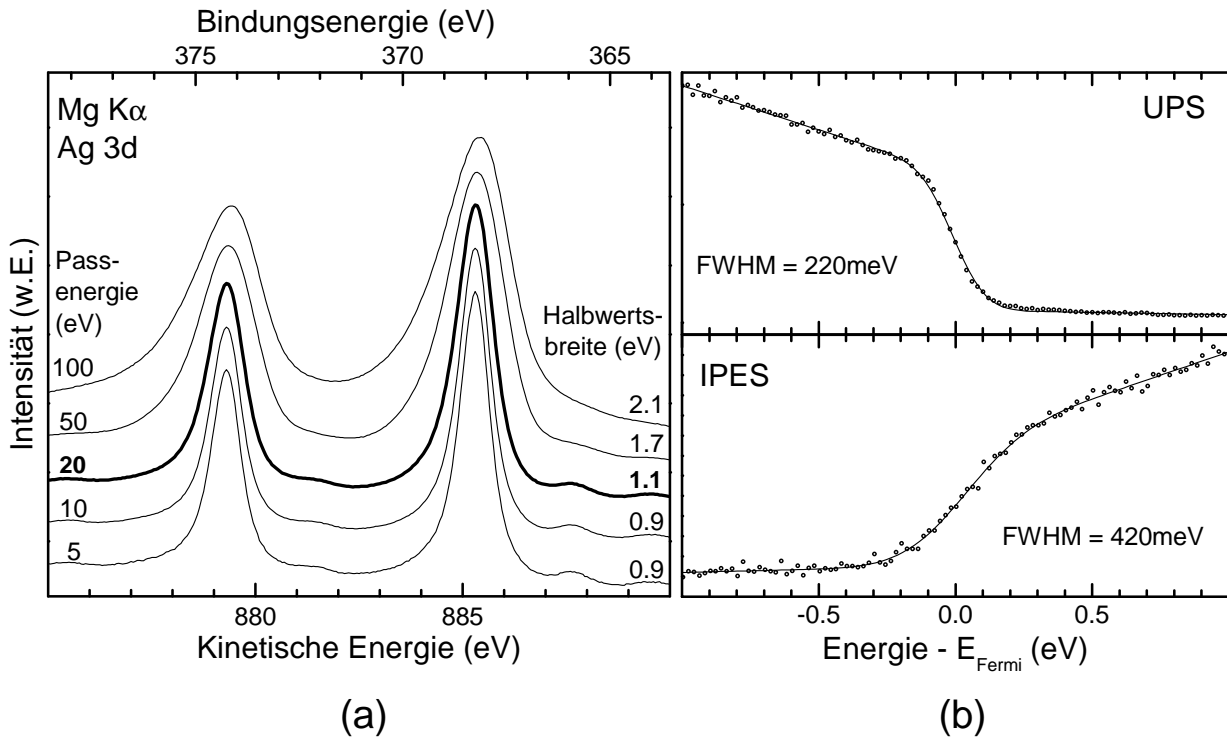


Abbildung 3.1: Energieauflösung der Messapparaturen. (a) Die gemessene Linienbreite in Abhängigkeit der Passenergie des Analysators. (b) Die Breite der Fermikante, gemessen mit UPS und IPES. Die Daten wurden angepasst mit der im Text erläuterten Funktion.

Heger als Laborpraktikant und Benjamin Hußmann während seiner Zeit als Diplomand [50, 51]. Die Abhängigkeit der Transmissionsfunktion wird als $T \propto E_{kin}^c$ angenommen, wobei es bei den drei hier erläuterten Methoden darauf ankommt, den Exponenten c möglichst gut zu bestimmen.

Die direkteste Methode dafür besteht in dem Vergleich mit einem Referenzspektrum, bei dem die Transmission im gesamten relevanten Energiebereich bekannt ist. Die Qualität solcher Referenzspektren bestimmt dabei ganz wesentlich die Genauigkeit der Ergebnisse [33, 52, 53]. Die Methode selbst wird unter anderem von Hesse et al. näher beschrieben [54] und als Survey Spectra Approach (SSA) bezeichnet.

Eine weitere Methode besteht darin, die Intensitäten verschiedener Rumpfniveaulinien des selben Elements miteinander zu vergleichen. Unter Berücksichtigung von λ und σ , welche genau bekannt sein müssen, können so verschiedene Wertepaare miteinander kombiniert und $T(E_{kin})$ ermittelt werden. Die Genauigkeit dieser Methode wird dabei durch die ermittelten Peakflächen bestimmt, welche durch das nicht genau bekannte Untergrundsignal beeinflusst werden. Diese als Quantified Peak–Area Approach (QPA) bezeichnete Methode wird ebenfalls in [54] näher erläutert.

Bei der von Cross et al. [55] vorgeschlagenen Methode wird das im CAE–Modus aufgenommene Spektrum einer beliebigen Probe mit dem dazugehörigen im Constant Retard Ratio (CRR)–Modus aufgenommenen Spektrum verglichen. Aus dem Verhältnis lässt sich $T(E_{kin})$ ermitteln. Da die Methode mit c als Konstante zu keinem befriedigenden Ergebnis führt, wird hier eine lineare Abhängigkeit $c(E_{kin})$ angenommen, was sich mit den Beobachtungen von Ruffieux et al. [56] deckt.

Die Ergebnisse aller drei Methoden sind in Tabelle 3.1 für die Passenergien 50 eV und 20 eV aufgeführt. Vor allem bei 20 eV liegen die Ergebnisse zwar im selben Bereich, unterscheiden sich

Tabelle 3.1: Die ermittelten Werte von c für den Zusammenhang $T \propto E_{kin}^c$. Bei der CAE/CRR–Methode hängt c linear von E_{kin} (in eV) ab.

	SSA	QPA	CAE/CRR
50 eV	−0.58	−0.59	—
20 eV	−0.68	−0.32	$-(0.35 + 0.00042 E_{kin})$

aber trotzdem um mehr als einen Faktor 2. Der aus der Helmholtz–Lagrange Relation stammende Zusammenhang $T \propto E_{kin}^{-0.5}$ [10] liegt innerhalb dieses Bereichs, das Verhalten $T \propto E_{kin}^{-1}$ für hohe E_{kin} wird durch die CAE/CRR–Methode relativ gut beschrieben.

Insgesamt kann auch mit den hier erwähnten Methoden keine genauere Abhängigkeit als $T \propto E_{kin}^{-0.5}$ ermittelt werden, weshalb diese Näherung auch in dieser Arbeit verwendet wird. Zusätzlich scheint $c = -0.5$ ein guter Mittelwert der hier erzielten Werte für c zu sein.

3.2 Inverse Photoelektronenspektroskopie

Da der Wirkungsquerschnitt von IPES im Vergleich zur PES um vier bis fünf Größenordnungen kleiner ist [35], ist ein auf Effizienz optimierter experimenteller Aufbau von großer Bedeutung. Dazu zählt eine Elektronenquelle mit hohem Fluss, wie die hier verwendete Elektronenkanone des Modells NEK–300–1 von der Firma STAIB Instrumente GmbH, München. Die Energiebreite des Elektronenstrahls ist mit 250 meV angegeben, der Emissionsstrom liegt bei $E_{Elektron} \approx 10$ eV im Bereich von 10 μ A. Die Ortsauflösung bei IPES ist durch die Breite des Elektronenstrahls auf der Probenoberfläche bestimmt. Die Fleckgröße liegt im Bereich (1.0–1.5) cm und hängt stark von der Messgeometrie und den gewählten Messparametern ab.

Als Photonendetektor wurde ein energiewahlendes Geiger–Müller–Zählrohr verwendet, welches durch seinen geringen Abstand zur Probe einen deutlich größeren Raumwinkel erfasst als zum Beispiel ein Gitterspektrometer. Durch die Verwendung eines SrF₂–Fensters und Iod als Zähl- und Löschgas entsteht ein Bandpass bei 9.4 eV mit einer Breite von ungefähr 190 meV [57]. Da der Dampfdruck von Iod stark von der Temperatur abhängt, arbeitet der Detektor nur im Temperaturbereich von ungefähr (15–30) °C, bei tieferen Temperaturen ist nicht mehr genügend Iod im Detektor vorhanden. Bei zu starker Erhöhung der Temperatur wächst die Eigenschaft von Iod als Löschgas überproportional an, wobei dann anhand der exothermen Reaktion $I_2 + e^- \rightarrow I^- + I$ alle freien Elektronen eingefangen und somit nicht mehr detektiert werden können [58–61]. Eine genaue Charakterisierung und Beschreibung dieser Detektoren und der Vergleich verschiedener Bandpässe findet sich zusätzlich in den Quellen [57, 62–64].

Die in dieser Arbeit gezeigten IPES (und UPS) Spektren sind immer relativ zur Fermienergie E_{Fermi} dargestellt. Die Position von E_{Fermi} wurde experimentell anhand des Spektrums einer im UHV gereinigten Goldfolie gemessen, wie in Abbildung 3.1 (b) gezeigt. Die Spektren wurden mit der dargestellten Funktion angepasst (durchgezogene Linie), welche sich aus der Faltung einer Stufenfunktion mit einer Gaußfunktion auf linearem Untergrund zusammensetzt. Erstere wird dabei als Näherung der Fermifunktion (bei $T = 0$ K) verwendet, die Zustandsdichte von Gold kann im Bereich um die Fermienergie als linear angenommen werden [65]. Die Position von E_{Fermi} und die Halbwertsbreite der Gaußfunktion (FWHM), welche sich aus der jeweiligen experimentellen und der thermischen Verbreiterung zusammensetzt, ergeben sich aus den entsprechenden Fitparametern.

3.3 Kathodenzerstäubung

Hier soll kurz auf die in dieser Arbeit verwendete Abscheidetechnik des Kathodenzerstäubens (Sputtern) eingegangen werden. Genauere Beschreibungen finden sich in den jeweils zitierten Quellen, theoretische Betrachtungen und Modelle zur ausführlichen Charakterisierung werden in [66–70] erläutert.

Die Kathodenzerstäubung ist eine Beschichtungstechnik im Hochvakuum und zählt zur Gruppe der Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)–Prozesse. Dabei werden Edelgasionen aus einem gezündeten Niederdruckplasma bei einem Druck im Bereich von (0.1–1) Pa durch ein elektrisches Feld auf einen Festkörper (Target) beschleunigt, welcher aus dem abzuscheidenden Material besteht. Die dabei durch Energie– und Impulsübertrag herausgelösten Atome kondensieren auf dem in der Nähe des Targets angebrachten Substrat, es kommt zum Schichtwachstum. Um bei nichtmetallischen Targets wie ZnO eine statische Aufladung zu verhindern, wird eine HF–Wechselspannung (meist 13.56 MHz) verwendet [71]. Durch die kapazitive Einkoppelung an das Target bleibt das Plasma elektrisch neutral. Aufgrund der deutlich unterschiedlichen Beweglichkeiten von Elektronen und Ionen im Plasma lädt sich das Target im zeitlichen Mittel negativ auf. Diese sogenannte DC–Bias bestimmt als regelbarer Prozessparameter direkt die Sputterleistung und damit maßgeblich die Sputterrate. Durch hinter den Targets angebrachte Dauermagnete bewegen sich die freien Elektronen zusätzlich auf Spiralbahnen durch das Plasma, wodurch eine vermehrte Anzahl von Stoßprozessen die Ionendichte deutlich erhöht. Bei dieser als HF–Magnetron–Sputtern bezeichneten Methode ist der benötigte Mindestdruck für die Glimmentladung bei gleichzeitigem Anstieg der Abscheidungsrate deutlich verringert [72].

Die in dieser Arbeit untersuchten $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{O}$ –Schichten wurden in einer UHV–Anlage mit einem Basisdruck von 1×10^{-8} mbar abgeschieden. Durch die gleichzeitige Verwendung eines ZnO– und eines $(\text{Zn}_{0.70}, \text{Mg}_{0.30})\text{O}$ –Targets, welche unabhängig voneinander betrieben werden können, kann der Mg–Gehalt x der aufgebrachten Schichten im Bereich 0–0.30 eingestellt werden. Die keramischen Targets haben jeweils einen Durchmesser von 3” und stammen von der Firma W. C. Heraeus GmbH & Co. KG, Hanau. Die angegebene Reinheit des Materials beträgt 99.95 %. Um eine homogene Schichtabscheidung zu gewährleisten, kann der mittig über beiden Targets angebrachte Substratprobenhalter während des Sputterprozesses um die Probennormale rotiert werden. Die in dieser Arbeit diskutierten Schichten wurden bei einem Sputterdruck von 1.17×10^{-2} mbar abgeschieden, als Sputtergas diente Argon 5.0 (Reinheit 99.999 %). Der Probenhalter und die Probe selbst waren während des Sputterns elektrisch isoliert (float–Modus).

Um die optimalen Sputterbedingungen für die abgeschiedenen Pufferschichten zu finden, wurden die Prozessparameter zu Beginn unabhängig voneinander variiert und die so präparierten Schichten charakterisiert. Dabei stand die Optimierung hinsichtlich bestmöglicher Wirkungsgrade der resultierenden Solarzellen im Vordergrund. Untersuchungen mittels Röntgenbeugung (XRD) an Schichten, bei denen die Sputterleistung, der Sputterdruck und der Abstand Target–Substrat variiert wurden, zeigen starke Unterschiede in der Kristallinität, wohingegen sich die chemischen und stöchiometrischen Eigenschaften kaum unterscheiden. Dieser Einfluss auf die Schichtstruktur wurde auch von Thornton beobachtet und ausführlich beschrieben [73]. Letztendlich scheint die senkrechte Ausrichtung der hexagonalen ZnO–Kristallite (c–Achse parallel zur Wachstumsrichtung) eine notwendige Bedingung für gute Wirkungsgrade der fertigen Solarzelle zu sein.

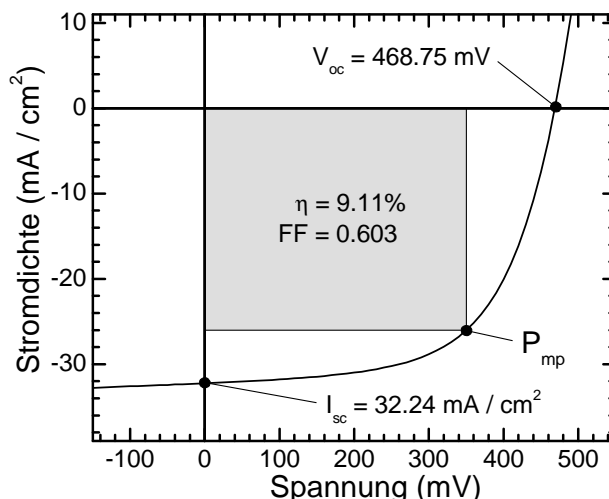


Abbildung 3.2: U–I–Kennlinie der besten in dieser Arbeit präparierten Zelle mit (Zn,Mg)O–Pufferschicht unter Beleuchtung. Die Fläche der Zelle beträgt 0.5 cm^2 .

3.4 Leistungsdaten der Solarzelle

Die Bestimmung der in dieser Arbeit angegebenen Leistungsdaten der fertigen Solarzellen fand am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (ehemals Hahn–Meitner–Institut) statt. Durch die Hilfe und Koordination von Alexander Grimm konnten dort die Zellen fertiggestellt und charakterisiert werden. Dafür wurde die n–ZnO Fensterschicht aufgebracht und die Probe anschließend durch Ritzen in $0.5 \times 1.0 \text{ cm}^2$ große Zellen unterteilt. Mittels der aufgedampften Frontkontakte konnten dann die einzelnen U–I–Kennlinien in einem Sonnensimulator gemessen und die charakteristischen Größen Wirkungsgrad η , Leerlaufspannung V_{oc} , Kurzschlussstrom I_{sc} und Füllfaktor FF bestimmt werden. Die U–I–Kennlinie der besten in dieser Arbeit präparierten Zelle mit (Zn,Mg)O als Pufferschicht ist in Abbildung 3.2 gezeigt.¹ Die Kenndaten der Solarzelle sind ebenfalls angegeben, die Punkte zur Bestimmung von V_{oc} , I_{sc} und der Punkt maximaler Leistung P_{mp} sind gekennzeichnet. Der Füllfaktor berechnet sich aus dem Flächenverhältnis des grau markierten Rechtecks, welches durch P_{mp} festgelegt ist, und der Gesamtfläche oberhalb der U–I–Kennlinie im vierten Quadranten. Er ist ein Maß für die „Rechteckigkeit“ der Kennlinie. Der Wirkungsgrad errechnet sich unter Kenntnis der eingestrahelten Leistung P_{in} aus

$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} . \quad (3.1)$$

Eine ausführliche Diskussion der Zusammenhänge zwischen diesen Kenngrößen und den Eigenschaften von Pufferschicht und Solarzelle findet sich in der parallel zu dieser Arbeit in unserer Arbeitsgruppe entstandenen Diplomarbeit von Benjamin Hußmann [51]. Weiterführende Literatur sind zum Beispiel die Bücher [74, 75].

¹Die Sputterparameter entsprechen der Probenserie E3 in Tabelle 6.2.

4

Die Chalkopyrit– Dünnschichtsolarzelle

4.1 Allgemeines

Im Vergleich mit „herkömmlichen“ Solarzellen aus kristallinem (c–Si) oder polykristallinem Silizium (p–Si) sind Dünnschichtsolarzellen aufgrund ihrer Materialeigenschaften deutlich besser dafür geeignet, das einfallende Licht effektiv in elektrische Energie umzuwandeln. Aufgrund der direkten Bandlücke solcher Materialien ist der Absorptionskoeffizient im relevanten Energiebereich zirka 1–2 Größenordnungen höher als bei c–Si [76, 77], wie im Einsatz von Abbildung 4.1 dargestellt. Dadurch beträgt die Dicke der lichtabsorbierenden Schicht mit etwa (1–3) μm lediglich ein hundertstel der Dicke herkömmlicher c–Si–Schichten. Durch den somit deutlich verringerten Materialaufwand und die vergleichsweise einfache Abscheidung der Schichten mittels Verdampfen oder Kathodenzerstäuben können diese Zellen energiesparender und kostengünstiger hergestellt werden. Eine Ausnahme bilden dabei einkristalline GaAs–Dünnschichtsolarzellen, die aufgrund des sehr aufwendigen und dadurch teuren Herstellungsverfahrens nicht für eine kommerzielle Massenproduktion geeignet sind.

Dank intensiver Forschungs– und Entwicklungsarbeit an solchen Materialien kommen die Wirkungsgrade kommerzieller Dünnschichtsolarzellen denen herkömmlicher Si–Zellen immer näher, die Werte verschiedener Zelltypen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Unter den verschiedenen Materialien, die für kommerzielle Dünnschichtphotovoltaik in Frage kommen, erreichen Absorber

Tabelle 4.1: Höchste bisher erzielte Wirkungsgrade aus [78]

Absorber	Zellwirkungsgrad (%)	Modulwirkungsgrad (%)
Si (Standard)	25.0	22.9
GaAs	26.1	—
CIGSSe	20.0	13.5
CdTe	16.7	10.9
Si (Dünnschicht)	10.5	8.2
Organisch	6.4	—

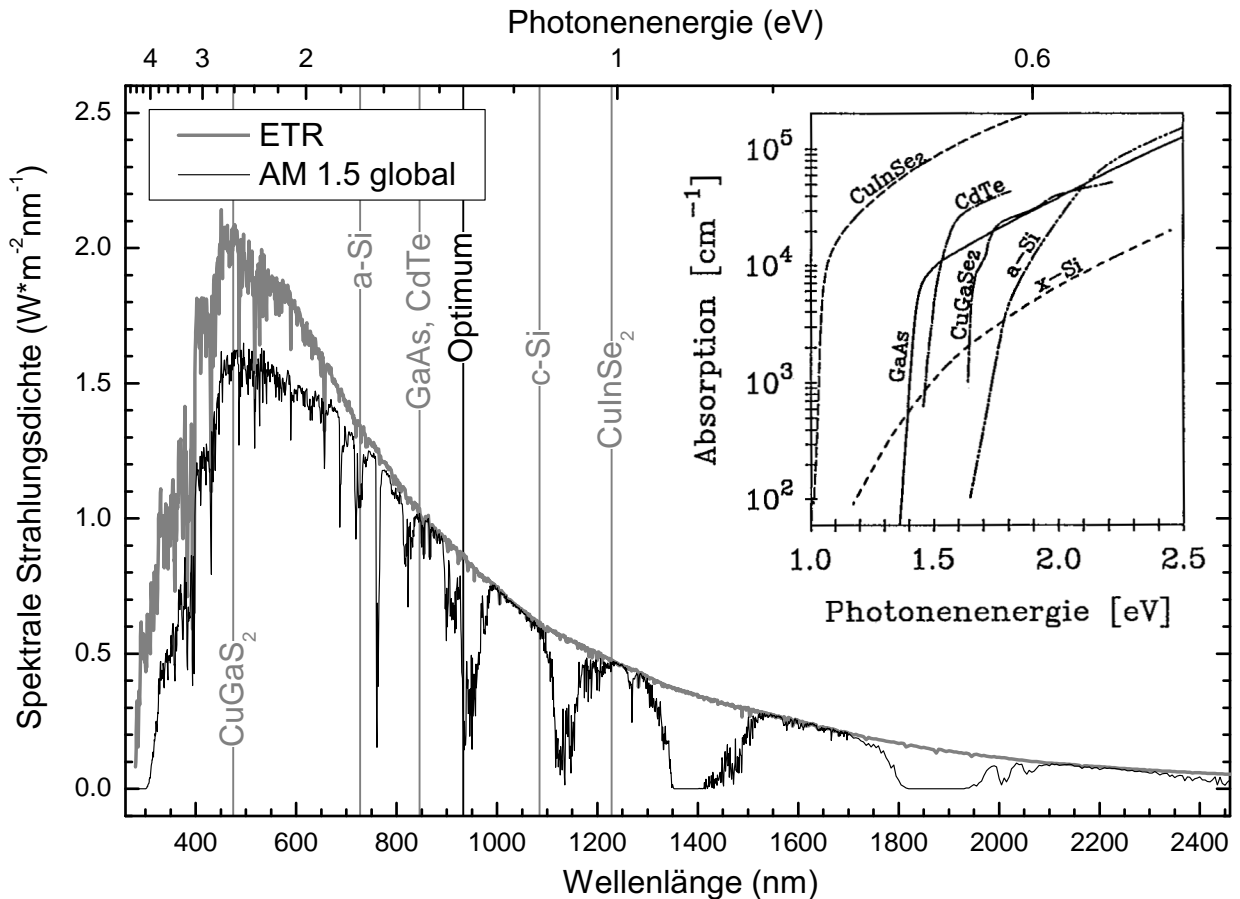


Abbildung 4.1: Sonnenspektrum außerhalb der Atmosphäre (ETR) und globales Referenzspektrum ASTM G-173-03 mit Air Mass 1.5 [85], zusätzlich sind prominente Materialien für Dünnschichtphotovoltaik mit ihren jeweiligen Bandlücken eingetragen [83, 86]. Das eingeklinkerte Diagramm zeigt die zugehörigen spektralen Absorptionskoeffizienten [86].

auf Basis von Chalkopyritverbindungen wie $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ (CIGSSe) bisher die höchsten Wirkungsgrade. Die erste Zelle aus einem solchen Materialsystem wurde von Wagner et al. im Jahr 1974 hergestellt, bestehend aus einem mit CdS (n-artig) bedampften $CuInSe_2$ -Einkristall (p-artig) [79]. Durch die zusätzliche Verwendung von Ga und S im Absorber kann die Bandlücke eines solchen Systems im Bereich von (1.04–2.43) eV variiert [80], dem terrestrischen Sonnenspektrum angepasst und die Zelle auf hohe Wirkungsgrade hin optimiert werden [80, 81]. Das thermodynamische Limit eines solchen Systems liegt bei einer Bandlücke von 1.3 eV mit einem theoretischen Wirkungsgrad von 30 % [82–84].

In Abbildung 4.1 sind die Bandlücken der verschiedenen Absorbermaterialien und des theoretischen Optimums zusammen mit der spektralen Strahlungsdichte der Sonne dargestellt. Das schwarz geplottete Spektrum mit Air Mass (AM) 1.5 dient bei der Bestimmung von Zellwirkungsgraden als Referenzspektrum.¹ Dieses setzt sich aus dem extraterrestrischen Spektrum (grau) unter Berücksichtigung der Absorptionsprozesse in der Atmosphäre zusammen, was bei senkrechtem Sonnenstand AM 1.0 entspricht. Die erhöhte Absorption durch den über das Jahr gemittelten (nicht senkrechten) Sonnenstand in den Breiten der USA, woraus ein längerer Lichtweg durch die Atmo-

¹Dem zugrunde liegt das im Jahr 2008 definierte und international anerkannte Referenzspektrum IEC 60904-3 Ed.2 welches auf dem durch die American Society for Testing and Materials festgelegten globalen Standardspektrum ASTM G-173-03 global basiert [85, 87].

sphäre resultiert, ergibt AM 1.5 mit einer auf der Erdoberfläche ankommenden Strahlungsleistung von 1000 W/m^2 .

Der geschickte Einbau von Konzentrationsgradienten innerhalb des Absorbers erzeugt einen inhomogenen Verlauf der Bandlücke, wodurch der theoretische Wirkungsgrad bei optimal angepassten Zellen bis zu zweimal so groß sein kann wie für Zellen mit einer festen Bandlücke [81, 88]. Solche Gradienten sind in CIGSse–Zellen durch eine Kupferverarmung der Oberfläche realisiert [89, 90], welche mit einer Erhöhung der Oberflächenbandlücke einhergeht [89]. Dabei bilden sich Kupferfehlstellen beziehungsweise Indiumatome auf Kupferplätzen [91]. Der hauptsächlich p–artige Absorber wird durch die veränderte Zusammensetzung an der Oberfläche n–artig. Durch diese Typinversion rutscht der p–n Übergang in das Volumen, das resultierende elektrische Feld trennt die erzeugten Ladungsträgerpaare bereits im Absorber, wodurch Grenzflächenrekombination verringert wird [83]. Zusätzlich zu dieser veränderten Oberflächenstöchiometrie sammelt sich Gallium am Rückkontakt und erhöht auch dort die Bandlücke. Schwefel ist in der Absorbermitte verarmt und weitet somit ebenfalls am Rückkontakt und zusätzlich an der Oberfläche die Bandlücke auf. Das dadurch entstehende elektrische Feld treibt die generierten Elektronen verstärkt vom Rückkontakt in das Volumen. Zusammen mit der erhöhten Oberflächenbandlücke wird somit die Rekombinationsrate an beiden Grenzflächen des Absorbers verringert.

Bis auf die in Kapitel 7 und 8 diskutierten Proben stammen alle in dieser Arbeit verwendeten Absorber aus der Pilotlinie der Avancis GmbH & Co. KG, München, auf deren Herstellung und Besonderheiten am Anfang von Kapitel 6 eingegangen wird.

4.2 Die CdS–Pufferschicht

Typischerweise wird die im vorigen Abschnitt diskutierte Absorberschicht von einer (20–50) nm dünnen CdS–Pufferschicht bedeckt [92], bevor die abschließende Fensterschicht aus i–ZnO und n–ZnO aufgesputtert wird. Bisherige Chalkopyrit–Rekordzellen besitzen alle eine solche Cd–haltige Schicht, welche im nasschemischen Bad aufgebracht wird und eine gute Voraussetzung für hohe Wirkungsgrade zu sein scheint. Dabei geht man neben einer günstigen Gitteranpassung und dem Schutz der Absorberoberfläche vor Sputterschäden vor allem von einer Verbesserung der elektronischen Eigenschaften an der Grenzfläche zum Absorber aus. Hierzu zählen die Verstärkung der Typinversion an der Absorberoberfläche, die Vergrößerung der Raumladungszone, die Passivierung von Grenzflächenzuständen, die dadurch verringerte Rekombinationsgeschwindigkeit und eine gute Leitungsbandanpassung [48, 89, 93–98]. Trotz der dadurch hohen erzielten Wirkungsgrade ist die CdS–Pufferschicht keine optimale Variante für die Herstellung kommerzieller Solarzellen. Zum Einen ist Cd als Schwermetall giftig, was besonders bei der großtechnischen Anwendung zusätzliche Kosten für Gesundheits– und Sicherheitsmaßnahmen verursacht. Zum Anderen unterbricht der Chemische Badabscheidung (CBD)–Prozess als einziger nasschemischer Prozessschritt den ansonsten im Vakuum stattfindenden linearen Produktionsablauf. Vielversprechende Alternativen sind daher Pufferschichten aus Cd–freien Materialverbänden wie ZnInSe, Zn(O,S), (Zn,Mg)O oder In_2S_3 [5, 99–101], welche im Vakuum durch einen PVD–Prozess abgeschieden werden können.

4.3 Die (Zn,Mg)O–Pufferschicht

Eine optimale Alternative zur CdS–Pufferschicht wäre das direkte Aufbringen der intrinsischen ZnO–Fensterschicht mittels Kathodenzerstäubung (Sputtern) auf den Absorber ohne CdS. In Tabelle 4.2 sind die Bestwerte von Solarzellkenndaten aufgeführt, welche in dieser Arbeit mit

Tabelle 4.2: Kenndaten der Solarzellen mit und ohne CdS–Pufferschicht. Die Zellen ohne CdS zeigen eine deutlich schlechtere Leistungscharakteristik.

Pufferschicht	Sputterleistung		η (%)	FF	V_{oc} (mV)	I_{sc} (mA/cm ²)
CdS/ZnO	50 W	181 V	14.6	0.700	568	36.8
ZnO	49 W	160 V	5.9	0.504	373	31.4

gesputterten ZnO–Schichten auf Avancis–Absorber mit und ohne CdS–Puffer erreicht wurden. Die direkt aufgebrachten Schichten zeigen eine starke Verringerung von V_{oc} und damit auch des Wirkungsgrads, was von mehreren Gruppen mit schlechter Leitungsbandanpassung an der Grenzfläche begründet wird. Frühere Untersuchungen unserer Gruppe bestätigen tendentiell diese Annahme, der Leitungsbandverlauf an der Grenzfläche zeigt ein „cliff“ (Stufe nach unten), die Position des LBM von ZnO ist niedriger als die auf der Absorberseite [102].

Durch den Einbau von Mg–Atomen erhöht sich die Bandlücke der entstandenen (Zn,Mg)O–Legierung, wodurch mittels Variation des Mg–Gehalts der Leitungsbandverlauf an der Grenzfläche optimiert werden kann [5, 93, 103–106]. Auf diese Art und Weise wurden von Platzer–Björkman et al. mittels Atomlagenabscheidung (ALD) Zellen hergestellt, deren Wirkungsgrade die der Cd–Referenzzelle sogar leicht übertrafen [5, 107]. Die Interpretation der besseren Bandanpassung ist dabei eher eine Vermutung, da der Leitungsbandverlauf an der Grenzfläche bisher lediglich anhand des VBM und der Volumenbandlücke grob abgeschätzt wurde.

In dieser Arbeit wird daher in den Kapiteln 6 und 7 die Grenzfläche zwischen der direkt aufgesputterten (Zn,Mg)O–Pufferschicht und zwei verschiedenen Chalkopyritabsorbern ausführlich untersucht. Dabei wird neben der chemischen Charakterisierung auch der Bandverlauf in Abhängigkeit vom Mg–Gehalt direkt bestimmt und gezeigt, dass sich der Leitungsbandverlauf an der Grenzfläche tatsächlich durch die Variation des Mg–Gehalts anpassen lässt. Letztendlich kann in beiden Fällen ein komplexes Bild der chemischen und elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche gezeichnet werden.

Optische Bandlücke

Zur Bestimmung der optischen Bandlücken $E_{gap,optisch}$ wurden (80–100) nm dicke (Zn,Mg)O–Schichten mit unterschiedlichem Mg–Gehalt abgeschieden und optische Transmissionsmessungen durchgeführt. Quarzglasblättchen (SiO₂) dienen aufgrund ihrer hohen Bandlücke von $E_{gap} \approx 8$ eV [110] als Substrat. Der Absorptionskoeffizient α lässt sich dabei aus dem Spektrum des reinen Substrats $I_0(h\nu)$ und dem Spektrum der (Zn,Mg)O–Schicht auf Substrat $I(h\nu)$ mittels

$$I(h\nu) = I_0(h\nu)e^{\alpha(h\nu)} \quad (4.1)$$

ermitteln. Für ZnO und (Zn,Mg)O als direkte Halbleiter [108, 111] gilt unter ausschließlicher Berücksichtigung von erlaubten, direkten Interbandübergängen nach Pankove [112] die Relation

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{1}{(h\nu)^2} (h\nu - E_{gap,optisch})^{1/2}. \quad (4.2)$$

Daher sind die Spektren in Abbildung 4.2 (a) im sogenannten Tauc–Plot als $(\alpha h\nu)^2$ gegen die Photonenenergie $h\nu$ aufgetragen. Die führenden Kanten sind linear extrapoliert, der Schnitt mit der Untergrundgeraden ergibt die entsprechenden Werte für $E_{gap,optisch}$, welche in Abbildung 4.2 (b) in Abhängigkeit vom Mg–Gehalt dargestellt sind. Die angegebenen Fehler entsprechen der Genauigkeit bei der Bestimmung der Absorptionskante durch lineare Extrapolation (± 0.01 eV),

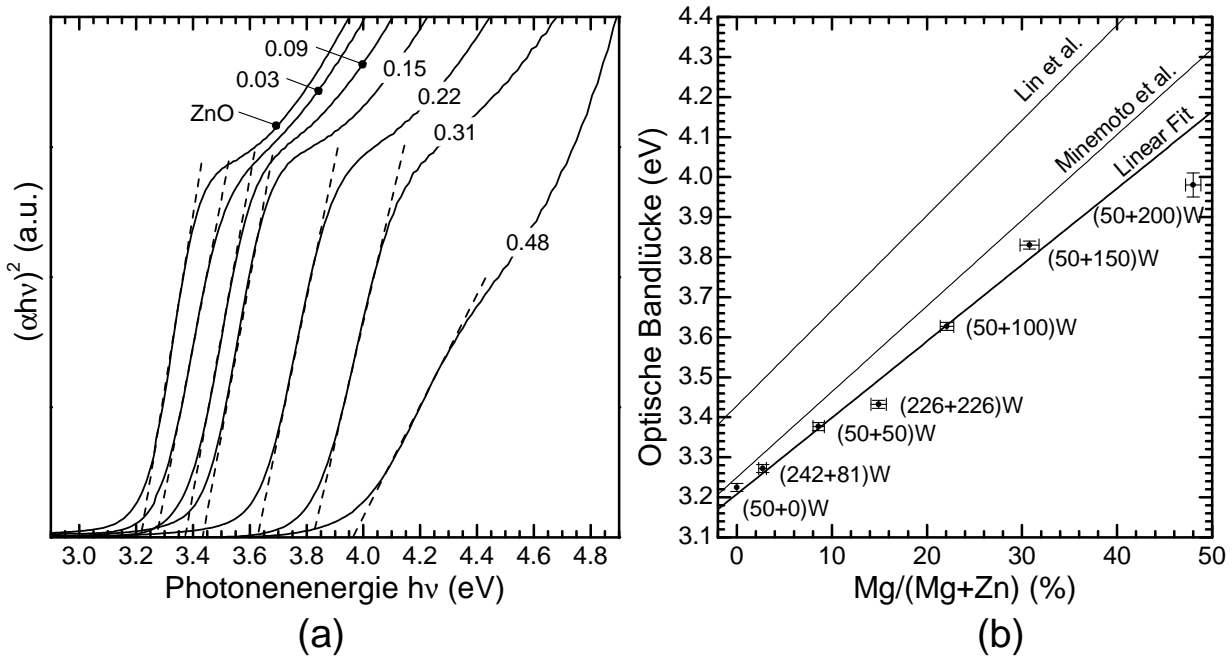


Abbildung 4.2: (a) Absorptionskanten der gesputterten $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{O}$ -Schichten, dargestellt im sogenannten Tauc-Plot. Als Substrat diente Quarzglas. Die verschiedenen Werte von x sind im Diagramm angegeben. (b) Die Absorptionskanten aufgetragen mit wachsendem Mg-Gehalt und die angepasste Gerade. Zusätzlich sind die Targetleistungen der jeweiligen Schichten und Ergebnisse anderer Gruppen dargestellt [108, 109].

die Genauigkeit der Eichung des Spektrometers und damit verbundene Messtoleranzen sind nicht bekannt. Der Mg-Gehalt wurde bei allen Datenpunkten durch die Flächenverhältnisse aus Mg 1s und Zn $2p_{3/2}$ unter Berücksichtigung von σ bestimmt. Der angegebene (relative) Fehler ergibt sich aus dem 95 %-Vertrauensintervall beim Ermitteln der Flächen durch Anpassen mit jeweils einem Voigtprofil. Ein linearer Fit (ohne den Wert für $x = 0.48$) ist ebenfalls geplottet. Die angegebenen Zahlenpaare an den einzelnen Datenpunkten entsprechen der verwendeten Sputterleistung P_{Target} in der Form $(P_{\text{ZnO}} + P_{\text{MgO}})\text{W}$. Zusätzlich sind der Verlauf der Bandlücke aus theoretischen Betrachtungen von Lin et al. [108] und aus experimentellen Ergebnissen von Minemoto et al. [109] als Geraden dargestellt.

Der in der Literatur bekannte lineare Anstieg der Bandlücke durch den Einbau von Mg in die ZnO-Schicht [105, 107–109, 113–116] ist gut zu erkennen. Ein möglicher Grund für die Abweichungen der einzelnen Punkte können stöchiometrische und strukturelle Inhomogenitäten der einzelnen Schichten sein. Da die optische Absorption die Schicht in ihrer gesamten Dicke charakterisiert, ist der Einsatz der Absorption durch die Bereiche mit der geringsten Bandlücke festgelegt. Schwankungen des Mg-Gehalts in verschiedenen Bereichen der Schicht führen somit zu einer Erniedrigung der ermittelten Bandlücke. Solche Inhomogenitäten wurden verstärkt mit steigender Sputterleistung beobachtet. So zeigt die bei erhöhter Sputterleistung präparierte Schicht mit $x = 0.15$ eine deutlich verringerte Bandlücke, verglichen mit dem linearen Fit. Die starke Abweichung des Punktes bei $x = 0.48$ kommt ebenfalls durch starke Inhomogenitäten der Schicht zustande, allerdings sind diese hauptsächlich durch den hohen Mg-Gehalt der Schicht und weniger durch die Sputterleistung hervorgerufen. Die dazugehörige Absorptionskante im Tauc-Plot in Abbildung 4.2 (a) ist sehr ausgeschmiedet und nicht mehr eindeutig als solche zu erkennen. Strukturuntersuchungen mittels XRD (nicht dargestellt) zeigen an dieser Probe neben den prominenten ZnO-Reflexen bereits deutliche Reflexe der MgO-Kristallstruktur. Beide Tatsachen weisen auf

die Segregation verschiedener Phasen innerhalb der Schicht hin, weshalb dieser Punkt bei der Berechnung der Fitgerade nicht berücksichtigt wurde.

Solche Inhomogenitäten sind vermutlich bei allen Proben vorhanden, wodurch $E_{gap,optisch}$ immer etwas niedriger als die Bandlücke einer ideal homogenen Schicht ist. Gleichzeitig kann dadurch auch die Ungenauigkeit beim Bestimmen des Mg-Gehalts steigen, da dieser mittels XPS an der Oberfläche der Schicht (vgl. Tabelle 2.1) ermittelt wird. Eventuelle Gradienten innerhalb der Schicht werden dadurch genauso wenig berücksichtigt wie unterschiedlich starke Inhomogenitäten verschiedener Proben.

5

Einfluss der Depositionsmethode auf die Absorberoberfläche

Bei der Deposition einer Pufferschicht kann neben der Schichtablagerung zusätzlich die Absorberoberfläche (z.T. unabhängig vom abgeschiedenen Material) verändert werden. In welcher Form und wie stark diese Veränderung stattfindet hängt von der Depositionsmethode selbst ab. Beim Ersetzen der nasschemisch abgeschiedenen CdS-Pufferschicht durch eine im Vakuum aufgesputterte (Zn,Mg)O-Schicht müssen also auch die Unterschiede berücksichtigt werden, welche allein durch die veränderte Abscheidemethode entstehen. Bei solchen „trocken“ abgeschiedenen Pufferschichten wird in der Literatur oft eine Erhöhung des Wirkungsgrades durch eine Vorbehandlung des Absorbers berichtet [117, 118]. Dazu wird ein chemisches Bad verwendet, was der ursprünglichen Abscheidemethode von CdS sehr ähnlich ist. Neben der Reinigung der Oberfläche durch die Entfernung von Kontaminationen gibt es unter anderem die Vermutungen, dass die Entfernung von Sauerstoff einen positiven Einfluss auf die Bandverbiegung des Absorbers an der Oberfläche hat [48, 96, 119, 120].

5.1 Nasschemische Vorbehandlung der Absorberoberfläche

Um den Effekt des chemischen Bades auf die Absorberoberfläche ohne gleichzeitige Ablagerung einer Pufferschicht zu untersuchen, wurden mehrere Avancis-Absorber der gleichen Charge vor dem Aufputtern der i-ZnO Schicht unterschiedlich nasschemisch vorbehandelt. Anschließend wurden XPS-Messungen an den behandelten Absorberoberflächen durchgeführt und die Ergebnisse mit den Zellwirkungsgraden der fertigen Solarzellen verglichen. Die Proben wurden dafür getrennt voneinander in destilliertem Wasser, in einer 3 %igen NH_3 -Lösung und in einer 5 %igen KCN-Lösung für jeweils 3 min gebadet, anschließend für 1 min mit destilliertem Wasser gespült und mit N_2 trockengeblasen. Die direkt im Anschluss aufgenommenen XPS-Spektren sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Intensitäten wurden auf den Untergrund des jeweiligen Spektrums auf der Seite hoher kinetischer Energie normiert. Es zeigt sich, dass bei den drei behandelten Proben das an der Oberfläche sitzende Natrium entfernt wurde, das Na 1s-Signal ist nicht mehr detektierbar. Lediglich bei der KCN-behandelten Probe weist das Spektrum eventuell auf geringe

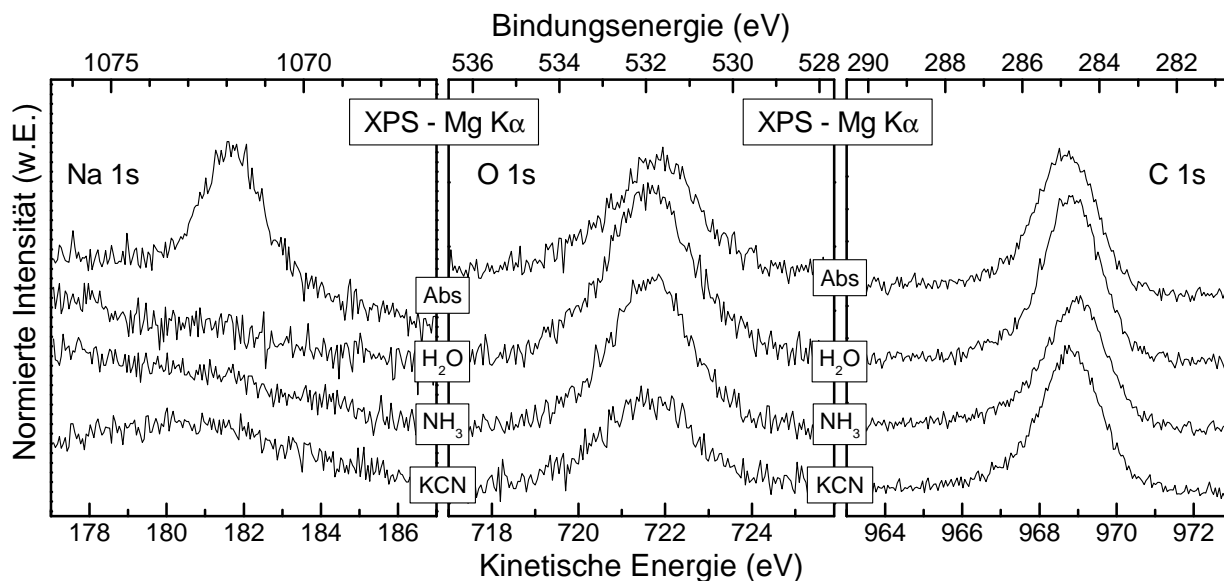


Abbildung 5.1: XPS-Spektren des unbehandelten und der drei vorbehandelten Absorber. Durch die nasschemischen Behandlungen wurde Natrium von der Oberfläche entfernt.

Rückstände von Natrium hin. Im Vergleich dazu sind die C 1s- und O 1s-Spektren dargestellt, welche deutlich geringere Veränderungen zeigen. Die H₂O- und die NH₃-Probe zeigen beide eine leichte Erhöhung der O 1s-Linienintensitäten. Gleichzeitig ist bei diesen Proben die C 1s-Linie zu kleineren Bindungsenergien hin verschoben. Beide Effekte weisen auf unterschiedliche Adsorbatspezies auf den Probenoberflächen hin, welche sich vermutlich während des Transports der Proben an Luft nach der chemischen Behandlung abgelagert haben. Neben diesen Verunreinigungen der Oberfläche sind keine systematischen Veränderungen der O 1s- und C 1s-Linie zu erkennen. Auch bei den Absorberlinien (nicht gezeigt) sind keine nennenswerten Unterschiede in den Spektren zu sehen. Durch das gründliche Spülen der KCN-Probe nach dem Ätzschritt sind im Vergleich zu früheren Messungen [121] auch keine Rückstände von Kalium auf der Absorberoberfläche detektierbar. Die unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen scheinen bis auf das Entfernen von Natrium keinen Einfluss auf die Absorberoberfläche zu haben.

Bei früheren in unserer Gruppe durchgeführten Messungen von Weinhardt et al. konnte im Vergleich dazu eine deutliche Verminderung der C 1s- und O 1s-Signale durch die NH₃-Behandlung festgestellt werden [48], was mit den bereits erwähnten Beobachtungen anderer Gruppen übereinstimmt. Beim Vergleich dieser Spektren mit den hier diskutierten Daten fällt auf, dass sich die Linienintensitäten nach der Behandlung kaum unterscheiden, wohingegen die unbehandelten Absorber deutliche Intensitätsunterschiede aufweisen. Die hier untersuchten Absorber zeigen bereits vor dem chemischen Bad eine sehr geringe Kontamination der Oberfläche, die durch die Oberflächenbehandlung nicht weiter vermindert werden kann. Weiterhin wurden die hier diskutierten Proben nach der Behandlung alle mit Wasser gespült, weshalb sich danach unvermeidlich eine dünne Schicht von OH-Verbindungen auf der Probe befindet. Der leichte Anstieg der O 1s-Linie bei der H₂O- und der NH₃-behandelten Probe gegenüber dem unbehandelten Absorber in Abbildung 5.1 kommt vermutlich dadurch zustande.

Nach den XPS-Untersuchungen wurde die ZnO-Pufferschicht direkt auf die Absorber aufgebracht, die Kenndaten der fertigen Solarzellen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Man erkennt eine deutliche Verbesserung der behandelten gegenüber der unbehandelten Probe, wobei hauptsächlich der Wirkungsgrad η und die Leerlaufspannung V_{oc} deutlich ansteigen. Offensichtlich hat das Natrium auf der Absorberoberfläche Auswirkungen auf den Zellwirkungsgrad, was vermutlich

Tabelle 5.1: Kenndaten der Solarzellen mit verschiedenen Vorbehandlungen des Absorbers. Alle drei behandelten Zellen zeigen eine deutliche Steigerung der Leistungscharakteristik.

	Vorbe- handlung	Sputterleistung		η (%)	FF	V_{oc} (mV)	I_{sc} (mA/cm ²)
ZnO	—	50 W	163 V	5.1	0.483	320	32.8
ZnO	H ₂ O	50 W	161 V	7.0	0.523	394	33.9
ZnO	NH ₃	50 W	159 V	7.2	0.536	406	33.1
ZnO	KCN	50 W	160 V	6.1	0.510	368	32.7

durch Veränderungen des Schichtwachstums und der Morphologie der Pufferschicht hervorgerufen wird [107, 122, 123]. So berichten Sterner et al., dass das Natrium beim Wachstum der ZnO-Pufferschicht die Kristallitbildung behindert, weshalb bereits das Spülen der Absorberoberfläche mit Wasser zu einem verbesserten Schichtwachstum und somit zu erhöhten Leistungsdaten der Solarzelle führt [124]. Der leicht niedrigere Wirkungsgrad der KCN-behandelten Probe könnte durch die bereits erwähnten Rückstände von Natrium auf der Absorberoberfläche hervorgerufen sein, welche allerdings anhand des XPS-Spektrums nicht eindeutig nachgewiesen werden können.

5.2 Modifikation der Absorberoberfläche durch den Sputterprozess

Ähnlich dem Einfluss des chemischen Bades zeigen sich auch beim rf-Sputtern neben der Schichtdeposition deutliche Veränderungen der Absorberoberfläche durch den Abscheideprozess. Der Energieeintrag auf das Substrat und die wachsende Schicht während der rf-Sputterabscheidung stammt größtenteils aus dem Plasma, der Beitrag durch das abgeschiedene Material selbst ist vernachlässigbar klein. Der Hauptanteil wird dabei von den auftretenden Edelgasionen getragen, der Rest fast ausschließlich von den Elektronen [125]. Die Auswirkungen auf die Substratoberfläche zu Beginn des Schichtwachstums sollen hier diskutiert werden.

Untersucht wurden dafür Chalkopyritsolarzellen, welche in einem Cd²⁺-haltigen, chemischen Bad vorbehandelt wurden, um anschließend (Zn,Mg)O als Pufferschicht aufzusputtern. Beim Vergleich mit früheren Untersuchungen in unserer Gruppe von Weinhardt et al. [126] zeigt sich, dass sich bei niedrigen Cd²⁺-Konzentrationen eine CdS/CdSe-Monolage und bei höheren Konzentrationen (wie im hier vorliegenden Fall) zusätzlich eine Cd(OH)₂-Schicht an der Oberfläche bildet. Die resultierenden Schichtdicken sind dabei so gering, dass das Signal des darunterliegenden Absorbers zwar gedämpft wird, aber noch deutlich zu erkennen ist, wie in Abbildung 5.2 (a) anhand des obersten Spektrums gezeigt. Durch das Aufputtern der (Zn,Mg)O-Pufferschicht wird das Absorbersignal mit wachsender Schichtdicke deutlich gedämpft, bis es schließlich nicht mehr detektierbar ist. Im Vergleich dazu verschwindet die Intensität der Cd 3d-Linie bereits nach dem ersten Sputterschritt fast vollständig, bei den dickeren Schichten ist das Signal nicht mehr detektierbar. Offensichtlich wird beim Aufputtern der (Zn,Mg)O-Schicht das Cadmium nahezu komplett von der Absorberoberfläche entfernt. Diese Beobachtung zeigt auch noch einmal, dass das Cadmium auf der Absorberoberfläche sitzt und nicht in den Absorber hinein diffundiert, wie von Nakada bei Untersuchungen an Cd-S Pufferschichten vermutet [127].

Analog dazu lassen sich auch die Spektren in Abbildung 5.2 (b) verstehen, in der die Se 3d-Linie von ähnlich präparierten Schichten, allerdings ohne chemisches Bad, gezeigt ist. Alle

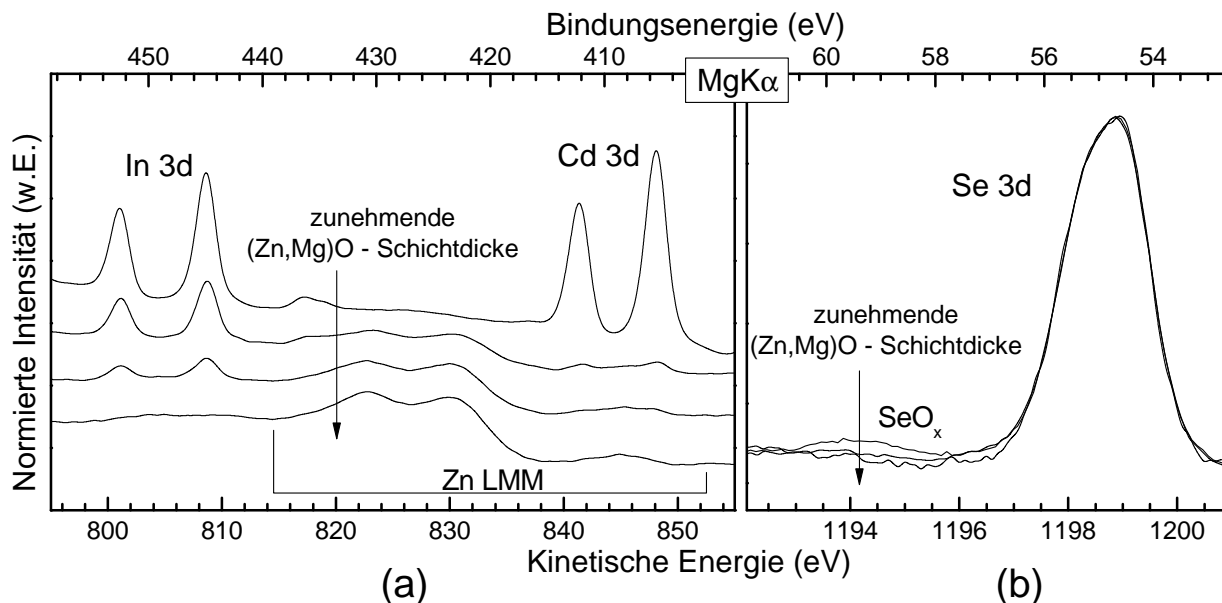


Abbildung 5.2: XPS-Spektren dünner (Zn,Mg)O-Schichten auf Chalkopyritabsorber. Die starke Abnahme der Cd 3d-Intensität in (a) und der SeO_x-Komponente in (b) weisen auf Materialabtrag von der Absorberoberfläche während der Sputterdeposition hin.

drei Spektren sind auf das Maximum normiert. Das Absorberspektrum zeigt deutlich SeO_x-Verbindungen bei einer Bindungsenergie von 59 eV, welche durch die starke chemische Verschiebung zur Hauptlinie bei 55 eV gut zu erkennen sind. Diese Oxidkomponente wird mit wachsender (Zn,Mg)O-Schichtdicke drastisch verringert beziehungsweise verschwindet ganz, was ebenfalls auf Materialabtrag von der Absorberoberfläche durch den Sputterprozess hinweist.

In Abbildung 5.3 sind mehrere Absorberlinien der in Kapitel 6 ausführlich untersuchten (Zn,Mg)O-Schichten gezeigt. Die Absorbersignale werden mit zunehmender Schichtdicke unter Berücksichtigung der verschiedenen kinetischen Energien ähnlich stark gedämpft. Im Vergleich dazu ist die Kohlenstofflinie C 1s gezeigt, deren Signal deutlich schneller abnimmt und bereits nach wenigen Sputterschritten nicht mehr detektierbar ist. Im Vergleich mit den oben erwähnten Ergebnissen wird auch hier der in Form von Adsorbaten auf der Oberfläche liegende Kohlenstoff durch den Sputterprozess entfernt. Diese Beobachtung wird zusätzlich dadurch bestätigt, dass bei einigen Messreihen die Intensität der Absorberlinien beim Abscheiden einer sehr dünnen (Zn,Mg)O-Schicht sogar leicht zugenommen hat. Hier war der Effekt der Oberflächenreinigung stärker als die Dämpfung der Absorbersignale durch das abgelagerte (Zn,Mg)O.

Einfluss des Sputterdrucks

Bei der in Abschnitt 3.3 erwähnten Optimierung des Sputterprozesses hat sich gezeigt, dass der Sputterdruck einen sehr großen Einfluss auf den Wirkungsgrad hat. In Abbildung 5.4 sind die Kenndaten der untersuchten Solarzellen abhängig vom Sputterdruck dargestellt. Beim direkten Aufputtern von ZnO auf den unbehandelten Absorber (gefüllte Quadrate) kann mit steigendem Sputterdruck eine deutliche Erhöhung von η , V_{oc} und FF beobachtet werden, während der Kurzschlussstrom bis auf die bei sehr niedrigen Drücken präparierten Schichten konstant bleibt. Die auf CdS abgeschiedenen ZnO-Schichten (offene Dreiecke) zeigen keine Abhängigkeit vom Sputterdruck. Dieses Verhalten ist eventuell ein Hinweis darauf, dass der Sputterdruck nicht die Schichteigenschaften selbst, sondern im Fall der direkt aufgetragenen (Zn,Mg)O-Schichten die Grenzfläche zum Absorber verändert. Der bereits diskutierte Materialabtrag von der Absorber-

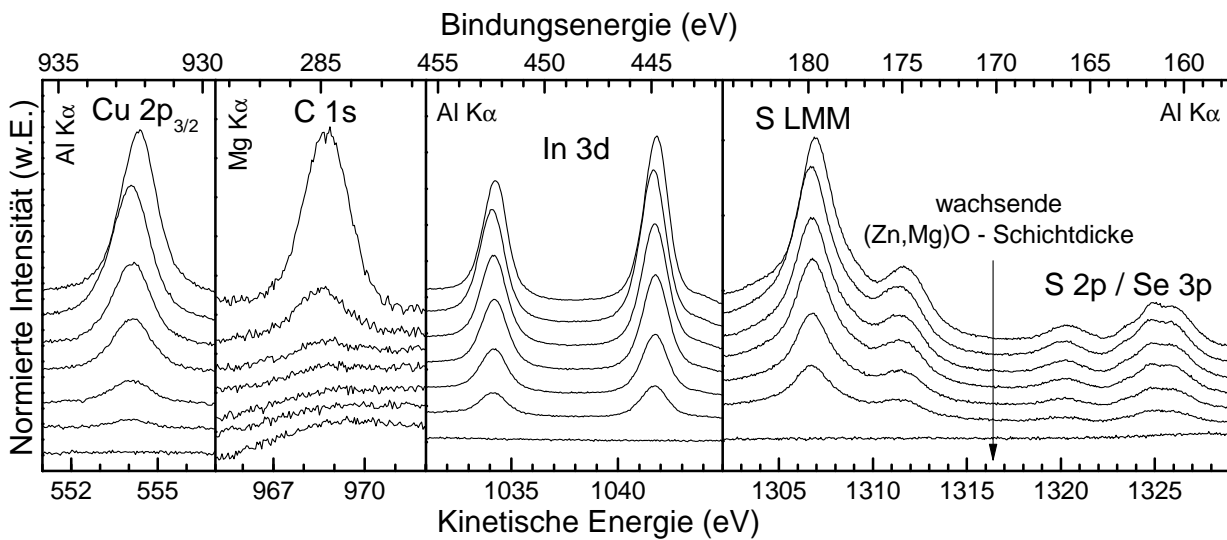


Abbildung 5.3: Verschiedene XPS-Spektren dünner (Zn,Mg)O-Schichten auf Chalkopyritabsorber. Das C 1s-Signal nimmt mit wachsender Schichtdicke wesentlich stärker ab als das der Absorberlinien, was auf ein Abtragen der Oberflächenadsorbate durch den Sputterprozess hinweist.

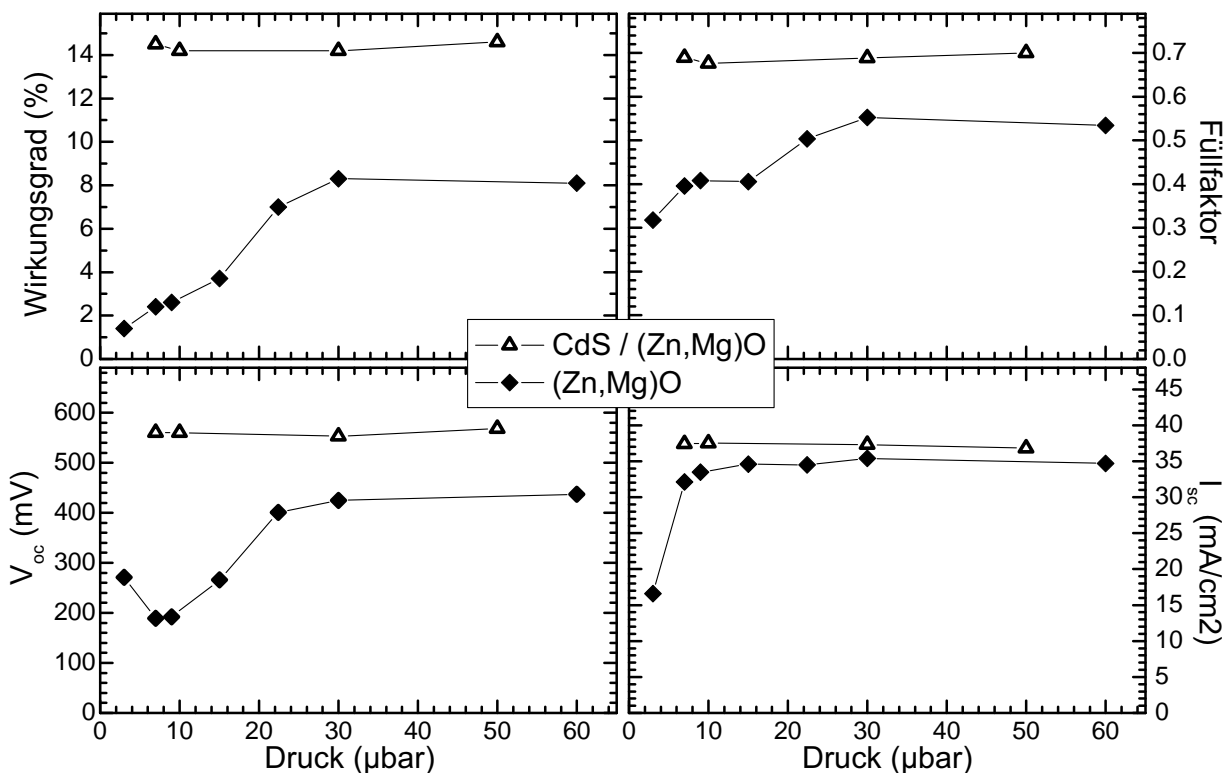


Abbildung 5.4: Kenndaten der Solarzellen mit und ohne CdS-Pufferschicht. Der Mg-Gehalt bei allen Proben ist ungefähr (3–4)%. Die Werte der direkt aufgesputterten (Zn,Mg)O-Schichten zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Druck.

berfläche durch den Sputterprozess tritt vermutlich bei höheren Drücken verstärkt auf. Zusätzlich fällt auf, dass die Leistungssteigerung der Solarzellen hauptsächlich durch den starken Anstieg von V_{oc} und η zustande kommt, analog zur Verbesserung der Wirkungsgrade durch die im vorhergehenden Abschnitt 5.1 diskutierte nasschemische Vorbehandlung. Vermutlich wird bei erhöhtem Sputterdruck das auf der Oberfläche sitzende Natrium effektiver oder schneller entfernt, was zu einer Erhöhung von V_{oc} und η führt.

Insgesamt zeigen diese Ergebnisse, dass es eine deutliche Modifikation der Substratoberfläche durch den Sputterprozess gibt. Dabei kommt es offensichtlich zum Materialabtrag der obersten Schichten, was bei erhöhtem Sputterdruck zusätzlich verstärkt wird. Die hier untersuchten Absorber lassen vermuten, dass durch diesen Reinigungseffekt das auf der Oberfläche sitzende Natrium während des Sputterns entfernt wird, wodurch der Wirkungsgrad der Solarzellen deutlich gesteigert werden kann. Es sei angemerkt, dass die Auswirkungen des rf-Sputterns auf die Substratoberfläche deutlich komplexer sein können, als hier gezeigt, wodurch unter anderem Defekte oder chemische Veränderungen des Materials erzeugt werden können. Bei Röntgenemissionsmessungen unserer Gruppe an gesputterten ZnO-Pufferschichten auf CIGSSe-Absorber wurden zum Beispiel Hinweise auf das Aufbrechen von Cu-S-Bindungen an der Absorberoberfläche gefunden [128].

6

Die (Zn,Mg)O/CuIn(S,Se)₂ Grenzfläche

In diesem Kapitel soll die Grenzfläche zwischen CIGSSe–Absorbern und der alternativen, Cd–freien Pufferschicht (Zn_{1–x},Mg_x)O untersucht werden. Dieser Puffer besitzt gegenüber der herkömmlichen CdS–Schicht den Vorteil, dass er mittels Sputterdeposition aufgebracht werden kann, wodurch sich der Abscheideprozess sehr gut in den im Vakuum stattfindenden Herstellungsprozess der Solarzelle integrieren lässt (siehe auch Abschnitt 4.3). Durch die Variation des Mg–Gehalts besteht außerdem die Möglichkeit, die Eigenschaften der Pufferschicht an den Absorber anzupassen. Dabei geht man insbesondere von einer möglichen Optimierung des Leitungsbandverlaufs an der Grenzfläche aus, welcher beim Ladungstransport eine wesentliche Rolle spielt. Bisher konnte diese Bandanpassung allerdings nur *indirekt* anhand der Position des Valenzbandmaximums an der Oberfläche und der optischen Volumenbandlücke abgeschätzt werden.

Im Gegensatz dazu kann mit den in diesem Kapitel vorgestellten IPES– und XPS–Messungen der Leitungsbandverlauf *direkt* bestimmt werden. Dafür wurden mittels Sputterdeposition (siehe Abschnitt 3.3) dünne Pufferschichten *in–situ* abgeschieden, welche mit den Methoden der PES und IPES untersucht wurden. Auf diese Art und Weise konnte die Grenzfläche *direkt* während ihrer Entstehung charakterisiert werden. Zusätzlich wurden Schichten mit unterschiedlichem Mg–Gehalt präpariert, um damit einhergehende Veränderungen der Grenzflächeneigenschaften zu untersuchen. Letztendlich kann somit ein komplexes Bild der chemischen und elektronischen Eigenschaften der (Zn,Mg)O/CuIn(S,Se)₂–Grenzfläche gezeichnet werden, worauf im Folgenden detailliert eingegangen wird.

6.1 Der Avancis–Absorber

Die für diese Untersuchungen verwendeten Absorber stammen aus der Pilotlinie der Avancis GmbH & Co. KG, München. Dabei dient Natriumkalk–Glas mit einer Diffusionsbarriere aus Si₃N₄ als Substrat [92], als Rückkontakt wird eine Molybdänschicht aufgebracht. Der CIGSSe–Absorber wird in mehreren Schichten mittels metallischer Targets aufgesputtert, gefolgt von einer aufgedampften Selenschicht. In schwefelhaltiger Atmosphäre bildet sich bei raschem Erhitzen die polykristalline CIGSSe–Schicht. Dieses Verfahren wird als Stacked Elemental Layer – Rapid Thermal Processing (SEL–RTP) bezeichnet [92, 129]. Die fertigen Absorberproben wurden unter

Stickstoffatmosphäre verpackt und für die Spektroskopieuntersuchungen an unsere Gruppe nach Würzburg versendet.

Die in den Abschnitten 8.1 und 4.1 diskutierte Kupferverarmung an der Absorberoberfläche wird auch an diesen Absorbern beobachtet (siehe weiter unten in diesem Kapitel). Zusätzlich bilden die Avancis-Absorber eine galliumfreie Oberfläche [130] aus, weshalb diese hier als $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ (CISSe) bezeichnet wird.

6.1.1 Vorbehandlung des Absorbers

Die zur Untersuchung der Proben benutzten Methoden der Elektronenspektroskopie haben eine Informationstiefe von wenigen nm (siehe Tabelle 2.1) und sind somit sehr oberflächensensitiv. Es ist also notwendig, die untersuchten Solarzellen und Pufferschichten, welche nicht in-situ präpariert wurden, zu reinigen, um Adsorbate von der Oberfläche zu entfernen. Dafür werden die betreffenden Probenoberflächen mit sehr langsamen Argonionen der Energie 50 eV für wenige Minuten bombardiert und so gesäubert. Gleichzeitig kann dieser Ionenbeschuss den unerwünschten Nebeneffekt haben, die Absorberoberfläche selbst zu verändern und die Bildung von metallischen Kupfer- oder Indiumphasen hervorzurufen. Dieses Reinigen der Oberfläche muss deshalb mit der nötigen Sorgfalt durchgeführt und der Fortschritt mittels XPS-Messungen verfolgt werden, wie im Folgenden beschrieben.

Chemische Veränderungen

Abbildung 6.1 zeigt die Veränderung einiger XPS-Linien durch den Beschuss der Absorberoberfläche (hellgrau) mit Argonionen nach 10 min (grau) und nach 20 min (schwarz). In 6.1 (c) und (d) sind die C 1s- und O 1s-Spektren gezeigt, normiert auf deren Untergrund auf der Seite niedriger Bindungsenergie. Beide zeigen bereits nach 10 min einen deutlichen Rückgang der Intensität, die zweite C 1s-Komponente bei einer Bindungsenergie von 289 eV, welche wahrscheinlich einer zusätzlichen Adsorbatspezies zugeordnet werden kann, verschwindet ganz. Die unsymmetrische Form des O 1s zeigt, dass sich das Signal ebenfalls aus mehreren, chemisch verschobenen Komponenten zusammensetzt, welche aber durch die hohe Linienbreite nicht eindeutig unterscheidbar sind. Nach weiteren 10 min Ar^+ -Beschuss ist das C 1s-Signal nochmals leicht verringert und die O 1s-Linie nicht mehr detektierbar. Abbildung 6.1 (a) zeigt die Rumpfniveaulinien Cu 3p, Se 3d und In 4d. Die Intensitäten sind auf das Maximum des In 4d normiert und um die „sputterinduzierte“ Änderung der Bandverbiegung (siehe weiter unten in diesem Kapitel) entlang der Energieachse verschoben. Das 10 min-Spektrum ist deckungsgleich mit dem 20 min-Spektrum und wird von diesem überdeckt. Die Struktur des Cu 3p zeigt ein leichtes Ansteigen seiner Intensität und eine geringe Verschiebung zu höherer Bindungsenergie nach der Ar^+ -Ionenbehandlung. Bei einer Bindungsenergie von 60 eV zeigt der ungesputterte Absorber ein schwaches, chemisch verschobenes Se 3d Signal, welches Se-O Bindungen zugeordnet werden kann und durch das Reinigen verschwindet. In Abbildung 6.1 (b) sind die In $\text{MN}_{45}\text{N}_{45}$ Augerstruktur und die Na 1s-Linie gezeigt, ebenfalls normiert auf den Untergrund der Seite niedriger Bindungsenergie. Das Spektrum der ungesputterten Probe ist im Bereich der Augerstruktur zusätzlich um den Faktor 2.0 vergrößert. Die 10 min-Probe zeigt einen deutlichen Rückgang in der Intensität der Na 1s-Linie, nach 20 min Sputtern ist sie gar nicht mehr detektierbar. Die In-Augerstrukturen der beiden gesputterten Proben liegen deckungsgleich übereinander und zeigen keine Unterschiede, wohingegen die Struktur der nicht gereinigten Probe deutliche Abweichungen zeigt. Die Differenz der Spektren des unbehandelten und des 20 min gereinigten Absorbers ist im Bereich der Augerstruktur ebenfalls geplottet

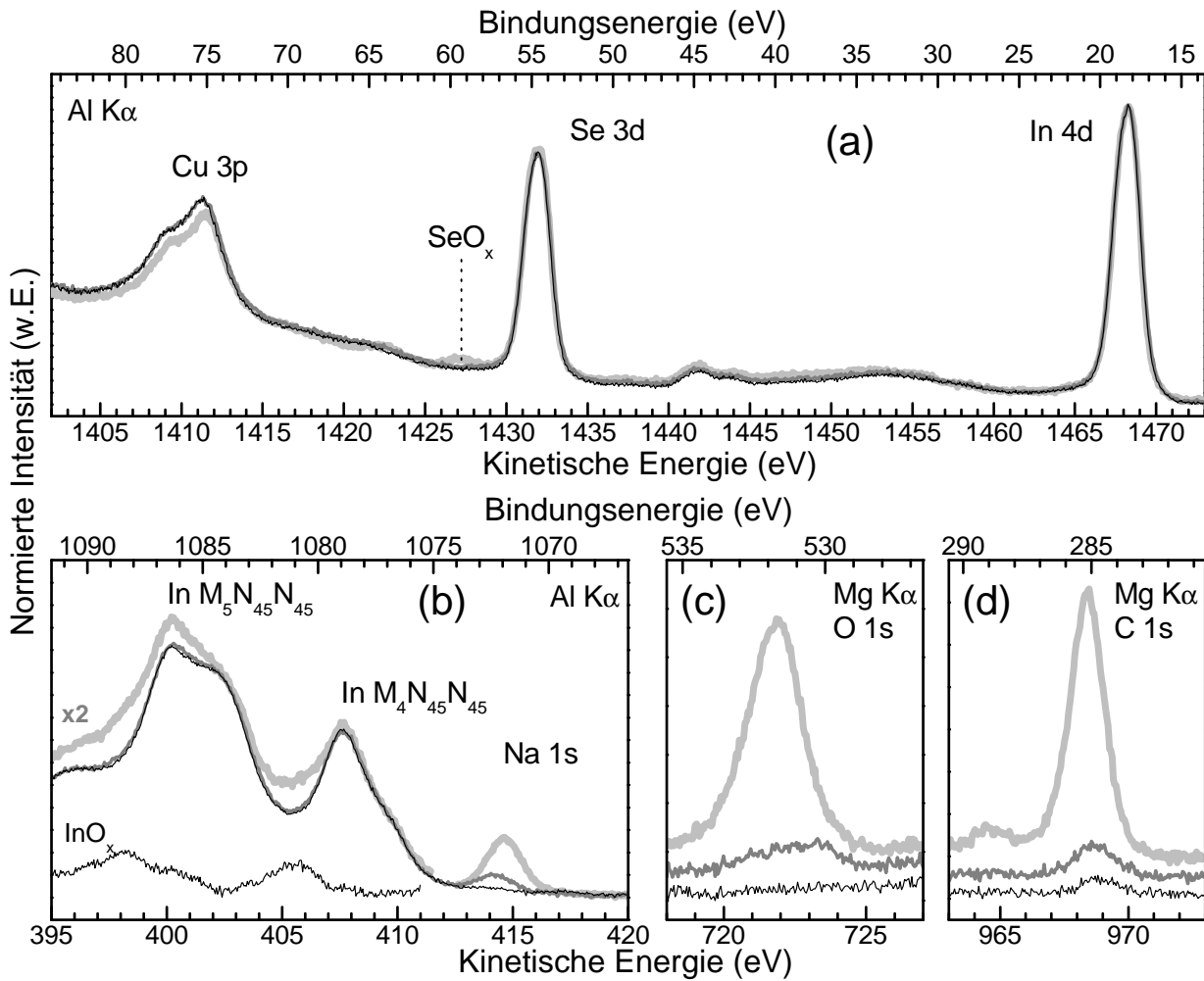


Abbildung 6.1: Veränderungen der Spektren der Absorberoberfläche durch das Reinigen mit 50 eV Ar⁺-Ionen. Hellgrau: Absorber wie eingeschleust. Dunkelgrau: Absorber 10 min gereinigt. Schwarz: Absorber 20 min gereinigt. In (a) sind die Graphen um die Bandverbiegung (160 meV) verschoben und in der Intensität leicht verstärkt, um sie möglichst gut zur Deckung zu bringen.

(schwarz). Es zeigt die typische Indium–Augerstruktur, ist allerdings deutlich schwächer und um ungefähr 2 eV zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben.

Diese zusätzliche, chemisch verschobene Indium–Augerstruktur kann In–O Verbindungen zugeordnet werden, welche an der Absorberoberfläche durch den Kontakt mit Luft entstehen. Beim Reinigen der Oberfläche wird diese Komponente bereits nach den ersten 10 Minuten nahezu vollständig entfernt, was die deutliche Änderung der Augerstruktur zur Folge hat. Neben den In–O Verbindungen werden auch die an der Oberfläche der ungereinigten Probe vorhandenen Se–O Verbindungen, das auf der Oberfläche sitzende Natrium und Adsorbate (C 1s, O 1s) innerhalb der ersten Minuten entfernt. Die chemische Verbindung des Natriums an der Absorberoberfläche ist nicht genau bekannt. Das Verschwinden der C 1s–Komponente bei 289 eV Bindungsenergie und das Verschieben der O 1s–Linie zu geringerer Bindungsenergie könnten allerdings auf Na₂CO₃ hinweisen, wie von Platzer-Björkmann vermutet [107]. Obwohl nach 20 min Sputtern Na 1s und O 1s nicht mehr detektiert werden, ist immer noch eine deutliche Intensität des C 1s erkennbar, was ein Hinweis auf mögliche Kohlenstoffverunreinigungen im Absorber selbst sein könnte. Der leichte Anstieg der Cu 3p–Intensität könnte ein Hinweis darauf sein, dass durch das Sputtern der Absorberoberfläche Kupferatome an die Oberfläche diffundieren. Allerdings ist verwunderlich,

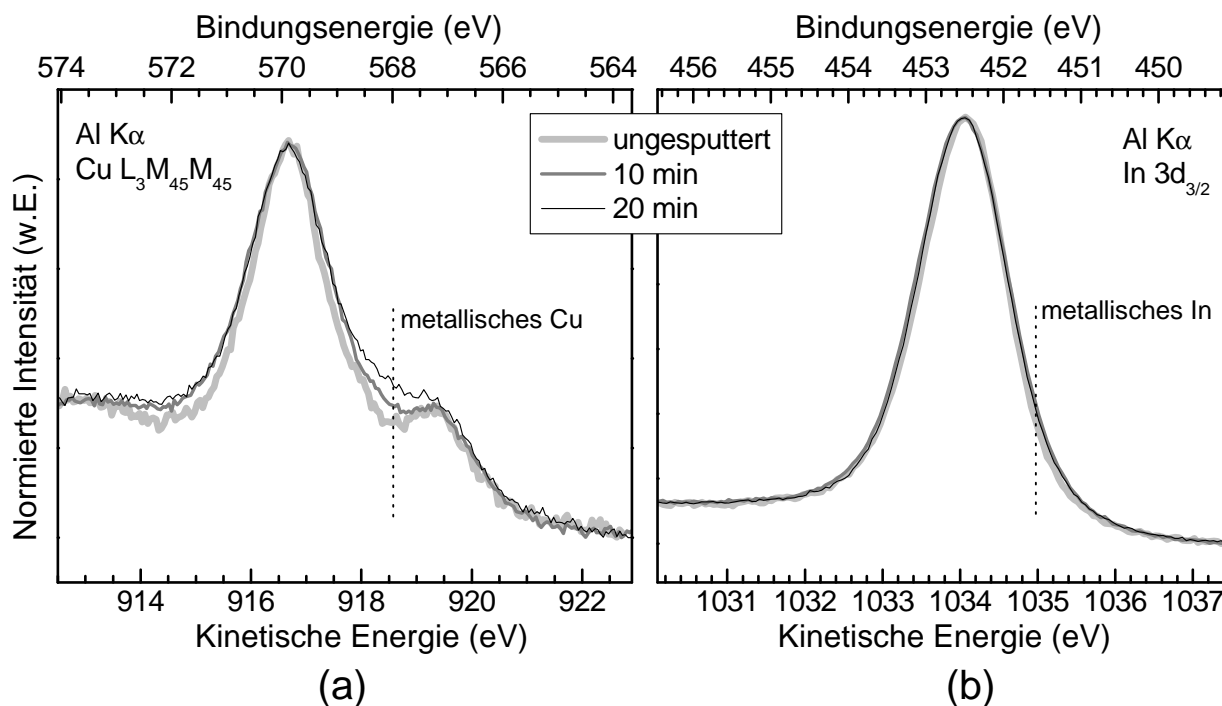


Abbildung 6.2: Beim Ar–Reinigen des Absorbers bilden sich geringe metallische Phasen von Kupfer. Im Fall von Indium konnte das nicht beobachtet werden.

dass die Kupferintensität nach dem zweiten Sputterschritt dann nicht weiter ansteigt. Wahrscheinlicher ist die Erklärung, dass die obersten Atomlagen des Absorbers stark kupferverarmt oder gar kupferfrei sind, und diese durch das Sputtern teilweise abgetragen werden. Eine ausgeprägte Kupferverarmung der obersten ein bis zwei Atomlagen wurde bereits von Liao und Rocket an CuInSe_2 -Einkristallen beobachtet [131]. Theoretische Betrachtungen der Gesamtenergie einer solchen Oberfläche von Wei und Zhang [132] und auch von Zunger und Jaffe [133] deuten tatsächlich auf eine Rekonstruktion der Oberfläche als mögliche Ursache hin. Beide Arbeiten zeigen, dass die Oberflächenenergie der bei kupferarmen Bedingungen wachsenden (1 1 2)–Facetten durch eine komplette Kupferverarmung der obersten Atomlagen minimiert wird.

Der unerwünschte Nebeneffekt von sich eventuell bildenden metallischen Kupfer– oder Indiumphasen während des Ar^+ –Sputterns lässt sich anhand der in Abbildung 6.2 gezeigten XPS– und XAES–Spektren verfolgen. In (a) ist die $\text{Cu L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ –Augerlinie, in (b) das $\text{In}3d_{3/2}$ Rumpfniveau gezeigt. Die hellgrauen Spektren entsprechen dem ungesputterten Absorber, grau den 10 min– und schwarz den 20 min–Proben. Die Spektren wurden auf das jeweilige Maximum normiert und um die sputterinduzierte Änderung der Bandverbiegung entlang der Energieachse verschoben (siehe weiter unten in diesem Kapitel). Die zu erwartenden Linienpositionen der chemisch verschobenen, metallischen Phasen sind ebenfalls gezeigt [32]. Im Fall der Cu–Augerlinie sieht man bereits nach den ersten 10 min deutliche Veränderungen im Spektrum auf beiden Seiten der Hauptlinie. Nach weiteren 10 min steigt die Intensität nur noch auf der Seite hoher kinetischer Energie, die Spektren auf der niederenergetischen Seite bleiben nahezu deckungsgleich. Der Anstieg der Intensität im Bereich (918–919) eV kinetischer Energie, welcher sehr gut mit der Position der Augerlinie von metallischem Kupfer übereinstimmt, weist deutlich auf die Bildung von metallischen Kupferphasen hin. Scheinbar beginnt sie bereits in den ersten Minuten des Sputterns. Der Intensitätsanstieg bei 915 eV kinetischer Energie kann durch ein erhöhtes Untergrundsignal hervorgerufen sein. Beeinflussende Faktoren sind in diesem Fall die Entfernung von Adsorbaten,

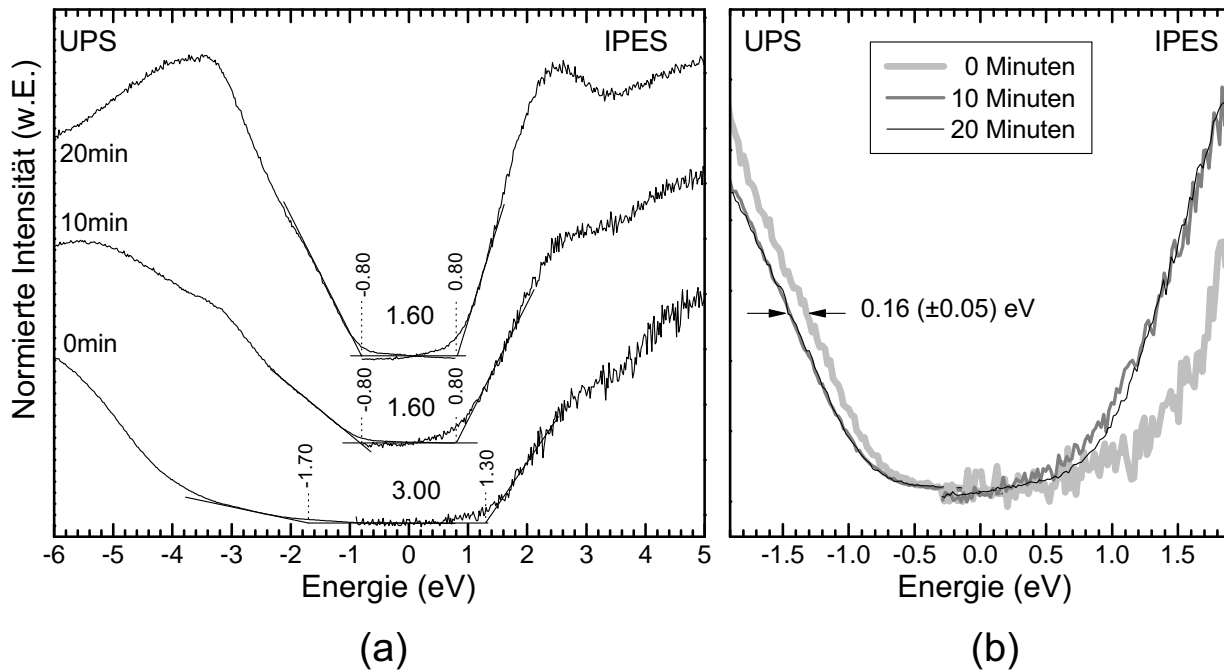


Abbildung 6.3: Spektren der UPS und IPES Messungen des Absorbers. Die Probenoberfläche wurde durch Beschuss mit 50 eV Ar^+ -Ionen gereinigt, die entsprechenden Zeiten dafür sind angegeben. In (b) wurden die Spektren in der Intensität angepasst, um sie im Bereich des VBM bzw. LBM direkt vergleichen zu können. Im Valenzband der nicht gereinigten Probe sind deutlich die Zustände des Absorbers zu sehen, die Verschiebung zu höherer Energie ist durch die Bandverbiegung hervorgerufen.

das Abtragen der obersten, eventuell stark kupferverarmten Atomlagen des Absorbers, und die zusätzlich entstehende, metallische Komponente. Bei der In3d-Linie sind nur sehr geringe Abweichungen zwischen den einzelnen Spektren zu sehen, welche allein schon durch die Änderung des Untergrunds begründet sein können. Interpretierbare Unterschiede in der Linienform und somit die Entstehung von metallischen In-Phasen oberhalb der Nachweisgrenze sind nicht zu festzustellen.

Elektronische Veränderungen

Der Einfluss des Sputterns auf die Positionen von VBM und LBM an der Absorberoberfläche ist in Abbildung 6.3 anhand der gemessenen UPS- und IPES-Daten dargestellt. Abbildung (a) zeigt den Verlauf des Valenz- ($E < 0$ eV) und des Leitungsbandes ($E > 0$ eV). Die Intensitäten der Spektren wurden zum besseren Vergleich geeignet normiert und entlang der Intensitätsachse gegeneinander verschoben. Um das VBM beziehungsweise das LBM zu bestimmen, wurden die „führenden Kanten“ der jeweiligen Spektren linear extrapoliert (siehe dazu Abschnitt 2.4.1). Die so ermittelten Werte sind mit den daraus resultierenden Bandlücken angegeben. Es fällt auf, dass die IPES-Spektren einen leicht verbreiterten Ansatz im Bereich (0–1) eV zeigen. Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 erläutert, wird dieser vermutlich durch „echte“ Zustände des Leitungsbandes hervorgerufen, welche durch die Extrapolation nicht berücksichtigt werden. Beim Vergleich mit früheren Messungen unserer Gruppe an schwefelhaltigen und schwefelfreien Absorbieren [89, 90] scheinen der angegebene Wert des LBM von 0.80 eV und die Bandlücke von 1.60 eV etwas überhöht zu sein, die tatsächlichen Werte sind vermutlich um wenige 100 meV kleiner.

Das Spektrum der unbehandelten Probe in (a) wird durch das Adsorbatsignal dominiert, die entsprechende Bandlücke ist gegenüber den gesputterten Proben deutlich vergrößert. Das Signal des darunterliegenden Absorbers wird stark gedämpft, ist aber immer noch sichtbar, wie in (b)

zeigt. Hier sind die selben Daten noch einmal dargestellt, wobei versucht wurde, die Intensitäten im geplotteten Bereich durch geeignetes Normieren möglichst gut zur Deckung zu bringen. Die hellgrauen Spektren stammen von Messungen des unbehandelten Absorbers, die grauen und schwarzen Spektren von denen der 10 bzw. 20 min gesputterten Proben. Während die Spektren der beiden gesputterten Absorber deckungsgleich übereinander liegen, zeigen beide Graphen des unbehandelten Absorbers deutliche Unterschiede. Im Gegensatz zu den stark verrauschten IPES-Messungen ist der parallele Verlauf des VBM-Spektrums im Bereich von $-(1-2)$ eV zu den Graphen der gesputterten Schichten gut zu erkennen. Es handelt sich dabei um die Valenzzustände des Absorbers, die durch die Adsorbatschicht hindurch detektiert werden können und durch das Ar^+ -Sputtern offensichtlich nicht beeinflusst werden.

Die Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien um (160 ± 50) meV wird durch Oberflächenladungen hervorgerufen. Das Entfernen der Adsorbate ändert diese Ladungsverteilung und somit den Oberflächendipol. Die Debye-Abschirmlänge des elektrischen Dipolfeldes im Chalkopyrit ist deutlich größer als die Informationstiefe der PES (vgl. dazu Tabelle 2.1 und die Referenzen [134, 135]), wodurch alle gemessenen Energieniveaus (Rumpfniveaus, Valenzband, Leitungsband) durch den sich ändernden Oberflächendipol in ihrer Energie verschoben werden. Diese sputterinduzierte Veränderung der Bandverbiegung wurde auch anhand der gemessenen Positionen der Rumpfniveaulinien In 3d, Se 3d und In 4d nach 10 min Ar^+ -Sputtern bestimmt. Der Mittelwert beträgt (160 ± 20) meV und bestätigt hervorragend den anhand der Verschiebung des VBM ermittelten Wert. Rau und Schock bestätigen diese Interpretation mit ihrer Annahme, dass sich an den Korngrenzen des Chalkopyritabsorbers Oberflächenladungen durch freie Bindungen (dangling bonds) ausbilden [95]. Diese können durch den Sauerstoff der Luft passiviert werden. Beim Entfernen der Adsorbate bilden sich diese Oberflächenladungen erneut aus, wodurch die ursprüngliche Inversion der Absorberoberfläche wieder hergestellt wird.¹ Das auf der Oberfläche sitzende Natrium verstärkt nach Heske et al. [136] diese Inversion zusätzlich. Das Entfernen von Natrium müsste also Rumpfniveaus und Valenzband zu geringeren Bindungsenergien verschieben, was hier aufgrund des gleichzeitigen Entfernens aller Adsorbate nicht beobachtet werden kann.

6.1.2 Stöchiometrische Zusammensetzung des Absorbers

Die Oberflächenstöchiometrie der untersuchten Proben wurde anhand der Intensitäten verschiedener Rumpfniveaulinien des Absorbers ermittelt. Neben den mit $\text{Mg K}\alpha$ angeregten Rumpfniveaulinien S 2p und Se 3p wurden alle übrigen XPS-Linien (Cu 2p, Cu 3p, In 3d, In 4d, Se 3d) mit $\text{Al K}\alpha$ -Anregung gemessen. Wegen unterschiedlich hoher Strahlungsintensitäten können die Signale beider Anregungen nicht direkt miteinander verglichen werden. Der Schwefelgehalt des Absorbers wurde daher über das S 2p/Se 3p-Verhältnis ($\text{Mg K}\alpha$) in Verbindung mit der Se 3d-Intensität ($\text{Al K}\alpha$) bestimmt. Die sich überlagernden Spektren der S 2p- und Se 3p-Linien sind in Abbildung 6.4 für den unbehandelten (hellgrau), den 10 min gesputterten (grau) und den 20 min gesputterten (schwarz) Absorber gezeigt. Die Spektren sind auf das Maximum normiert, das Spektrum der unbehandelten Probe ist zusätzlich um die grenzflächeninduzierte Bandverbiegung (160 meV) entlang der Energieachse verschoben. Während die beiden gesputterten Proben deckungsgleich übereinander liegen und kaum voneinander zu unterscheiden sind, zeigt die ungesputterte Probe im Bereich des Se $3p_{1/2}$ eine leicht erhöhte Intensität. Das Differenzspektrum aus dem ungesputterten und dem 20 min-Graphen (im unteren Teil der Abbildung) zeigt eine deutliche Erhöhung in diesem Bereich. Die dazugehörige Bindungsenergie von 165 eV stimmt gut mit dem Literaturwert für SeO_2 [32] überein. Der leichte Signalanstieg im Bereich der Bin-

¹Diese Typinversion des Chalkopyritabsorbers ist in Abschnitt 4.1 näher erläutert.

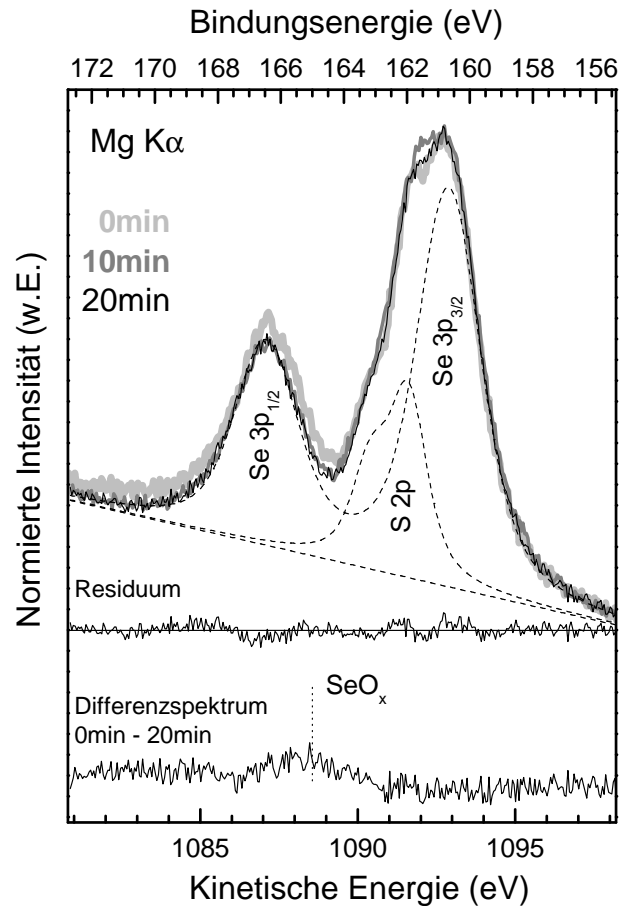


Abbildung 6.4: XPS-Spektren der S 2p- und Se 3p-Linien. Die ungereinigte Probe ist um die Bandverbiegung verschoben, die Spektren sind auf das Maximum normiert. Die ungereinigte Probe zeigt deutlich leichte Abweichungen, welche auf SeO_x -Komponenten zurückzuführen sind. Das Differenzspektrum der ungesputterten und der 20min-gesputterten Probe ist dargestellt und zeigt deutlich eine Komponente an der entsprechenden Stelle. Die beiden gesputterten Spektren liegen fast deckungsgleich übereinander. Zusätzlich sind die Komponenten des Fits der 20min-Probe geplottet, mit denen das S/Se-Verhältnis bestimmt wird.

dungsenergie von (168–172) eV kann durch die dazugehörige $\text{Se } 3p_{1/2}$ -Komponente und durch Streuung der S 2p- und Se 3p-Elektronen in der Substratschicht erklärt werden. Außerdem können S–O-Verbindungen nicht ganz ausgeschlossen werden, deren chemisch verschobene S 2p-Linie ebenfalls in diesem Bereich liegt [11, 32]. Wie also bereits anhand von Abbildung 6.1 diskutiert, zeigen auch diese Spektren die Bildung von Se–O-Verbindungen auf der Absorberoberfläche, welche durch das Ar^+ -Sputtern entfernt werden.

Bis auf diese Se–O-Komponenten der ungesputterten Probe zeigen die Spektren keine Unterschiede in ihrer Form; das S/Se-Verhältnis wird durch das Ar^+ -Sputtern nicht verändert. Für eine quantitative Auswertung wurde das 20 min-Spektrum mit den gestrichelt dargestellten S2p- und Se3p-Komponenten auf linearem Untergrund angepasst. Dabei setzen sich beide aus jeweils zwei Voigtprofilen mit festem Spin–Bahn–Abstand, gleichen Gauß- und Lorentzbreiten und festem Flächenverhältnis zusammen.² Das Residuum ist ebenfalls gezeigt. Die so ermittelten Flächen beider Komponenten wurden mit den Photoionisationswirkungsquerschnitten gewichtet [21], die

²Die entsprechenden Werte wurden durch das Anpassen der jeweiligen Linie bei schwefel- bzw. selenfreien Absorbern ermittelt. Für den Spin–Bahn–Abstand (das Flächenverhältnis) ergeben sich für S2p 1.2 eV (1:1.84) und für Se3p 5.8 eV (1:2).

Tabelle 6.1: Stöchiometrische Verhältnisse der Absorberoberfläche vor und nach der Reinigung durch 50 eV Ar–Ionen in der Form Cu : In : (S+Se). Die zur Berechnung benutzten XPS–Linien sind im Spaltenkopf angegeben zusammen mit der angenommenen Adsorbatschichtdicke D für die ungesputterte Probe.

	Cu2p, In3d, Se3d		Cu3p, In4d, Se3d	S2p/Se3p
	$D = 0.7 \text{ nm}$	$D = 1.6 \text{ nm}$		
0 min	0.6 : 1.3 : 1.5	0.9 : 1.4 : 1.5	0.9 : 1.2 : 1.4	1.0 : 1.4
10 min	0.9 : 1.3 : 1.5		1.0 : 1.2 : 1.4	1.0 : 1.5
20 min	1.0 : 1.3 : 1.5		1.0 : 1.2 : 1.4	1.0 : 1.5

berechneten S/Se–Verhältnisse sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die leichte Abweichung der ungesputterten Probe von den Werten der gesputterten Proben ist auf die schlechtere Anpassung dieses Spektrums zurückzuführen, da die Se–O–Komponenten bzw. der nicht-lineare Anstieg des Untergrunds auf der Seite hoher Bindungsenergie nicht berücksichtigt wurden.

Für die Berechnung der Gesamtstöchiometrie Cu:In:(S+Se) müssen aufgrund der unterschiedlichen kinetischen Energien der Linien Cu 2p, In 3d und Se 3d ($E_{kin}(\text{Se 3d}) = 2.6 \cdot E_{kin}(\text{Cu 2p})$) analog zu Gleichung 2.5 die mittlere freie Weglänge λ und die Transmissionsfunktion des Analysators T berücksichtigt werden. Zusätzlich hat bei der ungesputterten Probe die Dämpfung durch Adsorbate der Schichtdicke D einen hohen Einfluss auf das Ergebnis. Anhand der Gleichungen 2.3 und 2.5 lässt sich der prozentuale Fehler der ermittelten Konzentration $\frac{dc}{c}$ abschätzen zu

$$\frac{dc}{c} = \left(\frac{D}{\lambda} + 1 \right) \left(-\frac{d\lambda}{\lambda} \right). \quad (6.1)$$

Besonders für die langsamen Elektronen im Bereich des Cu2p gilt $\lambda \approx D$, wodurch $\frac{dc}{c}$ doppelt so groß ist wie $\frac{d\lambda}{\lambda}$. Da bei Berücksichtigung der Adsorbatdämpfung λ als Absolutwert in die Berechnungen eingeht, liegt $\frac{d\lambda}{\lambda}$ im Bereich (10–20) % [14, 18]. Da auch D selbst nicht genau bekannt ist und nur grob abgeschätzt werden kann, ist das Ergebnis mit einem hohen Fehler belastet. Das bestätigen die ermittelten Stöchiometrien der ungesputterten Probe in Tabelle 6.1.³ Die mit verschiedenen Werten für D (0.7 und 1.6 nm) berechneten Verhältnisse zeigen besonders für Cu eine hohe Abweichung von bis zu 50 %. Für Probenoberflächen, die durch Adsorbate verunreinigt sind, kann also mit dieser Methode kein vertrauenswürdiges Ergebnis erlangt werden.

Für die gesputterten Proben mit $D = 0 \text{ nm}$ wird die Bestimmung der Stöchiometrie deutlich genauer, da $\frac{dc}{c} = -\frac{d\lambda}{\lambda}$. Zusätzlich ist dann für λ nur noch das Verhältnis bei verschiedenen kinetischen Energien ausschlaggebend ($\lambda \propto E^{0.76}$ [18]), wodurch der Fehler deutlich kleiner wird. Der leichte Anstieg der Cu–Intensität zwischen beiden gesputterten Proben liegt innerhalb des Fehlers, könnte aber auch auf eine nicht komplett gereinigte Oberfläche der 10 min–Probe zurückzuführen sein (vgl. die O1s– und C1s–Linie in Abbildung 6.1). Die Annahme einer Adsorbatschicht mit $D = 0.07 \text{ nm}$ bei der 10 min–Probe führt bei beiden gesputterten Proben zu gleichen Werten. Insgesamt zeigen die ermittelten Stöchiometrien eine Kupferverarmung an der Oberfläche des Absorbers, das Cu/In–Verhältnis stimmt gut mit den von Weinhardt et al. ermittelten Werten (1:1.4 und 1:1.5) an ähnlichen Absorbieren überein [48, 90]. Im Gegensatz zu diesen Proben ist der (S+Se)–Gehalt der hier untersuchten Absorber deutlich verringert, hervorgerufen durch Änderungen im Herstellungsprozess [137].

³Für die Adsorbate ist λ nicht genau bekannt, es wurden die Mittelwerte aus Berechnungen von Tanuma et al. für verschiedene Materialien benutzt [14, 18]. Die Transmissionsfunktion des Analysators entspricht der in Abschnitt 3.1 bestimmten Abhängigkeit.

Um einen eventuellen Einfluss des Ar⁺-Sputterns auf die Stöchiometrie untersuchen zu können, wurden zusätzlich die Flächenverhältnisse der Linien Cu 3p, In 4d und Se 3d bestimmt, die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 6.1 gezeigt.⁴ Da sich bei diesen Linien die kinetischen Energien der Photoelektronen kaum unterscheiden ($E_{kin}(\text{In } 4d) = 1.04 \cdot E_{kin}(\text{Cu } 3p)$), gehen analog zu Gleichung 2.6 lediglich die Photoionisationswirkungsquerschnitte [21] und die Linienintensitäten in das Ergebnis ein. Die in Tabelle 6.1 ermittelten Werte sind somit völlig unabhängig von den oben diskutierten und fehlerbehafteten Größen λ , T und D . Die ermittelten Werte sind für alle drei Proben nahezu identisch. Der leichte Anstieg der Kupferintensität nach 10 min kann durch das Entfernen der obersten, stark kupferverarmten Atomlagen des Absorbers erklärt werden, was bereits weiter oben in diesem Abschnitt anhand Abbildung 6.1 diskutiert wurde. Davon abgesehen bleiben die Werte unverändert, das Ar⁺-Sputtern hat keinen Einfluss auf die Stöchiometrie des Absorbers.

Die auf beiden Wegen ermittelten Verhältnisse Cu:In:(S+Se) (anhand Cu 3p, In 4d, Se 3d und Cu 2p, In 3d, Se 3d) stimmen ebenfalls gut überein, lediglich der Kupferanteil scheint im zweiten Fall leicht erhöht. Eine mögliche Ursache dafür kann die oben diskutierte Ungenauigkeit der ersteren Methode durch λ und T und eine damit zu gering abgeschätzte Cu 2p-Intensität sein. Andererseits ist auch die Bestimmung der Cu 3p-Intensität fehlerbehaftet: Wie weiter unten in Abschnitt 8.1 anhand Abbildung 8.1 diskutiert, taucht im Bereich des Cu 3p die stark verbreiterte In 4p-Linie auf. Um diesen Beitrag aus der Cu 3p-Intensität herauszurechnen, wurde das ebenfalls in Abbildung 8.1 gezeigte Referenzspektrum einer (kupferfreien) In₂S₃-Schicht auf Molybdän (hellgrau), normiert auf die entsprechende In 4d-Intensität, vom Cu 3p-Spektrum abgezogen. Zusätzlich ist die Cu 3p-Linie insgesamt relativ breit, wodurch das beim Anpassen als linear angenommene Untergrundsignal vom tatsächlichen Verlauf des Untergrunds abweichen kann.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen der Absorberoberfläche haben gezeigt, dass diese tatsächlich kupferverarmt ist, was mit früheren Messungen unserer Gruppe [48] und den bereits in Abschnitt 4.1 erwähnten Besonderheiten solcher Chalkopyritabsorber gut übereinstimmt. Dabei ist zu beachten, dass die quantitative Auswertung der Oberflächenstöchiometrie mit viel Sorgfalt durchgeführt muss, da Verunreinigungen und Adsorbate auf der Oberfläche die ermittelten Ergebnisse stark verfälschen können. Durch den Beschuss mit niederenergetischen Ar⁺-Ionen kann diese Oberfläche sanft gereinigt werden, wodurch an der Oberfläche sitzende In-Oxide, Se-Oxide, Natriumverbindungen und die obersten (stark kupferverarmten) Atomlagen des Absorbers entfernt werden. Die damit einhergehende Veränderung des Oberflächendipols verursacht eine Verschiebung aller elektronischen Level zu höheren Bindungsenergien, welche hier zu (160 ± 20) meV bestimmt werden konnte.

6.2 Die (Zn,Mg)O-Pufferschicht

Im Folgenden werden ZnO- und (Zn_{1-x},Mg_x)O-Pufferschichten diskutiert, die auf die im vorherigen Abschnitt erwähnten CIGSSe-Absorber in-situ durch Sputterdeposition abgeschieden wurden. Dafür wurde der in Kapitel 3.3 beschriebene Abscheidungsprozess mehrmals unterbrochen und die Probe innerhalb der UHV-Anlage transferiert, um die abgeschiedene Schicht mittels PES und IPES zu untersuchen. Präpariert wurden mehrere Probenreihen für die Charakterisierung

⁴Die eigentlich schon im Valenzbereich liegende (und somit dispergierende) In4d-Linie wurde trotzdem zur Berechnung genutzt, da die Genauigkeit der verwendeten Photoionisationswirkungsquerschnitte σ auch für den Valenzbereich mit einem Fehler von unter 10 % angegeben ist [21].

Tabelle 6.2: Verwendete Parameter bei der Sputterdeposition der in diesem Kapitel untersuchten Probenreihen. Das Mg/(Mg+Zn)–Verhältnis x wurde anhand der XPS–Linien Zn 3p und Mg 2p ermittelt, alle weiteren Größen sind in Abschnitt 3.3 näher erläutert. Zusätzlich sind die Bestwerte von Solarzellkenndaten angegeben, deren Pufferschichten mit den gleichen Parametern hergestellt wurden.

	x	Leistung (W)/		Rate (nm/min)	Abstand (cm)	η (%)	FF	V_{oc} (mV)	I_{sc} (mA/cm ²)
		DC–Bias (V)							
		ZnO	(Zn,Mg)O						
C1	0.30	—	53/180	21	5				
E1	0	45/160	—	8	10	5.9	0.504	373	31.4
E2	0.09	43/160	36/160	11	10	8.6	0.574	474	31.5
E3	0.29	—	57/190	21	5	9.1	0.603	469	32.2

Tabelle 6.3: Depositionszeit und resultierende Dicke der (Zn,Mg)O–Probenreihe C1. Die Schichtdicke wurde anhand der Dämpfung der In 4d–Linie mit Gleichung 2.3 ermittelt.

Sputterzeit t	0 s	2 s	4 s	6 s	9 s	14 s	224 s
Schichtdicke d	0 nm	0.3 nm	0.9 nm	1.3 nm	2.5 nm	4.1 nm	80 nm

der chemischen (C1) und elektronischen (E1, E2, E3) Eigenschaften, die jeweils verwendeten Parameter sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Die Mg/(Mg+Zn)–Verhältnisse wurden anhand der XPS–Linien Zn 3p und Mg 2p bestimmt, wie weiter unten in diesem Kapitel beschrieben.

6.2.1 Chemische Eigenschaften

Um experimentellen Zugang zur (Zn,Mg)O/CISSe–Grenzfläche zu bekommen, wurde die Probenreihe C1 mit variierender Schichtdicke präpariert und mittels XPS untersucht. Die Schichtdicken der einzelnen Proben sind zusammen mit der Abscheidedauer in Tabelle 6.3 aufgelistet, die dazugehörigen Übersichtsspektren sind in Abbildung 6.5 geplottet. Auf der Absorberoberfläche (unterstes Spektrum) ist neben den vom Substrat stammenden Linien deutlich Natrium zu sehen. Gleichzeitig weisen die Rumpfniveaulinien O 1s und C 1s auf geringe Verunreinigungen der Oberfläche durch Adsorbate hin. Mit zunehmender Schichtdicke werden die Substratlinien gedämpft, während die Signale der Pufferschicht deutlich ansteigen. In diesem Kapitel wird die genaue Entwicklung einzelner Linien mit wachsender Schichtdicke untersucht, um die chemischen Eigenschaften der entstehenden Grenzfläche möglichst gut charakterisieren zu können. Letztendlich kann dadurch ein sehr komplexes Bild gezeichnet werden, bei dem sich an der Grenzfläche chemische Bindungen zwischen Absorber und Pufferschicht bilden und gegenseitige Durchmischung stattfindet.

Diffusion von Kupfer

Ein an der Grenzfläche zwischen Chalkopyritabsorber und Pufferschicht oft beobachteter Vorgang ist die Diffusion von Kupferatomen in die Pufferschicht, wie auch bei den in dieser Arbeit in Abschnitt 8.2.1 untersuchten In₂S₃–Pufferschichten gezeigt. Diese Durchmischung scheint zwar in Zusammenhang mit den elektronischen Eigenschaften der fertigen Solarzelle zu stehen, allerdings werden sowohl positive [138, 139] als auch negative Auswirkungen auf die Leistungsdaten der Solarzelle berichtet [140, 141].

Um eine mögliche Kupferdiffusion zu untersuchen, wurden Intensitäten von Rumpfniveaulinien

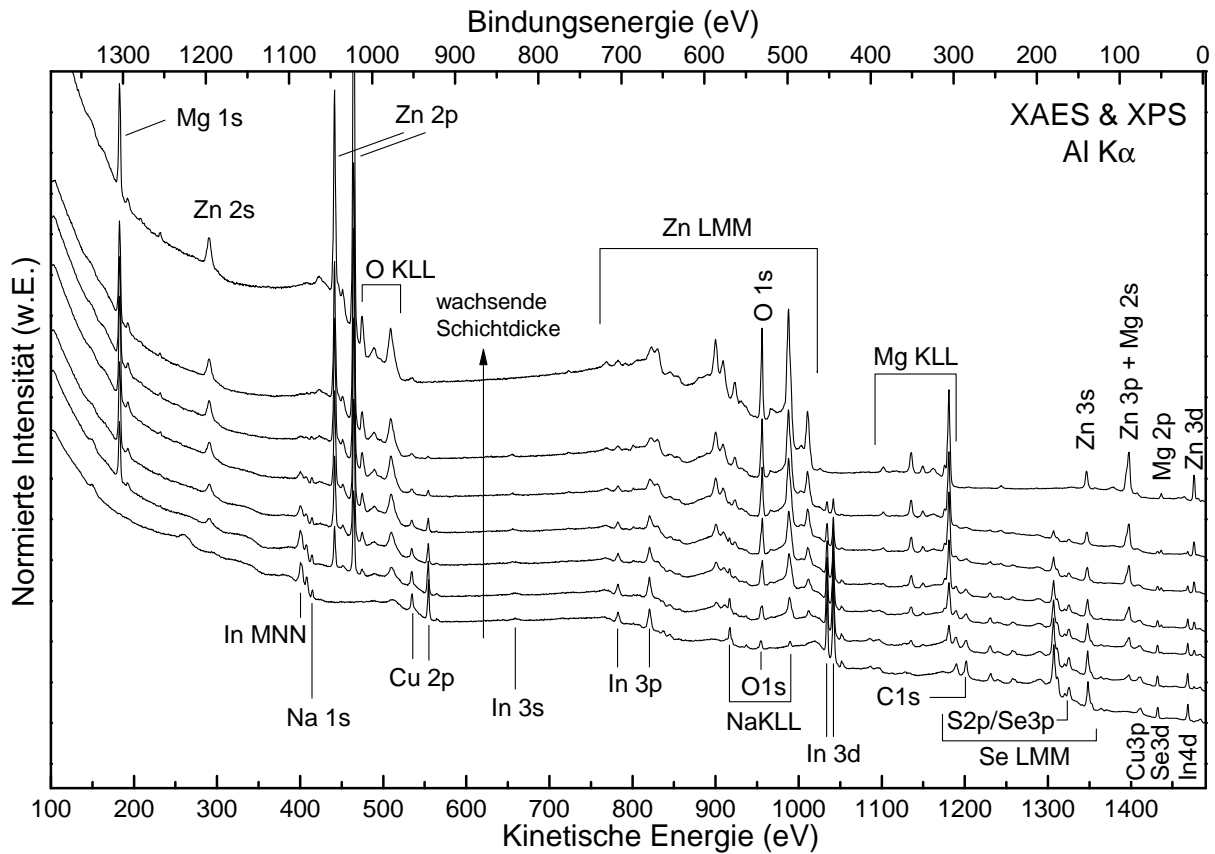


Abbildung 6.5: Übersichtsspektren der untersuchten Proben. Die Linien des Absorbers werden mit zunehmender Schichtdicke gedämpft, die Linienintensitäten der Pufferschicht wachsen an. Die Absorberoberfläche ist Ga-frei.

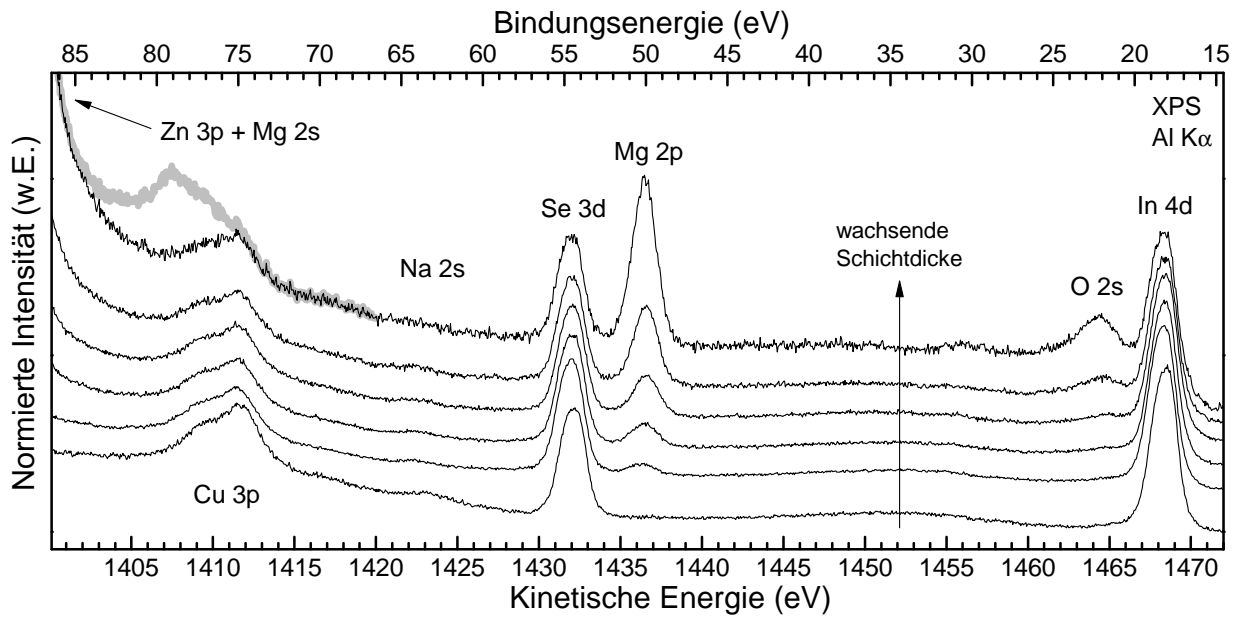


Abbildung 6.6: Einige XPS-Linien mit wachsender (Zn,Mg)O-Schichtdicke, auf die Se 3d-Linie normiert. Aus den Spektren wurden die AlK $\alpha_{3,4}$ -Satelliten der Zn 3p-Linie herausgerechnet. Zum Vergleich ist das nicht bereinigte Spektrum der dicksten Schicht gezeigt (grau).

mit nahezu gleicher kinetischer Energie der Photoelektronen verglichen, um fehlerbehaftete Werte wie λ und Einflüsse durch die Morphologie der Schicht, die Dämpfung durch Adsorbate oder die Transmissionfunktion des Analysators ausschließen zu können. Abbildung 6.6 zeigt die Absorberlinien Cu 3p, Se 3d und In 4d im direkten Vergleich. Im Bereich des Cu 3p liegen gleichzeitig die $AlK\alpha_{3,4}$ -Satelliten der Zn 3p-Linie, dessen Signal die Kupferlinie überlagert und unkenntlich macht. Daher sind diese Satelliten aus den gezeigten Daten herausgerechnet, indem die Spektren um den entsprechenden Wert verkleinert, verschoben und vom ursprünglichen Spektrum abgezogen wurden. Die dafür notwendigen Positionen und Intensitäten der Satelliten wurden Referenz [11] entnommen. Zum Vergleich ist im Bereich des Cu 3p das nichtbereinigte Spektrum der dicksten Schicht dargestellt (grau), normiert auf die Intensität der entsprechenden In 4d-Linie. Zusätzlich sind die Spektren auf die Intensität der Se 3d-Linie normiert, wodurch eine Intensitätsänderung der übrigen Absorberlinien mit wachsender Schichtdicke direkt auf Diffusionsprozesse hinweisen würde. Man sieht mit wachsender Schichtdicke ein deutliches Ansteigen der XPS-Linien Mg 2p, O 2s und der Zn 3p-Flanke, was durch die Normierung zusätzlich verstärkt wird. Der Untergrund im Bereich der Cu 3p-Linie setzt sich aus der stark verbreiterten In 4p-Linie zusammen (siehe Abschnitt 8.1) und ändert sich gleichzeitig deutlich durch die wachsende Intensität der Zn 3p-Linie, was einen detaillierten Vergleich der einzelnen Linien schwierig macht. Innerhalb der sich dadurch ergebenden Genauigkeit ist allerdings keine Veränderung der Cu 3p-Intensität zu erkennen, Hinweise auf eine Diffusion in die Pufferschicht oder von der Grenzfläche weg in den Absorber gibt es nicht. Im Fall des In 4d-Signals ist eine genaue Betrachtung ähnlich schwierig, da sich auch hier der Untergrund stark ändert und die Linie ohnehin bereits zum Valenzbereich gehört. Auch hier sind innerhalb der Genauigkeit dieser Methode keine Hinweise auf die Diffusion von Indium zu erkennen.

Bildung von Indiumoxid

In Abbildung 6.7 (a) ist die Entwicklung der In MNN-Augerstruktur mit wachsender (Zn,Mg)O-Schichtdicke dargestellt. Rechts sind die nominellen Dicken der jeweiligen Schichten aus Tabelle 6.3 in nm angegeben. Mit steigender Schichtdicke werden die Spektren zunehmend gedämpft, die beiden dicksten Schichten zeigen gar kein In-Signal mehr. Gleichzeitig wird die gesamte Augerstruktur zu kleineren kinetischen Energien verschoben, die einzelnen Strukturen verschwimmen und werden breiter. Solche Änderungen der Linienform weisen oft auf die Überlagerung mehrerer, chemisch verschobener Komponenten hin. Diese Vermutung wird durch Abbildung 6.7 (b) bestätigt. Dargestellt sind die beiden Spektren des reinen Absorbers und der 1.3 nm-Schicht aus (a), letzteres ist um den Faktor 2.6 vergrößert. Die Struktur des Differenzspektrums zeigt starke Ähnlichkeit mit der Augerstruktur des reinen Absorbers, allerdings um 2 eV zu kleineren kinetischen Energien verschoben. Die Positionen beider $M_4N_{45}N_{45}$ Linien stimmen gut mit Literaturwerten für Indiumoxidverbindungen (niedrigere kinetische Energie) und $CuInSe_2$ (höhere kinetische Energie) überein [11, 29, 30, 32], welche als graue Balken oben im Diagramm dargestellt sind. Das Spektrum der 1.3 nm-Probe besteht also aus dem ursprünglichen Absorberspektrum, welches durch eine zusätzliche, chemisch verschobene Komponente überlagert wird. Diese zweite Komponente entsteht durch In_xO_y Verbindungen, die sich beim Abscheiden der (Zn,Mg)O-Schicht an der Grenzfläche bilden.

Diffusion von Natrium

Ebenfalls in Abbildung 6.7 (a) ist die Entwicklung der Na 1s-Rumpfniveaulinie dargestellt. Im Gegensatz zur starken Dämpfung des In-Signals mit wachsender Schichtdicke ändert sich die

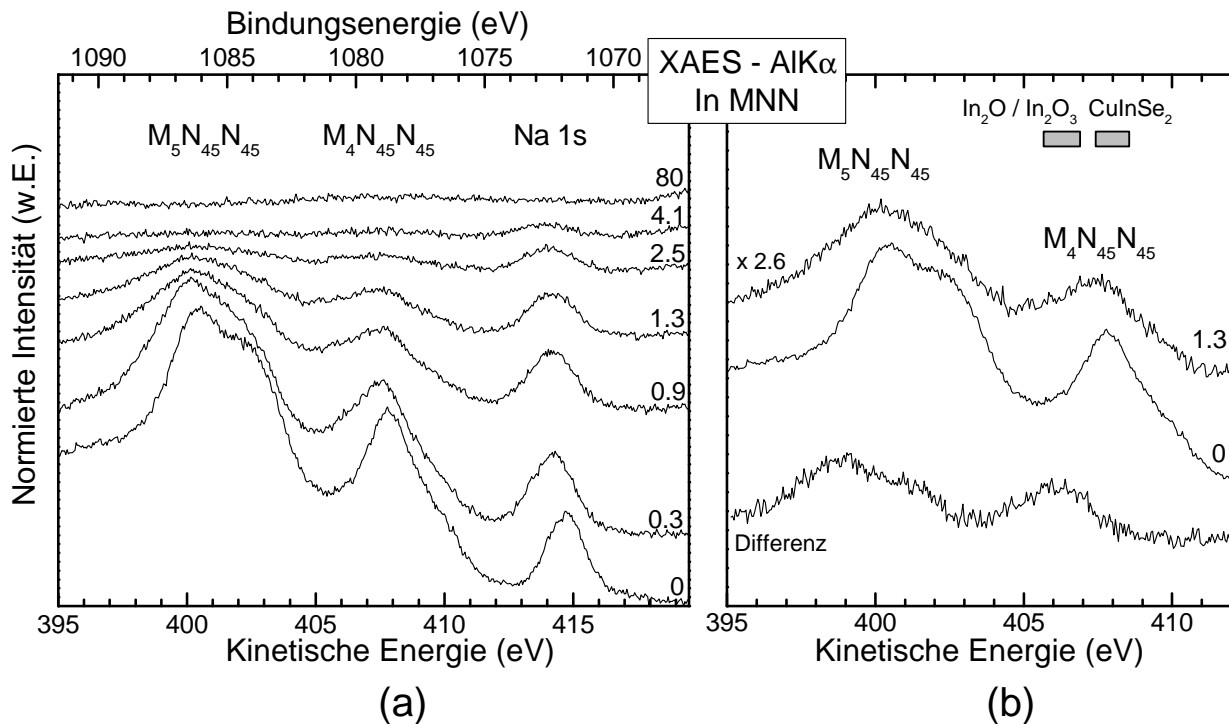


Abbildung 6.7: (a) Auger-Spektren der In MNN Struktur mit wachsender Schichtdicke. (b) Spektren der 0 nm- und 1.3 nm-Schicht aus (a). Letzteres wurde um den Faktor 2.6 vergrößert. Das Differenzspektrum zeigt die Bildung von In_xO_y .

Intensität der Na 1s-Linie für die dünnsten Schichten nicht. Obwohl die 4.1 nm-Probe bereits kein In-Signal mehr zeigt, ist die Natriumlinie noch deutlich zu erkennen. Der Vergleich mit anderen PES-Linien des Absorbers zeigt, dass diese Signale ähnlich stark gedämpft werden wie die In-Augerlinie. Die deutlich schwächere Dämpfung des Na-Signals weist darauf hin, dass die Na-Atome auf der Oberfläche des Absorbers nicht durch die (Zn,Mg)O-Schicht abgedeckt werden, sondern sofort an die neu gebildete Oberfläche diffundieren. Durch dieses „Aufschwimmen“ wird das Na-Signal kaum gedämpft und ist deutlich länger zu sehen als alle anderen Absorberlinien. Dass sich Natrium vorwiegend an Ober- und Grenzflächen der Chalkopyritsolarzelle befindet, ist ein bekanntes Phänomen und wurde schon von mehreren Gruppen berichtet [95, 142–144]. Vor allem hohe Substrattemperaturen bei der Herstellung begünstigen die Segregation von Natrium. Dahingegen zeigten gereinigte Absorber, welche über mehrere Wochen im UHV (diese Arbeit) oder gar sechs Monate [143] bei Raumtemperatur gelagert wurden, keine erneute Diffusion von Natrium an die Oberfläche.

Eine Erwärmung des Substrats während des Abscheidens der (Zn,Mg)O-Schichten wurde im Allgemeinen nicht beobachtet und kann speziell bei den hier diskutierten dünnen Schichten ausgeschlossen werden, da die Präparationszeit nur wenige Sekunden betrug. Das Nachdiffundieren von Natrium aus tieferen Absorberschichten ist somit unwahrscheinlich. Da beim Deponieren der Pufferschicht gleichzeitig auch immer Material von der Oberfläche entfernt wird (siehe Abschnitte 5.2, 5.1 und 6.1.1), sinkt die Na-Konzentration an der Oberfläche mit steigender Depositionsdauer. Das erklärt die Abnahme der Linienintensität mit wachsender Schichtdicke, bis auf der 80 nm-Schicht schließlich kein Na mehr zu sehen ist.

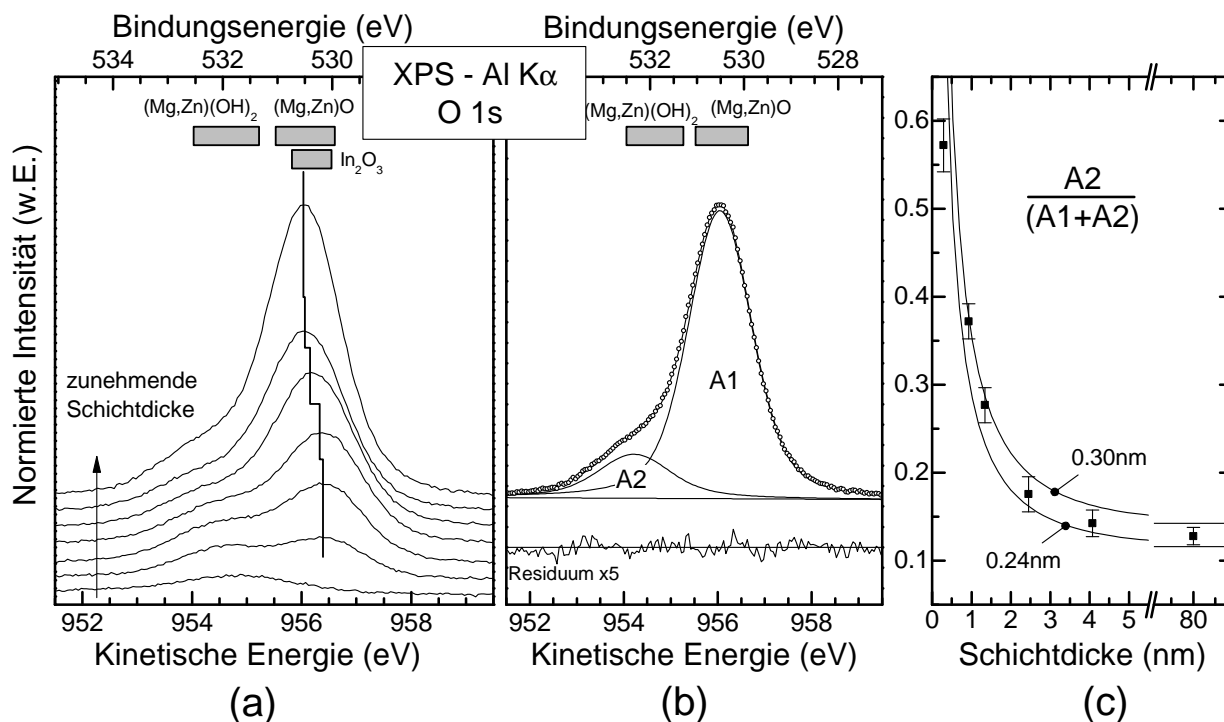


Abbildung 6.8: (a) Die O1s–Linie mit wachsender Schichtdicke. (b) Das Spektrum der dicksten Schicht aus (a) (Kreise), angepasst mit zwei Voigtprofilen. (c) Das Verhältnis der beiden O1s–Komponenten mit wachsender Schichtdicke, angepasst mit Gleichung 6.2.

Die Oberflächenkomponente des Sauerstoffs

Die Entwicklung der O 1s–Rumpfniveaulinie mit wachsender Schichtdicke ist in Abbildung 6.8 (a) gezeigt. Das O 1s–Signal des reinen Absorbers stammt von Adsorbaten auf der Oberfläche. Es wird im Zuge der Schichtabscheidung gedämpft und teilweise von der Oberfläche entfernt (vgl. Abschnitte 6.1.1 und 5.2), weshalb es für die weitere Betrachtung vernachlässigt werden kann. Die Spektren der abgeschiedenen (Zn,Mg)O–Schichten bestehen für alle Schichtdicken aus mindestens zwei Komponenten, welche um zirka 2 eV gegeneinander verschoben sind. Deren Verhältnis ändert sich stark mit wachsender Schichtdicke. Während bei den dünnsten Schichten beide Linien ähnliche Intensität haben, wächst die Komponente bei 530 eV im weiteren Verlauf deutlich schneller an, so dass die Linie bei 532 eV Bindungsenergie schließlich nur noch als Schulter zu erkennen ist. Die gesamte Linienform lässt sich für alle Schichtdicken als Kombination aus zwei Voigtpeaks reproduzieren, was stellvertretend an der 80 nm–Schicht in (b) gezeigt ist. Das gemessene Spektrum (Kreise) wurde mit zwei Voigtprofilen auf linearem Untergrund angepasst, das angepasste Spektrum (Linie unter den Kreisen) und das Residuum sind ebenfalls geplottet. Die im oberen Bereich der beiden Graphen dargestellten grauen Balken zeigen die Bindungsenergien der angegebenen Verbindungen [32]. Die Hauptkomponente kann als Überlagerung von ZnO, MgO und (Zn,Mg)O identifiziert werden, welche aufgrund der breiten Linienform und der kaum vorhandenen chemischen Verschiebung nicht voneinander zu trennen sind. Auch die bereits diskutierten In–O Bindungen sind in der O1s–Struktur nicht als einzelne Komponente zu erkennen. Die zweite Komponente wird in der Literatur meist adsorbierten OH–Verbindungen zugeordnet [48, 102, 145, 146]. Bei Untersuchungen an mittels ALD abgeschiedenen ZnO–Schichten im Rahmen dieser Arbeit konnte sie genauso beobachtet werden wie an nasschemisch abgeschiedenen Puffern [147, 148]. Obwohl die hier untersuchten (Zn,Mg)O–Schichten in-situ präpariert wurden,

Tabelle 6.4: Kinetische Energie der Photoelektronen verwendeter XPS-Linien und die sich daraus ergebenden Werte für λ [14, 19] und für die Informationstiefe ($= 1.6\lambda$).

Al K α (Mg K α)	Mg 1s	Zn 2p _{3/2}	Mg 2p	Zn 3p
kin. E. (eV)	183	465 (232)	1437	1397
λ (nm)	0.68	1.16 (0.76)	2.66	2.60
Informationstiefe (nm)	1.1	1.9 (1.2)	4.3	4.2

könnte deren hygroskopischer Charakter die geringen Mengen von Wasser und Wasserstoff im Restgas, im Sputtergas und im Sputtertarget adsorbieren [146]. Dabei haben Untersuchungen von Säuberlich et al. an gesputterten ZnO-Schichten gezeigt [145], dass diese zweite Komponente einer Oberflächenspezies zugeordnet werden kann. Säuberlich und Klein haben festgestellt, dass ihr Auftreten vom Substrat und weniger von den Sputterbedingungen abhängt und gehen deshalb von Peroxidverbindungen (ZnO₂) aus [146]. Eine solche Oberflächenspezies wurde von Peterka et al. auch für epitaktisch gewachsenes MgO gefunden, bei dem sich MgO₂ als äußerste Monolage bildet.

Bei der Annahme einer solchen Oberflächenspezies mit der Schichtdicke d_1 würde sich das Intensitätsverhältnis der zwei O1s-Komponenten $\frac{I_1}{I_1+I_2}$ abhängig von der Gesamtschichtdicke d_2 anhand Gleichung 2.3 wie folgt berechnen lassen:

$$\frac{I_1}{I_1 + I_2} = \frac{1 - e^{-\frac{d_1}{\lambda}}}{1 - e^{-\frac{d_2}{\lambda}}}. \quad (6.2)$$

Die Gesamtdicke d_2 der jeweiligen Schicht entspricht den Werten aus Tabelle 6.3, $\lambda = 1.95$ nm wurde mit dem Programm [14] ermittelt, welches auf der Gleichung von Tanuma et al. basiert [19]. Die in Abbildung 6.8 (c) gezeigten Datenpunkte entsprechen den Verhältnissen $\frac{I_1}{I_1+I_2}$ der Spektren in (a). Die geplotteten Kurven in (c) entsprechen Gleichung 6.2 mit $d_1 = 2.4 \text{ \AA}$ und 3.0 \AA und repräsentieren sehr gut den Verlauf der Datenpunkte mit wachsender Schichtdicke. Dabei ist der Wert von $d_1 = (2.4-3.0) \text{ \AA}$ mit der von Klein und Säuberlich abgeschätzte Dicke der Oberflächenspezies mit 3.3 \AA kompatibel [146]. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass es sich hier nicht um OH-Verbindungen sondern tatsächlich um eine Peroxidverbindung an der Oberfläche der (Zn,Mg)O-Schicht handelt.

Die Verschiebung der gesamten O 1s-Struktur um zirka 500 meV zu höheren Bindungsenergien scheint chemischer Natur, da die GBB in Bezug auf die dünnste Schicht deutlich kleiner als 0.1 eV ist. Die bereits weiter oben diskutierte Bildung von In_xO_y-Verbindungen könnte die Verschiebung der dünnen Schichten zu niedrigeren Bindungsenergien erklären, der entsprechende Bereich ist ebenfalls in (a) markiert. Zusätzlich könnte die (weiter unten diskutierte) relative Zn-Verarmung der dünnen Schichten ein Grund sein, wodurch die MgO-Komponente ansteigen und eine Verschiebung verursachen könnte.

Diffusion von Zink

Um die Tiefenverteilung von Zinkatomen während des Abscheidens der Pufferschichten untersuchen zu können, wird im Folgenden die Tatsache genutzt, dass sich Photoelektronen verschiedener Rumpfniveaulinien aufgrund ihrer unterschiedlichen kinetischen Energie in ihrer Informationstiefe unterscheiden (vgl. Tabelle 2.1). Dafür wird das Mg/Zn-Verhältnis aus den Linienpaaren Mg 1s/Zn 2p_{3/2} und Mg 2p/Zn 3p bestimmt, wobei die Informationstiefen Letzterer um den Faktor

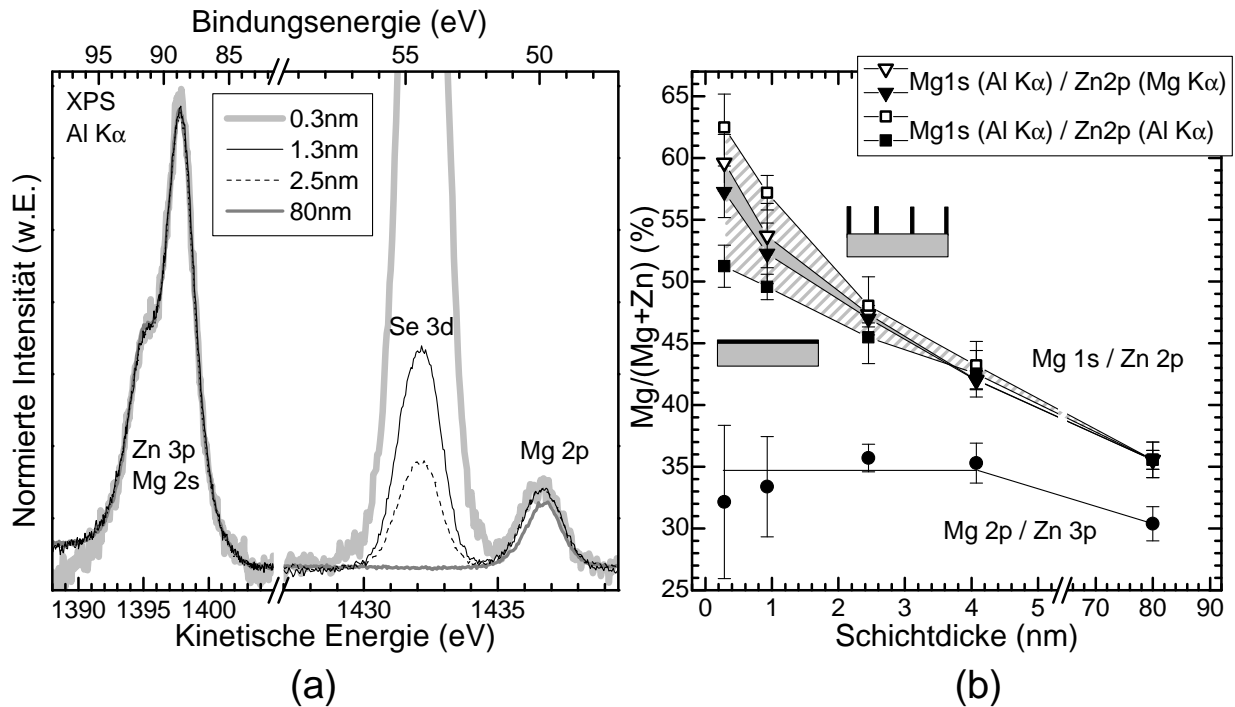


Abbildung 6.9: (a) XPS–Linien mit wachsender Schichtdicke. Die Spektren sind auf die Intensität der (Zn 3p + Mg 2s)–Linie normiert. Bis auf das der dicksten Schicht zeigen alle Spektren den gleichen Mg–Gehalt. (b) Der Mg–Gehalt der Schichten mit wachsender Schichtdicke, ermittelt anhand zwei verschiedener XPS–Linienpaare. Der unterschiedliche Verlauf lässt auf eine Zn–Verarmung der Pufferschicht an der Grenzfläche schließen.

3–4 größer sind. Die dazugehörigen mittleren freien Weglängen und die kinetischen Energien der Photoelektronen sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Aufgrund der fast identischen Werte von Mg 2p und Zn 3p kann das Mg/Zn–Verhältnis dieser Linien mittels Gleichung 2.6 berechnet werden. Dabei spielen T , d und λ keine Rolle, das stöchiometrische Verhältnis berechnet sich lediglich aus den Flächen der XPS–Linien und σ . Die entsprechenden Spektren in Abbildung 6.9 (a) sind auf das Zn 3p–Signal normiert, welches mit der Mg 2s–Linie überlappt. Die geringen Abweichungen der 0.3 nm Schicht kommen durch das schwache Zn– und Mg–Signal zustande, was sich in der veränderten Form des Untergrunds und dem hohen Rauschen widerspiegelt. Zusätzlich ist die starke Se 3d–Linie gezeigt, die mit wachsender Schichtdicke deutlich gedämpft wird und deren Ausläufer sich leicht mit der benachbarten Mg 2p–Linie überlagert. Die Intensität der letzteren zeigt für die dünnen Spektren keine Änderung und ist lediglich bei der 80 nm–Probe leicht verringert.

Da σ von Mg 2s zirka 70 % größer ist als von Mg 2p [21] sollte die anteilige Mg 2s–Intensität in der Zn 3p–Linie dementsprechend größer sein als das Mg 2p–Signal. Da die Zn 3p–Spektren der verschiedenen Proben fast identisch sind, sind hier also keine Änderungen des Mg/Zn–Verhältnisses sichtbar. Eine etwas genauere Aussage kann mittels der Mg 2p–Linie gemacht werden. Die dünnen Schichten zeigen fast keine Unterschiede, die scheinbar leichte Erhöhung der 0.3 nm–Probe ist auf die Überlagerung mit der Se 3d–Linie zurückzuführen. Die 80 nm–Probe hingegen scheint durch die kleinere Intensität ein leicht geringeres Mg/Zn–Verhältnis anzudeuten. Die Intensität der Mg 2p–Linie wurde durch das Anpassen mit einem Voigtprofil ermittelt. Um die Intensität der Zn 3p–Linie zu berechnen, wurde die Intensität der Mg 2s–Linie anhand der Mg 2p–Fläche unter Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte abgeschätzt und von der Gesamtfläche

der (Zn 3p + Mg 2s)–Struktur abgezogen. Diese wurde durch das Anpassen mit zwei Voigtprofilen ermittelt. Die berechneten Werte der einzelnen Schichten sind in Abbildung 6.9 (b) geplottet (gefüllte Kreise). Die Fehlerbalken entsprechen dem 95 %–Vertrauensintervall beim Anpassen der Linien und sind aufgrund des schlechten Signal/Rausch–Verhältnisses für die beiden dünnsten Schichten am größten. Insgesamt liegen alle Schichtdicken (außer die 80 nm–Probe) innerhalb der Informationstiefe der verwendeten XPS–Linien (vgl. Tabelle 6.4), es wird also jeweils die Pufferschicht in ihrer gesamten Dicke charakterisiert. Man sieht analog zu den Spektren in (a) innerhalb des Fehlerbalkens keine Änderung des Mg–Gehalts der dünnen Schichten, der Wert der 80 nm Schicht hingegen ist leicht verringert.

Analog dazu wurde das Mg/Zn–Verhältnis mit den Linien Mg 1s und Zn 2p_{3/2} berechnet. Diese Linien sind aufgrund der kleineren Informationstiefe deutlich oberflächensensitiver. Zusätzlich unterscheiden sie sich aber auch untereinander in den kinetischen Energien der Photoelektronen, so dass bei der Berechnung anhand Gleichung 2.5 λ , T und d berücksichtigt werden müssen. Die Werte für λ stammen aus [14, 19], T kann mit $T \propto E_{kin}^{-0.5}$ angenommen werden (siehe Abschnitt 3.1). Die Schichtdicke hängt zusätzlich von der nicht genau bekannten Morphologie der abgeschiedenen Schicht ab, weshalb die Werte für die beiden Extremfälle möglichen Wachstums in (b) dargestellt sind. Bei einer atomar flachen Schicht, die in aufeinanderfolgenden Monolagen wächst (gefüllte Quadrate), entspricht d den angegebenen Schichtdicken an der Abszisse. Lagerten sich die Atome nicht neben– sondern aufeinander ab, würde die Schicht in Türmchen oder Nadeln wachsen ($d \rightarrow \infty$), die entsprechenden Werte sind als offene Quadrate dargestellt. Die realen Werte liegen zwischen diesen beiden Grenzfällen (grau schraffiert). Um diesen Bereich noch genauer einzugrenzen, wurde die Intensität der mit Mg K α angeregten Zn 2p_{3/2}–Linie bestimmt, wodurch E_{kin} der Photoelektronen deutlich abnimmt. Damit wird der Unterschied zur Mg 1s–Linie kleiner (Werte in Klammern in Tabelle 6.4) und deshalb die Methode weniger sensitiv auf die Morphologie des Films. Die so erhaltenen Mg/(Mg+Zn) Verhältnisse für beide Extremfälle möglichen Wachstums sind als Dreiecke dargestellt und zeigen den Bereich, indem die realen Werte liegen können (graue Fläche). Die Datenpunkte wurden auf den Wert der 80 nm–Probe normiert (nur mit AlK α ermittelt), da die Anregungsintensität der Röntgenquelle A_0 in Gleichung 2.5 für Mg K α und Al K α unterschiedlich und deren Verhältnis unbekannt ist. Die angegebenen Fehlerbalken setzen sich wieder aus den 95 %–Vertrauensintervallen beim Anpassen der XPS–Linien zusammen.

Die berechneten Mg/(Mg+Zn)–Verhältnisse der oberflächensensitiven („flachen“) Messung (Mg 1s, Zn 2p_{3/2}) zeigen ein deutlich anderes Verhalten als die Werte, bei denen die gesamte Schicht charakterisiert wird (Mg 2p, Zn 3p). Im Gegensatz zum nahezu konstanten Mg–Gehalt der „tiefen“ Messung weisen die flachen Datenpunkte auf ein erhöhtes Mg/(Mg+Zn)–Verhältnis bei dünnen Schichten hin. Da sich eine solche Erhöhung des Mg–Gehalts mit den tiefen Messungen nicht bestätigen lässt, muss es sich statt dessen um eine Zn–Verarmung handeln, während gleichzeitig Zn–Atome aus der Pufferschicht in die oberen Schichten des Absorbers eingebaut werden. Da dieser Bereich für die flache Messung nicht mehr zugänglich ist, erhöht sich das damit gemessene Mg/(Mg+Zn)–Verhältnis. Im Gegensatz dazu werden bei der tiefen Messung auch diese Zn–Signale noch detektiert, wodurch keine Änderung im Mg/(Mg+Zn)–Verhältnis festzustellen ist. Mit steigender Schichtdicke entfernt sich der detektierte Bereich von der Zn–verarmten Region der Pufferschicht, das Mg/(Mg+Zn)–Verhältnis der flachen Messung sinkt deutlich. Für die tiefe Messung ist dieser Abfall wesentlich geringer und kann nur im Vergleich mit der dicksten Schicht beobachtet werden. Diese Schicht ist deutlich dicker als die Informationstiefe, die Grenzfläche wird nicht mehr detektiert, beide Messungen sollten daher das gleiche Mg/(Mg+Zn)–Verhältnis ergeben. Der Unterschied zwischen beiden Werten könnte auf eine leichte Erhöhung des Mg–Gehalts an der Oberfläche der Pufferschicht hinweisen. Er kann aber auch durch die Unsicherheiten

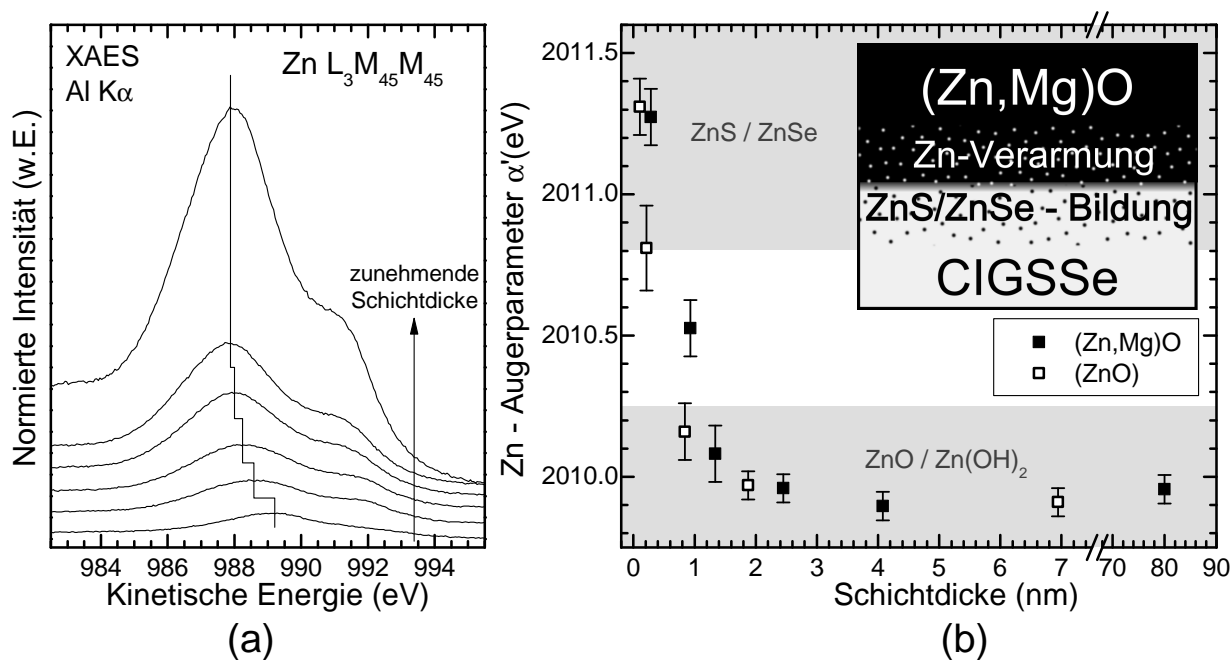


Abbildung 6.10: (a) Die Zn LMM–Augerlinie mit wachsender Schichtdicke. (b) Die modifizierten Augerparameter α' mit wachsender Schichtdicke. An der Grenzfläche bilden sich sowohl bei ZnO als auch bei (Zn,Mg)O ZnS– und/oder ZnSe–Bindungen. Der Einsatz zeigt eine schematische Skizze der Zn–Diffusion an der Grenzfläche.

von σ , T und λ begründet werden, welche nicht in den relativen Fehlerbalken in (b) enthalten sind. Die Ungenauigkeiten dieser drei Größen haben zwar einen Einfluss auf die Absolutwerte des Mg/(Mg+Zn)–Verhältnisses und könnten somit die beiden Graphen der tiefen und flachen Messung gegeneinander verschieben, gehen aber nicht in die relativen Werte der unterschiedlichen Schichtdicken ein.

Die chemische Struktur dieser in den Absorber eingebauten Zn–Atome kann anhand der in Abbildung 6.10 (a) gezeigten Augerspektren des Zn L₃M₄₅M₄₅ Übergangs diskutiert werden. Neben der Zunahme der Intensität ist mit wachsender Schichtdicke gleichzeitig eine deutliche Verschiebung der Struktur zu kleineren kinetischen Energien um mehr als 1 eV zu beobachten. Aus den Positionen der Auger– und der dazugehörigen Zn 2p_{3/2}–Rumpfniveaulinie kann anhand Gleichung 2.7 der modifizierte Augerparameter α' berechnet werden. Die Werte der (Zn,Mg)O–Filme mit unterschiedlichen Schichtdicken sind in (b) dargestellt (gefüllte Quadrate). Die Fehlerbalken geben die Unsicherheit bei der Positionsbestimmung der Augerlinie an, der Fehler des Rumpfniveaus ist wesentlich kleiner. Gleichzeitig sind die Werte von Untersuchungen an reinen ZnO–Schichten dargestellt, welche auf dieselbe Art und Weise auf dem gleichen Substrat abgeschieden wurden (offene Quadrate). Die grau markierten Flächen kennzeichnen die Bereiche der Literaturwerte für ZnO/Zn(OH)₂– und ZnS/ZnSe–Verbindungen [11, 30, 31]. Sowohl bei den ZnO– als auch bei den (Zn,Mg)O–Schichten ist der Augerparameter für die dünnsten Schichten deutlich erhöht und liegt im Bereich von ZnS/ZnSe. Er nimmt mit wachsender Schichtdicke relativ schnell ab und bleibt für Schichten ab (2–3) nm konstant. Dieser Verlauf zeigt, dass das Signal der dünnsten Schichten von Zinkatomen in ZnS– oder ZnSe–Verbindungen dominiert wird.⁵ Mit wachsender Schichtdicke wird dieses Grenzflächensignal gedämpft und das Zn–Signal der reinen Pufferschicht

⁵Mit den hier diskutierten Daten und Methoden kann zwischen ZnS und ZnSe nicht unterschieden werden, da α' für beide nahezu gleich ist.

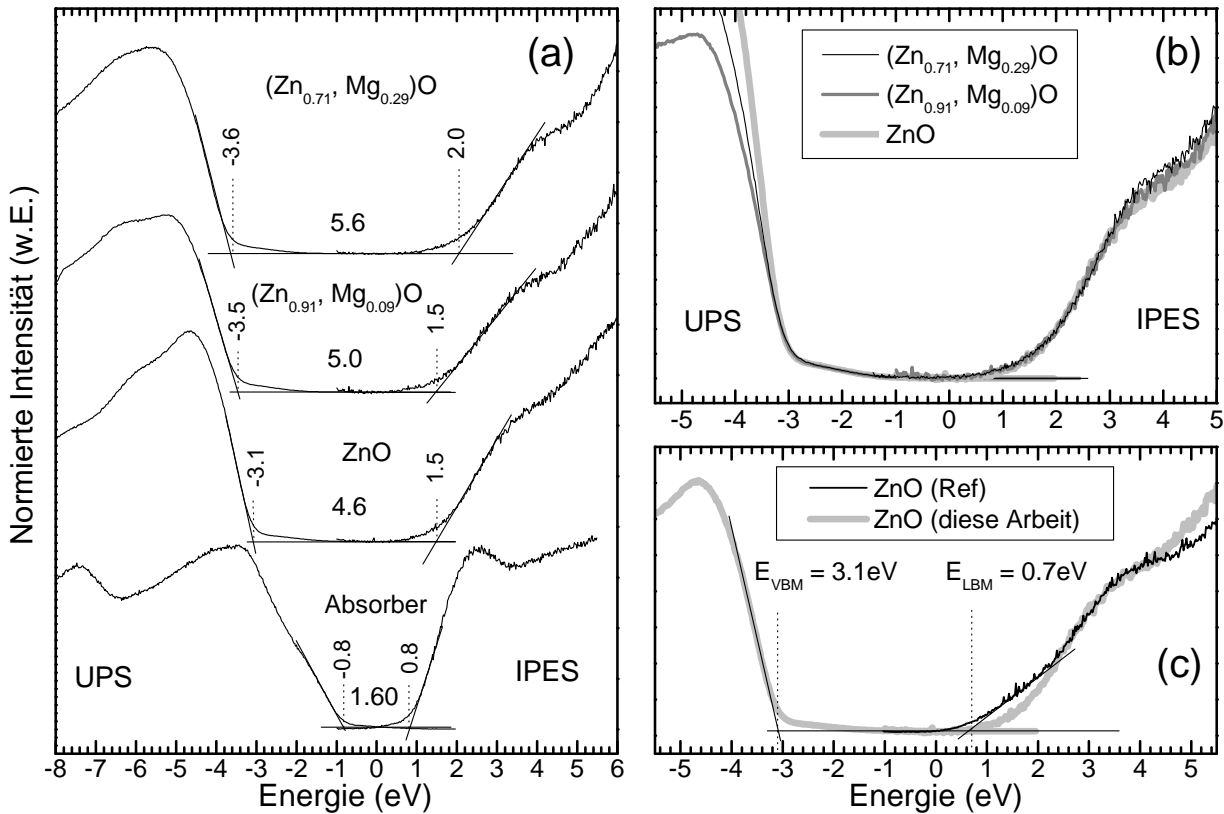


Abbildung 6.11: (a) Spektren von UPS– und IPES–Messungen des Absorbers und an Pufferschichten mit steigendem Mg–Gehalt. (b) Die Spektren der Pufferschichten aus (a), in der Intensität angepasst und entlang der Energieachse verschoben. (c) Vergleich der ZnO–Spektren mit früheren Messungen an ZnO–Schichten auf CdS.

dominiert, wodurch der Augerparameter in den Bereich von $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ wandert. Somit wird die These des Eindringens von Zn–Atomen in die oberen Absorberlagen während der Deposition der Pufferschicht bestätigt und dahingehend ergänzt, dass diese Zn–Atome chemische Bindungen mit Schwefel und/oder Selen eingehen, was auch bei Mg–freien ZnO–Schichten beobachtet werden kann. Dieses hier gewonnene Bild ist nocheinmal zusammengefasst in der eingelassenen Graphik in (b) dargestellt.

6.2.2 Elektronische Eigenschaften der Grenzfläche

Um eine Aussage über den Verlauf des Valenz– und Leitungsbandes an der Grenzfläche machen zu können, wurden zu den bereits in Abschnitt 6.1.1 diskutierten Spektren des gereinigten Absorbers zusätzlich UPS– und IPES–Messungen an den dicken $(\text{Zn}_{(1-x)}, \text{Mg}_x)\text{O}$ –Schichten mit $x = 0, 0.09$ und 0.29 durchgeführt (Probenreihen E1–E3 in Tabelle 6.2). Die Positionen von VBM und LBM der in Abbildung 6.11 (a) gezeigten Spektren wurden durch Extrapolation der „führende Kante“ bestimmt, wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben. Es fällt auf, dass die UPS–Spektren der drei Pufferschichten noch deutlich Intensität im Bereich der eigentlichen Bandlücke zeigen (ungefähr bei $-(3-1)$ eV), die als flacher „Fuß“ zur Fermienergie hin abnimmt. Dieser Fuß wurde bereits bei früheren Messungen in unserer Gruppe von Weinhardt et al. an ZnO–Schichten beobachtet [48] und kann vermutlich auf Defektzustände zurückgeführt werden.

Auch die IPES–Spektren der drei Pufferschichten zeigen noch deutlich Intensität im Bereich der Bandlücke (ungefähr bei $(0.5-1.5)$ eV). Aufgrund der Form dieses Fußes kann hier allerdings

davon ausgegangen werden, dass es sich um „echte“ Zustände des Valenzbandes handelt. Wie in Abschnitt 2.4.1 erläutert, kann solch ein Fuß dann auftreten, wenn es sich bei der untersuchten Probe um Kristallite handelt, die beim Wachstum eine Vorzugsrichtung haben und daher parallel ausgerichtet sind. Die hier untersuchten hexagonalen (Zn,Mg)O-Kristallite der verschiedenen Pufferschichten zeigten bei XRD-Messungen eine solche Ausrichtung in Form einer deutlichen Textur der Oberfläche (c -Achse parallel zur Wachstumsrichtung). Dadurch können die IPES-Messungen nicht mehr als winkelintegrierend angesehen werden, wodurch der k -Vektor der einfallenden Elektronen nur noch zufällig mit dem VBM innerhalb der Brillouinzone übereinstimmt (siehe auch Abschnitt 2.3). Die tatsächliche Position des LBM liegt also eher innerhalb dieses Fußes und kann durch lineare Extrapolation nicht exakt bestimmt werden. Das führt zu erhöhten Werten der so ermittelten Bandlücken im Vergleich mit Literaturwerten [108, 109, 111, 114] und den durch optische Spektrometrie in Abschnitt 4.3 bestimmten Werten (Abbildungen 4.2 und 6.13).

Für eine bessere Bestimmung der absoluten Positionen von LBM wurde das IPES-Spektrum der ZnO-Schicht mit früheren Messungen unserer Gruppe an ZnO auf CdS verglichen, wie in Abbildung 6.11 (c) gezeigt. Die sich ähnelnden Spektren sind auf den Bereich der Schulter bei (3–4) eV normiert, deren Position auf der Energieachse bei beiden Spektren identisch ist. Bei der Annahme, dass diese Schulter durch den Verlauf der Zustandsdichte bestimmt ist, sollten beide Spektren auch denselben Wert für das LBM haben. Durch den flachen Verlauf im Bereich (1–2) eV lässt sich das Referenzspektrum (schwarz) dort gut extrapolieren, das so ermittelte LBM liegt bei 0.7 eV. Dieser Wert wurde als Referenzwert für die ZnO-Pufferschicht übernommen.

Obwohl dieses Verfahren nur eine grobe Abschätzung mit einem relativ hohen Fehler ist, spielt diese Ungenauigkeit bei der weiteren Betrachtung keine Rolle. Im Gegensatz zu den Absolutwerten lassen sich die Werte der Mg-haltigen Pufferschichten *relativ* zur ZnO-Schicht deutlich genauer bestimmen. Dafür sind in Abbildung 6.11 (b) die selben Spektren wie in (a) gezeigt. Jedes ist entlang der Energieachse verschoben und in den Intensitäten angepasst, um es mit dem UPS- bzw. IPES-Spektrum der ZnO-Schicht möglichst gut zu überlagern. Durch die hohe Ähnlichkeit der Spektren lassen sie sich gut zur Deckung bringen und die relativen Positionen von VBM, LBM und die relative Änderung der Bandlücke mit steigendem Mg-Gehalt sind gut bestimmbar. Die Deckungsgleichheit dieser Spektren spricht dafür, dass sich die Bandstruktur von ZnO durch den Einbau von Mg nicht oder kaum ändert, die Leitungsband- und Valenzbandstrukturen werden lediglich entlang der Energieachse verschoben, wodurch die Bandlücke steigt. Diese Annahme stimmt mit Rechnungen der elektronischen Bandstruktur von (Zn,Mg)O durch Lin et al. sehr gut überein [108]. Daraus geht hervor, dass sich die oberen Valenzbänder hauptsächlich aus O 2p, Zn 4s und Zn 4p und die unteren Leitungsbander aus Zn 4p Zuständen zusammensetzen, sowohl für ZnO als auch für $(\text{Zn}_{0.7}, \text{Mg}_{0.3})\text{O}$.

Um den Verlauf der Bänder an der Grenzfläche zu ermitteln, muss zusätzlich zu den Absolutwerten von VBM und LBM die GBB berücksichtigt werden, wie in Abschnitt 2.4.2 erläutert. Zur Bestimmung der GBB wurden jeweils drei dünne Schichten präpariert, bei denen sowohl die XPS-Linien des Absorbers als auch die der Pufferschicht zu sehen sind. Die verschiedenen Kombinationen der gemessenen Rumpfniveaulinien von Absorber und (Zn,Mg)O-Schicht und die sich ergebenden Werte der GBB sind in Abbildung 6.12 abhängig vom Mg-Gehalt dargestellt. Dabei sind gleiche Absorberlinien durch gleiche Symbole dargestellt. Die drei Bereiche entsprechen unterschiedlichem Mg-Gehalt der Schichten und bestehen wiederum aus den jeweils drei präparierten Schichtdicken. Die Lage der Punkte auf der x -Achse zeigt die verwendete XPS-Linie der Pufferschicht (grau gestrichelte, vertikale Linien). Die endgültigen Werte der GBB errechnen sich aus den Mittelwerten mit der entsprechenden Standardabweichung zu (0.09 ± 0.08) eV für ZnO, (-0.24 ± 0.10) eV für $(\text{Zn}_{0.91}, \text{Mg}_{0.09})\text{O}$ und (-0.20 ± 0.09) eV für $(\text{Zn}_{0.71}, \text{Mg}_{0.29})\text{O}$. Die Werte für die beiden Mg-haltigen Schichten sind innerhalb des Fehlers gleich, unterscheiden sich aber

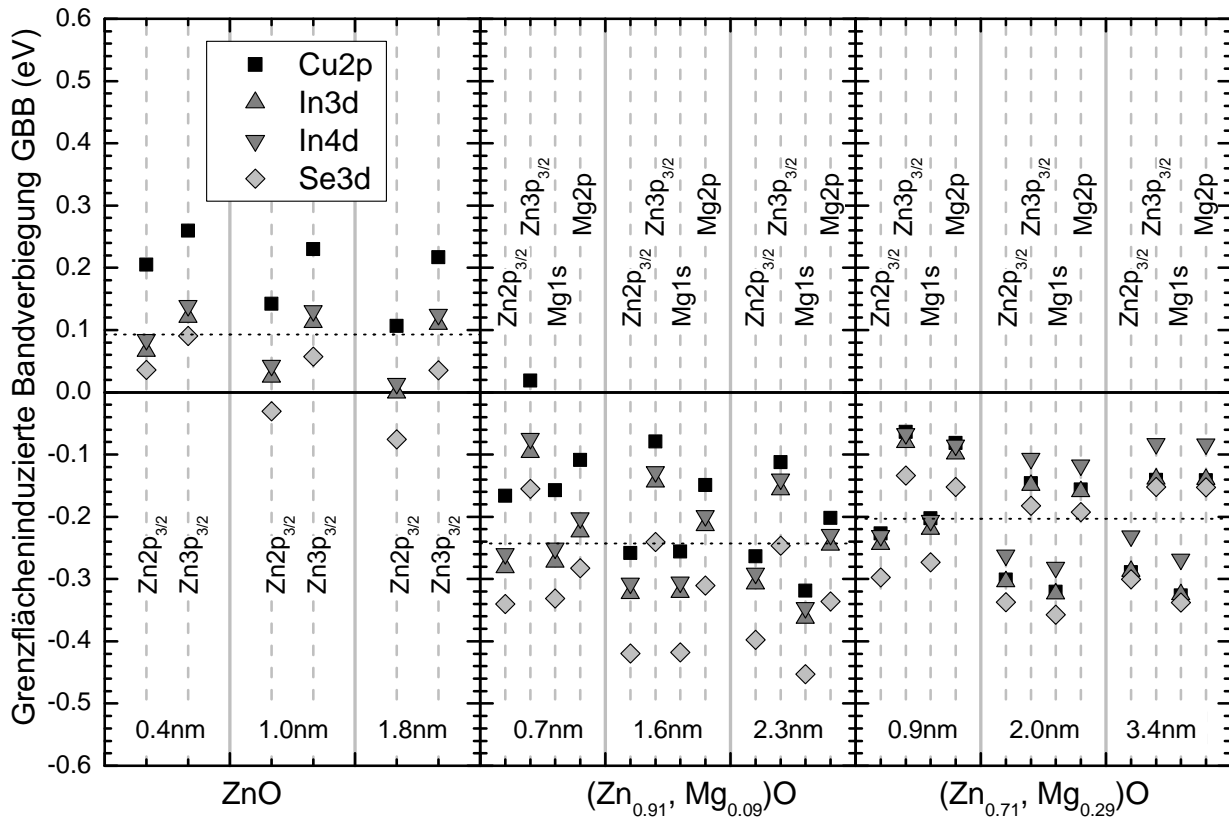


Abbildung 6.12: Die ermittelten Werte der GBB der jeweiligen XPS-Linienkombinationen mit steigendem Mg-Gehalt und für jeweils drei Schichtdicken.

vom positiven Wert für ZnO. Das Vorhandensein von Mg hat offensichtlich einen deutlichen Einfluss auf den sich bildenden Grenzflächendipol. Die GBB wird bei den hier untersuchten Proben durch den Einbau von Mg verdoppelt und ändert sogar ihr Vorzeichen. Die weitere Steigerung des Mg-Gehalts der untersuchten Proben hat dann keinen weiteren Einfluss.

Die endgültigen Werte der Bandabstände an der Grenzfläche ergeben sich dann aus der Differenz der Positionen von VBM und LBM und der GBB analog zu Gleichung 2.9. Sie sind in Abbildung 6.13 (a) als schematische Banddiagramme zusammengefasst dargestellt. Die angegebenen Zahlenwerte sind in eV relativ zum Fermi-niveau (gestrichelte horizontale Linie) angegeben. Die Positionen von VBM und LBM des gereinigten Absorbers entsprechen denen aus Abbildung 6.3 und sind in den Diagrammen jeweils links, die entsprechenden Werte der Pufferschichten jeweils rechts dargestellt. Die graue Schraffierung im Bereich dazwischen kennzeichnet die GBB, welche hier vereinfacht mit linearem Verlauf gezeichnet ist. Die Werte von VBM und LBM der Pufferschichten entsprechen im Fall von ZnO den ermittelten Werten aus dem Vergleich mit früheren Messungen an ZnO (Abbildung 6.3 (c)). Die Werte der Mg-haltigen Schichten setzen sich aus diesen Werten und den relativen Verschiebungen gegenüber der ZnO-Probe zusammen. Die anhand Gleichung 2.9 ermittelten Bandoffsets sind im grau schraffierten Bereich ebenfalls vereinfacht als Stufen dargestellt.

Das Banddiagramm von reinem ZnO zeigt den Verlauf des LBM in Form eines „cliff“ (Stufe nach unten). Mit steigendem Mg-Gehalt verschiebt die Position des LBM zu höheren Energien, bis schließlich ein „spike“ (Stufe nach oben) mit einer Höhe von über 0.5 eV zu beobachten ist. Dieses Verhalten bestätigt die bereits im Abschnitt 4.3 diskutierten Annahmen und Messungen: Durch den Einbau von Mg-Atomen in die ZnO-Schicht ist es tatsächlich möglich, die Bandanpassung zum

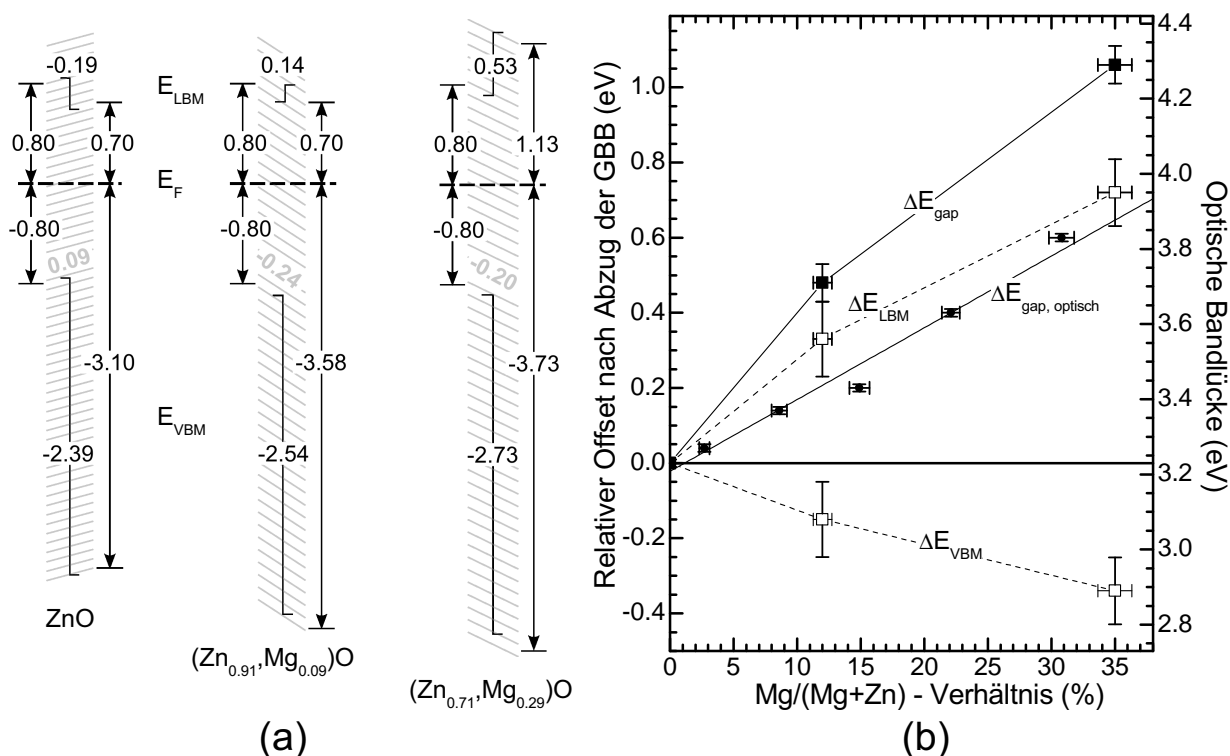


Abbildung 6.13: (a) Schematische Banddiagramme an der Grenzfläche zwischen Absorber und den drei Pufferschichten mit unterschiedlichem Mg-Gehalt. Die graue Schraffierung stellt die Werte der GBB in vereinfachter, linearer Form dar. (b) Die relativen Änderungen der Bandpositionen aus (a) in Bezug auf die ZnO-Probe und die sich daraus ergebende Oberflächenbandlücke. Zusätzlich sind die optischen Bandlücken mit steigendem Mg-Gehalt aus Abbildung 4.2 gezeigt (rechte Skala).

Absorber durch einen möglichst flachen Leitungsbandverlauf an der Grenzfläche zu optimieren. Die Wirkungsgradverbesserung der Mg-haltigen Zellen gegenüber reinem ZnO wird analog zu den Beobachtungen von Platzer-Björkman et al. [107] hauptsächlich durch eine starke Erhöhung von V_{oc} hervorgerufen (Tabelle 6.2), was sich gut durch die Verkleinerung des bei ZnO vorliegenden „cliff“ erklären lässt. Verwunderlich ist, dass die weitere Erhöhung des Mg-Gehalts bis 30% auf die elektronischen Eigenschaften kaum einen Einfluss hat. Aufgrund der hohen Stufe im Leitungsbandverlauf an der Grenzfläche würde man mit einem starken Einbruch von J_{sc} und FF rechnen.

Die relativen Änderungen ΔLBM und ΔVBM bezogen auf die ZnO-Probe sind in Abbildung 6.13 (b) gezeigt (offene Quadrate). Die Fehlerbalken entsprechen in beiden Fällen der Standardabweichung der ermittelten GBB. Die Gesamtänderung der Oberflächenbandlücke $\Delta E_{gap} = E_{gap,ZnMgO} - E_{gap,ZnO}$ ist ebenfalls geplottet (gefüllte Quadrate), die Fehlerbalken sind bestimmt durch die relativen Bandoffsets aus Abbildung 6.11 (b). Zusätzlich sind die in Abschnitt 4.3 anhand Abbildung 4.2 bereits diskutierten optischen Bandlücken $E_{gap,optisch}$ von auf Quarzglas abgeschiedenen (Zn,Mg)O-Pufferschichten gezeigt (gefüllte Kreise). Die Absolutwerte sind auf der rechten Skala angegeben, der lineare Fit dieser Punkte ist ebenfalls gezeigt. Der Mg-Gehalt wurde bei allen Datenpunkten in diesem Diagramm einheitlich durch die Flächenverhältnisse aus Mg 1s und Zn 2p_{3/2} unter Berücksichtigung von σ bestimmt. Der angegebene Fehler ergibt sich aus dem 95%-Vertrauensintervall beim Ermitteln der Flächen durch Anpassen mit jeweils einem Voigtprofil.

Der Verlauf von ΔE_{gap} zeigt den erwarteten Anstieg der Bandlücke mit wachsendem Mg-

Gehalt, allerdings ist die Zunahme deutlich steiler und im Bereich niedrigeren Mg-Gehalts mehr als doppelt so groß wie bei $\Delta E_{gap,optisch}$. Eine naheliegende Erklärung dafür könnte eine vom Mg-Gehalt abhängige Bindungsenergie der bei den optischen Messungen erzeugten Exzitonen sein, welche die optische Bandlücke gegenüber der Transportbandlücke verkleinert. Bei Untersuchungen von Teng et al. an epitaktisch gewachsenen (Zn,Mg)O-Schichten zeigten die Exzitonbindungsenergien allerdings keine Abhängigkeit vom Mg-Gehalt [115]. Pan et al. haben bei Untersuchungen an (Zn,Mg)O-Pulver eine Erhöhung um 20 meV bei einem Mg-Gehalt von 5 % gegenüber reinem ZnO-Pulver festgestellt, hervorgerufen durch eine Verringerung des Bohrschen Radius der Exzitonen [116]. Schmidt et al. beobachteten sogar ein Sinken der Bindungsenergie um 10 meV bis zu einem Minimum bei $x = 0.17$ [114]. Insgesamt sind die Literaturwerte aber alle wesentlich kleiner als der hier beobachtete Unterschied $\Delta E_{gap} - \Delta E_{gap,optisch}$, die Exzitonenbindungsenergie als Ursache kann somit ausgeschlossen werden.

Naheliegender ist die Erklärung, dass bei der Messung der optischen Bandlücke die gesamte Schicht charakterisiert wird. Dadurch wird bei eventuellen stöchiometrischen Inhomogenitäten innerhalb der Pufferschicht das Einsetzen der Absorption durch den Bereich mit der kleinsten Bandlücke bestimmt, wie bereits in Abschnitt 4.3 diskutiert. Die ermittelten Werte der elektronischen Bandlücke entsprechen dagegen dem Wert an der Oberfläche (siehe Tabelle 2.1) und lassen darauf schließen, dass die Oberflächenbandlücke mit steigendem Mg-Gehalt stärker anwächst als die Bandlücke im Volumen. Ein Grund dafür könnte ein erhöhtes Mg/Zn-Verhältnis an der Oberfläche sein. Die in Abschnitt 6.2.1 diskutierte Bestimmung des Mg-Gehalts der (Zn,Mg)O-Schichten anhand von Rumpfniveaulinien mit unterschiedlicher Eindringtiefe liefert durchaus Hinweise auf eine solche Erhöhung, wie auf S.42 erwähnt. Zusätzlich stellt die in Abbildung 6.8 gezeigte Oberflächenspezies des Sauerstoffs eine weitere Modifikation der Oberfläche dar, welche ebenfalls einen Einfluss auf deren elektronische Eigenschaften und damit auf die Bandlücke haben kann.

6.3 Zusammenfassende Diskussion

Mit den in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen der Absorberoberfläche und der darauf in-situ abgeschiedenen, dünnen Pufferschichten konnte der Prozess des Schichtwachstums und die Entstehung der Grenzfläche genau studiert und charakterisiert werden. Im Vergleich zu anderen Methoden, bei denen die Grenzfläche durch das Entfernen der aufgetragenen Pufferschicht mittels selektiven Ätzens oder Sputterns im Nachhinein freigelegt wird [141, 149], fanden die hier verwendeten, zerstörungsfreien Untersuchungen ausschließlich im Vakuum statt. Eine zusätzliche Veränderung der Grenzfläche durch die Untersuchungsmethoden selbst konnte somit ausgeschlossen werden.

Durch die Kombination von IPES- und XPS-Messungen wurde neben der Charakterisierung der chemischen Eigenschaften der Verlauf von Valenz- und Leitungsband an der Grenzfläche *direkt* bestimmt. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass es tatsächlich möglich ist, den Leitungsbandverlauf durch die Variation des Mg-Gehalts anzupassen. Ein als optimal angesehener, flacher Bandverlauf wird bei den hier untersuchten Proben bei einem Mg-Gehalt von (5–10) % erreicht. Niedrigere Werte führen zur Bildung eines „cliff“, bei höherem Mg-Gehalt wurde ein „spike“ beobachtet. Dadurch konnte mit diesen Messungen erstmalig die Vermutung mehrerer Gruppen bestätigt werden, dass durch Variation des Mg-Gehalts ein flacher Leitungsbandverlauf zum Absorber erreicht werden kann [5, 105, 109]. Bei Minemoto et al. lag der für einen solchen Bandverlauf notwendige Mg-Gehalt bei ungefähr 6 %, was mit den hier ermittelten Werten sehr gut übereinstimmt [93]. Gleichzeitig kann mit diesen Ergebnissen auch die von mehreren Gruppen beobachtete Abhän-

gigkeit der Leerlaufspannung und des Wirkungsgrades vom Mg-Gehalt verstanden werden: Bei reinem ZnO kommt es aufgrund der schlechten Bandanpassung zu einem „cliff“ im Leitungsband, was zu einem Verlust der Leerlaufspannung führt. Dieser Verlust kann bei steigendem Mg-Gehalt durch die bessere Bandanpassung reduziert werden, wodurch der Wirkungsgrad steigt [5, 103]. Bei der Verwendung einer (Zn,Mg)O-Pufferschicht in CIGS_{Se}-Solarzellen kann also durch die Wahl des geeigneten Mg-Gehalts eine optimale Leitungsbandanpassung und somit eine gute Voraussetzung für hohe Wirkungsgrade geschaffen werden.

Die vorhandenen Modelle stützen sich dabei auf die Annahme einer abrupten, scharf definierten Grenzfläche. Die Untersuchungen in diesem Kapitel haben aber gezeigt, dass es sich offensichtlich nicht um einen „idealen“ Heteroübergang handelt. So kommt es durch die beobachtete Zn-Diffusion oder die Entstehung von Indiumoxidverbindungen zur Ausbildung einer komplexen Grenzflächenstruktur mit endlicher Breite, wodurch die gemessenen Bandverläufe in diesem Bereich „verschmieren“. Bei der Optimierung dieser Grenzfläche muss neben einem angepassten Leitungsbandverlauf also auch deren chemische Struktur berücksichtigt werden. Die in diesem Kapitel beobachtete Zn-Diffusion führt zur Zn-Verarmung des absorbernahen Bereichs der Pufferschicht. Im Absorber kommt es gleichzeitig zur Bildung von ZnS und/oder ZnSe im oberflächennahen Bereich, welcher auf wenige nm abgeschätzt werden kann. Zwar wurden beide Beobachtungen bereits in früheren Arbeiten gemacht, allerdings wurde die Zn-Verarmung dort fälschlicherweise als Mg-reiches Wachstum der Pufferschicht an der Grenzfläche interpretiert [150]. Anhand der Untersuchungen in diesem Kapitel konnten beide Effekte durch die Diffusion der Zn-Atome erklärt und als ein und derselbe Prozess verstanden werden.

Es sei erwähnt, dass der Einfluss dieser Zn-Diffusion auf die elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche auch bei der hier durchgeführten, direkten Bestimmung von LBM und VBM nicht berücksichtigt ist (vgl. dazu Abschnitt 2.4.2). Aufgrund seiner hohen Bandlücke von 3.8 eV [151] könnte das sich bildende ZnS die Position des LBM an der Absorberoberfläche zu höheren Energien verschieben. Dadurch wäre das „cliff“ bei ZnO größer und der flache Bandverlauf würde erst bei höherem Mg-Gehalt eintreten. Die Höhe des „spike“ bei den Schichten mit hohem Mg-Gehalt wäre kleiner als der ermittelte Werte, was die guten Wirkungsgrade dieser Zellen erklären könnte. Gleichzeitig würde es durch diese Anhebung des LBM an der Absorberoberfläche zu einer Verringerung der Bandverbiegung innerhalb des Absorbers kommen. Dadurch könnten eventuell die immer noch leicht niedrigeren Wirkungsgrade der Zellen mit gesputterter (Zn,Mg)O-Pufferschicht im Vergleich zu den CdS-Referenzzellen erklärt werden [152]. Im Gegensatz dazu erreichten Platzer-Björkman et al. mit (Zn,Mg)O-Pufferschichten, die mit ALD abgeschieden wurden, sogar höhere Wirkungsgrade als bei den CdS-Referenzzellen [5]. Da man bei dieser Depositionsmethode keine Durchmischung erwarten würde, könnte der Unterschied durch die hier beobachtete Zn-Diffusion hervorgerufen sein. Zukünftige Untersuchungen an der ALD-(Zn,Mg)O/Absorber Grenzfläche könnten zeigen, ob die Diffusion der Zn-Atome bei den mittels Sputterdeposition abgetragenen Schichten tatsächlich der limitierende Faktor ist.

Zusätzlich sei noch einmal darauf hingewiesen, dass es bei der Abscheidung der (Zn,Mg)O-Schichten nicht notwendigerweise zur Diffusion von Cu-Atomen kommen muss, wie oft vermutet wird. Beobachtungen, dass es bei Zellen mit (Zn,Mg)O-Puffern zu einer Cu-Anreicherung an der Absorberoberfläche kommt [141], können hier nicht bestätigt werden.

7

Die (Zn,Mg)O/CuInS₂ Grenzfläche

Ein wesentlicher Vorteil von CIGS_{Se} Solarzellen besteht in der bereits in Abschnitt 4.1 diskutierten freien Wählbarkeit ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung. Dadurch können neben der Änderung der Bandlücke auch die chemischen und elektronischen Eigenschaften des Absorbers und seiner Grenzflächen beeinflusst werden, was sich wiederum auf die Effizienz der Zelle auswirken kann. Mit seiner fast idealen Bandlücke von 1.5 eV (vgl. Abschnitt 4.1) stellt CuInS₂ (CIS) als Absorber ein vielversprechendes Materialsystem dar, wodurch theoretisch bessere Wirkungsgrade als mit Se-haltigen Absorbern möglich sein sollten. Die bisher erzielten Wirkungsgrade von knapp 13 % liegen allerdings deutlich unter den Erwartungen [153, 154], wobei das Materialsystem einige grundlegende Unterschiede zu Se-haltigen Absorbern zeigt [155]. Vor allem aber stört die zu niedrige Leerlaufspannung, die aufgrund der größeren Bandlücke deutlich höher ausfallen müsste [156]. Auch durch die Zugabe von Gallium konnte bisher keine deutliche Verbesserung erzielt werden [6]. Daher scheint es wesentlich, die den Wirkungsgrad begrenzenden Prozesse zu verstehen, wobei der Grenzfläche zur Pufferschicht eine wichtige Rolle zugeschrieben wird. Frühere Messungen unserer Gruppe an Cu(In,Ga)S₂ (CIGS)-Absorbern durch Weinhardt et al. haben gezeigt, dass sich an der Grenzfläche zur CdS-Pufferschicht im Leitungsband ein „cliff“ (Stufe nach unten) ausbildet, was vermutlich ein wichtiger Grund für die verringerte Leerlaufspannung ist [157]. So scheint dieses Materialsystem ein idealer Kandidat für die (Zn,Mg)O-Pufferschicht zu sein, da die Bandanpassung an der Grenzfläche, wie bereits in Abschnitt 6.2.2 gezeigt, durch die Variation des Mg-Gehalts auf einen flachen Bandverlauf hin optimiert werden kann.

Die in diesem Abschnitt untersuchten Pufferschichten wurden analog zum vorhergehenden Kapitel in-situ auf dem Absorbermaterial abgeschieden und anschließend durch XPS und IPES charakterisiert. Im Folgenden sollen die so gewonnenen Resultate über die (Zn,Mg)O/CuInS₂-Grenzfläche diskutiert und mit den Ergebnissen der CIGS_{Se}-Absorber aus dem vorhergehenden Kapitel verglichen werden. In Abschnitt 7.1 wird dafür der Absorber selbst und der Einfluss des notwendigen KCN-Ätzschrittes auf denselben untersucht, bevor anschließend in Abschnitt 7.2 auf Eigenschaften der Grenzfläche eingegangen wird.

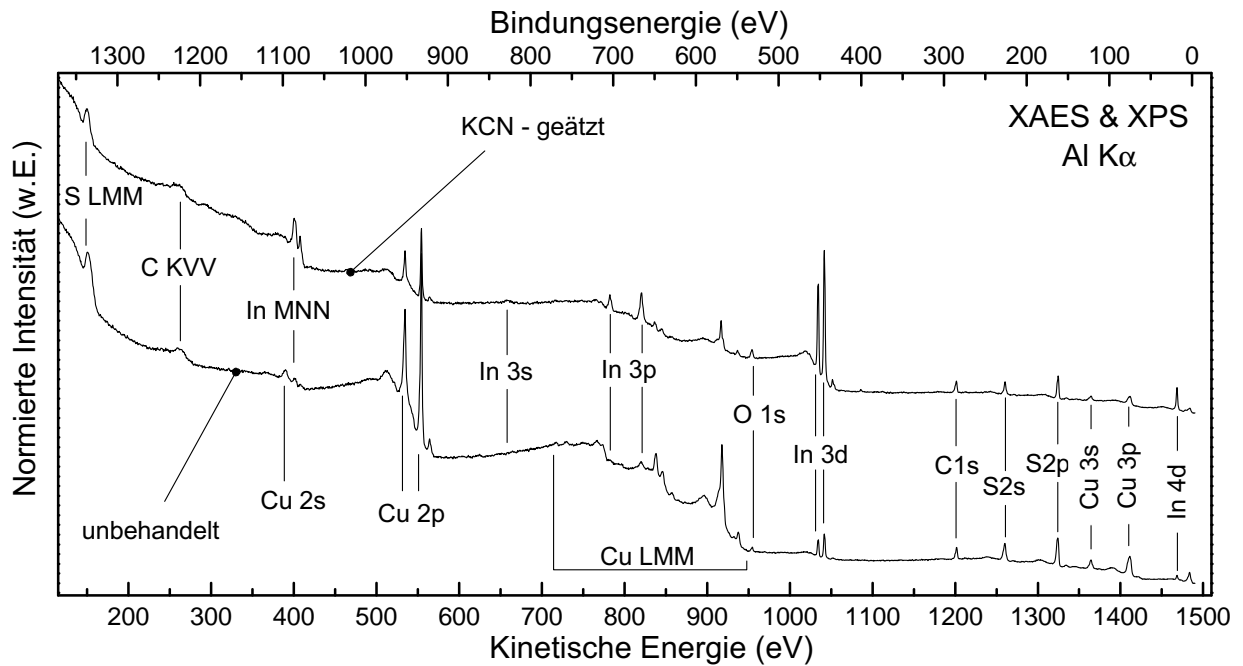


Abbildung 7.1: Übersichtsspektren des unbehandelten und des KCN-geätzten Absorbers. Die Cu-Linien verlieren deutlich an Intensität, während die In-Linien stark anwachsen.

7.1 Der CuInS₂-Absorber

Die in diesem Kapitel untersuchten, Ga-freien CIS Absorber stammen von Schock et al. vom Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH. Dabei werden Kupfer und Indium mittels Kathodenerstäubung (Sputtern) auf das Mo/Glas-Substrat aufgebracht und anschließend während eines Rapid Thermal Processing (RTP)-Schrittes unter Schwefelatmosphäre sulfuriert [158, 159]. Die sich beim Abkühlen an der Oberfläche der Schicht bildende Cu_xS-Phase muss vor der Weiterverarbeitung der Zellen durch selektives Ätzen in einer wässrigen KCN-Lösung entfernt werden [153, 160]. Trotz seiner hohen Toxizität ist dieser KCN-Ätzschritt eine Standardprozedur, da hier die Ätzrate für Kupfersulfide mehrere Größenordnungen über der für CIS liegt und KCN somit ideal für das selektive Ätzen geeignet ist [48, 153, 161, 162].

7.1.1 Einfluss des KCN-Ätzens

Alle in diesem Kapitel untersuchten Proben wurden in einer 5 %-igen KCN-Lösung für 3 min geätzt und anschließend mit destilliertem Wasser gespült. Der darauffolgende Transport zur Analysekammer und das Einschleusen in die UHV-Kammer fanden unter N₂-Atmosphäre statt, wodurch eine Exposition an Luft vermieden werden konnte. In Abbildung 7.1 sind die mit XPS gemessenen Übersichtsspektren des unbehandelten und des KCN-geätzten Absorbers gezeigt. Die geätzte Probe zeigt neben der verringerten Intensität der S-Linien eine deutliche Abnahme der Cu-Intensität zugunsten des In-Signals. Mit der Annahme, dass die Cu_xS-Oberflächenspezies eine indiumfreie, geschlossene Schicht bildet, kann anhand der Dämpfung der In 3d- und In 4d-Linien mittels Gleichung 2.3 eine Schichtdicke von (3.5–3.6) nm abgeschätzt werden. Im Gegensatz zu den in Kapitel 6 diskutierten CIGSSe-Absorbern sind hier die Absorberlinien von Gallium und Selen nicht vorhanden.

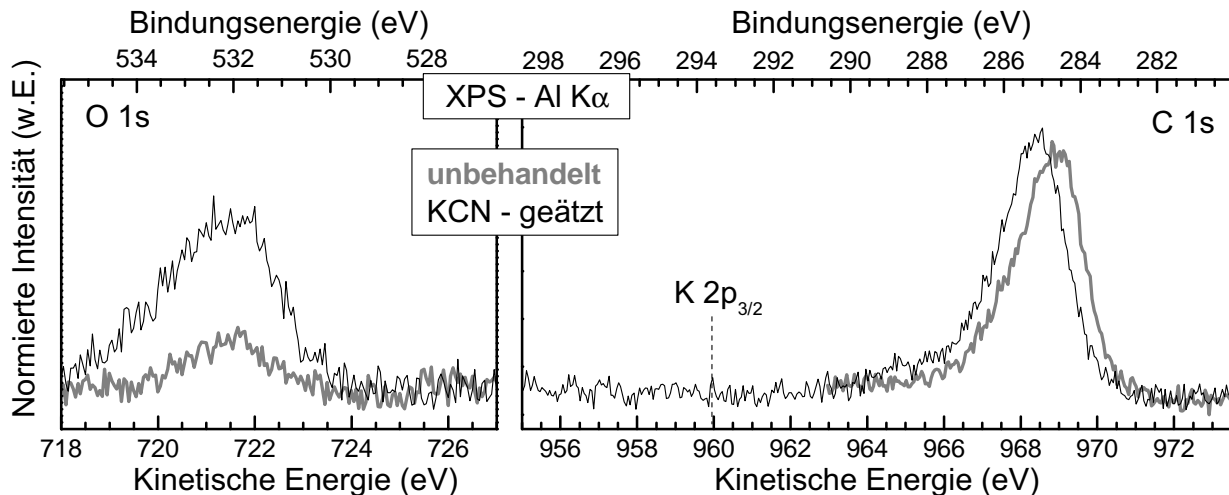


Abbildung 7.2: Die O1s- und C1s-Rumpfniveaulinien des unbehandelten und des geätzten Absorbers. Sie weisen deutlich auf Adsorbate auf den Oberflächen beider Proben hin. Kalium ist nach dem Ätzen nicht nachweisbar.

Kontamination der Oberfläche

Sowohl vor als auch nach dem Ätzschritt sind die in Abbildung 7.2 dargestellten C 1s- und O 1s-Linien deutlich zu erkennen. Die Intensität des C 1s-Signals verändert sich kaum, die deutliche Verschiebung um zirka 1 eV zu höherer Bindungsenergie deutet auf unterschiedliche Adsorbatspezies vor und nach dem Ätzen hin. Eine Änderung der Bandverbiegung als Ursache kann durch den Vergleich mit anderen XPS-Linien ausgeschlossen werden. Die O 1s-Linie der geätzten Probe ist deutlich intensiver als die der unbehandelten Probe. Die Bindungsenergie von 532 eV stimmt gut mit Literaturwerten von OH-Verbindungen überein, die etwas stärkere Flanke auf der Seite hoher Bindungsenergie im Bereich von 534 eV deutet auf adsorbiertes Wasser hin [32, 48, 102, 145, 146]. Die relativ hohe O 1s-Intensität scheint daher hauptsächlich durch adsorbierte Wassermoleküle hervorgerufen zu sein, welche sich beim Spülen der Probe mit destilliertem Wasser auf der Oberfläche anlagern. Da die Linie der ungeätzten Probe an der gleichen Position liegt, könnte auch das ein Hinweis auf adsorbierte OH-Verbindungen sein, eventuell hervorgerufen durch die Luftfeuchtigkeit während des Lagerns und Transports der Probe. Spätere in unserer Gruppe durchgeführte Messungen von Jean-Patrick Theisen an geätzten Absorbentern zeigten, dass das Säubern der Probenoberfläche mit 50 eV Ar⁺-Ionen die Intensität der O1s- und C1s-Linien deutlich verringert, was die These einer kontaminierten Probenoberfläche (im Gegensatz zu Verunreinigungen im Volumen des Absorbers) bestätigt. Im Unterschied zu früheren Messungen von Weinhardt et al. [121] konnte nach dem Ätzen bei den hier untersuchten Proben kein Kalium an der Oberfläche detektiert werden, was sich wiederum mit Ergebnissen von Weber et al. deckt [163]. Das Vorhandensein von Kalium wird vermutlich dadurch bestimmt, wie gründlich die Probe nach dem Ätzen gespült wird. Die sehr breite und leicht unsymmetrische Form der O 1s-Linie weist neben adsorbiertem Wasser auf weitere Oxid-Komponenten hin, die bis auf die im Folgenden erwähnten SO_x-Verbindungen hier nicht weiter identifiziert werden konnten.

Die Cu_xS-Oberflächenspezies

In Abbildung 7.3 (b) ist das S 2p-Spektrum des KCN-geätzten Absorbers (Kreise) gezeigt. Es lässt sich sehr gut durch die Addition zweier Voigtlinien mit gleichen Breiten auf linearem Untergrund

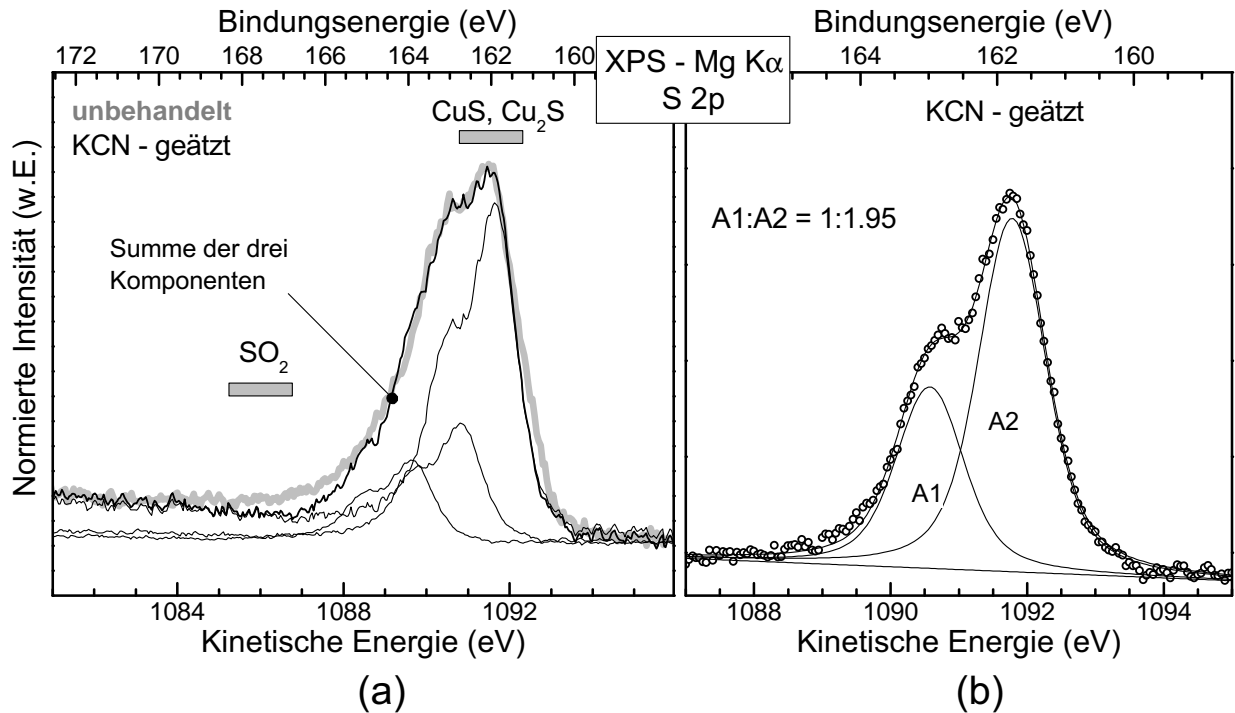


Abbildung 7.3: (a) S 2p-Spektrum des unbehandelten Absorbers, welches gut durch die Überlagerung mehrerer S-Komponenten reproduziert werden kann. (b) S 2p-Spektrum des KCN-geätzten Absorbers. Es ist nur eine Komponente zu sehen, die Flächenverhältnisse der beiden S 2p-Linien stimmen gut mit dem theoretischen Wert von 1:2 überein.

beschreiben (schwarze Linien), die den beiden Spin-Bahn aufgespaltenen Komponenten $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ entsprechen. Das angegebene Flächenverhältnis beider entspricht gut dem theoretischen Wert von 1:2. In (a) ist das S 2p-Spektrum des unbehandelten Absorbers (grau) gezeigt, dessen Form deutlich breiter ist und direkt auf die Überlagerung mehrerer Komponenten hinweist. Die drei zusätzlich geplotteten Spektren (schwarz) entsprechen jeweils dem in (b) gezeigten Spektrum des geätzten Absorbers. Sie sind energetisch so gegeneinander verschoben und in den Intensitäten angepasst, dass sich das gemessene Spektrum als Summe dieser drei Komponenten gut darstellen lässt. Die geringen Abweichungen auf der Seite hoher Bindungsenergie weisen auf zusätzliche S-O-Verbindungen hin [32, 48] und könnten durch eine vierte S 2p-Komponente dargestellt werden, die aber aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht geplottet ist. Offensichtlich setzt sich die Cu_xS -Phase an der Oberfläche des Absorbers aus drei verschiedenen Komponenten zusammen. Die naheliegende Vermutung, dass eine der beiden schwachen Komponenten dem stark gedämpften Signal des „eigentlichen“ Absorbers entspricht, kann nicht bestätigt werden, da deren Positionen nicht mit der zu erwartenden Bindungsenergie von 162 eV übereinstimmen; vermutlich liegt sie unter der stärksten Komponente.¹ Beim Vergleich mit Literaturwerten aus [32] können die beiden stärksten der drei Komponenten vermutlich als Cu_2S und CuS identifiziert werden. Die kleinste Komponente entspricht eventuell S-Atomen, die sich in indirekter Umgebung eines O-Atoms befinden, zum Beispiel in S-Cu-O Verbindungen. Die genaue chemische Identität aller drei Komponenten kann hier nicht endgültig geklärt werden.

In Abbildung 7.4 sind die $\text{Cu L}_3\text{VV}$ - und die $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Spektren des unbehandelten und

¹Die Linienpositionen von In 3d und In 4d des unbehandelten und des geätzten Absorbers unterscheiden sich um weniger als 30 meV, weshalb die Position der Absorberkomponente des S 2p in (a) und (b) nahezu an der gleichen Stelle sein sollte.

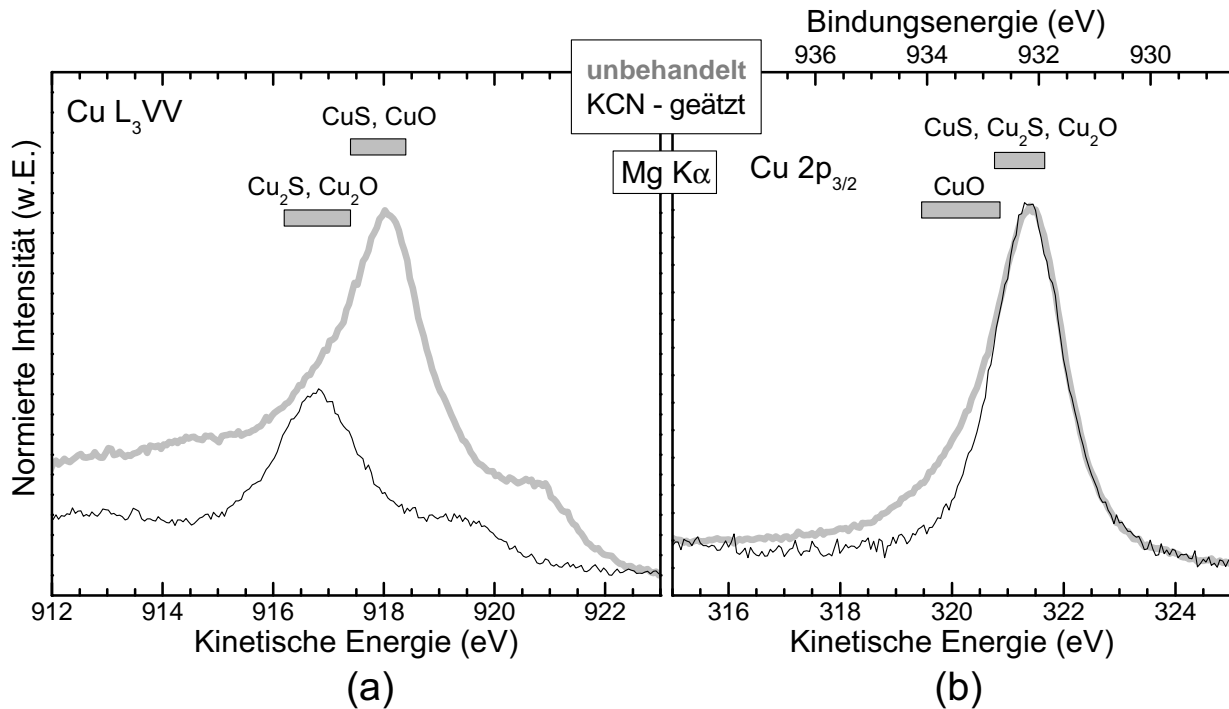


Abbildung 7.4: (a) Die Cu L₃VV-Linie des unbehandelten Absorbers (grau) zeigt mehrere Komponenten. (b) Die beiden Cu 2p_{3/2}-Linien der unbehandelten (grau) und KCN-geätzten Probe (schwarz). Die zusätzliche Intensität weist deutlich auf Cu–O-Verbindungen hin.

Tabelle 7.1: Stöchiometrie der mit KCN geätzten Absorberoberfläche in der Form Cu : In : S. Die Verhältnisse wurden mit den angegebenen XPS-Linienkombinationen ermittelt.

Probe	Cu 2p, In 3d, S 2p (<i>D</i> = 1.3 nm)	Cu 3p, In 4d, S 2p
A	0.7 : 1.1 : 1.7	0.7 : 1.1 : 1.7
B	1.0 : 1.1 : 1.8	1.0 : 1.1 : 1.7

KCN-geätzten Absorbers gezeigt. Letztere sind auf das Maximum normiert. Ähnlich zu den S 2p-Spektren zeigen auch hier sowohl die Auger- als auch die XPS-Spektren der unbehandelten Probe das Vorhandensein mehrerer Komponenten. Die markierten Bereiche kennzeichnen Literaturwerte für die angegebenen Verbindungen [32] und lassen den Schluss zu, dass es sich bei der jeweils stärksten Komponente wahrscheinlich um CuS handelt. Die zusätzliche Intensität der unbehandelten Cu 2p-Linie auf der Seite hoher Bindungsenergie weist außerdem auf CuO hin. Die Schulter der Augerlinie bei niedrigerer kinetischer Energie kann durch Cu₂S- oder Cu₂O-Verbindungen erklärt werden, welche allerdings hier nicht weiter unterschieden werden können. Die zugehörigen, modifizierten Augerparameter α' ergeben sich nach Gleichung 2.7 zu 1850.2 eV für den unbehandelten und 1849.0 eV für den KCN-geätzten Absorber.

7.1.2 Stöchiometrische Zusammensetzung des Absorbers

In Tabelle 7.1 sind die anhand verschiedener XPS-Linien ermittelten Oberflächenstöchiometrien zweier KCN-geätzter Absorber im Vergleich aufgeführt. Beide Absorber stammen von der gleichen Charge und wurden mit der selben Prozedur geätzt, um möglichst ähnliche Oberflächen zu erhalten,

Tabelle 7.2: Sputterparameter der in diesem Kapitel untersuchten Probenserien. Das Mg/(Mg+Zn)-Verhältnis x wurde anhand der XPS-Linien Zn 3p und Mg 2p der „dicken“ Schichten ermittelt, alle weiteren Größen sind in Abschnitt 3.3 näher erläutert. Der Sputterdruck betrug bei allen Proben 1.17×10^{-2} mbar. Zusätzlich sind die resultierenden Schichtdicken der „dünnen“ Schichten angegeben, welche anhand der Dämpfung der In 4d-Linie mit Gleichung 2.3 ermittelt wurden.

x	Targetleistung		Rate (nm/min)	Abstand (cm)	Schichtdicken (nm)
	ZnO	(Zn,Mg)O			
0	50 W/160 V	—	8	10	1.3 / 1.9 / 3.1
0.13	48 W/160 V	36 W/160W	11	10	0.7 / 1.1 / 1.3
0.34	—	60 W/190 V	21	5	1.3 / 3.3 / 4.2

was hier anhand der Stöchiometrie überprüft werden soll. Die Herkunft der unterschiedlichen Werte bei der Verwendung verschiedener XPS-Linien wurde bereits ausführlich in Abschnitt 6.1.2 diskutiert: Der Nachteil bei der Berechnung anhand der prominenten Linien Cu 2p und In 3d liegt in den unterschiedlichen kinetischen Energien beider Linien, wodurch die nicht genau bekannten Größen T und λ das Ergebnis beeinflussen. Zusätzlich muss die Dämpfung durch die bereits weiter oben erwähnten Adsorbate (Abschnitt 7.1.1, Abbildung 7.2) berücksichtigt werden, da diese einen großen Einfluss auf das Ergebnis hat. Bei den hier berechneten Stöchiometrien wurde eine Adsorbatschichtdicke von 1.3 nm angenommen. Bei Verwendung der Cu 3p- und In 4d-Linien ist es vor allem die ungenaue Intensitätsbestimmung der Cu 3p-Struktur, welche zu Abweichungen führen kann, da diese von der In 4p-Linie überlagert wird. Um diesen Beitrag aus der Cu 3p-Linie herauszurechnen, wurde bei Probe A das in Abbildung 8.1 gezeigte Referenzspektrum einer (kupferfreien) In₂S₃-Schicht auf Molybdän (hellgrau), normiert auf die entsprechende In 4d-Intensität, vom Cu 3p-Spektrum abgezogen. Die resultierende Struktur wurde mittels zweier Voigtprofile mit gleicher Breite angepasst, um schließlich die Intensität zu ermitteln. Bei Probe B wurden die entsprechenden XPS-Linien mit AlK α -Anregung gemessen, wofür kein kupferfreies Referenzspektrum zur Verfügung stand. Die Intensität der entsprechenden Cu 3p-Linie wurde deshalb aus dem unbereinigten Spektrum berechnet. Insgesamt scheint die Berücksichtigung der In 4p-Linie keinen großen Einfluss auf das Ergebnis zu haben, da sich die Fläche des Cu 3p dadurch nur um einige Prozent verringert. Man erkennt deutlich, dass die auf beiden Wegen ermittelten Stöchiometrien bei beiden Proben jeweils sehr gut übereinstimmen. Probe B zeigt eine einigermaßen stöchiometrische Oberfläche (1:1:2), welche auch von Scheer et al. nach dem KCN-Ätzschritt beobachtet wurde [161]. Der Kupferanteil bei Probe A hingegen ist deutlich verringert. Der genaue Grund dafür ist zwar nicht bekannt, es wurden aber auch schon kupferarme Stöchiometrien solcher Absorber berichtet [162]. Obwohl bei beiden Proben die gleiche Prozedur durchgeführt wurde, kommt dieser Unterschied wahrscheinlich durch das KCN-Ätzen zustande und kann somit als Maß für die Reproduzierbarkeit des Ätzschrittes gesehen werden.

7.2 Die (Zn,Mg)O-Pufferschicht

Die in diesem Abschnitt untersuchten ZnO- und (Zn,Mg)O-Schichten wurden analog zu den in Kapitel 6 untersuchten Probenserien in-situ aufgebracht und charakterisiert. Dafür wurde der in Abschnitt 3.3 beschriebene Abscheidvorgang mehrmals unterbrochen und die Probe innerhalb der UHV-Anlage transferiert, um die Oberfläche mittels PES und IPES zu untersuchen. Als Substrat dienten die im vorigen Abschnitt charakterisierten CIS-Absorber. Dabei wurden die

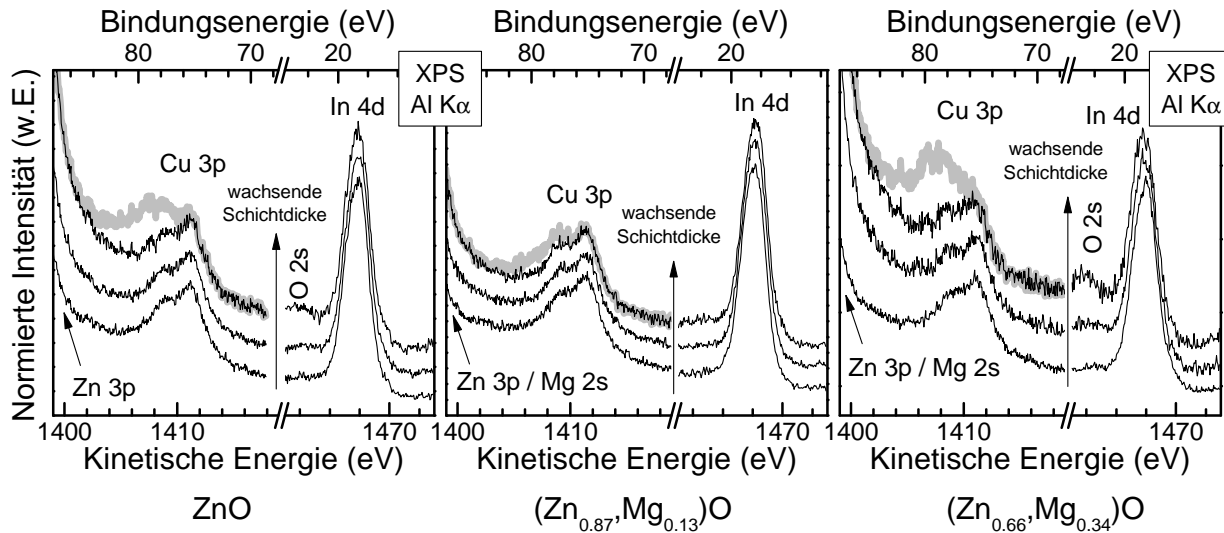


Abbildung 7.5: Die Cu 3p-Linien der präparierten (Zn,Mg)O-Schichten mit wachsender Schichtdicke. Die Spektren sind auf die Intensität des In 4d-Signals normiert, die $AlK\alpha_{3,4}$ Satelliten der Zn 3p/Mg 2s-Linienstruktur (siehe zusätzliche Struktur in den grauen Spektren) wurden herausgerechnet.

Proben nach dem KCN-Ätzschritt unter N₂-Atmosphäre trocken geblasen und eingeschleust. Die drei präparierten Probenreihen sind in Tabelle 7.2 mit den jeweiligen Sputterparametern aufgeführt. Jede Probenreihe besteht aus drei „dünnen“ und einer „dicken“ Schicht, wobei Letztere eine nominelle Schichtdicke von 10 nm hat, bei der kein Absorbersignal mehr detektiert werden kann (vgl. Tabelle 2.1). Der Mg-Gehalt x der „dicken“ Schichten, stellvertretend für die jeweilige Probenreihe, ist in Tabelle 7.2 gezeigt. Wie bereits in Abschnitt 6.2.1 ausführlich diskutiert wurde auch hier das Mg/(Mg+Zn)-Verhältnis anhand der XPS-Linien Mg 2p und Zn 3p mittels Gleichung 2.6 berechnet. Die Intensität der Mg 2p-Linie wurde durch Anpassen mit einem Voigtprofil ermittelt. Um die Intensität der Zn 3p-Linie zu berechnen, wurde die Intensität der Mg 2s-Linie anhand der Mg 2p-Fläche unter Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte abgeschätzt und von der Gesamtfläche der (Zn 3p + Mg 2s)-Struktur abgezogen. Diese wurde durch Anpassen mit zwei Voigtprofilen ermittelt. Dabei wurden aus apparativen Gründen bei der Schicht mit $x = 0.13$ beide Linien mit Mg K α , bei $x = 0.34$ beide Linien mit Al K α gemessen.²

7.2.1 Chemische Eigenschaften

Diffusion von Kupfer

Wie bereits in Abschnitt 6.2.1 diskutiert ist die Diffusion von Kupfer ein oft beobachtetes Phänomen an der Grenzfläche zwischen Absorber und Pufferschicht. Sie ist zum Beispiel auch weiter unten in Abschnitt 8.2.1 an den dort untersuchten In₂S₃-Pufferschichten zu sehen und scheint offenbar in Zusammenhang mit den elektronischen Eigenschaften der fertigen Solarzelle zu stehen, wobei sowohl positive [138, 139] als auch negative Auswirkungen auf die Leistungsdaten der Solarzelle beobachtet wurden [140, 141]. Ähnlich der Berechnung der Absorberstöchiometrie ist es auch hier ratsam, bei dem dafür notwendigen Vergleich von unterschiedlichen Linienintensitäten des

²Dadurch entstehende Abweichungen des Mg/Zn-Verhältnisses können aufgrund der Verhältnissbildung und der fast identischen kinetischen Energien beider Linien vernachlässigt werden. Geringe Abweichungen können durch Abweichungen von σ entstehen (die Genauigkeit dieser Werte ist mit $\leq 1\%$ angegeben [21]). Die Änderung der Informationstiefe beträgt weniger als 10 %.

Absorbers Rumpfniveaulinien mit nahezu gleicher kinetischer Energie der Photoelektronen zu betrachten. Dadurch können fehlerbehaftete Werte wie T , λ , Einflüsse der Morphologie der Schicht oder die Dämpfung durch Adsorbate ausgeschlossen werden.

In Abbildung 7.5 sind die Absorberlinien Cu 3p und In 4d mit zunehmender Schichtdicke für die drei Probenreihen mit unterschiedlichem Mg-Gehalt geplottet. Im Bereich des Cu 3p liegen gleichzeitig die Al $K\alpha_{3,4}$ -Satelliten der Zn 3p-Linie, dessen Signal die Kupferlinie überlagert und unkenntlich macht. Diese Satelliten wurden daher wie folgt aus den Spektren herausgerechnet: Die Intensität der mit den Al $K\alpha_3$ - und Al $K\alpha_4$ -Linien angeregten Satellitenspektren ist direkt durch das Intensitätsverhältnis zur Al $K\alpha_{1,2}$ -Linie gegeben. Gleichzeitig ist durch den festen Energieabstand dieser Linien zueinander auch die Verschiebung der Satelliten festgelegt. Die mit Al $K\alpha_{1,2}$ angeregten Spektren wurden daher um das entsprechende Intensitätsverhältnis verkleinert, um den Abstand der $K\alpha_3$ -Linie bzw. $K\alpha_4$ -Linie von der $K\alpha_{1,2}$ verschoben und vom ursprünglichen Spektrum abgezogen. Die dafür notwendigen Positionen und Intensitäten der Satelliten wurden Referenz [11] entnommen. Zum Vergleich ist im Bereich des Cu 3p das nichtbereinigte Spektrum der dicksten Schicht dargestellt (grau), normiert auf die Intensität der entsprechenden In 4d-Linie. Die Spektren selbst sind ebenfalls auf die Intensität der In 4d-Linie normiert, wodurch eine mögliche Kupferdiffusion als Änderung der Cu 3p-Linienintensität mit wachsender Schichtdicke zu sehen sein müsste. Wie bereits bei den in Kapitel 6 untersuchten CIGSSe-Absorbern von Avancis ist auch hier innerhalb der möglichen Messgenauigkeit bei keiner der drei Probenreihen eine Kupferdiffusion zu beobachten. Anhand der Spektren kann zwar eine gleichzeitige Diffusion von Kupfer und Indium nicht ganz ausgeschlossen werden, eine solche Durchmischung in gleichem Maße bei allen untersuchten Proben ist allerdings sehr unwahrscheinlich.

Bildung von Indiumoxid

In Abbildung 7.6 sind die Augerlinien der In MNN-Struktur mit wachsender Schichtdicke gezeigt, welche jeweils rechts im Graphen in nm angegeben sind. Als Referenz ist das Spektrum des KCN-geätzten Absorbers gezeigt. Wie bereits bei den CIGSSe-Absorbern in Abschnitt 6.2.1 beobachtet, ändert sich auch hier deutlich die Form der Spektren mit zunehmender Schichtdicke. Gleichzeitig verschieben die Augerlinien zu niedrigerer kinetischer Energie. Die Differenz aus der jeweils dünnsten Schicht und dem Absorberspektrum ist ebenfalls dargestellt, wobei erstere mit dem jeweils angegebenen Faktor multipliziert wurden, um die Dämpfung des Signals zu berücksichtigen. In allen drei Fällen zeigen die Differenzspektren Ähnlichkeit mit dem Augerspektrum des reinen Absorbers, allerdings zu kleineren kinetischen Energien hin verschoben. Deren Positionen stimmen sehr gut mit den Literaturwerten für Indiumoxid- bzw. Indiumhydroxidverbindungen überein, gekennzeichnet durch die grauen Kästchen [11, 29, 30, 32]. Die Ähnlichkeit des Differenzspektrums mit dem Absorberspektrum bei den Proben mit $x = 0.34$ ist nicht ganz so deutlich zu erkennen wie bei den beiden übrigen Probenreihen, was vermutlich durch die starke Dämpfung des Augersignals bei Spektrum B hervorgerufen wird. Insgesamt zeigt sich, dass es auch bei den hier untersuchten CIS-Absorbern zur Bildung von In_xO_y -Verbindungen an der Grenzfläche kommt, scheinbar unabhängig vom Mg-Gehalt der Schichten und den damit einhergehenden unterschiedlichen Sputterbedingungen (vgl. Tabelle 6.2).

Diffusion von Zink

Die Entwicklung der Zn LMM Augerlinie mit wachsender Schichtdicke ist in Abbildung 7.7 (a) für die $(Zn_{1-x},Mg_x)O$ -Schichten mit $x = 0.34$ dargestellt. Alle drei „dünnen“ Schichten können als Überlagerung zweier Komponenten dargestellt werden, was stellvertretend an der dünnsten

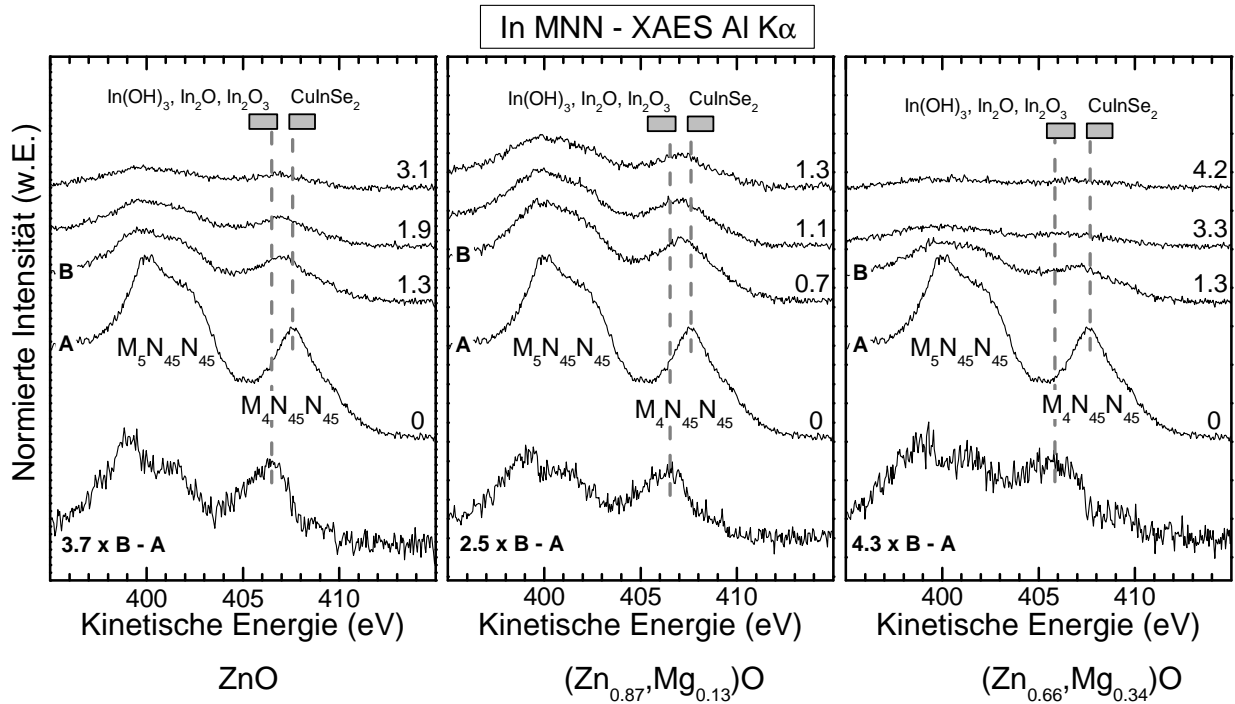


Abbildung 7.6: Augerspektren der In MNN-Linie des KCN-geätzten Absorbers (A) und der abgeschiedenen (Zn,Mg)O-Schichten. Die Schichtdicken sind jeweils rechts in nm angegeben. Zusätzlich sind die Differenzspektren der jeweils dünnsten Schicht zur Absorberreferenz geplottet, welche deutlich die Bildung von Indiumoxiden zeigen.

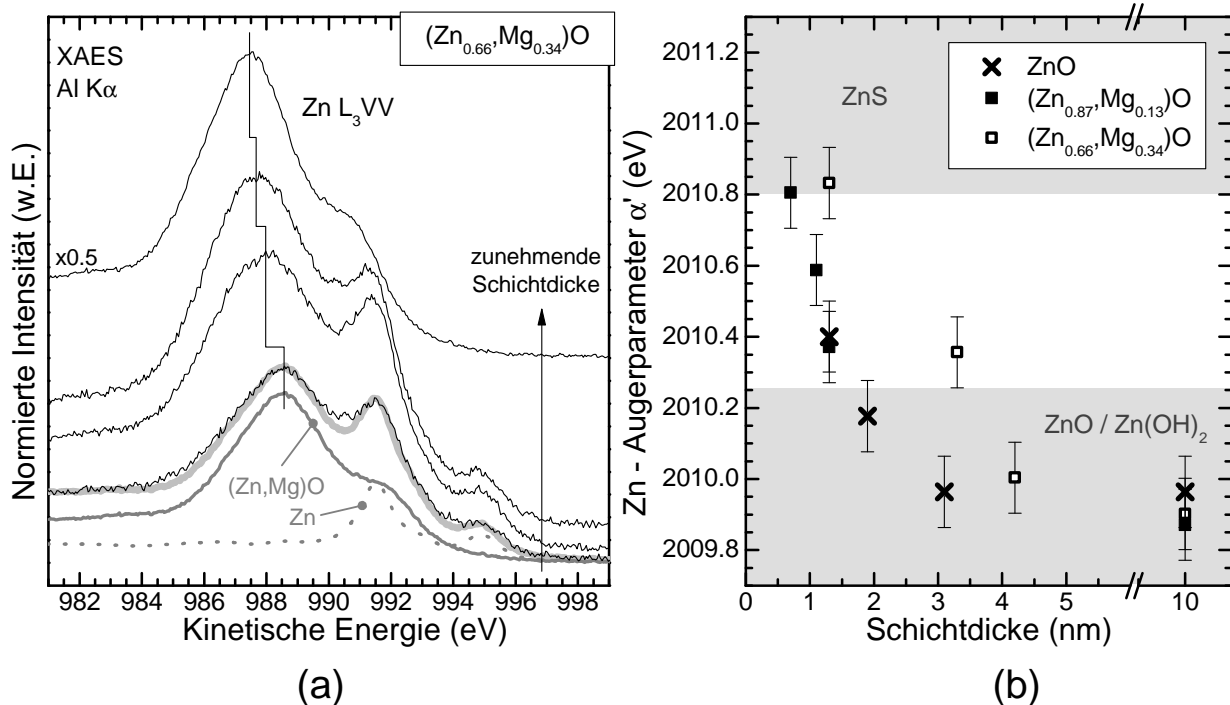


Abbildung 7.7: (a) Zn L₃VV Augerspektren der (Zn_{0.66},Mg_{0.34})O-Schichten mit zunehmender Schichtdicke. Das Spektrum der dünnsten Schicht ist als Summe der beiden Komponenten (Zn,Mg)O und metallisches Zn dargestellt (grau). (b) Der modifizierte Augerparameter α' der drei präparierten Probenreihen mit wachsender Schichtdicke. Die dünnen Schichten liegen im Bereich der Referenzwerte von ZnS.

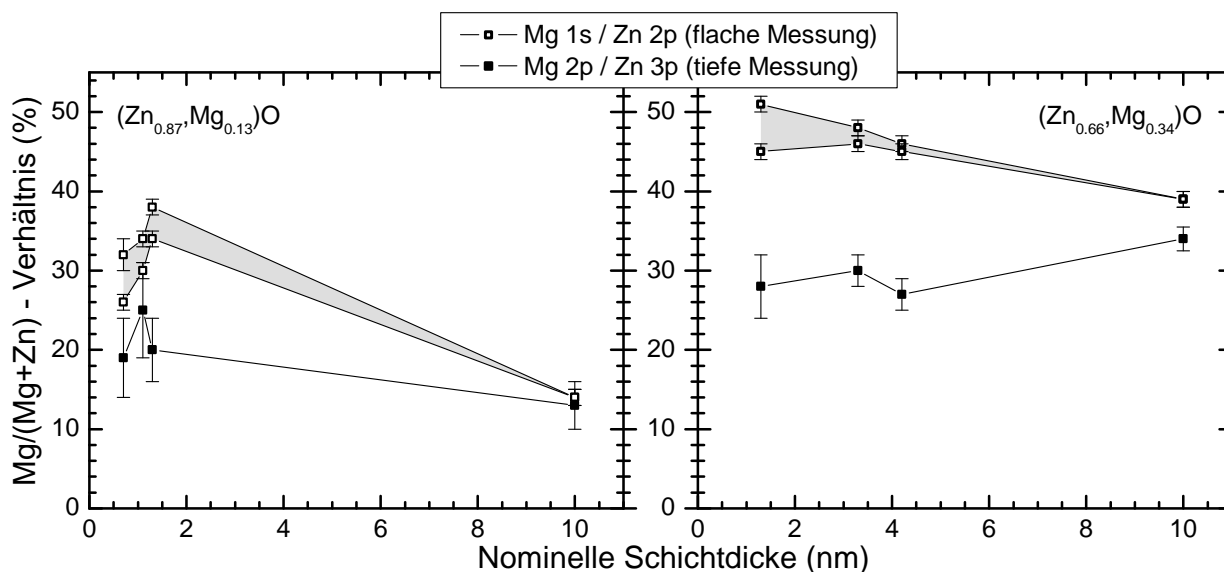


Abbildung 7.8: Das Mg/(Mg+Zn)-Verhältnis mit zunehmender Schichtdicke. Analog zu Abbildung 6.9 (b) deutet der Verlauf in beiden Fällen auf den Einbau von Zn-Atomen in die obersten Lagen des Absorbers hin.

Schicht gezeigt ist. Sie lässt sich sehr gut als Summe aus dem (verschobenen) Spektrum der dicken $(\text{Zn}_{0,66}, \text{Mg}_{0,34})\text{O}$ -Schicht und einem Augerspektrum darstellen (beide grau), welches an reinem Zn-Blech gemessen wurde. Letzteres wurde zwar um 550 meV zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben, die Position unterscheidet sich aber immer noch deutlich von der Hauptkomponente. Die Summe beider (hellgrau) gibt sehr gut die Augerlinienstruktur der dünnsten Schicht wieder. Alle drei „dünnen“ Schichten weisen demnach durch die deutliche Signalerhöhung bei 992 eV auf die Bildung von metallischem Zn hin. Da sie bei der „dicken“ Schicht nicht mehr zu sehen ist, scheint sie sich nur an der Grenzfläche auszubilden, und auch nur bei dieser Probenserie. Die beiden anderen Probenserien mit $x = 0$ und $x = 0.13$ zeigen diese metallische Zn-Komponente nicht. Offensichtlich wird durch den hohen Mg-Gehalt dieser Schichten die Bildung einer metallischen Zn-Phase an der Grenzfläche hervorgerufen. Dabei scheint das CIS-Material als Substrat ausschlaggebend zu sein, da die mit den selben Parametern präparierten Schichten auf CIGSSe in Kapitel 6 dieses Verhalten nicht zeigen.

Zusätzlich sieht man bei den geplotteten Augerspektren eine deutliche Verschiebung um zirka 1 eV zu kleineren kinetischen Energien mit wachsender Schichtdicke, was auch bei den beiden anderen Probenserien zu beobachten ist (nicht gezeigt). Diese Verschiebung kann auf eine Änderung der chemischen Umgebung zurückgeführt werden, wie bereits in Abschnitt 6.2.1 ausführlich erläutert. Die modifizierten Augerparameter nach Gleichung 2.7 sind in Abbildung 7.7 (b) für alle drei Probenserien dargestellt. Die Fehlerbalken geben die Unsicherheit bei der Positionsbestimmung der Augerlinie an, der Fehler des Rumpfniveaus ist wesentlich kleiner. Die Werte der „dünnen“ Schichten stimmen gut mit Literaturwerten von ZnS überein, die drei „dicken“ Schichten liegen im Bereich von ZnO beziehungsweise $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [11, 30, 31]. Offenbar kommt es an der Grenzfläche zur Bildung von ZnS, unabhängig vom Mg-Gehalt der abgeschiedenen Schichten. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass es sich auch bei den in Kapitel 6 untersuchten, Se-haltigen CIGSSe-Absorbern um ZnS-Bindungen an der Grenzfläche handelt, auch wenn dort die zusätzliche Bildung von ZnSe nicht ausgeschlossen werden kann (vgl. Abbildung 6.10).

In Analogie dazu scheint es bei den CIS-Absorbern also auch zur Diffusion von Zn in den Absorber zu kommen, wodurch es zur Bildung von ZnS-Bindungen kommt. Unterstützt wird diese

Interpretation wiederum durch die Betrachtung des Mg/(Mg+Zn)-Verhältnisses. Dieses wurde anhand der Linienkombinationen Mg 1s/Zn 2p und Mg 2p/Zn 3p ermittelt, wodurch sich aufgrund der unterschiedlichen Informationstiefen beider Messserien eine Aussage über die Tiefenverteilung der Zn-Atome treffen lässt. In Abbildung 7.8 sind die entsprechenden Werte gezeigt, welche auf die gleiche Art und Weise ermittelt wurden, wie es für die CIGSSe-Proben in Abschnitt 6.2.1 erläutert wurde. Aufgrund der nicht genau bekannten Morphologie der Schichten sind die Werte der flachen Messung wieder als graue Bereiche dargestellt. Auch wenn der Verlauf durch die wenigen Datenpunkte nicht so deutlich ist wie bei den CIGSSe-Proben in Abbildung 6.9 (b), sieht man trotzdem in beiden Graphen, dass bei den dünnen Schichten die Werte der flachen Messung deutlich höher liegen als die der tiefen Messung. Bei den 10 nm-Proben liegen die Punkte beider Messungen näher beieinander. Dabei werden hauptsächlich die flachen Werte mit zunehmender Schichtdicke kleiner, die Punkte der tiefen Messung bleiben nahezu konstant. Beim Vergleich beider Graphen mit den entsprechenden Datenpunkten der CIGSSe-Proben in Abbildung 6.9 (b), welche bereits ausführlich auf den Seiten 40ff diskutiert wurden, können die hier diskutierten Graphen der CIS-Proben auch als Indiz für den Einbau von Zn-Atomen in die oberen Absorberschichten während des Abscheidens der (Zn,Mg)O-Schicht gesehen werden.

Es sei erwähnt, dass bei den Proben mit $x = 0.13$ das der tiefen Messung entsprechende Mg/(Mg+Zn)-Verhältnis der 10 nm-Schicht mit MgK α ermittelt wurde. Ein Vergleich der beiden Mg 2p/Zn 3p-Verhältnisse, welche mit Mg K α - und Al K α -Anregung an anderen (Zn,Mg)O-Schichten gemessen wurden, zeigt, dass die (unter Berücksichtigung der jeweiligen Werte für σ) ermittelten Werte des Mg/(Mg+Zn)-Anteils sich um weniger als einen Prozentpunkt absolut unterscheiden. Der entsprechende mit Al K α gemessene Datenpunkt läge also innerhalb des in Abbildung 7.8 angegebenen Fehlerbalkens. Die Tatsache, dass die flachen Messungen der dazugehörigen dünnen Schichten am Anfang leicht ansteigen, kommt vermutlich durch die sehr dünnen und somit inhomogenen Schichten und deren geringen Mg-Gehalt zustande. Zusätzlich sind die angegebenen Schichtdicken durch die bereits erwähnte, starke Verunreinigung der Oberfläche durch Adsorbate mit einem relativ hohen Fehler belastet.

7.2.2 Elektronische Eigenschaften

Für die Diskussion des Bandverlaufs an der Grenzfläche sind in Abbildung 7.9 die UPS- und IPES-Spektren der jeweils dicksten Probe der beiden Mg-haltigen Probenreihen gezeigt. Zusätzlich sind die Spektren des KCN-geätzten Absorbers geplottet. Die durch Interpolation der „führenden Kante“ ermittelten Positionen von VBM und LBM sind im Graphen angegeben. Bei den (Zn,Mg)O-Schichten zeigen die UPS-Daten ähnlich wie in Abschnitt 6.2.2 wieder einen flachen Fuß, welcher auf Defektzustände in der Bandlücke zurückgeführt werden kann [48], aber bei der linearen Extrapolation nicht berücksichtigt wird. Auch die IPES-Daten zeigen hohe Ähnlichkeit mit den auf CIGSSe abgeschiedenen (Zn,Mg)O-Schichten. Die runde Form der Spektren im Bereich (1–2) eV lassen eine eindeutige Bestimmung des LBM durch lineare Extrapolation nicht zu. Wie im vorhergehenden Kapitel und in Abschnitt 2.4.1 erläutert, kann dieser Fuß mit der Textur der abgeschiedenen (Zn,Mg)O-Schichten erklärt werden, wodurch der winkelintegrierende Charakter der IPES-Messung verloren geht. Die anhand der gezeigten Geraden ermittelten Werte berücksichtigen die Zustände in diesem Bereich nicht und ergeben somit Werte, welche um wenige 100 meV zu hoch sind. Die tatsächliche Position des LBM liegt also eher innerhalb dieses Fußes und kann durch lineare Extrapolation nicht exakt bestimmt werden. Letztendlich sind dadurch auch die somit ermittelten Bandlücken erhöht, verglichen mit experimentellen und theoretischen Referenzwerten [108, 109, 111, 114] und den Werten, die durch optische Spektrometrie in Abschnitt 4.3 bestimmt wurden (Abbildung 4.2).

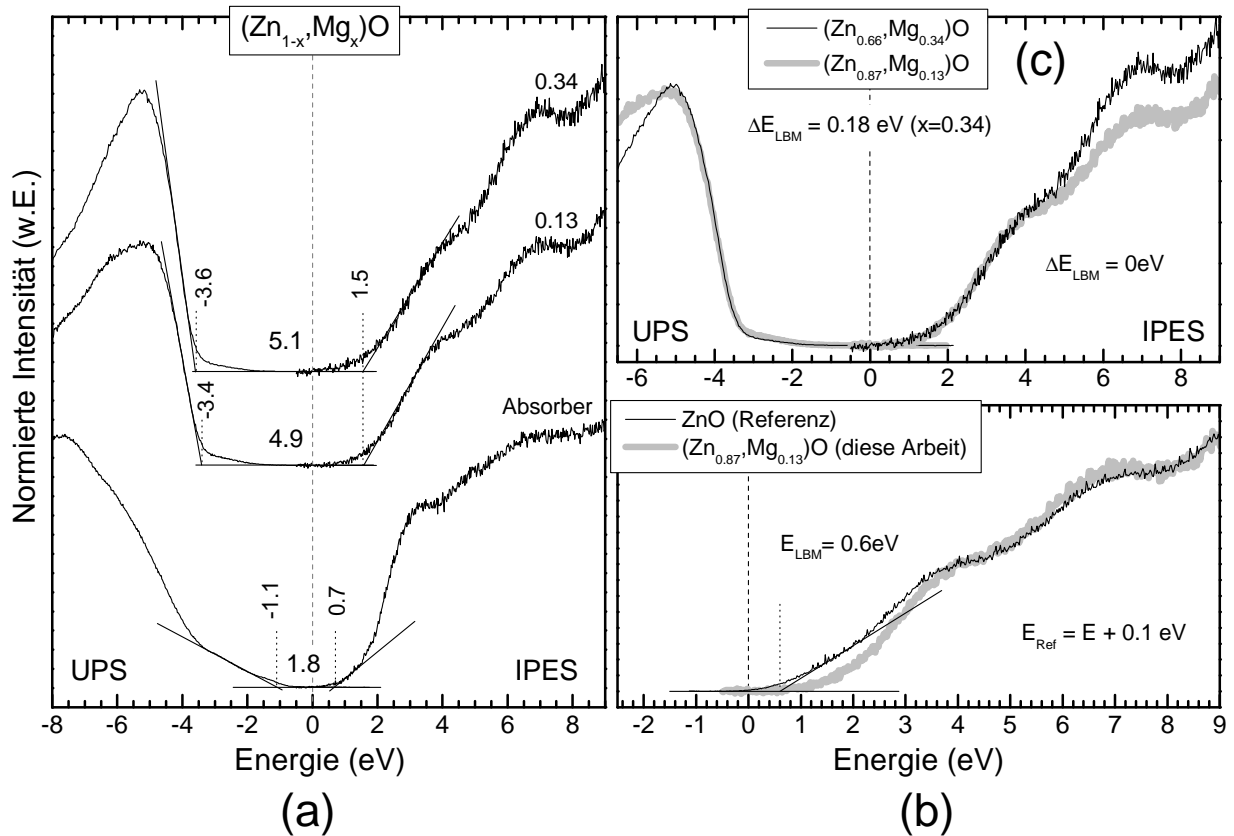


Abbildung 7.9: UPS- und IPES-Messungen der Mg-haltigen Pufferschichten und des Absorbers. In (b) ist zusätzlich ein Referenzspektrum früherer Messungen gezeigt. In (c) sind die Spektren der Pufferschichten zum direkten Vergleich geeignet normiert und übereinander geplottet. Dabei wurde das UPS-Spektrum der Schicht mit geringem Mg-Gehalt um den angegebenen Wert verschoben.

Um den Wert des LBM genauer bestimmen zu können, wurden die gemessenen Spektren auch hier wieder mit früheren IPES-Messungen unserer Gruppe an ZnO auf CdS verglichen, wie in Abbildung 7.9 (b) gezeigt. Die beiden Spektren sind auf den Bereich der Schulter bei 4 eV normiert, das Referenzspektrum ist um 100 meV zu kleineren Energien verschoben. Beide Spektren zeigen sehr starke Ähnlichkeit, weshalb hier näherungsweise angenommen wird, dass auch die Positionen der LBM übereinstimmen. Durch den flachen Verlauf des Referenzspektrums im Bereich (1–2) eV lässt es sich dort gut extrapolieren. Wie in (c) gezeigt sind die beiden in dieser Arbeit gemessenen IPES-Spektren nahezu deckungsgleich, wodurch sich die Positionen der LBM mit der Referenzmessung in (b) für beide Proben zu 0.6 eV ergeben. Um beide UPS-Spektren in (c) gut zur Deckung zu bringen, wurde das Mg-reiche Spektrum um 180 meV in Richtung der Fermienergie verschoben.

Um den Bandverlauf an der Grenzfläche zu ermitteln, muss zu den Positionen von VBM und LBM zusätzlich die GBB berücksichtigt werden, wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben. Die verschiedenen Kombinationen der gemessenen Rumpfniveaulinien von Absorber und $(Zn,Mg)O$ -Schicht und die sich ergebenden Werte der GBB sind in Abbildung 7.10 für die Probenreihen mit $x = 0.13$ und $x = 0.34$ dargestellt. Dabei zeigen die Symbole die jeweils verwendete Absorberlinie an, die entsprechenden $(Zn,Mg)O$ -Linien sind durch die vertikalen Linien gekennzeichnet. Die jeweils drei Bereiche kennzeichnen die drei „dünn“ präparierten Schichten (siehe Tabelle 7.2). Die endgültigen Werte der GBB errechnen sich aus den Mittelwerten mit der entsprechenden Standardabweichung zu (-0.11 ± 0.15) eV für $x = 0.13$ und (-0.59 ± 0.19) eV für $x = 0.34$.

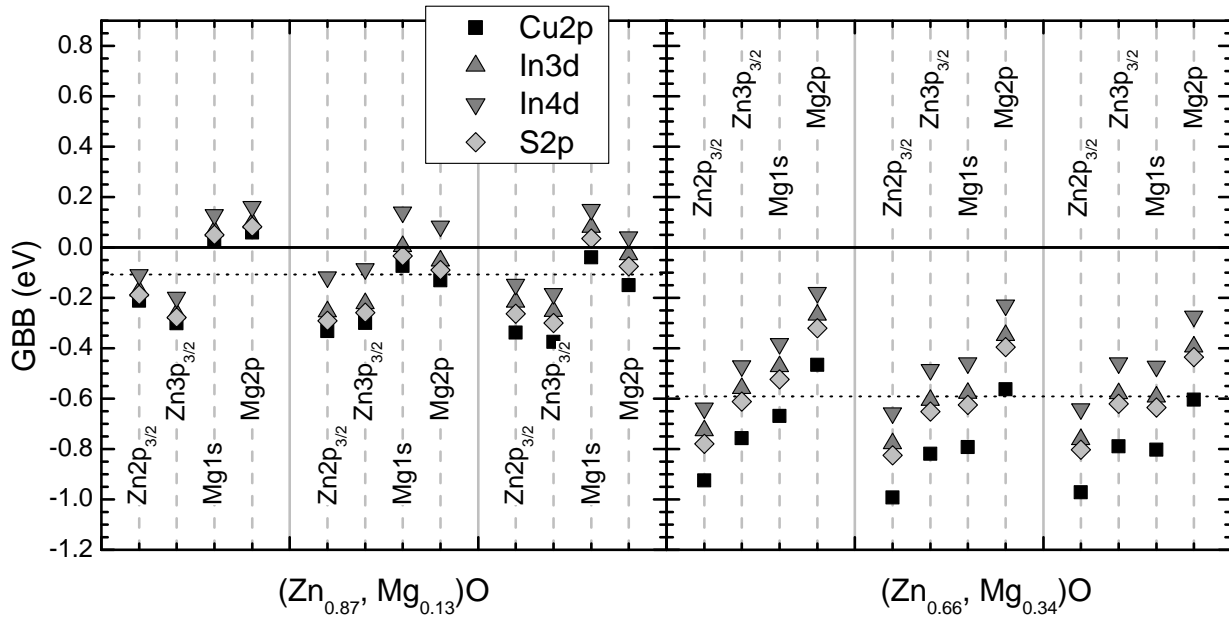


Abbildung 7.10: Die Grenzflächeninduzierte Bandverbiegung (GBB) der beiden Mg-haltigen Pufferschichten, ermittelt anhand der Kombination verschiedener XPS-Linien des Absorbers und der Pufferschicht.

Der relativ große Wert für $x = 0.34$ hängt vermutlich stark mit der bereits erwähnten Bildung von metallischem Zink an dieser Grenzfläche zusammen (siehe Abbildung 7.7). Dadurch entstehende, zusätzliche Grenzflächenzustände könnten einen starken Grenzflächendipol erzeugen, was eine hohe GBB zur Folge hätte. Diese zusätzlichen Zustände würden aufgrund des metallischen Charakters innerhalb der Bandlücke im Bereich der Fermienergie liegen. Durch die hohe Zustandsdichte dieser metallischen Phase wäre das Fermienergielevel festgepinnt, Raumladungsänderungen durch die Ausbildung des Heterokontakts hätten so gut wie keinen Einfluss auf die Lage der Fermienergie [8].

Die Werte von LBM, VBM und GBB der untersuchten Schichten sind in Abbildung 7.11 als schematisches Banddiagramm dargestellt und zeigen ein sehr ähnliches Verhalten wie bei den untersuchten CIGSSe-Absorbern in Abschnitt 6.2.2. Bei den Schichten mit hohem Mg-Gehalt kann im Leitungsband ein „spike“ (Stufe nach oben) von $\Delta LBM = 0.50$ eV beobachtet werden, wohingegen die Pufferschicht mit wenig Magnesium eine flache Leitungsbandanpassung zeigt.

7.3 Zusammenfassende Diskussion

Analog zu den im vorigen Kapitel untersuchten CIGSSe-Absorbern kann auch bei der hier untersuchten (Zn_{1-x},Mg_x)O/CuInS₂-Grenzfläche gezeigt werden, dass durch die Variation des Mg-Gehalts der Leitungsbandverlauf an der Grenzfläche angepasst werden kann. Ein als optimal angesehenes, flaches Bandverlauf liegt bei den hier untersuchten Proben im Bereich $x = 0.10$ – 0.15 . Während des Abscheidens der (Zn,Mg)O-Schichten konnte auch bei diesen Proben die Bildung von In_xO_y und die Diffusion von Zn-Atomen in den Absorber beobachtet werden, wo es zur Bildung von ZnS kommt. Im Vergleich mit den CIGSSe-Zellen des vorhergehenden Kapitels wird deutlich, dass diese Zn-Diffusion nicht auf das Vorhandensein von Se angewiesen ist und es sich bei den Se-haltigen Absorbern mit hoher Wahrscheinlichkeit auch um ZnS handelt. Zusätzlich wurde bei den hier untersuchten Schichten mit hohem Mg-Gehalt die Bildung einer metallischen Zn-Phase beobachtet. Diese Prozesse zeigen, dass sich keine scharf definierte Grenzfläche zwischen Absorber

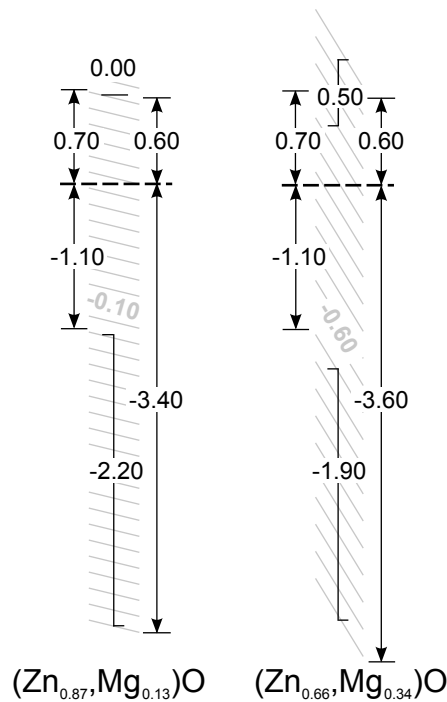


Abbildung 7.11: Der schematische Bandverlauf an der Grenzfläche zwischen CIS-Absorber und der jeweiligen Pufferschicht. Die grauen Schraffierungen stellen die GBB dar, hier vereinfacht mit linearem Verlauf dargestellt. Die davon links angegebenen Werte für VBM und LBM entsprechen dem Absorber, rechts davon der jeweiligen Pufferschicht.

und Puffer ausbildet, vielmehr kommt es auch hier zu einer komplexen Grenzflächenstruktur mit endlicher Breite. Die in Abbildung 7.11 als Stufen eingezeichneten Werte von ΔLBM und ΔVBM sind somit keine abrupten Übergänge mehr, sondern „verschmieren“ innerhalb der Grenzfläche. Insgesamt werden die in Abschnitt 6.3 zusammengefassten Ergebnisse des vorigen Kapitels durch die hier gezeigten Messungen hervorragend bestätigt. Beide Grenzflächen zeigen trotz der leicht unterschiedlichen Absorberzusammensetzung eine fast identische chemische und elektronische Struktur.

Aufgrund der möglichen Optimierung der Bandanpassung sind die (Zn,Mg)O-Pufferschichten insbesondere für die hier untersuchten CuInS₂-Absorber eine vielversprechende Alternative zum CdS-Puffer. Im Vergleich zu den Se-haltigen CIGS_{Se}-Absorbern führt die größere Bandlücke der CIS-Absorber zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung, welche allerdings aufgrund der Bandlückendifferenz deutlich stärker ausfallen müsste, als bisher beobachtet [155, 156]. Frühere Messungen unserer Gruppe an CIGS-Absorbern durch Weinhardt et al. haben gezeigt, dass sich an der Grenzfläche zur CdS-Pufferschicht ein „cliff“ ausbildet, was vermutlich der Grund für die verringerte Leerlaufspannung ist [157]. Bei Verwendung einer (Zn,Mg)O-Pufferschicht hat man also neben der besser integrierbaren Abscheidemethode des Cd-freien Materials zusätzlich den großen Vorteil, dass man diese schlechte Bandanpassung korrigieren kann. Durch die Wahl des passenden Mg-Gehalts ließe sich so ein optimaler Bandverlauf an der Grenzfläche einstellen, was zu dem erhofften deutlichen Anstieg der Leerlaufspannung führen sollte. Eine solche Pufferschicht könnte also die Lösung für Absorber mit großer Bandlücke sein, deren Wirkungsgrade mit herkömmlichen CdS-Pufferschichten bisher noch deutlich unter den Erwartungen liegen [153, 154]. Aktuelle Ergebnisse von Grimm et al. zeigen zwar bereits recht gute Wirkungsgrade solcher Zellen [152], allerdings liegen diese immer noch unterhalb des CdS-Referenzwertes. Eventuell ist tatsächlich die hier beobachtete Zn-Durchmischung an der Grenzfläche der limitierende Faktor.

Wie bereits in Abschnitt 6.3 diskutiert, könnte die Präparation von $(\text{Zn,Mg})\text{O}$ -Pufferschichten mittels ALD und die Untersuchung der dabei entstehenden Grenzfläche für das weitere Verständnis sehr hilfreich sein.

8

Die $(\text{In,Al})_2\text{S}_3/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Grenzfläche

Als Alternative zur CdS-Pufferschicht in Chalkopyritsolarzellen ist In_2S_3 neben den in den vorangehenden Kapiteln untersuchten $(\text{Zn,Mg})\text{O}$ -Schichten ein weiteres, vielversprechendes Materialsystem [144, 164]. Die Schichten können sowohl mit PVD- als auch durch Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)-Prozesse abgeschieden werden [134, 165–167]. Die erzielten Wirkungsgrade von bis zu 16 % liegen teilweise deutlich höher als die Werte der entsprechenden CdS-Referenzzelle [7]. An der sich dabei ausbildenden Grenzfläche zwischen Absorber und In_2S_3 -Puffer wurde in fast allen Fällen die Diffusion von Kupfer in die Pufferschicht beobachtet, was unter anderem deren Bandlücke deutlich verkleinert [168]. Diese Diffusion wird durch erhöhte Substrattemperaturen bei der Schichtabscheidung zusätzlich begünstigt, wie auch die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse zeigen. Die für diese Untersuchungen verwendeten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe)-Absorber stammen aus der Gruppe von Kessler et al. vom Institut de Matériaux de Nantes (IMN) in Nantes, Frankreich. Die Herstellung geschieht durch Koverdampfen von Kupfer, Indium, Gallium und Selen in einem Dreistufenprozess, bei dem die Temperatur schrittweise zwischen 400 °C und 600 °C variiert wird. Dieser bisherige Standardprozess soll durch einen isothermischen Dreistufenprozess bei konstanter Temperatur von 600 °C ersetzt werden [169]. Dieser führt bei der Verwendung von CdS als nasschemisch aufgebrauchte Pufferschicht zwar zu ähnlich guten Wirkungsgraden wie der bisherige Standardprozess, allerdings zeigen die Zellen bei der Verwendung von $(\text{In,Al})_2\text{S}_3$ als Pufferschicht deutlich verringerte Wirkungsgrade [168, 170, 171]. In diesem Kapitel wurde die Grenzfläche zwischen dem CIGSe-Absorber und der $(\text{In,Al})_2\text{S}_3$ -Pufferschicht mittels XPS, XAES und Röntgenemissionsspektroskopie (XES) untersucht.

8.1 Vergleichsmessungen verschiedener Absorbertypen

In diesem Abschnitt soll auf die chemischen Eigenschaften der Absorber aus beiden Herstellungsprozessen eingegangen werden, wofür die im Folgenden erwähnten Proben untersucht wurden. Typ1 stammt aus dem isothermischen Prozess, Typ2 und Typ2a wurden mit dem nichtisothermischen Standardprozess hergestellt. Der Absorber Typ2a wurde einige Wochen später als Typ2 hergestellt und stammt somit von einer anderen Probenserie. Durch eventuelle Unterschiede bei-

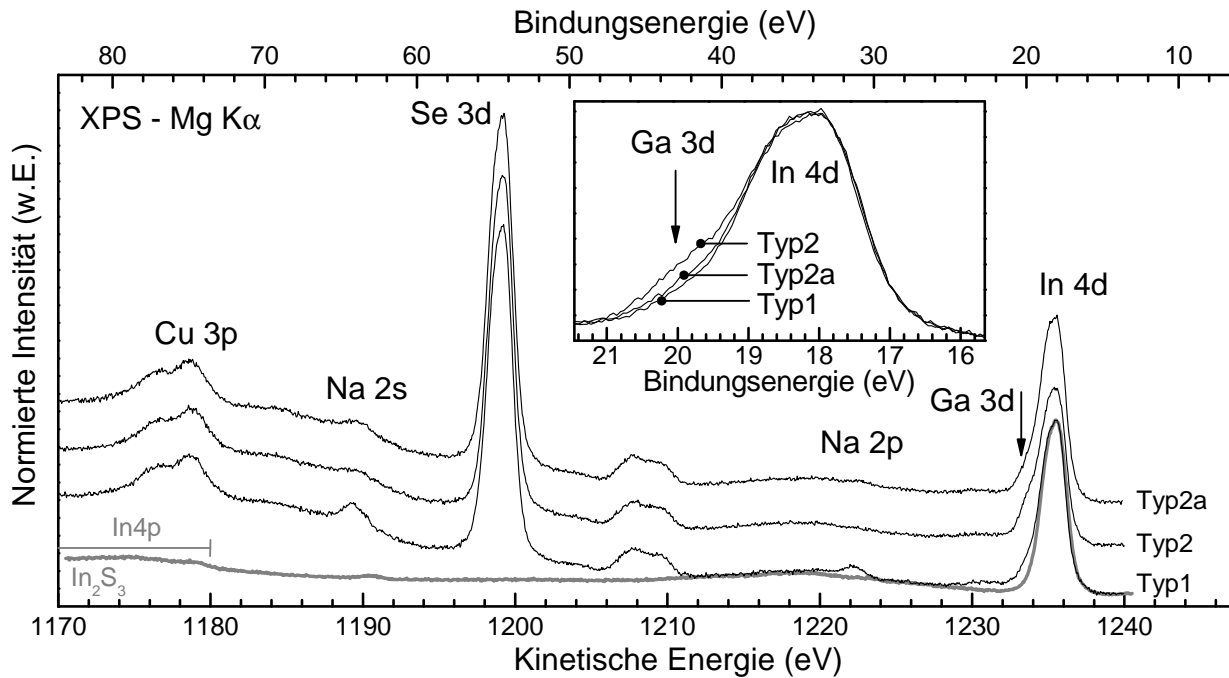


Abbildung 8.1: XPS-Spektren aller drei Absorber (schwarz) für die Berechnung der Oberflächenstöchiometrie. Das graue Spektrum entspricht einer $(\text{In,Al})_2\text{S}_3$ Schicht auf Molybdän und dient zum Vergleich des (kupferfreien) Untergrunds im Bereich des Cu 3p, hervorgerufen durch In 4p. Der Einsatz zeigt die selben Spektren, vergrößert auf den Bereich des In 4d und Ga 3d. Der Ga-Gehalt in allen drei Schichten ist unterschiedlich.

der Typen können Rückschlüsse auf die Reproduzierbarkeit des Herstellungsprozesses gezogen werden.

Stöchiometrische Zusammensetzung

Wie bereits in den Abschnitten 6.1.2 und 7.1.2 gezeigt wurde, ist die Stöchiometriebestimmung anhand der prominenten XPS-Linien Cu 2p und In 3d stark fehlerbehaftet, da die nicht genau bekannten Größen T , λ und die Dämpfung durch die Adsorbate berücksichtigt werden müssen. Die stöchiometrische Zusammensetzung der hier untersuchten Absorberoberflächen wurde deshalb anhand der in Abbildung 8.1 gezeigten XPS-Linien Cu 3p, Se 3d, Ga 3d und In 4d bestimmt. Die Spektren wurden auf den Untergrund auf der Seite hoher kinetischer Energie (1240 eV) normiert und entlang der Intensitätsachse gegeneinander verschoben. Da alle beteiligten XPS-Linien sehr nahe beieinander liegen, ist der maximale Unterschied in den kinetischen Energien (Cu 3p und In 4d) kleiner als 5%, wodurch die quantitative Auswertung der Intensitäten unabhängig von T und λ ist. Die Stöchiometrien können mit Gleichung 2.6 bestimmt werden. Die Peakflächen wurden durch das Anpassen der Spektren auf linearem Untergrund ermittelt.

Für die beiden Komponenten des Cu 3p wurden dafür zwei voneinander unabhängige Voigtprofile genutzt, deren Flächensumme der Gesamtintensität entspricht. Dabei ist zu beachten, dass die Linienstruktur nicht komplett Cu 3p entspricht, da an gleicher Position auch die In 4p-Linie im Spektrum erscheint. Diese ist allerdings (trotz gleichen Wirkungsquerschnitts) deutlich kleiner als die In 4d-Linie, da ihre Intensität durch Korrelationseffekte im Endzustand geschwächt und die Struktur stark verbreitert wird [172, 173]. In Abbildung 8.1 ist deshalb zusätzlich das (kupferfreie) Spektrum der reinen, bei Standardbedingungen auf Molybdän abgeschiedenen $(\text{In,Al})_2\text{S}_3$ -Schicht geplottet, normiert auf die Intensität des In 4d der Absorberprobe Typ1. Im Vergleich zum Cu 3p-Signal ist die darunterliegende Struktur des In 4p deutlich kleiner, führt aber trotzdem zu einer

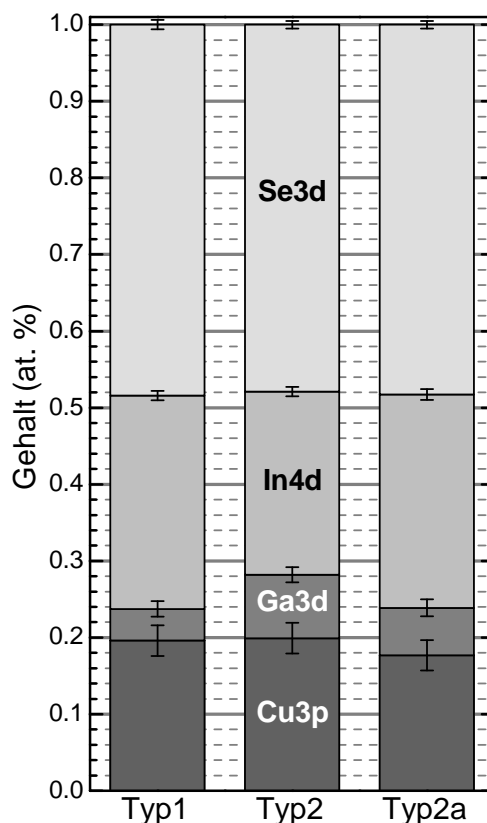


Abbildung 8.2: Die Oberflächenstöchiometrie der untersuchten Absorber, ermittelt anhand der in Abbildung 8.1 gezeigten XPS-Linien. Die Zusammensetzung ist sehr ähnlich, das Ga/In-Verhältnis variiert leicht. Alle drei Proben zeigen eine Kupferverarmung.

leichten Überschätzung der tatsächlichen Cu 3p-Intensität.

Die Struktur des Se 3d wurde mit zwei Voigtprofilen mit variablem Abstand und gleichen Gauß- und Lorentzbreiten angepasst. Um die sich überlagernden Strukturen des Ga 3d und In 4d trennen zu können, wurde vorher die galliumfreie In 4d-Linie der $(\text{In,Al})_2\text{S}_3$ Schicht auf Molybdän (110°C) ebenfalls mit zwei Voigtprofilen gleicher Gauß- und Lorentzbreite angepasst. Das dabei ermittelte Flächenverhältnis von 1:1.47 und der Abstand von 0.882 eV beider Komponenten wurden beim Anpassen der In 4d-Linie aller anderen Proben beibehalten. Für das Ga 3d-Signal wurde ein weiteres, unabhängiges Voigtprofil hinzugefügt. Die auf das Maximum normierten Spektren der In 4d-Ga 3d Struktur sind in Abbildung 8.1 vergrößert dargestellt und zeigen deutliche Unterschiede im Ga-Gehalt der Proben.

Die ermittelten Oberflächenstöchiometrien der drei Absorber sind in Abbildung 8.2 geplottet. Die Fehlerbalken (am oberen Ende des jeweiligen Bereichs) ergeben sich aus dem 95 % Vertrauensintervall beim Anpassen der Peaks. Die stöchiometrischen Verhältnisse Cu:(In+Ga):Se von 1 : 1.6 : 2.5 (Typ1), 1 : 1.6 : 2.2 (Typ2) und 1 : 1.9 : 2.7 (Typ2a) zeigen bei allen drei Proben die bekannte und in Abschnitt 4.1 bereits erwähnte Kupferverarmung an der Oberfläche [48, 91]. Die Absorber Typ2 und Typ2a zeigen ein höheres Ga:In-Verhältnis als Typ1. Zusätzlich zeigt Typ2a einen leicht geringeren Kupfergehalt. Da Typ2 und Typ2a beide im Standardverfahren hergestellt wurden, sind die Unterschiede in der Stöchiometrie am ehesten auf Unregelmäßigkeiten und eine nicht optimale Reproduzierbarkeit beim Herstellungsprozess zurückzuführen, was auch der Grund für den leicht verringerten Galliumgehalt der Probe Typ1 sein könnte. Unter Berücksichtigung dieser Toleranzen sind abschließend keine stöchiometrischen Unterschiede beider Absorbertypen

Tabelle 8.1: Auflistung der in diesem Kapitel untersuchten $(\text{In,Al})_2\text{S}_3$ -Pufferschichten. Die Abscheidetemperatur von 200 °C entspricht Standardbedingungen.

Temperatur (°C)	Schichtdicke (Standarddicke)	Substrate
110 °C	1	Molybdän, Typ1, Typ2
170 °C		Molybdän, Typ1
200 °C		Molybdän, Typ1, Typ2
240 °C		Molybdän, Typ1
200 °C	1/16	Typ2a
	1/4	Typ2a
	1/2	Typ2a
	1	Typ2a
	1	Molybdän

festzustellen.

8.2 Die $(\text{In,Al})_2\text{S}_3$ -Pufferschicht

Die Cd-freien Pufferschichten wurden unter Hochvakuumbedingungen mittels Koverdampfen von elementarem Indium und Aluminium in hohem Schwefelfluss abgeschieden. Die Absorber wurden vorher in einer NH_3 -Lösung gereinigt, um Natrium von der Oberfläche zu entfernen. Um experimentellen Zugang zur Grenzfläche zu erhalten, wurde eine Probenserie mit variierender Schichtdicke untersucht. Zusätzlich wurden Pufferschichten mit Standarddicke gemessen, bei denen die Substrattemperatur beim Abscheiden der Schichten variiert wurde. In beiden Fällen wurden zusätzlich Referenzproben auf Molybdän abgeschieden. Alle untersuchten Pufferschichten sind in Tabelle 8.1 aufgelistet.

In Abbildung 8.3 sind die mit $\text{Mg K}\alpha$ angeregten Übersichtsspektren der Pufferschichten auf Absorber Typ2a gezeigt. Neben den XPS- und XAES-Linien von Substrat und Pufferschicht sind bei allen Proben deutlich C 1s- und O 1s-Linien zu sehen, was auf Verunreinigung der Probenoberflächen hinweist. Die Linien des Absorbers werden mit wachsender Schichtdicke gedämpft. Da Indium auch in der abgeschiedenen Pufferschicht enthalten ist, nimmt das Signal mit dicker werdender Schicht zu. Im Fall von Cu werden die 2p-Linien bei dünnen Schichten kaum gedämpft. Deren Intensität ist im Gegensatz zu der der Ga- oder Se-Linien auch bei den dickeren Schichten noch deutlich zu sehen, was deutlich auf die Diffusion von Cu-Atomen in die Pufferschicht hinweist.

8.2.1 Diffusion von Kupfer

In Abbildung 8.4 (a) ist die Entwicklung der Absorberlinien Cu 3p und Se 3d mit wachsender Bedeckung auf Absorber Typ2a gezeigt. Da sich die kinetischen Energien beider Linien kaum unterscheiden, können die Signale unabhängig von T oder λ direkt miteinander verglichen werden. Da sich die Strukturen der Cu 3p- und In 4p-Linie überlagern, ist auch das (kupferfreie) Spektrum der bei Standardbedingungen abgeschiedenen Pufferschicht auf Molybdän gezeigt (hellgrau). Zusätzlich ist für die Schichtdicken 1/4 und 1/2 das selbe Spektrum im Bereich des Cu 3p geplottet,

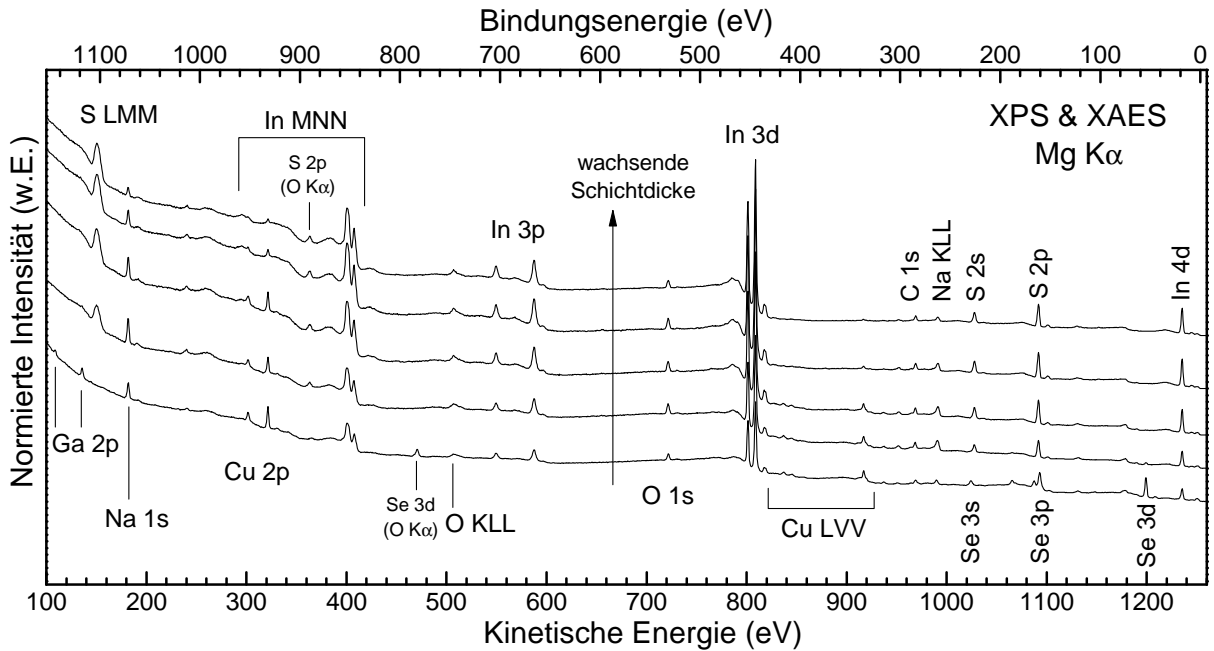


Abbildung 8.3: Übersichtsspektren der untersuchten $(\text{In},\text{Al})_2\text{S}_3$ -Pufferschichten auf Absorber Typ2a mit wachsender Schichtdicke. Das unterste Spektrum entspricht dem reinen Absorber, das oberste der Pufferschicht mit Standardschichtdicke. Die Intensität der Cu-Linien wird wesentlich weniger gedämpft als die Ga- oder Se-Linien, was deutlich auf Diffusion von Kupfer in die Pufferschicht hinweist.

normiert auf die In 4d-Intensität der jeweiligen $(\text{In},\text{Al})_2\text{S}_3$ -Pufferschicht. Mit steigender Schichtdicke sinkt die Intensität beider Absorbersignale, wobei Cu 3p wesentlich schwächer gedämpft wird. Die Probe mit halber Standardschichtdicke zeigt im Bereich des Se 3d keine Intensität mehr, wohingegen sich die Cu 3p-Struktur noch deutlich vom In 4p-Untergrund abhebt. Insgesamt ist das hier beobachtete Verhalten ein deutlicher Hinweis auf die Diffusion von Cu-Atomen aus dem Absorber in die Pufferschicht hinein.

In Abbildung 8.4 (b) ist die Entwicklung des Cu $2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus der Pufferschichten mit Standarddicke gezeigt, welche bei verschiedenen Temperaturen abgeschieden wurden. Die Substrate sind Molybdän (hellgrau), Absorber Typ1 (grau) und Absorber Typ2 (schwarz). Zum Vergleich sind auch die Cu 2p-Spektren der reinen Absorber geplottet (oben). Die Spektren für die 110°C -Proben wurden um den Faktor 10 vergrößert und zeigen kein Cu-Signal.¹ Mit steigender Temperatur lässt sich deutlich ein Anwachsen der Cu 2p-Linie auf beiden Absorbertypen erkennen, was den Verdacht der Cu-Diffusion während des Abscheidungsprozesses bestätigt.

Die geringe Schwächung des Cu 3p-Signals für sehr dünne Schichten zeigt, dass direkt an der Grenzfläche die Kupferkonzentration hoch ist und in die Pufferschicht hinein abnimmt. Bei Erhöhung der Temperatur wird der Diffusionsprozess verstärkt und Kupfer ist schließlich auch an der Oberfläche der „dicken“ $(\text{In},\text{Al})_2\text{S}_3$ Schichten detektierbar. Diese Durchdringung scheint bei beiden Absorbertypen in gleichem Maße aufzutreten, da die Intensitäten der Cu 2p-Linie der beiden 200°C -Proben fast identisch sind.²

Diese Durchdringung der Pufferschicht durch Kupferatome wurde auch von anderen Gruppen beobachtet. So haben Pistor et al. [138] bei der Untersuchung von In_2S_3 -Pufferschichten auf

¹Die schwache Intensität der Typ2-Probe ist auf die nicht ganz geschlossene Pufferschicht zurückzuführen, was weiter unten noch gezeigt wird.

²Auch beim direkten Vergleich der Cu 3p-Linien beider Proben, normiert auf die In 4d-Intensität, werden keine Unterschiede zwischen beiden Spektren sichtbar (nicht gezeigt).

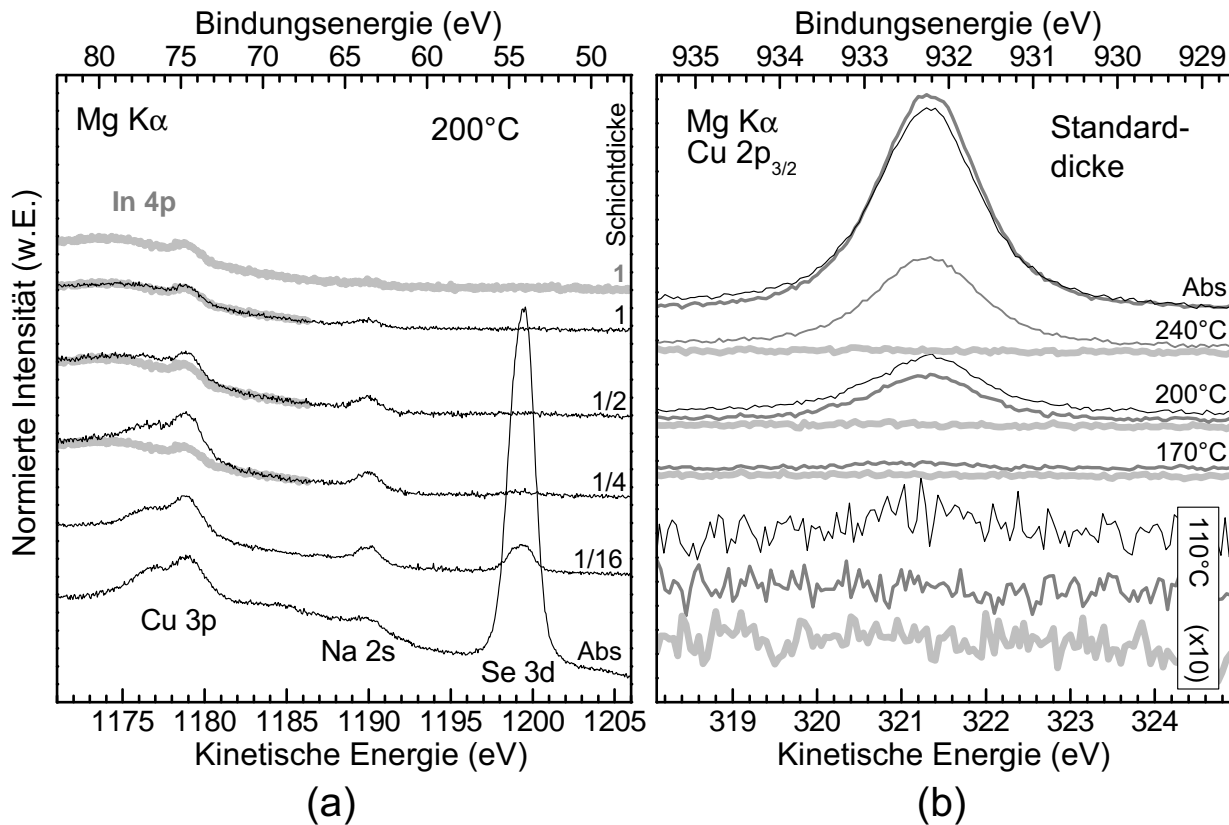


Abbildung 8.4: XPS-Spektren von Pufferschichten mit (a) wachsender Schichtdicke und mit (b) steigender Abscheidetemperatur, abgeschieden auf Molybdän (hellgrau), Absorber Typ1 (grau) und Absorber Typ2 bzw. Typ2a (schwarz). Die Diffusion von Kupfer in die Pufferschicht ist deutlich zu sehen und wird durch hohe Temperaturen begünstigt.

Chalkopyritsolarzellen die Diffusion von Kupferatomen in die Pufferschicht beobachtet, hervorgerufen durch nachträgliches Tempern der Probe bei 200 °C. Gleichzeitig führte dieser Schritt zu einem Anstieg der Zellwirkungsgrade. Die Diffusion von Kupfer- und Natriumatomen in die In_2S_3 -Pufferschicht wurde auch von Spiering et al. berichtet [139] und als möglicher Grund für die verbesserten Wirkungsgrade bei hohen Abscheidetemperaturen angeführt. Bei der Untersuchung von $(\text{Zn}_{0.85},\text{Mg}_{0.15})\text{O}$ -Schichten auf CIGSSe-Absorber stellten Lauer mann et al. [141] ebenfalls eine Erhöhung des Kupferanteils an der Grenzfläche bei erhöhter Depositionstemperatur fest. Allerdings wurden dabei deutlich verringerte Zellwirkungsgrade beobachtet. Die Diffusion steht offenbar in direktem Zusammenhang mit den elektronischen Eigenschaften der fertigen Solarzelle und scheint somit ein relevanter Parameter für effiziente Solarzellen zu sein.

Die chemische Umgebung der Cu-Atome

In Abbildung 8.5 (a) sind die modifizierten Cu-Augerparameter von Absorber und Pufferschichten nach Gleichung 2.7 gezeigt. Die Augerparameter der drei Absorbertypen unterscheiden sich nicht und sind als ein gemeinsamer Datenpunkt (Dreieck) dargestellt. Für die Pufferschichten sind die Werte der 200 °C- (Kreis) und 240 °C-Probe (Quadrat) mit Standarddicke gezeigt. Die Werte aller anderen Proben befinden sich ebenfalls im Bereich dieser drei Punkte (nicht gezeigt). Die notwendige Position der Cu 2p $_{3/2}$ -Linie wurde durch Anpassen mit einem Voigtprofil auf linearem Untergrund ermittelt. Die Position der Cu-Augerlinie $L_3M_{45}M_{45}$ wurde aus dem Spektrum abgelesen. Letztere bestimmt aufgrund der etwas höheren Ungenauigkeit den Fehlerbalken. Die Bereiche

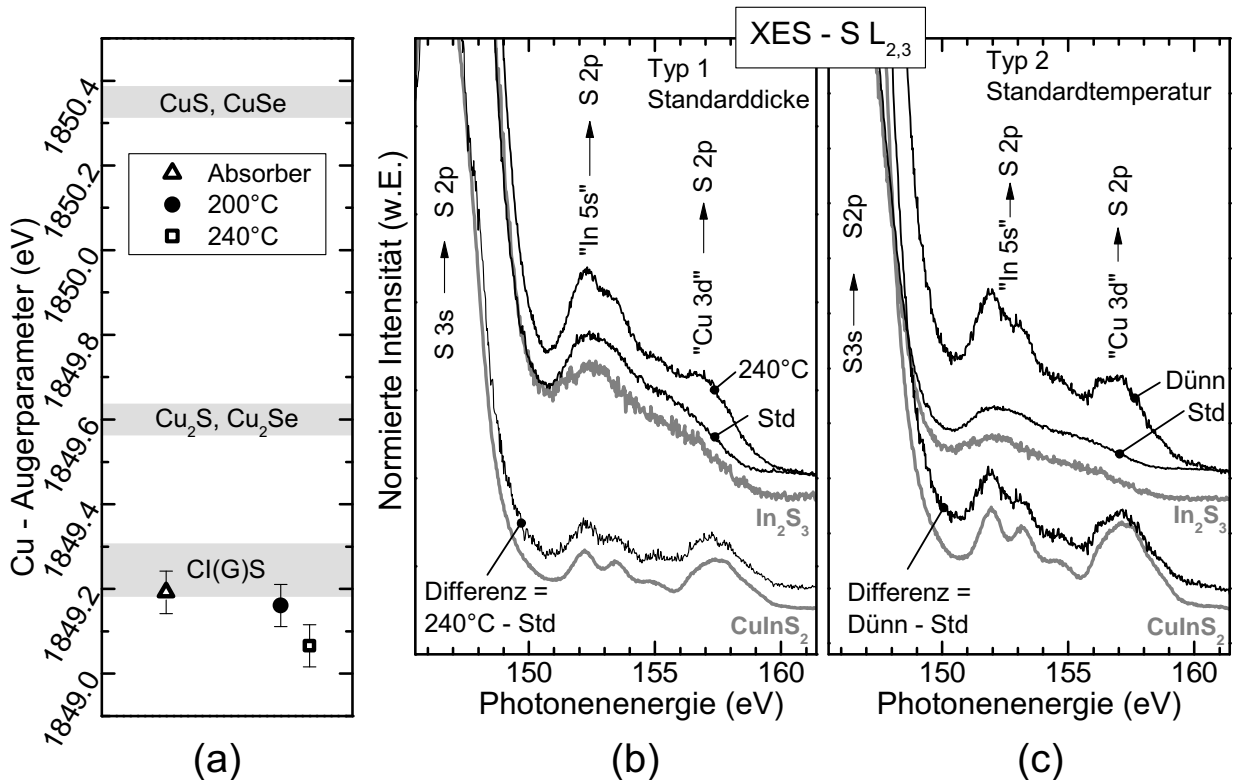


Abbildung 8.5: (a) Cu–Augerparameter des reinen Absorbers, der 200 °C–Pufferschicht und der 240 °C–Pufferschicht. (b) XES–Spektren einer bei 240 °C und bei Standardbedingungen abgeschiedenen Pufferschicht. Die Differenz beider Spektren zeigt deutlich Ähnlichkeit mit dem CuInS₂–Referenzspektrum (grau). (c) XES–Spektren einer sehr dünnen und einer mit Standarddicke abgeschiedenen Pufferschicht. Die Differenz zeigt ebenfalls starke Ähnlichkeit mit dem Referenzspektrum von CuInS₂ (grau).

von Referenzwerten für die angegebenen Verbindungen sind grau gekennzeichnet [32]. Die Werte der Pufferschichten unterscheiden sich kaum von den Absorberwerten und scheinen zusätzlich durch den großen Abstand zu den Referenzwerten für reine Cu–S oder Cu–Se Verbindungen auf die Bildung von Cu–In–S Verbindungen hinzuweisen.

Diese Vermutung wird durch die in Abbildung 8.5 gezeigten S L_{2,3} XES–Spektren bestätigt, welche im Bereich der Übergänge aus dem oberen Valenzband gezeigt sind.³ Dafür wurden die Daten auf das Maximum der L_{2,3}–Linie normiert und anschließend mit den angegebenen Faktoren I_{rel} gewichtet. Die in (b) geplotteten Spektren entsprechen den bei 240 °C (auf Absorber Typ1, $I_{rel} = 1$) und bei Standardbedingungen (auf Absorber Typ2, $I_{rel} = 0.67$) abgeschiedenen Pufferschichten. Das Differenzspektrum beider ist ebenfalls gezeigt. Zusätzlich sind die Referenzspektren für In₂S₃ ($I_{rel} = 0.69$) und CuInS₂ ($I_{rel} = 0.29$) dargestellt (beide grau). In (c) sind die Spektren einer dünnen (1/16 der Standarddicke, $I_{rel} = 1$) und einer dicken (Standarddicke, $I_{rel} = 0.303$) Pufferschicht auf Absorber Typ2 und das Differenzspektrum beider dargestellt, die Referenzspektren für In₂S₃ ($I_{rel} = 0.32$) und CuInS₂ ($I_{rel} = 0.54$) entsprechen denen in (b). Das Spektrum der dünnen Schicht in (c) und die 240 °C–Probe in (b) zeigen beide sehr ähnliche Strukturen, welche von verschiedenen Übergängen aus dem oberen Valenzband herrühren [48, 174]. Die dominante Linie bei 147 eV, welche durch Übergänge aus dem S 3s–Orbital entsteht, ist nicht komplett gezeigt, um die hier diskutierten Strukturen bei höherer Photonenergie besser darstellen zu können. Die Übergänge im Bereich (152–154) eV stammen aus dem Valenzbereich, welcher durch die „ehema-

³Die Daten wurden von L. Weinhardt aus unserer Gruppe gemessen.

Tabelle 8.2: Das In/S–Verhältnis der abgeschiedenen Schichten. Die Genauigkeit der Werte ist ± 0.008 oder kleiner. Mit steigender Abscheidetemperatur verringert sich durch die Kupferdiffusion das In/S–Verhältnis der Pufferschichten auf beiden Absorbertypen relativ zur (kupferfreien) Molybdänreferenz gleicher Temperatur.

	Molybdän	Absorber	relativer Unterschied
170 °C	0.466	0.462	0.9 %
200 °C	0.474	0.456	3.7 % (Typ1)
		0.457	3.6 % (Typ2)
240 °C	0.478	0.446	6.7 %

ligen“ In 5s–Elektronen gebildet wird. Übergänge aus den Valenzbandstrukturen der „ehemaligen“ Cu 3d–Elektronen sind im Bereich (156–159) eV zu sehen [175, 176]. Die (kupferfreien) Spektren der bei Standardbedingungen präparierten $(\text{In,Al})_2\text{S}_3$ –Schichten zeigen diese Strukturen nicht und sind fast deckungsgleich mit dem Referenzspektrum für In_2S_3 . Die gebildeten Differenzspektren zeigen in beiden Fällen sehr hohe Ähnlichkeit mit dem CuInS_2 –Referenzspektrum. Die Spektren der bei hohen Temperaturen abgeschiedenen bzw. sehr dünnen Schicht lassen sich somit sehr gut als Überlagerung der Referenzspektren für $(\text{In,Al})_2\text{S}_3$ und CuInS_2 erklären. Das zeigt, dass sich während des Abscheidens der $(\text{In,Al})_2\text{S}_3$ –Schicht bereits bei Standardbedingungen CuInS_2 an der Grenzfläche und in der Pufferschicht bildet. Mit steigender Abscheidetemperatur wächst das Diffusionsvermögen der Cu–Atome, wodurch es zur Bildung von CuInS_2 –Bereichen in der Pufferschicht und auf der Oberfläche kommt.

Der Einfluss auf das In/S–Verhältnis

Aufgrund der verschiedenen Stöchiometrien von $(\text{In,Al})_2\text{S}_3$ und CuInS_2 sollte sich durch die Bildung von CuInS_2 gleichzeitig das In/S–Verhältnis der Schichten ändern. Die Verhältnisse wurden aus den Flächen der In 3d_{3/2}– und S 2p–Linien bestimmt und sind in Tabelle 8.2 aufgelistet, die Genauigkeit der Werte beträgt ± 0.008 .⁴ Um Aussagen über eventuelle Veränderungen des In/S–Verhältnisses mit steigender Temperatur durch den Einbau von Kupfer machen zu können, sind die Werte der Proben gleicher Abscheidetemperatur auf Absorber und Molybdän miteinander verglichen. Somit können Veränderungen der Stöchiometrie aufgrund der Abscheidetemperatur (z.B. die Bildung von InS) von den durch die Cu–Diffusion verursachten Änderungen getrennt werden. Tatsächlich sieht man mit steigender Temperatur eine deutliche Abnahme im Vergleich zur Referenz. Die verstärkte Bildung von CuInS_2 mit steigender Temperatur bewirkt die Veränderung des In/S–Verhältnisses.

8.2.2 Diffusion von Gallium

Um eine eventuelle Gallium–Diffusion zu untersuchen sind in Abbildung 8.6 (a) die Ga 2p_{3/2}–Rumpfniveaulinien mit steigender Temperatur gezeigt. Die unterschiedlichen Farben der Spektren entsprechen wieder dem Substrat Molybdän (hellgrau), Absorber Typ1 (grau) und Absorber Typ2 (schwarz). Als Referenz sind die Spektren des reinen Absorbers (oben) gezeigt, die den weiter

⁴Der angegebene Fehler ergibt sich aus dem 95 %–Vertrauensintervall beim Anpassen der Spektren und ist ausschlaggebend beim Vergleich verschiedener Proben untereinander. Er entspricht nicht dem absoluten Fehler, welcher deutlich größer ist und hauptsächlich durch λ und T bestimmt wird.

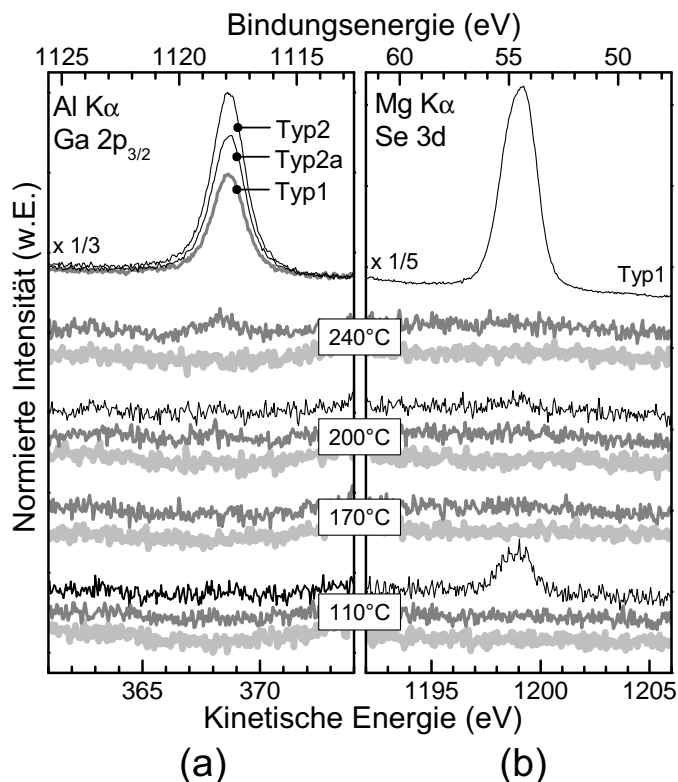


Abbildung 8.6: XPS-Spektren von (a) Ga 2p_{3/2} und (b) Se 3d mit steigender Abscheidetemperatur. Die In₂S₃ Daten sind im Vergleich zu den Absorberreferenzdaten um (a) den Faktor 3 bzw. um (b) den Faktor 5 vergrößert. Für hohe Temperaturen ist die Diffusion von Gallium zu sehen.

oben bereits diskutierten Unterschied im Ga-Gehalt noch einmal deutlich zeigen. Im Spektrum der 240 °C-Pufferschicht auf Typ1 ist bei einer Bindungsenergie von 118 eV deutlich die Ga 2p_{3/2}-Linie zu erkennen. Auch bei den 200 °C-Proben mit Absorber als Substrat ist an der gleichen Position die Ga 2p_{3/2}-Linie zu sehen, wenn auch deutlich schwächer. Die bei niedrigerer Temperatur präparierten Proben sowie die Referenzschichten auf Molybdän zeigen keine Intensität im betreffenden Bereich. Insgesamt lässt sich aus diesen Spektren auf die Diffusion von Galliumatomen an die Oberfläche der Pufferschicht schließen, welche durch hohe Temperaturen hervorgerufen bzw. zusätzlich verstärkt wird. Im Vergleich zur Kupferdiffusion ist der Effekt bei Gallium allerdings wesentlich schwächer ausgeprägt.

Für einen direkten Vergleich sind in Abbildung 8.6 (b) die Se 3d-Linien der entsprechenden Proben gezeigt. Als Absorberreferenz ist das Spektrum von Typ1 geplottet, das Spektrum von Typ2 ist deckungsgleich. Bis auf die beiden Schichten auf Typ2, die nicht geschlossen sind (siehe weiter unten in diesem Abschnitt), ist auf keiner der untersuchten Pufferschichten ein Selensignal zu detektieren. Die Dämpfung der Schichten ist also groß genug, so dass kein Signal des darunter liegenden Absorbers mehr detektiert werden kann.⁵ Das bestätigt die Annahme, dass die detektierten Ga 2p-Linien bei hohen Abscheidetemperaturen tatsächlich durch die Diffusion von Ga-Atomen an die Absorberoberfläche erklärt werden kann.

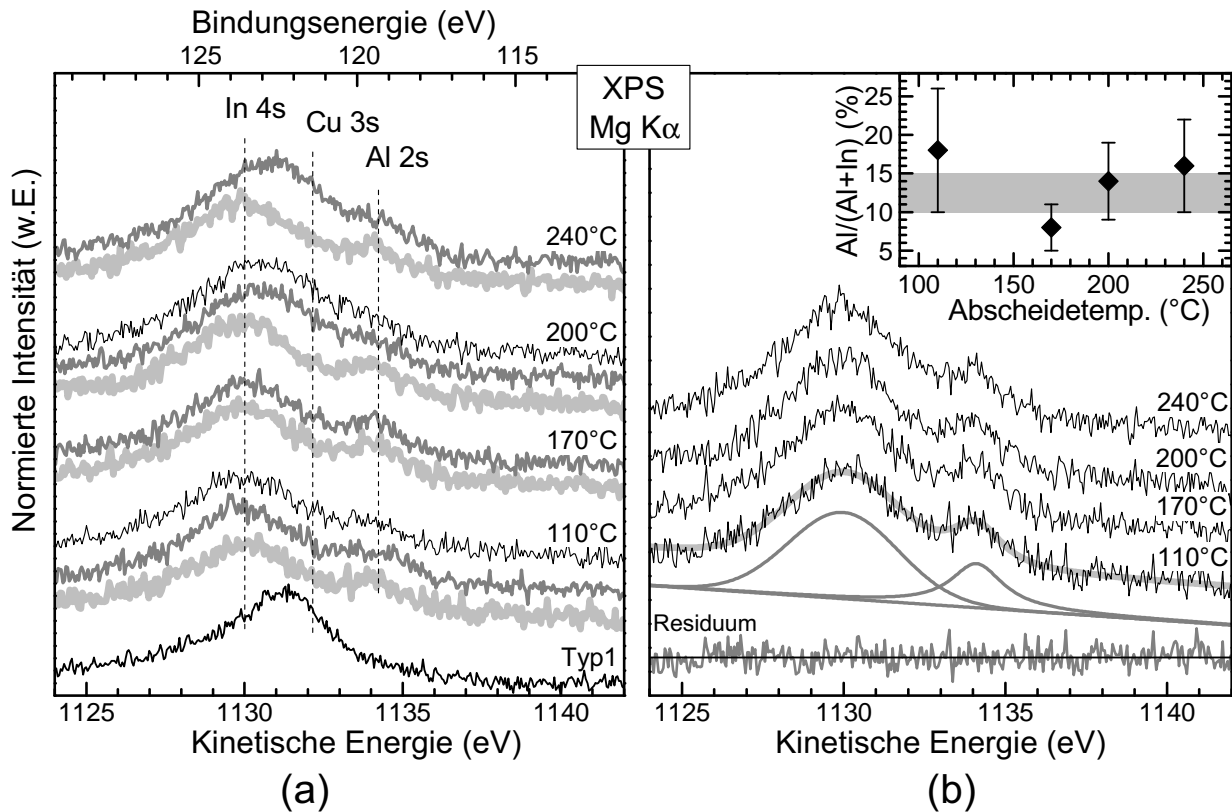


Abbildung 8.7: XPS-Spektren der In 4s- und Al 2s-Linien mit steigender Abscheidetemperatur. Für hohe Temperaturen ist zusätzlich das Cu 3s-Signal zu sehen. Das Al/(Al+In)-Verhältnis liegt für alle Proben im selben Bereich von (10–15) %.

8.2.3 Aluminiumgehalt der Schichten

Der Al-Gehalt der $(\text{In,Al})_2\text{S}_3$ -Schichten wurde anhand der in Abbildung 8.7 gezeigten XPS-Linien der Rumpfniveaus Al 2s und In 4s ermittelt, welche zusätzlich von der Cu 3s-Linie überlagert werden. In (a) sind die Spektren auf Molybdän (hellgrau), Absorber Typ1 (grau) und Typ2 (schwarz) mit steigender Abscheidetemperatur geplottet. Zusätzlich ist das Spektrum des (aluminiumfreien) Absorbers Typ1 dargestellt (unten). Da die Photoionisationswirkungsquerschnitte σ für alle drei Linien eher klein, aber sehr ähnlich sind (Al 2s: 0.015, Cu 3s: 0.017, In 4s: 0.014) [21], ist die Linienintensität relativ gering. Zusätzlich liegen die drei Linien eng beieinander, wodurch sie schwer zu unterscheiden sind. Die Positionen der einzelnen Komponenten sind durch vertikale Linien angedeutet.

Mit steigender Temperatur sieht man ein deutliches Anwachsen der Intensität im Bereich des Cu 3s bei einer Bindungsenergie von 121 eV für die auf Absorber abgeschiedenen Proben, was durch die bereits oben diskutierte Diffusion von Kupferatomen erklärt werden kann. Der Aluminiumgehalt der Proben wurde anhand der Referenzschichten auf Molybdän bestimmt, da bei diesen Proben die Spektren nur aus der In 4s- und der Al 2s-Linie bestehen. Die entsprechenden Spektren sind noch einmal gesondert in Abbildung 8.7 (b) gezeigt. Zusätzlich sind die beiden Voigtprofile auf linearem Untergrund und deren Summe gezeigt (grau), mit der die 110 °C-Probe angepasst wurde. Das Residuum ist ebenfalls dargestellt. Mit den so ermittelten Linienintensitäten wurde unter Berücksichtigung von σ das Al/(Al+In)-Verhältnis der vier Proben berechnet. Die

⁵Diese Interpretation ist trotz der großen Unterschiede der kinetischen Energien beider XPS-Linien möglich, da die Dämpfung des Absorbersignals im Fall der Ga 2p-Linie noch deutlich stärker ist (vgl. Abschnitt 2.1.1).

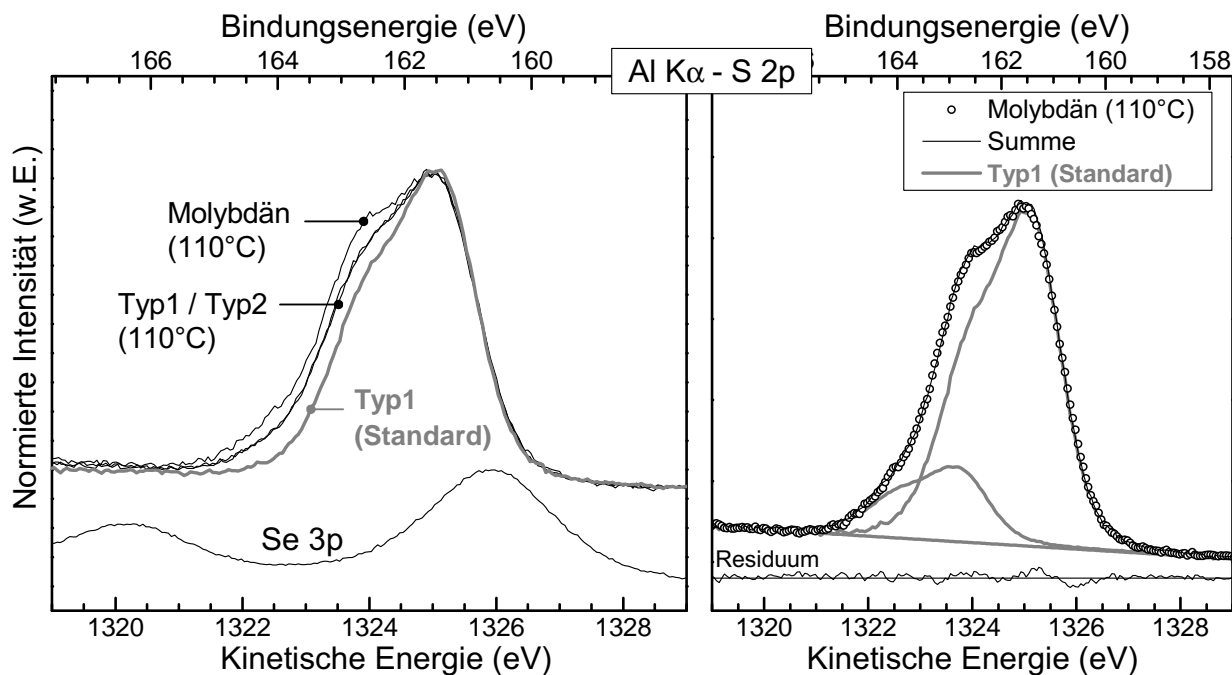


Abbildung 8.8: XPS-Spektren der S 2p-Linie der 110 °C-Pufferschichten. Alle drei Proben zeigen eine deutliche Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergie, hervorgerufen durch eine zusätzliche, chemisch verschobene S 2p-Komponente.

Ergebnisse sind im eingesetzten Graphen dargestellt, die Fehlerbalken ergeben sich aus dem 95 %-Vertrauensintervall beim Anpassen der Spektren. Aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses ist dieser relativ hoch, zusätzlich streuen die Werte recht stark. Die Spektren selbst zeigen keinerlei Änderung in ihren Strukturen und damit auch nicht im Aluminiumgehalt. Auch im Vergleich mit den auf Absorber abgeschiedenen Schichten sind bis auf die Cu 3s-Intensität keine Unterschiede festzustellen, welche auf eine Änderung des Al-Gehalts hindeuten würden. Das Al/(Al+In) Verhältnis liegt im Bereich (10–15) % und ist innerhalb dieser Genauigkeit für alle untersuchten Pufferschichten gleich, unabhängig vom Substrat oder der Abscheidetemperatur.

8.2.4 Einfluss der Abscheidetemperatur

Die zusätzliche Schwefelkomponente

Beim Vergleich der in Abbildung 8.8 (a) gezeigten XPS-Spektren der bei 110 °C und bei Standardbedingungen abgeschiedenen (In,Al)₂S₃-Schichten sind deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen S 2p-Linienformen zu erkennen. Beide auf Absorber abgeschiedenen 110 °C-Pufferschichten sind deckungsgleich, zeigen aber im Vergleich zur Standardprobe einen deutlichen Unterschied in der Intensität der linken Flanke bei einer Bindungsenergie von (162–165) eV. Diese Schulter ist bei der Molybdänprobe noch verstärkt. Da die Absorbersubstrate Selen enthalten und die Struktur des Se 3p im Bereich des S 2p liegen, wäre eine Erklärung durch nicht geschlossene Schichten oder durch Diffusion von Selen an die Pufferoberfläche naheliegend. Dass dies nicht der Fall ist zeigt das zusätzlich geplottete Se 3p-Spektrum vom reinen Absorber Typ1, dessen zwei Spin-Bahn-Komponenten bei 166 eV bzw. 161 eV Bindungsenergie und somit nicht im Bereich der zusätzlichen Schulter liegen.

In (b) Abbildung 8.8 ist das Spektrum der 110 °C-Probe auf Molybdän (Kreise) als die Summe zweier Spektren dargestellt, welche der S 2p-Struktur der Standardprobe aus (a) entsprechen (grau).

Sie sind entlang der Energieachse gegeneinander verschoben und in ihrer Intensität angepasst, um das 110°C -Spektrum möglichst gut darzustellen. Dieses wird durch das resultierende Summenspektrum (schwarze Linie) sehr gut wiedergegeben und kann somit als die Überlagerung zweier S 2p-Strukturen erklärt werden. Die zusätzliche Schwefelkomponente ist um 1.42 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben, das Flächenverhältnis beider Komponenten beträgt 1:4. Für die auf Absorber abgeschiedenen Schichten ist diese zweite Komponente mit einem Flächenverhältnis von 1:7 deutlich kleiner. Die Spektren aller übrigen (bei höheren Temperaturen abgeschiedenen) Pufferschichten sind deckungsgleich zum Spektrum der Standardprobe (nicht gezeigt), eine zweite Komponente ist dort nicht erkennbar.

Die genaue Natur dieser zusätzlichen Schwefelkomponente kann hier nicht endgültig geklärt werden. Sie wurde ausschließlich bei niedrigen Abscheidetemperaturen beobachtet. Auch für sehr dünne Schichten, die bei Standardbedingungen abgeschieden wurden, ist solch eine Komponente, die sich eventuell direkt an der Grenzfläche bildet, nicht zu sehen. Die Indium-Augerparameter der drei 110°C -Proben liegen ungefähr 200 meV niedriger als für die bei höheren Temperaturen präparierten Schichten, was auf eine Änderung der chemischen Umgebung hinweist. Eventuell bilden sich bei den niedrigen Abscheidetemperaturen verschiedene In_xS_y -Verbindungen aus, was mit den hier diskutierten Daten allerdings nicht weiter überprüft werden kann.

Nicht geschlossene Pufferschichten

Die bereits weiter oben erwähnte und in Abbildung 8.6 gezeigte Intensität der Se 3d-Linie der bei 110°C auf Absorber Typ2 abgeschiedenen Pufferschicht deutet darauf hin, dass die Schicht nicht geschlossen ist. Auch das Cu 2p_{3/2}-Signal dieser Schicht in Abbildung 8.4 ist deutlich zu erkennen. Eine geschlossene und lediglich zu dünn abgeschiedene Pufferschicht könnte die Detektion des Absorbersignals zwar auch erklären, allerdings würden die beiden XPS-Linien aufgrund ihrer unterschiedlichen kinetischen Energien unterschiedlich stark gedämpft werden. Nach Gleichung 2.3 ergäbe sich für beide XPS-Linien mit den mittleren freien Weglängen λ das Verhältnis

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\text{Cu } 2p} = \left(\frac{I}{I_0}\right)_{\text{Se } 3d}^{\frac{\lambda(\text{Se } 3d)}{\lambda(\text{Cu } 2p)}} \quad \text{mit} \quad \frac{\lambda(\text{Se } 3d)}{\lambda(\text{Cu } 2p)} \approx \sqrt{\frac{E_{\text{kin}}(\text{Se } 3d)}{E_{\text{kin}}(\text{Cu } 2p)}} = 1.9. \quad (8.1)$$

Die relative Dämpfung I/I_0 wurde anhand der Peakflächen mit (I) und ohne Pufferschicht (I_0) ermittelt und liegt bei beiden Linien im Bereich von 2%. Im Falle einer geschlossenen, dünnen Schicht müsste die Dämpfung der Cu 2p-Linie nach Gleichung 8.1 im Bereich 10^{-4} – 10^{-3} liegen, sie wäre nicht mehr detektierbar. Die deutlich erkennbaren Se 3d- und Cu 2p-Linien und die Tatsache, dass beide Linien in gleichem Maße durch die Pufferschicht gedämpft werden, deuten also darauf hin, dass die abgeschiedene $(\text{In,Al})_2\text{S}_3$ -Schicht nicht den gesamten Absorber bedeckt. Die in Abschnitt 8.2.1 diskutierte Diffusion von Kupfer in die Pufferschicht kann zwar auch bei diesen Proben nicht vollständig ausgeschlossen werden, ist aber bei den niedrigen Abscheidetemperaturen sehr unwahrscheinlich.

Da bei der auch auf Absorber Typ2 abgeschiedenen 200°C -Probe in Abbildung 8.6 die Se 3d-Linie ebenfalls zu sehen ist, liegt auch hier die Vermutung nahe, dass die abgeschiedene Schicht nicht geschlossen ist. Aufgrund der Cu-Diffusion kann dieser Verdacht nicht weiter überprüft werden. Er könnte allerdings ein Hinweis darauf sein, dass das Substrat (in diesem Fall der Absorber Typ2) das Wachstum der Pufferschicht behindert, was eine ungleichmäßige Bedeckung zur Folge haben könnte.

8.3 Zusammenfassende Diskussion

Die in diesem Kapitel untersuchten $(\text{In,Al})_2\text{S}_3$ -Pufferschichten auf $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorber zeigen, dass die sich ausbildende Grenzfläche auch bei diesem System kein abrupter Übergang zwischen beiden Materialien ist, sondern eine Durchmischung stattfindet. Übereinstimmend mit den Ergebnissen anderer Gruppen konnte hier eine starke Diffusion von Cu-Atomen in die In_2S_3 -Pufferschicht beobachtet werden, welche bei erhöhten Temperaturen zusätzlich verstärkt wird [138, 139, 168]. Sowohl durch die XPS-Untersuchungen als auch durch die zusätzlich durchgeführten XES-Messungen konnte gezeigt werden, dass es dabei zur Bildung von CuIn_xS_y -Phasen in der Pufferschicht kommt. Bestätigt wird dieses Ergebnis zusätzlich durch das In/S-Verhältnis, welches mit zunehmendem Cu-Gehalt der Pufferschicht leicht abnimmt. Außerdem konnte das Bild dieser Grenzfläche dahingehend ergänzt werden, dass auch die Diffusion von Ga-Atomen aus dem Absorber in die In_2S_3 -Pufferschicht beobachtet wurde. Diese Durchmischung wird erst durch hohe Temperaturen während des Abscheideprozesses hervorgerufen und fällt im Vergleich zur Cu-Diffusion deutlich schwächer aus.

Bei der weiteren Optimierung dieser Pufferschichten hinsichtlich hoher Wirkungsgrade kommt es zukünftig vor allem darauf an, solche Durchmischungsprozesse zu erkennen und ihren Einfluss auf die Schichteigenschaften zu verstehen. Aktuelle Untersuchungen von Barreau et al. haben gezeigt, dass bereits geringe Mengen an Fremdatomen im In_2S_3 -Verbund große Veränderungen der optischen und elektronischen Eigenschaften hervorrufen können [164, 168]. Mehrere Gruppen beobachteten eine Erhöhung des Wirkungsgrades aufgrund der Diffusion von Cu-Atomen in die In_2S_3 -Pufferschicht [138, 139]. Um diesen positiven Einfluss auf die Solarzelle künftig optimal nutzen zu können, ist es notwendig, die Durchmischungsprozesse durch die Wahl der richtigen Prozessparameter bei der Herstellung zu kontrollieren. Die hier gezeigte Temperaturabhängigkeit der Cu-Diffusion und die bei hohen Temperaturen auftretende Ga-Diffusion während der Schichtabscheidung können dafür einen guten Beitrag leisten. Zukünftige Untersuchungen des Bandverlaufs an dieser Grenzfläche könnten dabei helfen, den Einfluss dieser Diffusionsprozesse auf die Wirkungsgrade der Solarzelle besser zu verstehen.

9

Zusammenfassung / Summary

Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen auf Basis des Verbindungshalbleiters Cu(In,Ga)(S,Se)_2 sind zur Zeit das vielversprechendste Materialsystem im Bereich der Dünnschichtfotovoltaik. Um damit möglichst hohe Wirkungsgrade zu erreichen, ist eine CdS-Pufferschicht notwendig, welche aufgrund ihrer Toxizität und des schlecht integrierbaren, nasschemischen Abscheidungsprozesses durch alternative Pufferschichten ersetzt werden soll. Im Rahmen dieser Arbeit wurden solche Cd-freien Pufferschichten in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen untersucht. Dabei wurde insbesondere deren Grenzfläche zum Absorber charakterisiert, da diese eine wesentliche Rolle beim Ladungsträgertransport spielt.

Die hier untersuchten (Zn,Mg)O-Schichten stellen ein vielversprechendes Materialsystem für solche Cd-freien Pufferschichten dar. Durch den Einbau von Magnesium können die elektronischen Eigenschaften der eigentlichen ZnO-Schicht an den Absorber angepasst werden, was zu deutlich höheren Wirkungsgraden führt. Als Hauptgrund geht man dabei von einer besseren Leitungsbandanpassung an der Grenzfläche aus, welche allerdings bisher nur grob anhand der Position des Valenzbandmaximums an der Oberfläche und der optischen Volumenbandlücke abgeschätzt werden konnte.

In dieser Arbeit wurde diese Grenzfläche daher mittels Photoelektronenspektroskopie und Inverser Photoelektronenspektroskopie untersucht, wobei durch die Kombination beider Methoden die Valenz- und Leitungsbandpositionen direkt bestimmt werden konnten. Es wurde gezeigt, dass der Bandverlauf an der Grenzfläche tatsächlich durch die Änderung des Mg-Gehalts der (Zn,Mg)O-Schichten optimiert werden kann, was eine wichtige Voraussetzung für einen möglichst verlustarmen Ladungstransport ist. Im Fall von reinem ZnO wurde ein „cliff“ (Stufe nach unten) beobachtet, welches mit steigendem Mg-Gehalt abnimmt schließlich ganz verschwindet. Die weitere Erhöhung des Mg-Gehalts führt zur Bildung eines „spike“ (Stufe nach oben).

Dass es sich bei einer solchen Stufe nicht um die abrupte Änderung des Bandverlaufs an einer „idealen“, scharf definierten Grenzfläche handelt, haben die vorliegenden Untersuchungen der chemischen Struktur gezeigt. Infolge der dabei beobachteten Durchmischungseffekte bildet sich eine sehr komplexe Grenzfläche mit endlicher Breite aus. So wurde bei der Deposition der (Zn,Mg)O-Schichten die Bildung von In-O-Verbindungen an der Grenzfläche beobachtet. Im Fall

von Zn konnte die Diffusion in den Absorber nachgewiesen werden, wodurch es dort zur Bildung von ZnS kommt.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde die Grenzfläche zwischen der (Zn,Mg)O-Pufferschicht und CuInS₂-Absorbern untersucht. Durch ihre höhere Bandlücke im Vergleich zu den oben untersuchten Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Absorbern erhofft man sich eine höhere Leerlaufspannung und dadurch bessere Wirkungsgrade. Bisher liegt dieser Leistungsanstieg allerdings unter den zu erwartenden Werten, wofür eine schlechte Anpassung des Leitungsbandverlaufs an die herkömmliche CdS-Pufferschicht verantwortlich gemacht wird. Gerade für dieses Materialsystem scheint sich daher (Zn,Mg)O als Pufferschicht anzubieten, um die Bandanpassung an der Grenzfläche zu optimieren. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an dieser Grenzfläche konnten ebenfalls Durchmischungsprozesse beobachtet werden. Zusätzlich wurde gezeigt, dass auch bei diesem Materialsystem der Bandverlauf an der Grenzfläche durch die Variation des Mg-Gehalts angepasst werden kann. Insgesamt konnte so für beide Absorbertypen ein detailliertes Bild der (Zn,Mg)O/Puffer-Grenzfläche gezeichnet werden.

Für hinreichend gute Wirkungsgrade von Zellen mit „trocken“ abgeschiedenen Pufferschichten ist in den meisten Fällen eine zusätzliche, nasschemische Vorbehandlung des Absorbers notwendig, deren Einfluss auf die Absorberoberfläche ebenfalls in dieser Arbeit untersucht wurde. Dabei hat sich gezeigt, dass durch eine solche Behandlung das auf der Oberfläche angereicherte Natrium vollständig entfernt wird, was eine deutliche Steigerung des Wirkungsgrades zur Folge hat. Weitere Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, dass eine solche Reinigung der Absorberoberfläche auch durch den Prozess der Sputterdeposition selbst hervorgerufen werden kann. So kommt es neben der Ablagerung des Schichtmaterials zu deutlichem Materialabtrag von der Absorberoberfläche, wodurch diese von Adsorbaten und von auf der Oberfläche sitzenden Oxidverbindungen gereinigt wird. Untersuchungen an Absorbern, welche in einem Cd²⁺-haltigen Bad vorbehandelt wurden, haben gezeigt, dass der dabei abgeschiedene CdS/Cd(OH)₂-Film ebenfalls fast vollständig während der Sputterdeposition entfernt wird.

Abschließend wurden auf In₂S₃-basierende Pufferschichten charakterisiert, welche aufgrund ihrer bisher erreichten hohen Wirkungsgrade eine weitere Alternative zu CdS-Puffern darstellen. Hier wurde an der Grenzfläche zum Absorber eine starke Diffusion der Cu-Atome in die Pufferschicht hinein beobachtet, wodurch es zur Bildung von CuInS₂-Phasen kommt. Messungen an bei verschiedenen Temperaturen abgeschiedenen Schichten haben gezeigt, dass diese Diffusion durch hohe Temperaturen zusätzlich verstärkt wird. Gleichzeitig konnte auch die Diffusion von Ga-Atomen nachgewiesen werden, welche allerdings wesentlich schwächer ausfällt. Analog zu den vorangegangenen Ergebnissen konnte somit auch bei diesem Materialsystem die Ausbildung einer sehr komplexen Grenzflächenstruktur beobachtet werden.

Summary

In this work investigations were accomplished on Cu(In,Ga)(S,Se)_2 thin film solar cells, which represent today's most promising thin film solar cell technology. To obtain high efficiencies a CdS buffer layer is essential in such solar cells. Because of its toxicity and the unfavorable, intermediate wet chemical deposition process, one would like to replace this layer by alternative buffer layers. In the framework of this thesis different Cd-free buffers were investigated. Thereby especially the interface to the chalcopyrite absorber was characterized because of its major role concerning the charge carrier transport.

One promising material for such Cd-free buffer layers is $(\text{Zn,Mg})\text{O}$. By doping the actual ZnO-layer with Magnesium, the electronic properties of the layer can be adjusted to that of the absorber layer. This results in higher efficiencies, which is attributed to a better conduction band alignment at the interface. In the past this alignment was only estimated indirectly by other groups by using the position of the valence band maximum at the surface and the optically derived band gap of the bulk material.

In this work this interface was investigated by applying photoelectron spectroscopy and inverse photoelectron spectroscopy. With the combination of both methods the positions of both, the valence and conduction band, could be determined directly. It was shown that the band alignment at the interface can indeed be optimized by changing the Mg-content of the $(\text{Zn,Mg})\text{O}$ -layers, which is an important requirement for a low-loss charge transport. In the case of pure ZnO-layers a "cliff" (i.e. a downward step) is observed, which becomes smaller and finally vanishes with increasing Mg-content. A further increase of the Mg-content leads to the formation of a "spike" (i.e. an upward step).

The investigations of the chemical structure of this interface showed that this step-like behaviour cannot be understood as an abrupt change of the band alignment. The observed intermixing processes form a complex interface structure of finite width. At this interface the formation of In-O bonds has been observed. Furthermore the diffusion of Zn into the absorber could be proved, which causes the formation of ZnS.

Moreover the interface between $(\text{Zn,Mg})\text{O}$ -layers and CuInS_2 -absorbers was investigated. For these *wide band gap absorbers*, a higher open circuit voltage is expected compared to the above-mentioned Cu(In,Ga)(S,Se)_2 -absorbers, which should give better efficiencies. Up to now this enhancement of the cell performance is much lower than expected, which is attributed to a bad conduction band alignment at the interface to the conventional CdS-buffer layer. Consequently, for this absorber material $(\text{Zn,Mg})\text{O}$ seems to be the perfect buffer layer to tailor the band alignment at the absorber/buffer interface. During these investigations also interface diffusion processes were observed that already have been mentioned above. Additionally it was shown that also for this absorber material the band alignment at the interface can be tailored by changing the Mg-content of the buffer layer. Altogether a detailed picture of the absorber/buffer interface could be drawn for both kinds of absorbers.

To obtain reasonable cell efficiencies of solar cells with dry deposited buffer layers a wet chemical treatment of the absorber surface is required in most cases. The influence of this treatment on the absorber surface has been investigated in this work as well. It was shown that such a treatment basically removes the sodium from the absorber surface, which causes an distinct enhancement of the cell efficiency. Further investigations led to the conclusion that such a cleaning of the absorber surface can also be caused by the sputter deposition process itself. Besides the deposition of the layer compound a cleaning of the surface occurs due to the removal of adsorbates and oxides sitting at the surface. Investigations on absorbers that have been treated in a Cd^{2+} -containing wet chemical bath showed, that the thereby deposited CdS/Cd(OH)_2 -film was almost

completely removed from the surface, too.

Finally buffer layers based on In_2S_3 were investigated, which is another promising buffer material for those Cd-free solar cells. At this absorber/buffer interface a strong diffusion of Cu-atoms into the buffer layer was observed, accompanied by the formation of CuInS_2 . Measurements of layers that were prepared at different deposition temperatures showed, that this diffusion is enforced at high temperatures. At the same time the diffusion of Ga-atoms was observed likewise, although it was much weaker. All in all the formation of a very complex interface structure could be demonstrated also for this kind of buffer layer.

Abkürzungsverzeichnis

ALD	Atomlagenabscheidung
AM	Air Mass
BIS	Bremsstrahlung–Isochromatenspektroskopie
CBD	Chemische Badabscheidung
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
CIGS	Cu(In,Ga)S_2
CIGSe	Cu(In,Ga)Se_2
CIGSSe	Cu(In,Ga)(S,Se)_2
CIS	CuInS_2
CISSe	CuIn(S,Se)_2
GBB	Grenzflächeninduzierte Bandverbiegung
IPES	Inverse Photoelektronenspektroskopie
LBM	Leitungsbandminimum
PES	Photoelektronenspektroskopie
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung
RTP	Rapid Thermal Processing
SEL–RTP	Stacked Elemental Layer – Rapid Thermal Processing
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	UV–Photoelektronenspektroskopie
VBM	Valenzbandmaximum
XAES	Röntgeninduzierte Augerelektronenspektroskopie
XES	Röntgenemissionsspektroskopie
XPS	Röntgen–Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung

Literaturverzeichnis

- [1] Internetauftritt: <http://www.solarpark-lieberose.de>, Januar 2010.
- [2] Vladimir Arkhipov Jef Poortmans: *Thin Film Solar Cells. Design, Fabrication, Characterization and Applications*. Wiley & Sons, 2006.
- [3] K. L. Chopra, P. D. Paulson und V. Dutta: *Thin-film solar cells: An overview*. Progress In Photovoltaics, 12(2-3):69–92, März 2004.
- [4] Th. Glatzel, H. Steigert, R. Klenk und M.Ch. Lux-Steiner: *ZnMgO as a Window Layer in Completely Cd-Free Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Based Thin Film Solar Cells*. In: *Technical Digest of the 14th Photovoltaic Solar Energy Conference PVSEC*, Band 2, Seite 707, 2004.
- [5] C. Platzer-Björkman, T. Törndahl, A. Hultqvist, J. Kessler und M. Edoff: *Optimization of ALD-(Zn,Mg)O buffer layers and (Zn,Mg)O/Cu(In,Ga)Se₂ interfaces for thin film solar cells*. Thin Solid Films, 515(15):6024–6027, Mai 2007.
- [6] R. Kaigawa, A. Neisser, R. Klenk und M. -Ch. Lux-Steiner: *Improved performance of thin film solar cells based on Cu(In,Ga)S₂*. Thin Solid Films, 415(1-2):266–271, August 2002, ISSN 0040-6090.
- [7] N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana und D. Lincot: *High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD)*. Progress In Photovoltaics, 11(7):437–443, November 2003.
- [8] Harald Ibach und Hans Lüth: *Festkörperphysik. Einführung in die Grundlagen*. Springer-Verlag GmbH, 5. Auflage, Februar 2002, ISBN 3540660747.
- [9] Stefan Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer, Berlin, 3. Auflage, 2003, ISBN 3540418024.
- [10] D. Briggs und M. P. Seah: *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2. Auflage, Juli 1996, ISBN 0471953407.
- [11] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol und K.D. Bomben: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation. 1992.
- [12] Hans A. Bethe und Edwin E. Salpeter: *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*. Springer, 1. Auflage, April 1977, ISBN 0306200228.
- [13] M. P. Seah und W. A. Dench: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surface and Interface Analysis, 1(1):2–11, 1979.

- [14] *The software QUASES IMFP TPP2M by S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn.*
- [15] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn: *Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials.* Surface and Interface Analysis, 11(11):577–589, 1988.
- [16] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn: *Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range.* Surface and Interface Analysis, 17(13):911–926, 1991.
- [17] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn: *Calculations of electron inelastic mean free paths. III. Data for 15 inorganic compounds over the 50-2000 eV range.* Surface and Interface Analysis, 17(13):927–939, 1991.
- [18] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn: *Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPS). IV. Evaluation of calculated IMFPs and of the predictive IMFP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV.* Surface and Interface Analysis, 20(1):77–89, 1993.
- [19] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn: *Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range.* Surface and Interface Analysis, 21(3):165–176, 1994.
- [20] M. P. Seah und M. T. Anthony: *Quantitative XPS: The calibration of spectrometer intensity - energy response functions. 1 - The establishment of reference procedures and instrument behaviour.* Surface and Interface Analysis, 6(5):230–241, 1984.
- [21] J. J. Yeh und I. Lindau: *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$.* Atomic Data and Nuclear Data Tables, 32(1):1–155, Januar 1985.
- [22] I. M. Band, Yu. I. Kharitonov und M. B. Trzhaskovskaya: *Photoionization cross sections and photoelectron angular distributions for x-ray line energies in the range 0.132-4.509 keV targets: $1 \leq Z \leq 100$.* Atomic Data and Nuclear Data Tables, 23(5):443–505, Mai 1979.
- [23] J. H. Scofield: *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV.* Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 8(2):129–137, 1976.
- [24] B. L. Henke, E. M. Gullikson und J. C. Davis: *X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50-30,000$ eV, $Z = 1-92$.* Atomic Data and Nuclear Data Tables, 54(2):181–342, Juli 1993.
- [25] M. P. Seah, I. S. Gilmore und S. J. Spencer: *Quantitative XPS: I. Analysis of X-ray photoelectron intensities from elemental data in a digital photoelectron database.* Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 120(1-3):93–111, Oktober 2001.
- [26] H. Berthou und C.K. Jorgensen: *Relative photoelectron signal intensities obtained with a magnesium x-ray source.* Analytical Chemistry, 47(3):482–488, 1975.
- [27] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond und L. H. Gale: *Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis.* Surface and Interface Analysis, 3(5):211–225, 1981.

- [28] C. D. Wagner: *Auger parameter in electron spectroscopy for the identification of chemical species*. Analytical Chemistry, 47(7):1201–1203, 1975, ISSN 0003-2700.
- [29] C. D. Wagner, L. H. Gale und R. H. Raymond: *Two-dimensional chemical state plots: a standardized data set for use in identifying chemical states by x-ray photoelectron spectroscopy*. Analytical Chemistry, 51(4):466–482, 1979, ISSN 0003-2700.
- [30] C. D. Wagner und A. Joshi: *The auger parameter, its utility and advantages: a review*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 47:283–313, 1988.
- [31] L. S. Dake, D. R. Baer und J. M. Zachara: *Auger parameter measurements of zinc compounds relevant to zinc transport in the environment*. Surface and Interface Analysis, 14(1-2):71–75, 1989.
- [32] *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.5 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2003)*; <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [33] G. C. Smith und M. P. Seah: *Standard reference spectra for XPS and AES: Their derivation, validation and use*. Surface and Interface Analysis, 16(1-12):144–148, 1990.
- [34] N. V. Smith und D. P. Woodruff: *Inverse photoemission from metal surfaces*. Progress in Surface Science, 21(4):295–370, 1986, ISSN 0079-6816.
- [35] N V Smith: *Inverse photoemission*. Reports on Progress in Physics, 51(9):1227–1294, 1988.
- [36] Volker Dose: *Ultraviolet Bremsstrahlung spectroscopy*. Progress in Surface Science, 13(3):225–283, 1983, ISSN 0079-6816.
- [37] F. J. Himpsel: *Inverse photoemission from semiconductors*. Surface Science Reports, 12(1):3–48, 1990, ISSN 0167-5729.
- [38] P. D. Johnson und S. L. Hulbert: *Inverse photoemission*. Rev. Sci. Instrum., 61(9):2277–2288, September 1990.
- [39] I. Hengel, A. Neisser, R. Klenk und M. Ch. Lux-Steiner: *Current transport in Cu-InS₂:Ga/Cds/Zno - solar cells*. Thin Solid Films, 361-362:458–462, Februar 2000, ISSN 0040-6090.
- [40] Reiner Klenk: *Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells*. Thin Solid Films, 387(1-2):135–140, Mai 2001, ISSN 0040-6090.
- [41] D. Eich, K. Ortner, U. Groh, Z. H. Chen, C. R. Becker, G. Landwehr, R. Fink und E. Umbach: *Band Discontinuity and Band Gap of MBE Grown HgTe/CdTe(001) Heterointerfaces Studied by k-Resolved Photoemission and Inverse Photoemission*. physica status solidi (a), 173(1):261–267, 1999.
- [42] Th. Gleim, L. Weinhardt, Th. Schmidt, R. Fink, C. Heske, E. Umbach, P. Grabs, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, B. Richter, A. Fleszar und H. P. Steinruck: *Energy level alignment at zinc blende Cd(Mn)Se/ZnTe/InAs(100) interfaces*. Applied Physics Letters, 81(20):3813–3815, 2002.

- [43] Th. Gleim, C. Heske, E. Umbach, C. Schumacher, S. Gundel, W. Faschinger, A. Fleszar, Ch. Ammon, M. Probst und H. -P. Steinrück: *Formation of the ZnSe/(Te)/GaAs(1 0 0) heterojunction*. Surface Science, 531(1):77–85, Mai 2003, ISSN 0039-6028.
- [44] C. Klauber: *Magnesium $K\alpha$ X-Ray-Line Structure Revisited*. Applied Surface Science, 70-1:35–39, 1993.
- [45] C. Klauber: *Refinement of magnesium and aluminium $K\alpha$ x-ray source functions*. Surface and Interface Analysis, 20(8):703–715, 1993.
- [46] Manuel Cardona und L. Ley: *Photoemission in Solids I. General Principles*. Springer-Verlag GmbH, 1994, ISBN 3540086854.
- [47] A. Scholl, Y. Zou, Th. Schmidt, R. Fink und E. Umbach: *Energy calibration and intensity normalization in high-resolution NEXAFS spectroscopy*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 129(1):1–8, März 2003.
- [48] Lothar Weinhardt: *Elektronische und chemische Eigenschaften von Grenzflächen und Oberflächen in optimierten Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Dünnschichtsolarzellen*. Dissertation, Universität Würzburg, 2005.
- [49] Olavi Keski-Rahkonen und Manfred O. Krause: *Total and partial atomic-level widths*. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 14(2):139–146, August 1974, ISSN 0092-640X.
- [50] A. Heger: *Bestimmung der Transmissionsfunktion eines VG CLAM-4 Halbkugelanalysators an der NNE*. Projektbericht, 2007.
- [51] Benjamin Hußmann: *Optimierung und Charakterisierung von ko-gesputterten (Zn,Mg)O-Schichten auf Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Dünnschichtsolarzellen*. Diplomarbeit, Universität Würzburg, 2008.
- [52] M. P. Seah und G. C. Smith: *Quantitative AES and XPS: Determination of the electron spectrometer transmission function and the detector sensitivity energy dependencies for the production of true electron emission spectra in AES and XPS*. Surface and Interface Analysis, 15(12):751–766, 1990.
- [53] M. P. Seah, M. E. Jones und M. T. Anthony: *Quantitative XPS: The calibration of spectrometer intensity - energy response functions. 2 - Results of interlaboratory measurements for commercial instruments*. Surface and Interface Analysis, 6(5):242–254, 1984.
- [54] R. Hesse, P. Streubel und R. Szargan: *Improved accuracy of quantitative XPS analysis using predetermined spectrometer transmission functions with UNIFIT 2004*. Surface and Interface Analysis, 37(7):589–607, 2005.
- [55] Y. M. Cross und J. E. Castle: *The relationship between transmission efficiencies in the FRR and fat modes of an electron spectrometer*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 22(1):53–60, 1981.
- [56] P. Ruffieux, P. Schwaller, O. Groning, L. Schlapbach, P. Groning, Q. C. Herd, D. Funnemann und J. Westermann: *Experimental determination of the transmission factor for the Omicron EA125 electron analyzer*. Rev. Sci. Instrum., 71(10):3634–3639, Oktober 2000.

- [57] V. Dose, Th. Fauster und R. Schneider: *Improved resolution in VUV isochromat spectroscopy*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 40(4):203–207, August 1986.
- [58] R. E. Fox: *Dissociative Attachment of Electrons in Iodine. III. Discussion*. Phys. Rev., 109(6):2012–2014, März 1958.
- [59] G. Denninger, V. Dose und H. Scheidt: *A VUV Isochromat Spectrometer For Surface-Analysis*. Applied Physics, 18(4):375–380, 1979.
- [60] R. T. Brackmann, W. L. Fite und K. E. Hagen: *Iodine-Vapor-Filled Ultraviolet Photon Counter*. Review of Scientific Instruments, 29(2):125–128, 1958.
- [61] V. Dose: *Properties of Iodine uv Counters*. Review Of Scientific Instruments, 39(7):1055–1056, 1968.
- [62] H. Friedman, S. W. Lichtman und E. T. Byram: *Photon Counter Measurements of Solar X-Rays and Extreme Ultraviolet Light*. Phys. Rev., 83(5):1025–1030, September 1951.
- [63] J H Carver und P Mitchell: *Ionization chambers for the vacuum ultra-violet*. Journal of Scientific Instruments, 41(9):555–557, 1964.
- [64] P. M. G. Allen, P. J. Dobson und P. R. Webber: *A new photon counter for inverse photoemission*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 5(6):3346–3350, 1987.
- [65] G. K. Wertheim, S. Hüfner und Morton M. Traum: *Photoemission spectra and band structures of d-band metals. IV. X-ray photoemission spectra and densities of states in Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, and Au*. Phys. Rev. B, 10(8):3197–3206, Oktober 1974.
- [66] P. J. Martin: *Ion-based methods for optical film deposition*. Journal of Materials Science, 21:1–25, 1986.
- [67] S. D. Ekpe und S. K. Dew: *Theoretical and experimental determination of the energy flux-during magnetron sputter deposition onto an unbiased substrate*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 21(2):476–483, 2003.
- [68] J. H. Keller und R. G. Simmons: *Sputtering Process Model of Deposition Rate*. IBM Journal of Research and Development, 23(1):24–32, 1979.
- [69] A. Palmero, H. Rudolph und F. H. P. M. Habraken: *One-dimensional analysis of the rate of plasma-assisted sputter deposition*. J. Appl. Phys., 101(8):083307–6, April 2007.
- [70] Tilo P. Drüsedau, Mirko Lohmann und Bernd Garke: *Decay length of the pressure dependent deposition rate for magnetron sputtering*. J. Vac. Sci. Technol. A, 16(4):2728–2732, Juli 1998.
- [71] G. S. Anderson, Wm. N. Mayer und G. K. Wehner: *Sputtering of Dielectrics by High-Frequency Fields*. Journal of Applied Physics, 33(10):2991–2992, 1962.
- [72] P. D. Davidse und L. I. Maissel: *Dielectric Thin Films through rf Sputtering*. Journal of Applied Physics, 37(2):574–579, 1966.

- [73] John A. Thornton: *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*. J. Vac. Sci. Technol., 11(4):666–670, Juli 1974.
- [74] Martin A Green: *Solar cells*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992, ISBN 0-85823-580-3.
- [75] Peter Würfel: *Physics of solar cells*. Physics textbook. Wiley-VCH, Weinheim, 2009, ISBN 978-3-527-40857-3.
- [76] G.D. Cody, C.R. Wronski, B. Abeles, R.B. Stephens und B. Brooks: *Optical characterization of amorphous silicon hydride films*. Solar Cells, 2(3):227–243, November 1980, ISSN 0379-6787.
- [77] W. Hörig, H. Neumann, H. Sobotta, B. Schumann und G. Kühn: *The optical properties of CuInSe₂ thin films*. Thin Solid Films, 48(1):67–72, Januar 1978, ISSN 0040-6090.
- [78] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa und W. Warta: *Solar Cell Efficiency Tables (Version 34)*. Progress In Photovoltaics, 17(5):320–326, August 2009.
- [79] Sigurd Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato und H. M. Kasper: *CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors*. Appl. Phys. Lett., 25(8):434–435, Oktober 1974.
- [80] Alex Zunger: *Theory of the band-gap anomaly in ABC₂ chalcopyrite semiconductors*. Phys. Rev. B, 29(4):1882–1906, Februar 1984.
- [81] T. Dullweber, G. Hanna, U. Rau und H. W. Schock: *A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ chalcopyrite semiconductors*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 67(1-4):145–150, März 2001, ISSN 0927-0248.
- [82] W. Shockley und H. J. Queisser: *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. Journal of Applied Physics, 32(3):510–519, 1961.
- [83] Robert W. Birkmire: *Compound polycrystalline solar cells: Recent progress and Y2 K perspective*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 65(1-4):17–28, Januar 2001, ISSN 0927-0248.
- [84] C. H. Henry: *Limiting Efficiencies of Ideal Single and Multiple Energy-Gap Terrestrial Solar-Cells*. Journal of Applied Physics, 51(8):4494–4500, 1980.
- [85] NREL: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.
- [86] H. W. Schock: *Dünnschichtsolarzellen aus polykristallinen Verbindungshalbleitern, in Solarzellen: Physikalische Grundlagen und Anwendungen in der Photovoltaik*. Vieweg, 1993.
- [87] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa und W. Warta: *Solar Cell Efficiency Tables (Version 33)*. Progress In Photovoltaics, 17(1):85–94, Januar 2009.
- [88] Herbert Reuter und Heinz Schmitt: *Efficiencies of single and graded gap solar cells at terrestrial solar spectra*. J. Appl. Phys., 71(12):5957–5963, Juni 1992.

- [89] M. Morkel, L. Weinhardt, B. Lohmuller, C. Heske, E. Umbach, W. Riedl, S. Zweigart und F. Karg: *Flat conduction-band alignment at the CdS/CuInSe₂ thin-film solar-cell heterojunction*. Appl. Phys. Lett., 79(27):4482–4484, Dezember 2001.
- [90] L. Weinhardt, M. Morkel, Th. Gleim, S. Zweigart, T.P. Niesen, F. Karg, C. Heske und E. Umbach: *Band alignment at the CdS/CuIn(S,Se)₂ Heterojunction in thin film solar cells*. In: *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Seiten 1261–1264, 2001.
- [91] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald und H. W. Schock: *Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂*. J. Appl. Phys., 73(6):2902–2909, März 1993.
- [92] V. Probst, W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K. D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva und F. H. Karg: *Rapid CIS-process for high efficiency PV-modules: development towards large area processing*. Thin Solid Films, 387(1-2):262–267, Mai 2001.
- [93] Takashi Minemoto, Yasuhiro Hashimoto, Takuya Satoh, Takayuki Negami, Hideyuki Takakura und Yoshihiro Hamakawa: *Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with controlled conduction band offset of window/Cu(In,Ga)Se₂ layers*. J. Appl. Phys., 89(12):8327–8330, Juni 2001.
- [94] U. Rau, M. Schmitt, F. Engelhardt, O. Seifert, J. Parisi, W. Riedl, J. Rimmasch und F. Karg: *Impact of Na and S incorporation on the electronic transport mechanisms of Cu(In, Ga)Se₂ solar cells*. Solid State Communications, 107(2):59–63, Mai 1998.
- [95] U. Rau und H. W. Schock: *Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 69(2):131–147, 1999.
- [96] Leeor Kronik, Uwe Rau, Jean-Francois Guillemoles, Dieter Braunger, Hans-Werner Schock und David Cahen: *Interface redox engineering of Cu(In,Ga)Se₂ - based solar cells: oxygen, sodium, and chemical bath effects*. Thin Solid Films, 361-362:353–359, Februar 2000, ISSN 0040-6090.
- [97] R. N. Bhattacharya und K. Ramanathan: *Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with buffer layer alternative to CdS*. Solar Energy, 77(6):679–683, Dezember 2004, ISSN 0038-092X.
- [98] R.N. Bhattacharya, K. Ramanathan, L. Gedvilas und B. Keyes: *Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells with ZnS(O,OH), Zn-Cd-S(O,OH), and CdS buffer layers*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66(11):1862–1864, November 2005, ISSN 0022-3697.
- [99] Yasutoshi Ohtake, Tamotsu Okamoto, Akira Yamada, Makoto Konagai und Koki Saito: *Improved performance of Cu(InGa)Se₂ thin-film solar cells using evaporated Cd-free buffer layers*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 49(1-4):269–275, Dezember 1997, ISSN 0927-0248.
- [100] C. Platzer-Björkman, T. Törndahl, D. Abou-Ras, J. Malmström, J. Kessler und L. Stolt: *Zn(O,S) buffer layers by atomic layer deposition in Cu(In,Ga)Se₂ based thin film solar cells: Band alignment and sulfur gradient*. J. Appl. Phys., 100(4):044506–9, August 2006.
- [101] F. Couzinié-Devy, L. Arzel, N. Barreau, C. Guillot-Deudon, S. Harel, A. Lafond und J. Kessler: *Characterization of (In_{1-x}Al_x)₂S₃ thin films grown by co-evaporation*. Journal of Crystal Growth, In Press, Corrected Proof, 2010, ISSN 0022-0248.

- [102] 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: *Impact of Cd²⁺-treatment on the band alignment at the ILGAR-ZnO/CuIn(S,Se)₂ heterojunction*. Thin Solid Films, 431-432:272–276, Mai 2003.
- [103] Th. Glatzel, H. Steigert, S. Sadewasser, R. Klenk und M.Ch. Lux-Steiner: *Potential distribution of Cu(In,Ga)(S,Se)₂-solar cell cross-sections measured by Kelvin probe force microscopy*. Thin Solid Films, 480-481:177–182, Juni 2005.
- [104] Takashi Minemoto, Takuya Matsui, Hideyuki Takakura, Yoshihiro Hamakawa, Takayuki Negami, Yasuhiro Hashimoto, Takeshi Uenoyama und Masatoshi Kitagawa: *Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 67(1-4):83–88, März 2001.
- [105] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda und Y. Segawa: *Mg_xZn_{1-x}O as a II–VI widegap semiconductor alloy*. Applied Physics Letters, 72(19):2466–2468, 1998.
- [106] Th. Glatzel, S. von Roon, S. Sadewasser, R. Klenk, A. Jäger-Waldau und M.Ch. Lux-Steiner: *(Zn,Mg)O as window layer for Cd-free Chalcopyrite solar cells*. In: *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference EPVSEC*, Seite 1151, 2001.
- [107] Charlotte Platzer-Björkman: *Band Alignmen Between ZnO-Based and Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films for Hight Efficiency Solar Cells*. Dissertation, Uppsala University, 2006.
- [108] Kuo Feng Lin, Ching Ju Pan und Wen Feng Hsieh: *Calculations of electronic structure and density of states in the wurtzite structure of ZnMgO*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 94(1):167–171, Januar 2009.
- [109] T. Minemoto, T. Negami, S. Nishiwaki, H. Takakura und Y. Hamakawa: *Preparation of Zn_(1-x)Mg_xO films by radio frequency magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 372(1-2):173–176, 2000.
- [110] Badih El-Kareh: *Fundamentals of semiconductor processing technologies*. Springer, 1998, ISBN 0792395344, 9780792395348.
- [111] V. Srikant und D. R. Clarke: *On the optical band gap of zinc oxide*. Journal of Applied Physics, 83(10):5447–5451, 1998.
- [112] Jacques I. Pankove: *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications, 2. Auflage, Juni 1975, ISBN 0486602753.
- [113] T. Törndahl, C. Platzer-Björkman, J. Kessler und M. Edoff: *Atomic layer deposition of Zn_{1-x}Mg_xO buffer layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 15(3):225–235, Mai 2007.
- [114] R. Schmidt, B. Rheinländer, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, J. Lenzner, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, A. Rahm, H. C. Semmelhack und M. Grundmann: *Dielectric functions (1 to 5 eV) of wurtzite Mg_xZn_{1-x}O (x ≤ 0.29) thin films*. Applied Physics Letters, 82(14):2260–2262, 2003.

- [115] C. W. Teng, J. F. Muth, U. Ozgur, M. J. Bergmann, H. O. Everitt, A. K. Sharma, C. Jin und J. Narayan: *Refractive indices and absorption coefficients of $Mg_xZn_{1-x}O$ alloys*. Applied Physics Letters, 76(8):979–981, 2000.
- [116] Ching Ju Pan, Kuo Feng Lin, Wei Tse Hsu und Wen Feng Hsieh: *Reducing exciton–longitudinal optical phonon coupling with increasing Mg incorporation in $MgZnO$ powders*. Journal of Applied Physics, 102(12):123504, 2007.
- [117] K. Ramanathan, R.N. Bhattacharya, J. Granata, J. Webb, D. Niles, M.A. Contreras, H. Wiesner, F.S. Hasoon und R. Noufi: *Advances in the CIS research at NREL*. In: *Photovoltaic Specialists Conference, 1997., Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE*, Seiten 319–322, 1997.
- [118] B. Canava, J. -F. Guillemoles, E. -B. Yousfi, P. Cowache, H. Kerber, A. Loeffl, H. -W. Schock, M. Powalla, D. Hariskos und D. Lincot: *Wet treatment based interface engineering for high efficiency $Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells*. Thin Solid Films, 361-362:187–192, Februar 2000, ISSN 0040-6090.
- [119] David Cahen und Rommel Noufi: *Defect chemical explanation for the effect of air anneal on $CdS/CuInSe_2$ solar cell performance*. Applied Physics Letters, 54(6):558–560, Februar 1989.
- [120] U. Rau, D. Braunger, R. Herberholz, H. W. Schock, J. F. Guillemoles, L. Kronik und David Cahen: *Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of $Cu(In,Ga)Se_2$ films and devices*. Journal of Applied Physics, 86(1):497–505, 1999.
- [121] L. Weinhardt, O. Fuchs, D. Gross, E. Umbach, C. Heske, N. G. Dhere, A. A. Kadam und S. S. Kulkarni: *Surface modifications of $Cu(In,Ga)S_2$ thin film solar cell absorbers by KCN and H_2O_2/H_2SO_4 treatments*. Journal of Applied Physics, 100(2):024907–4, Juli 2006.
- [122] F. Hergert, S. Jost, R. Hock, M. Purwins und J. Palm: *Formation reactions of chalcopyrite compounds and the role of sodium doping*. Thin Solid Films, 515(15):5843–5847, Mai 2007.
- [123] F. Hergert, S. Jost, R. Hock, M. Purwins und J. Palm: *A thermodynamical approach to the formation reactions of sodium-doped $Cu(In,Ga)Se_2$* . Thin Solid Films, 511-512:147–152, Juli 2006.
- [124] J. Sterner, C. Platzer-Björkman und L. Stolt: *XPS/UPS Monitoring of ALCVD ZnO Growth on $Cu(In,Ga)Se_2$ Absorbers*. In: *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 2001*.
- [125] K. Ellmer: *Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties*. Journal of Physics D: Applied Physics, 33:R17–R32(1), 2000.
- [126] L. Weinhardt, T. Gleim, O. Fuchs, C. Heske, E. Umbach, M. Bär, H. J. Muffler, C. H. Fischer, M. C. Lux-Steiner, Y. Zubavichus, T. P. Niesen und F. Karg: *CdS and $Cd(OH)_2$ formation during Cd treatments of $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ thin-film solar cell absorbers*. Applied Physics Letters, 82(4):571–573, 2003.

- [127] T. Nakada und A. Kunioka: *Direct evidence of Cd diffusion into Cu(In,Ga)Se₂ thin films during chemical-bath deposition process of CdS films*. Applied Physics Letters, 74(17):2444–2446, April 1999.
- [128] L. et al. Weinhardt: *unveröffentlichte Daten*.
- [129] J. Palm, V. Probst, A. Brummer, W. Stetter, R. Tolle, T. P. Niesen, S. Visbeck, O. Hernandez, M. Wendl, H. Vogt, H. Calwer, B. Freienstein und F. Karg: *CIS module pilot processing applying concurrent rapid selenization and sulfurization of large area thin film precursors*. Thin Solid Films, 431:514–522, 2003. Times Cited: 9 Article English Cited References Count: 17 692vg.
- [130] J. Palm, V. Probst, W. Stetter, R. Toelle, S. Visbeck, H. Calwer, T. Niesen, H. Vogt, O. Hernandez, M. Wendl und F. H. Karg: *CIGSSe thin film PV modules: from fundamental investigations to advanced performance and stability*. Thin Solid Films, 451-52:544–551, 2004.
- [131] Dongxiang Liao und Angus Rockett: *Cu depletion at the CuInSe₂ surface*. Applied Physics Letters, 82(17):2829–2831, 2003.
- [132] S. H. Wei: *Reconstruction and energetics of the polar (112) and $\overline{(112)}$ versus the nonpolar (220) surfaces of CuInSe₂*. Phys. Rev. B, 65(8):081402–4, Februar 2002.
- [133] Alex Zunger: *Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of chalcopyrite semiconductors*. Phys. Rev. B, 64(24):241304–4, November 2001.
- [134] D. Abou-Ras, C.T. Koch, V. Küstner, P.A. van Aken, U. Jahn, M.A. Contreras, R. Caballero, C.A. Kaufmann, R. Scheer, T. Unold und H. W. Schock: *Grain-boundary types in chalcopyrite-type thin films and their correlations with film texture and electrical properties*. Thin Solid Films, 517(7):2545–2549, Februar 2009, ISSN 0040-6090.
- [135] Ludwig Bergmann: *Bergmann - Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6 (Festkörper)*. Wilhelm Raith, 1992.
- [136] C. Heske, G. Richter, Zhonghui Chen, R. Fink, E. Umbach, W. Riedl und F. Karg: *Influence of Na and H₂O on the surface properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films*. Journal of Applied Physics, 82(5):2411–2420, 1997.
- [137] Thomas Niesen: *Telefonische Mitteilung*, April 2009.
- [138] P. Pistor, N. Allsop, W. Braun, R. Caballero, C. Camus, Ch. H. Fischer, M. Gorgoi, A. Grimm, B. Johnson, T. Kropp, I. Lauer mann, S. Lehmann, H. Mönig, S. Schorr, A. Weber und R. Klenk: *Cu in In₂S₃: interdiffusion phenomena analysed by high kinetic energy X-ray photoelectron spectroscopy*. Physica Status Solidi (A), 206(5):1059–1062, 2009.
- [139] S. Spiering, A. Eicke, D. Hariskos, M. Powalla, N. Naghavi und D. Lincot: *Large-area Cd-free CIGS solar modules with In₂S₃ buffer layer deposited by ALCVD*. Thin Solid Films, 451-452:562–566, März 2004, ISSN 0040-6090.
- [140] D. Abou-Ras, G. Kostorz, A. Strohm, H. W. Schock und A. N. Tiwari: *Interfacial layer formations between Cu(In,Ga)Se₂ and In_xS_y layers*. J. Appl. Phys., 98(12):123512–7, Dezember 2005.

- [141] I. Lauermann, Ch. Loreck, A. Grimm, R. Klenk, H. Monig, M.Ch. Lux-Steiner, Ch. H. Fischer, S. Visbeck und T.P. Niesen: *Cu-accumulation at the interface between sputter-(Zn,Mg)O and Cu(In,Ga)(S,Se)₂ – A key to understanding the need for buffer layers?* Thin Solid Films, 515(15):6015–6019, Mai 2007.
- [142] 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. Riedl und F. Karg: *Semi-quantitative and non-destructive analysis of impurities at a buried interface: Na and the CdS/Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction.* Surface and Interface Analysis, 30(1):459–463, 2000.
- [143] A. Rockett, M. Bodegard, K. Granath und L. Stolt: *Na incorporation and diffusion in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂.* In: *Photovoltaic Specialists Conference, 1996., Conference Record of the Twenty Fifth IEEE*, Seiten 985–987, 1996.
- [144] D. Hariskos, S. Spiering und M. Powalla: *Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules.* Thin Solid Films, 480:99–109, 2005. Times Cited: 1 Article English Cited References Count: 65 927dw Sp. Iss. SI.
- [145] F. Säuberlich, J. Fritsche, R. Hunger und A. Klein: *Properties of sputtered ZnO films and its interfaces with CdS.* Thin Solid Films, 431-432:378–381, Mai 2003, ISSN 0040-6090.
- [146] Klaus Ellmer, Andreas Klein und Bernd Rech: *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells.* Springer-Verlag, 2008.
- [147] M. Bär, J. Reichardt, I. Sieber, A. Grimm, I. Kötschau, I. Lauermann, S. Sokoll, T. P. Niesen, M. C. Lux-Steiner und Ch. H. Fischer: *ZnO layers deposited by the ion layer gas reaction on Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin film solar cell absorbers – impact of damp-heat conditions on the layer properties.* Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 15(3):187–198, 2007.
- [148] Ch. H. Fischer, M. Bär, Th. Glatzel, I. Lauermann und M.C. Lux-Steiner: *Interface engineering in chalcopyrite thin film solar devices.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 90(10):1471–1485, Juni 2006.
- [149] N. Terada, R.T. Widodo, K. Itoh, S.H. Kong, H. Kashiwabara, T. Okuda, K. Obara, S. Niki, K. Sakurai, A. Yamada und S. Ishizuka: *Characterization of interface nature and band alignment in CBD-CdS/Cu(In,Ga)Se₂ bi-layer structure by photoemission and inverse photoemission spectroscopy.* Thin Solid Films, 480-481:183–187, Juni 2005, ISSN 0040-6090.
- [150] Ch. Loreck, I. Lauermann, A. Grimm, R. Klenk, M. Bär, S. Lehmann, S. Sokoll, M. Ch. Lux-Steiner, F. Erfurth, L. Weinhardt, C. Heske, S. Visbeck, T. P. Niesen, Ch. Jung und Ch. H. Fischer: *Interface chemistry between the sputter ZnMgO buffer and the CIGSSe Absorber.* In: *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Seite 1839, Dresden, Germany, 2006.
- [151] Peter Y. Yu und Manuel Cardona: *Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties.* Springer, Berlin, 3. Auflage, März 2005, ISBN 3540254706.

- [152] A. Grimm, R. Klenk, J. Klaer, I. Lauer mann, A. Meeder, S. Voigt und A. Neisser: *CuInS₂-based thin film solar cells with sputtered (Zn,Mg)O buffer*. Thin Solid Films, 518(4):1157–1159, Dezember 2009, ISSN 0040-6090.
- [153] R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M. C. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer und U. Rühle: *Solar cells based on CuInS₂ – an overview*. Thin Solid Films, 480:509–514, 2005.
- [154] R. Klenk, S. Bakehe, R. Kaigawa, A. Neisser, J. Reiß und M. Ch. Lux-Steiner: *Optimising the open-circuit voltage of Cu(In,Ga)S₂ solar cells—design and analysis*. Thin Solid Films, 451-452:424–429, März 2004.
- [155] Susanne Siebentritt: *Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells*. Thin Solid Films, 403-404:1–8, Februar 2002, ISSN 0040-6090.
- [156] R. Herberholz, V. Nadenau, U. Rühle, C. Köble, H. W. Schock und B. Dimmler: *Prospects of wide-gap chalcopyrites for thin film photovoltaic modules*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 49(1-4):227–237, Dezember 1997, ISSN 0927-0248.
- [157] L. Weinhardt, O. Fuchs, D. Gross, G. Storch, E. Umbach, N. G. Dhere, A. A. Kadam, S. S. Kulkarni und C. Heske: *Band alignment at the CdS/Cu(In,Ga)S₂ interface in thin-film solar cells*. Appl. Phys. Lett., 86(6):062109–3, Februar 2005.
- [158] J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Siemer, R. Klenk, K. Ellmer und D. Bräunig: *Efficient CuInS₂ thin-film solar cells prepared by a sequential process*. Semiconductor Science and Technology, 13(12):1456–1458, 1998.
- [159] R. Scheer, R. Klenk, J. Klaer und I. Luck: *CuInS₂ based thin film photovoltaics*. Solar Energy, 77(6):777–784, Dezember 2004, ISSN 0038-092X.
- [160] M. Bär, A. Ennaoui, J. Klaer, T. Kropp, R. Saez-Araoz, S. Lehmann, A. Grimm, I. Lauer mann, Ch. Loreck, St. Sokoll, H. W. Schock, Ch. H. Fischer, M. C. Lux-Steiner und Ch. Jung: *Intermixing at the heterointerface between ZnS/Zn(S,O) bilayer buffer and CuInS₂ thin film solar cell absorber*. J. Appl. Phys., 100(6):064911–9, September 2006.
- [161] R. Scheer und H. J. Lewerenz: *Photoemission study of evaporated CuInS₂ thin films. I. Surface stoichiometry and phase segregation*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 12(1):51–55, 1994.
- [162] Yoshio Onuma, Kenji Takeuchi, Sumihiro Ichikawa, Mina Harada, Hiroko Tanaka, Ayumi Koizumi und Yumi Miyajima: *Preparation and characterization of CuInS₂ thin films solar cells with large grain*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 69(3):261–269, Oktober 2001, ISSN 0927-0248.
- [163] M. Weber, R. Scheer, H. J. Lewerenz, H. Jungblut und U. Storkel: *Microroughness and Composition of Cyanide-Treated CuInS₂*. Journal of The Electrochemical Society, 149(1):G77–G84, 2002.
- [164] N. Barreau: *Indium sulfide and relatives in the world of photovoltaics*. Solar Energy, 83(3):363–371, März 2009.

- [165] P. Pistor, R. Caballero, D. Hariskos, V. Izquierdo-Roca, R. Wachter, S. Schorr und R. Klenk: *Quality and stability of compound indium sulphide as source material for buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*. Solar Energy Materials And Solar Cells, 93(1):148–152, Januar 2009.
- [166] S. Buecheler, D. Corica, D. Guettler, A. Chirila, R. Verma, U. Müller, T. P. Niesen, J. Palm und A. N. Tiwari: *Ultrasonically sprayed indium sulfide buffer layers for Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin-film solar cells*. Thin Solid Films, 517(7):2312–2315, Februar 2009.
- [167] N. A. Allsop, A. Schonmann, H. J. Muffler, M. Bar, M. C. Lux-Steiner und C. H. Fischer: *Spray-ILGAR indium sulfide buffers for Cu(In, Ga)(S, Se)₂ solar cells*. Progress In Photovoltaics, 13(7):607–616, November 2005.
- [168] Nicolas Barreau und Mickael Tessier: *Characterization of indium sulfide thin films containing copper*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1165:M08–21, 2009.
- [169] F. Jacob, N. Barreau, S. Gall und J. Kessler: *Performance of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂/(PVD)In₂S₃ solar cells versus gallium content*. Thin Solid Films, 515(15):6028–6031, Mai 2007, ISSN 0040-6090.
- [170] Nicolas Barreau: *Persönliche Mitteilung auf der Frühjahrstagung der MRS 2009 in San Francisco, USA, 2009*.
- [171] Thomas Painchaud, Nicolas Barreau und John Kessler: *Solar Grade CuInS₂ Thin Films Grown at 250°C*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1165:M08–22, 2009.
- [172] S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. L. Martin, F. R. McFeely und D. A. Shirley: *Relaxation and Final-State Structure in XPS of Atoms, Molecules, and Metals*. Faraday Discussions, 60:7–17, 1975.
- [173] D. Coster und R. de L. Kronig: *New type of auger effect and its influence on the x-ray spectrum*. Physica, 2(1-12):13–24, 1935, ISSN 0031-8914.
- [174] Alex Zunger: *Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂*. Phys. Rev. B, 28(10):5822–, November 1983.
- [175] L. Weinhardt, O. Fuchs, A. Peter, E. Umbach, C. Heske, J. Reichardt, M. Bär, I. Lauermann, I. Kotschau, A. Grimm, S. Sokoll, M. C. Lux-Steiner, T. P. Niesen, S. Visbeck und F. Karg: *Spectroscopic investigation of the deeply buried Cu(In,Ga)(S,Se)₂/Mo interface in thin-film solar cells*. Journal of Chemical Physics, 124(7):074705–5, 2006.
- [176] 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: *Damp-heat induced sulfate formation in Cu(In,Ga)(S,Se)₂-based thin film solar cells*. Applied Physics Letters, 81(24):4550–4552, Dezember 2002.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Eberhard Umbach gilt mein Dank für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für das mir dabei ermöglichte freie und selbstständige Experimentieren und für seine große Unterstützung bei der sehr rasanten Durchführung des Promotionsverfahrens.

Herrn Prof. Dr. Vladimir Dyakonov für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit und die äußerst kurzfristige Erstellung desselben.

Herrn Prof. Dr. Friedrich Th. Reinert für die mehrjährige Urlaubsvertretung, die dabei realisierten „lebenserhaltenden Maßnahmen“ und für sein offenes Ohr und seine Geduld bei den fast regelmäßig wiederkehrenden Gehaltsverhandlungen. Wer hat eigentlich die Schnäpse vom Nikolaus gezahlt . . . ?

Thomas Niesen und **Jörg Palm** von der Avancis GmbH & Co KG für die angenehme und kollegiale Kooperation während dieser Arbeit, das zuverlässige Versorgen mit Absorberproben und für die oft sehr kurzfristig angeforderte Freigabe der Daten für Veröffentlichungen jeglicher Art.

Alexander Grimm vom Helmholtz-Zentrum Berlin für die sehr freundschaftliche Zusammenarbeit der letzten Jahre, die Koordination bei der Fertigstellung der Proben, für das Vermessen der unzähligen Zellen, für seine ständige Diskussionsbereitschaft und für den unkomplizierten Erfahrungsaustausch während des ein oder anderen kühlen Bierchens.

Belinda Böhm für die Einführung und Hilfestellung beim Benutzen des optischen Spektrometers am Lehrstuhl der Physikalischen Chemie.

Den **Mitarbeitern der Mechanik- und Elektronikwerkstatt** danke ich für die vielen Reparaturen und Neuanfertigungen jeglicher Art, die Ratschläge beim Erstellen von Konstruktions- oder Schaltplänen und für so manchen unerwarteten Knalleffekt.

Achim Schöll und der gesamten Arbeitsgruppe gilt mein Dank für die sehr angenehme Atmosphäre am Lehrstuhl und für die gegenseitige Hilfsbereitschaft in allen Lebenslagen.

Benjamin Hußmann danke ich für die sehr intensive und freundschaftliche Zusammenarbeit während seiner Diplomarbeit. I was made for loving you, baby.

Roberto F. Duarte und **Marcus Bär** vom Helmholtz-Zentrum Berlin danke ich für die lockere und gleichzeitig sehr effektive Zusammenarbeit im Rahmen der Untersuchungen an den In_2S_3 -Pufferschichten.

Lothar Weinhardt möchte ich für seine große Unterstützung in allen Belangen hinsichtlich dieser Arbeit und darüber hinaus danken, für die dadurch entstandene Freundschaft, für seine immerwährende Geduld und für seinen nahezu grenzenlosen Optimismus, der nur durch Hunger oder den Anblick hingerichteter Elektronenkanonen zu bremsen ist.

Pavo Vrdoljak gebührt mein Dank für die gute Freundschaft in den letzten Jahren, für die dadurch äußerst angenehme Zusammenarbeit im Labor, für die wohnliche Innenraumgestaltung unserer UHV-Kammer durch die vergoldeten Fenster und die „Wanddeko“, für den legasthenischen Knecht Ruprecht, für so manche sinnfreie Diskussion und für die gemeinsame Bewältigung der vielen Freitagsprobleme (Wer riecht hier eigentlich so komisch?).

Klaus Müller und **Roman Kramer** danke ich für die vielen wunderbaren Wochenenden in den letzten Jahren und für die oft überraschenden, teilweise angejazzten Synkopen . So ist das Leben, so muss es sein ...

Meiner Frau Maren, von deren Existenz ich zu Beginn dieser Arbeit nicht zu träumen wagte, danke ich für ihren einzigartigen Humor und für meine Steuerklasse. Sus!

LEBENS LAUF

Felix Erfurth

Aktuelle Adresse: Lindahlstraße 1
97070 Würzburg
Deutschland
Email: Felix.Erfurth@physik.uni-wuerzburg.de
Telefon: +49 (0)931 31 85188

Persönliche Daten: Geburtsdatum: 29. Juni 1979
Geburtsort: Saalfeld/Saale
Nationalität: Deutsch
Familienstand: Verheiratet

Ausbildung:

- 07/1998 Abitur am Erasmus Reinhold Gymnasium in Saalfeld/Saale
- 10/1999 – 09/2001 Studium der Technischen Physik an der Technischen Universität Ilmenau, abgeschlossen mit Vordiplom.
- 10/2001 – 12/2004 Studium der Technischen Physik an der Technischen Universität München, abgeschlossen mit Diplom.
Hauptfächer: Halbleiterphysik, Laserphysik, Elektronische Bauelemente.
Titel der Diplomarbeit: *Characterization of quantum point contacts in Aluminum Arsenide.*
- 04/2005 – 02/2010 Promotion an der Universität Würzburg am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II.
Betreuer: Prof. Dr. E. Umbach.
Titel der Doktorarbeit: *Elektronenspektroskopie an Cd-freien Pufferschichten und deren Grenzflächen in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Dünnschichtsolarzellen.*