

Mechanismen der Grenzflächenausbildung des Cu(In,Ga)Se₂-Systems

dem Fachbereich
Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

vorgelegt als

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
des
Doktors der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)

von

Dipl.-Ing.

Thomas Schulmeyer

aus Bensheim

im April 2005

D17

Für meine Eltern

*Arbeit ist die Bedingung des Lebens,
das Ziel Weisheit,
und Glückseligkeit ist der Preis.*

Friedrich Schiller

'Der Spaziergang unter den Linden'
- frühe philosophisch-ästhetische Schriften -

Abgabe der Arbeit: 22. April 2005

Mündliche Prüfung: 14. Juli 2005

Dekan: Prof. Dr. H. von Seggern

Referent: Prof. Dr. W. Jaegermann

Korreferent: Prof. Dr. H. von Seggern

Inhaltsverzeichnis

1. Ziel der Arbeit und Aufgabenstellung	1
I. Grundlagen	3
2. Das Cu(In,Ga)Se₂-Materialsystem	5
2.1. Materialsysteme in der Photovoltaik	5
2.2. Die Cu(In,Ga)Se ₂ -Dünnschichtsolarzelle	6
2.3. Der Einfluss der Kupferkonzentration	10
2.4. Bandanpassungen	12
2.4.1. Halbleiter-Heterogrenzflächen	12
2.4.2. Grenzflächen des Cu(In,Ga)Se ₂ /CdS-Systems	14
2.5. Selbstkompensation	16
2.5.1. Die Kompensation von Ladungsträgern in Halbleitermaterialien	17
2.5.2. Die Selbstkompensation des Cu(In,Ga)Se ₂ -Systems	19
2.5.3. Mögliche Auswege aus der Selbstkompensation	21
3. Experimentelle Methoden	23
3.1. Photoelektronenspektroskopie	23
3.1.1. Experimenteller Aufbau	23
3.1.2. Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie	24
3.1.3. Bestimmung der Bandanpassung von Halbleiter-Heterokontakten mittels Photoelektronenspektroskopie	26
3.2. Elektrische Charakterisierung	28
3.2.1. Strom-Spannungs-Kennlinien	28
3.2.2. Quantenausbeute	31
3.2.3. Kapazitäts-Spannungs-Messung	32
II. Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen	37
4. Präparation von Solarzellen und deren Eigenschaften	39
4.1. Strom-Spannungs-Kennlinien	40
4.2. Quantenausbeute und Laserstrahl induzierte Strommessung	42
5. Zeitabhängige Kapazitäts-Messungen	45
5.1. Kapazitäts-Messung als Funktion der Spannung	45
5.2. Kapazitäts-Messung als Funktion der Zeit	49
5.3. Die Simulation zeitabhängiger Kapazitäts-Messungen	51

III. Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen	57
6. Präparation unterschiedlicher Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen	59
6.1. Die Selen Schutzschicht und deren Einfluss auf die Solarzeleigenschaften . . .	59
6.2. Photoelektronenspektroskopie an Cu(In,Ga)Se ₂ -Oberflächen	61
7. Zustandsdichten im Valenzband	71
7.1. Die Bestimmung der Zustandsdichte	72
7.2. Zustandsdichten im CuGaSe ₂ -Valenzband	74
IV. Cu(In,Ga)Se₂-Grenzflächen	77
8. Die Cu(In,Ga)Se₂/CdS-Grenzfläche	79
8.1. Das Referenzsystem	79
8.2. Einfluss des Cu-Gehaltes an der Cu(In,Ga)Se ₂ -Oberfläche	82
8.2.1. Kupferreiche und kupferarme Oberflächen im Vergleich	84
8.2.2. Selbstkompensation der kupferreichen Cu(In,Ga)Se ₂ -Oberfläche?	89
8.3. Einfluss des Ga-Gehaltes des Cu(In,Ga)Se ₂ -Absorbers	90
8.3.1. Valenzbandoffsets bei unterschiedlichem Gallium-Gehalt	91
8.3.2. Das kupferreiche CuGaSe ₂ /CdS-System	93
8.4. Einfluss des Natriums im Cu(In,Ga)Se ₂ -Absorber	94
8.5. Die Chemie der Grenzfläche	95
8.5.1. Untersuchungen zur Interdiffusion	96
8.5.2. Temperaturinduzierte Grenzflächenreaktionen	101
9. Grenzflächenausbildung zu verschiedenen II-VI-Halbleitern	105
10. Temperaturabhängige Oberflächenphotospannung	107
10.1. Experimentelle Herangehensweise	107
10.2. Bandanpassung zwischen Volumen und Oberfläche	108
V. Abschließende Diskussion	113
11. Die Grenzflächenausbildung zwischen Absorber- und Pufferschicht	115
11.1. Zusammenstellung der Ergebnisse	115
11.2. Mechanismen der Grenzflächenausbildung	121
11.3. Mögliche Ursachen für die beobachteten Mechanismen	122
11.3.1. Chemische Eigenschaften	122
11.3.2. Elektronische Eigenschaften	125
11.3.3. Auswirkungen auf die Eigenschaften der Solarzelle	126
12. Schlussfolgerungen und Ausblick	127
Literaturverzeichnis	129

Anhang	135
Spektrenserien	IV
Danksagungen	V
Lebenslauf	VII
Veröffentlichungen, Buchbeiträge und Konferenzbeiträge	IX

1. Ziel der Arbeit und Aufgabenstellung

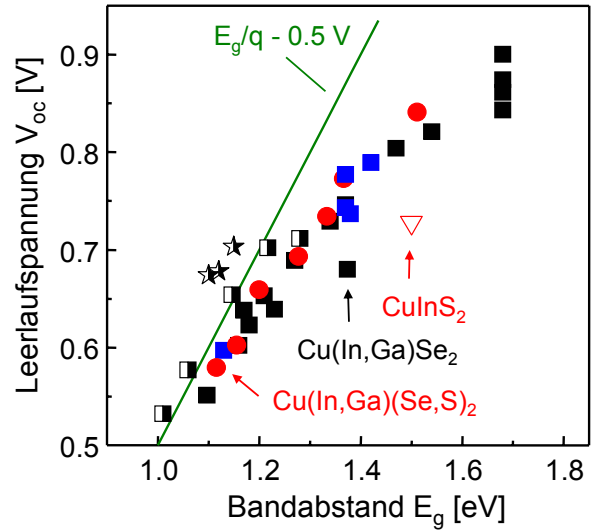
Im Hinblick auf den enormen Anstieg der Weltbevölkerung stellt die Nutzung und Erforschung von regenerativen Energiequellen die größte Herausforderung der Menschheit in diesem Jahrtausend dar. Solarzellen sind eine der erfolgversprechendsten Möglichkeiten, Energie aus einer für unsere Zeitdimensionen unversiegbaren Quelle nutzbar zu machen. Solarzellen setzen sich im Allgemeinen aus verschiedenen Halbleitermaterialien zusammen. Die elektrischen Eigenschaften solcher Bauelemente sind, wie auch bei Leuchtdioden oder Feldeffekt-Transistoren, auf die elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen zwischen den verschiedenen Halbleitern zurückzuführen. Ein fundamentales Verständnis solcher Grenzflächen ist für die Optimierung des Bauteils unerlässlich.

Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen erreichen höhere Wirkungsgrade als alle anderen Dünnschichtsolarzellen und bieten zudem die Möglichkeit einer weiteren Optimierung der elektrischen Eigenschaften. Solche Solarzellen weisen den höchsten Wirkungsgrad auf, wenn etwa 30% der Indiumgitterplätze im Absorbermaterial durch Gallium ersetzt werden [1]. Dies kann durch den erhöhten Bandabstand des Cu(In,Ga)Se₂-Halbleitersystems erklärt werden. Die Bandlücke dieses Systems beträgt etwa 1,2 eV, im Gegensatz zu einem Bandabstand von etwa 1,0 eV des CuInSe₂-Systems. Ein Bandabstand von 1,2 eV stellt jedoch noch nicht die optimale Anpassung an das vorgegebene Sonnenspektrum dar. Eine größere Bandlücke würde zu einer weiteren Erhöhung der Leerlaufspannung bei einem gleichzeitig geringen Verlust an Kurzschlussstrom führen. Ebenso ist ein großer Bandabstand eine Voraussetzung für die Entwicklung einer Chalkopyrit-Tandem-Solarzelle. Abbildung 1.1 ist jedoch zu entnehmen, dass eine weitere Erhöhung des Bandabstands durch Zulegieren von Gallium zu einer Sättigung der Leerlaufspannung und somit, durch die bedingte Reduktion des Kurzschlussstroms, zu einer Verringerung des Wirkungsgrades [2, 3] führt. Im Rahmen eines Verbundprojektes des Bundesministerium für Bildung & Forschung (BMBF) wird die Spannungsmaximierung des Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsystems untersucht, wobei die vorliegende Arbeit ein Teilprojekt dieses *Hochspannungsnetzes* darstellt. Dieses Teilprojekt beschäftigt sich mit dem Einfluss von Grenzflächeneigenschaften auf die beobachtete Sättigung der Leerlaufspannung.

Zum einen stellt die Analyse der Bandanpassung zwischen Absorber- und Pufferschicht in Abhängigkeit des Galliumgehaltes einen wichtigen Schritt zum besseren Verständnis der Grenzflächeneigenschaften dar. In der Literatur sind vereinzelt Arbeiten zu finden, die die Eigenschaften der Grenzflächen näher beleuchten. Allerdings wurden solche Untersuchungen oft an Modellsystemen, wie zum Beispiel Einkristalle durchgeführt, deren Eigenschaften wiederum nicht auf technologisch relevante polykristalline Solarzellen übertragen werden können. Ebenso liegt keine ausreichende Systematik vor, so dass die unterschiedlich präparierten Grenzflächen nicht untereinander vergleichbar sind. Das erschwert das Verständnis und eine Einordnung der beobachteten physikalischen Effekte.

Zum anderen kann die Defektverteilung in Abhängigkeit von der Position des Fermi-Niveaus in der Bandlücke des Cu(In,Ga)Se₂-Halbleiters als zweite Ursache für die Sättigung der Leerlaufspannung untersucht werden. Eine hohe Leerlaufspannung kann nur dann erreicht werden, wenn sich das Fermi-Niveau an der Grenzfläche zwischen Puffer- und Absorberschicht nahe des Leitungsbandminimums befindet. Dies setzt jedoch eine ungestörte Verschiebung des Fermi-Niveaus in der Bandlücke des Absorbers voraus. Induziert die Verschiebung des Fermi-Niveaus

Abbildung 1.1: Im Gegensatz zu dem theoretisch erwarteten linearen Anstieg der Leerlaufspannung mit zunehmender Bandlücke im $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -System zeigen experimentelle Ergebnisse eine Sättigung der Leerlaufspannung ab einer Bandlücke von etwa 1,3 eV [2, 3]. Da der Kurzschlussstrom mit steigender Bandlücke abnimmt, resultiert aus der Sättigung der Leerlaufspannung eine Abnahme des Wirkungsgrades.



Defekte in der Bandlücke, die ein weiteres Verschieben des Fermi-Niveaus zur Leitungsbandunterkante verhindern, so kann dies der Grund für die Sättigung der Bandverbiegung im Absorbermaterial sein, die die Voraussetzung für eine hohe Leerlaufspannung der Solarzelle ist. Systematische Grenzflächenuntersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie von polykristallinen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächen im Ultrahochvakuum werden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Das Absorbermaterial wird aus der Solarzellenproduktion entnommen, um eine möglichst realitätsnahe Untersuchung des Bauteils zu gewährleisten. Lediglich die nasschemische Präparation der Pufferschicht wird durch eine vakuumfreundliche Präparationsmethode ersetzt. Weiterhin können elektrische Charakterisierungsmethoden an identisch präparierten Proben das Spektrum sinnvoll erweitern. Effekte die bei elektrischen Charakterisierungsmethoden auftreten, können dann in Zusammenhang mit Ergebnissen der Grenzflächenuntersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie diskutiert werden.

Teil I.
Grundlagen

2. Das Cu(In,Ga)Se₂-Materialsystem

2.1. Materialsysteme in der Photovoltaik

Eine Solarzelle besteht im Wesentlichen aus einer Halbleiterdiode, die elektromagnetische Strahlung direkt in elektrische Energie umwandeln kann. Hierbei erzeugen die absorbierten Photonen Elektronen-Loch-Paare, die aufgrund des elektrischen Feldes der Halbleiterdiode räumlich getrennt werden können.

In der Photovoltaik kommen zwei verschiedene Systeme zum Einsatz, wobei der größte Anteil von Siliziumsolarzellen abgedeckt wird. Silizium wurde bereits mehrere Jahrzehnte eingehend untersucht. Aus diesem Grund sind die physikalischen Grundlagen und notwendigen Prozessierungstechniken weitgehend bekannt. Dünnschichtsolarzellen stellen eine zweite Systemgruppe in der Photovoltaik dar. In Abbildung 2.1 sind Energiebanddiagramme dargestellt, an denen die Vor- und Nachteile beider Systeme erläutert werden sollen. Auf der linken Seite ist das Energiebanddiagramm einer Siliziumsolarzelle abgebildet, das im Wesentlichen aus einem p-dotierten Absorber und einer n-dotierten Pufferschicht besteht. Solche Systeme können Wirkungsgrade von bis zu 24,7% erreichen [4]. Silizium bietet allerdings für den Einsatz in der Photovoltaik zwei entscheidende Nachteile. Zum einen weist Silizium, durch seine indirekte Energielücke, einen sehr geringen Absorptionskoeffizienten auf. Um einen möglichst großen Anteil des einfallenden Lichts zu nutzen, sind solche Solarzellen auf eine Absorberschichtdicke von mehreren 100 μm angewiesen. Große Diffusionslängen sind für die effektive Ladungstrennung notwendig, die jedoch nur durch eine extrem hohe Reinheit des Materials, bzw. durch eine geringe Konzentration an Rekombinationszentren realisiert werden kann. Für Silizium sind solche Prozesstechniken zwar

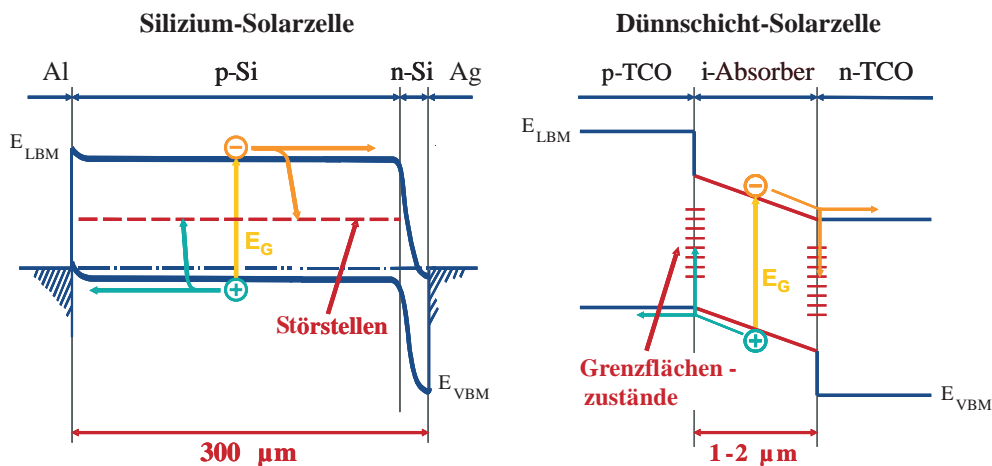
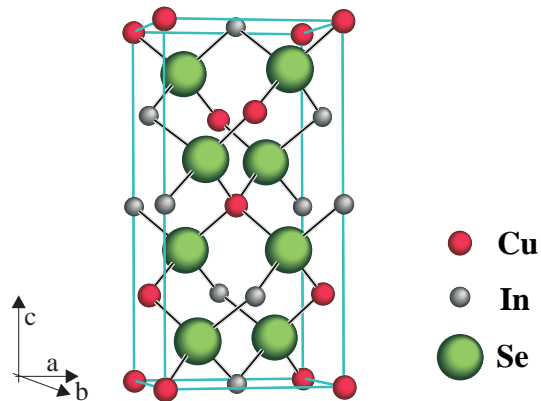


Abbildung 2.1: Energiebanddiagramme von Silizium- und Dünnschicht-Solarzellen. Der geringe Absorptionskoeffizient des Siliziums führt zu einer größeren Dicke der Absorberschicht, die für den Ladungstransport eine hohe Reinheit aufweisen muss. Dünnschicht-Solarzellen, deren Halbleitermaterialien eine direkte Energielücke aufweisen, können aufgrund der geringen Diffusionslänge der photogenerierten Ladungsträger auf eine aufwendige Präparation des Absorbermaterials verzichten.

Abbildung 2.2: Einheitszelle des CuInSe_2 -Systems, das in der Chalkopyrit-Struktur kristallisiert. Beim Übergang von CuInSe_2 zu CuGaSe_2 wird Gallium durch Indium ersetzt, wobei sich das Verhältnis des Gitterparameters c/a und die energetische Bandlücke mit steigendem Galliumanteil linear vergrößert.



vorhanden, diese sind jedoch wegen des großen Aufwandes sehr kostenintensiv.

Auf der rechten Seite ist ein idealisiertes Energiebanddiagramm einer Dünnschicht-Solarzelle, bestehend aus einem p-leitenden Rückkontakt, einem intrinsischen Absorber und einem n-leitenden Frontkontakt dargestellt. Halbleitermaterialien mit einer direkten Bandlücke, wie zum Beispiel CdTe oder $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, weisen eine sehr hohe Lichtabsorption auf, die eine Reduktion der notwendigen Dicke der Absorberschicht auf nur wenige Mikrometer zulässt. Solche Systeme sind somit nicht auf eine hohe Reinheit angewiesen, die sich in einer kostengünstigen Herstellung niederschlägt. Allerdings handelt es sich bei dieser Kombination von unterschiedlichen Halbleitermaterialien um gitterfehlangepasste Systeme, die wiederum eine erhöhte Dichte an Rekombinationszentren an der Grenzfläche zur Folge haben. Solche Systeme weisen einen geringeren Wirkungsgrad als die Silizium-Systeme auf. Der Wirkungsgrad des CdTe -Systems liegt beispielsweise bei 16,5% [4].

Der Einsatz von Dünnschichtsystemen in der Photovoltaik ist aufgrund ihrer kostengünstigen Produktion sehr vielversprechend. Allerdings weisen diese Systeme eine große Differenz zwischen theoretisch erreichbarem und realisiertem Wirkungsgrad auf. Die intensive Erforschung der Grenz- und Oberflächen ist somit von entscheidender Bedeutung für die Steigerung des Wirkungsgrades solcher Dünnschichtsysteme.

2.2. Die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichtszelle

$\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ ist das Material für Dünnschichtszellen, die höhere Wirkungsgrade erreichen als alle anderen Dünnschichtsysteme. In den letzten Jahren konnte der Wirkungsgrad von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Rekordsolarzellen im Labormaßstab von 18,8 [1] über 19,2 [5] auf 19,5% [6] gesteigert werden. Weiterhin wurde auch von einem Modul-Wirkungsgrad von 13,4% (3459 cm^2) berichtet [4].

Das $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -System kristallisiert in der tetragonalen Chalkopyrit-Struktur, deren Raumgruppe mit $I\bar{4}2d$ angegeben wird [7]. Die Anordnung der Atome im Kristallgitter ist auf zwei in c -Richtung aufeinandergestellte kubisch flächenzentrierte Einheitszellen zurückzuführen, wobei jede zweite Tetraederlücke mit einem Selenatom besetzt ist. Diese Atomanordnung wird als Zinkblendestruktur bezeichnet. In Abbildung 2.2 ist die Einheitszelle des CuInSe_2 -Chalkopyritsystems dargestellt. Die Gitterplätze des Indiums können kontinuierlich mit Gallium besetzt werden, ohne die Struktur der Einheitszelle zu ändern. Lediglich das Verhältnis der Gitterkonstante c/a steigt linear mit dem Galliumgehalt an [7]. Weiterhin vergrößert sich die Bandlücke des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Systems mit zunehmendem Galliumgehalt von 1,04 eV (CuInSe_2) auf 1,68 eV (CuGaSe_2). Theoretische Untersuchungen zeigen, dass diese Zunahme der

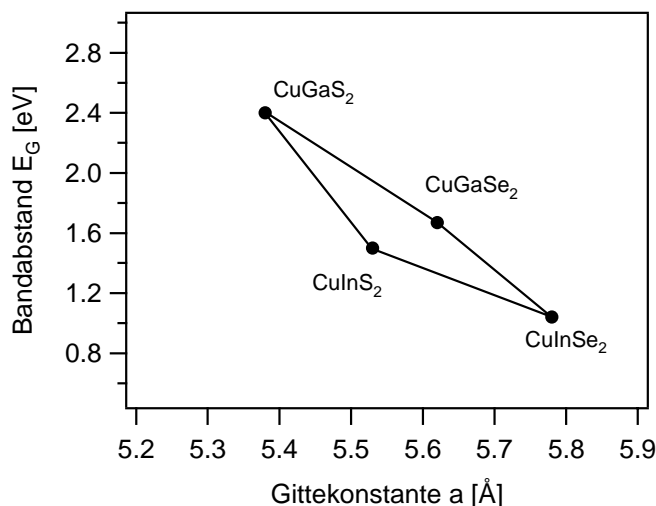


Abbildung 2.3: Zusammenhang zwischen Bandabstand und Gitterkonstante im $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -System. Die Bandlücke kann durch Variation des Gallium- und des Schwefelgehaltes in einem Energiebereich von etwa 1,0 eV bis 2,4 eV variiert werden.

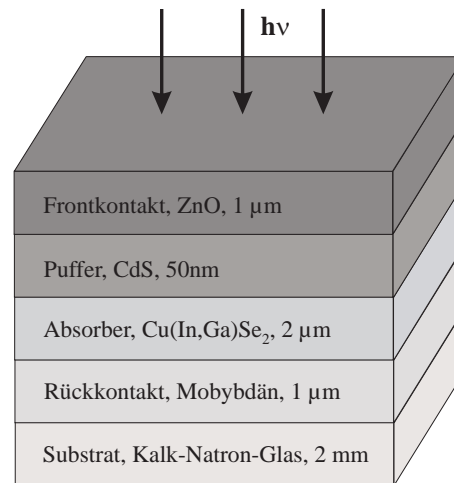
Bandlücke auf eine höhere Position des Leitungsbandminimums zurückzuführen ist, während die energetische Position des Valenzbandmaximums nahezu konstant bleibt [8]. Der Zusammenhang zwischen Gitterkonstante und Energielücke sei in Abbildung 2.3 anhand des $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Systems verdeutlicht. Durch Variation der Gallium- und der Schwefelkonzentration des $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Systems, kann die Bandlücke in einem Energiebereich zwischen 1,0 eV und 2,4 eV variiert werden, wobei die Gitterkonstante a einen Wert zwischen 5,4 Å und 5,8 Å annehmen kann.

Ohne Zugabe von Dotierelementen weisen $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Systeme eine p-Dotierung auf. Das Verständnis zu den Ursachen, die zu dieser Eigendotierung führt, ist sehr gering. Bei der Präparation von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorberschichten werden Indium und Gallium im Überschuss angeboten, was die Ausbildung von Kupferleerstellen begünstigt. Diese Kupferleerstellen sind Akzeptoren, die verantwortlich für die p-Leitung der Absorberschicht sein könnten.

Ein schematischer Aufbau einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichtsolarzelle ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Die elektrischen Eigenschaften einer Solarzelle sind mit der elektronischen Struktur der unterschiedlichen Halbleitermaterialien und deren Anpassung untereinander korreliert. Hierbei ist es entscheidend, die Barrieren des Ladungstransports zu untersuchen und zu modifizieren. Solche elektronischen Strukturen können anhand von Banddiagrammen visualisiert werden, wie es in Abbildung 2.5 für eine $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ -Solarzelle beispielhaft dargestellt ist. Das Sonnenlicht wird im Absorbermaterial CuInSe_2 absorbiert und bildet Elektronen-Loch-Paare. Bei einer kurzgeschlossenen Solarzelle werden die negativen Ladungsträger im Leitungsband aufgrund eines elektrischen Feldes von den positiven Ladungsträgern im Valenzband örtlich getrennt, wobei die Elektronen eine elektrostatische Kraft in Richtung des ZnO-Frontkontaktes und die positiven Ladungsträger eine elektrostatische Kraft in Richtung des Molybdän-Rückkontaktes erfahren. Die Diskontinuitäten im Leitungs- (ΔE_{LBM}) und im Valenzband (ΔE_{VBM}) stellen Barrieren für den Ladungstransport der Elektronen bzw. der Löcher da. Untersuchungen solcher Bandanpassungen geben demzufolge einen Aufschluss über den Ladungstransport und letztendlich über die elektrischen Eigenschaften des Bauteils.

Handelsübliches Kalk-Natron-Glas bildet das Substratmaterial dieses Dünnschichtsystems. Seitdem Kalk-Natron-Glas für die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle genutzt wird, konnte die Solarzellencharakteristik erheblich verbessert werden, wobei die Ursache bisher noch nicht vollständig aufgeklärt ist. Natrium diffundiert während des späteren Schichtwachstums des Absorbers in diesen ein und verbessert dadurch die elektrischen Eigenschaften der Dünnschichtsolarzelle [9]. Das eingebrachte Natrium bildet mit den Selenatomen der Absorberschicht NaSe_x -Verbindungen [10], die möglicherweise die Filmwachstumsgeschwindigkeit des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbers ver-

Abbildung 2.4: Schematischer Schichtaufbau einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichtsolarzelle (nicht maßstabsgerecht). Die einzelnen funktionalen Schichten werden nacheinander auf ein natriumhaltiges Glassubstrat abgeschieden, was einen kostengünstigen kontinuierlichen Prozessablauf ermöglicht. Die Photoneneinkopplung erfolgt durch den transparenten Frontkontakt ZnO.



ringern und somit einen Grund für die erhöhte Korngröße und für die verbesserten Eigenschaften von Absorberschichten darstellen [11], die auf natriumhaltigem Glas aufgebracht wurden. Der Einfluss des Natriums auf die Ober- und Grenzflächeneigenschaften zwischen Absorber und Puffer wurde unter anderem in Arbeiten von Heske *et al.* behandelt. Hierbei wurde Natrium in einem PVD-Prozess auf eine $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche aufgebracht. Bereits bei einer Natrium-Schichtdicke von $0,05 \text{ \AA}$ wurde eine Bandverbiegung von 140 meV induziert und der Oberflächendipol des Absorbers reduziert [12]. In Verbindung mit H_2O bildet sich ein $\text{Na-O-Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Komplex, der die Notwendigkeit der Verkapselung natriumhaltiger $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorber unterstreicht [13]. Durch die Kombination von Photoelektronenspektroskopie und Röntgenemissionsspektroskopie konnte gezeigt werden, dass Natrium sich vorrangig an der Grenzfläche zwischen Absorber- und Puffer-Schicht anlagert [14]. Weiterhin ist der maximale Natriumgehalt an dieser Grenzfläche begrenzt, unabhängig wie viel Natrium der Grenzfläche angeboten wird [15].

Weitergehende Studien des Einflusses von Natrium auf Grenz- und Oberflächen wurden in Arbeiten von Klein *et al.* veröffentlicht. In diesen Untersuchungen wurde Natrium einer gespaltenen CuInSe_2 -Einkristalloberfläche, die in (011) Richtung orientiert war, angeboten [16, 17]. Das aufgebrachte Natrium induzierte eine Bandverbiegung von 300 meV . Anhand von Valenzbandspektren wurde ein deutlicher Emissionsverlust bei einer Bindungsenergie von etwa 3 eV nachgewiesen. Dies ist auf eine reduzierte Kupferkonzentration an der CuInSe_2 -Oberfläche zurückzuführen.

Während der Temperaturbehandlung des Substrates bei der Präparation der Absorberschicht entsteht an der Grenzfläche zwischen Absorber und Rückkontakt eine MoSe_2 -Zwischenschicht [18]. Diese hat einen positiven Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle. Die Bandlücke von MoSe_2 beträgt $1,3 \text{ eV}$ und ist somit um etwa $0,1 \text{ eV}$ größer als die Bandlücke eines $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbers mit einem Galliumgehalt von 30%. Entsprechend der Silizium-Solarzelle kann sich dadurch ein so genanntes *back-surface field* ausbilden, das die Ladungsträgerseparation verbessert [19].

Die Abscheidung der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorberschicht kann zum Beispiel in einem *single-layer* Prozess durch Koverdampfung von allen Elementen auf ein geheiztes Substrat erfolgen. Der *single-layer* Prozess ist dadurch charakterisiert, dass die Aufdampfraten und die Substrattemperatur während der Schichtdeposition annähernd konstant sind. Demzufolge wird bei diesem Verfahren eine $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorberschicht mit nahezu konstanter Zusammensetzung präpariert. Meist werden die Solarzelleneigenschaften durch ein empirisch optimiertes Programm für unterschiedliche Verdampfungsraten einzelner Elemente bestimmt. Damit ist es möglich, die Elementkonzentration senkrecht zur Absorberoberfläche zu variieren [1, 20]. Da nun Schicht-

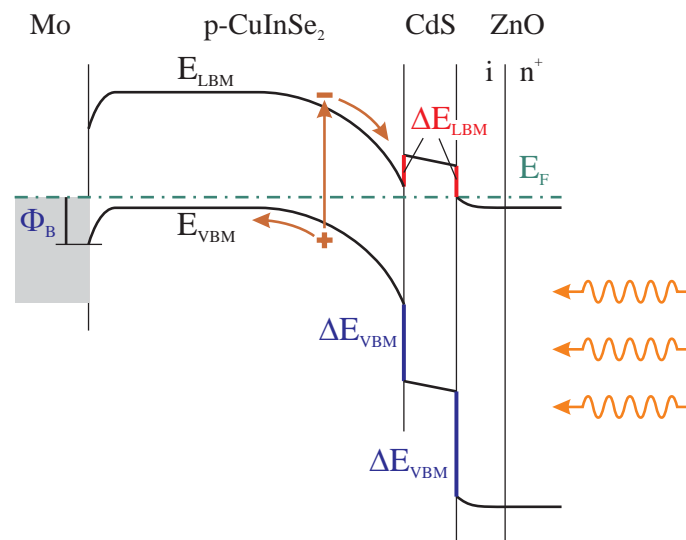


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Banddiagramms einer CuInSe₂-Solarzelle [29]. Die sich durch die Bandanpassung ergebende Diskontinuitäten werden im Valenzband mit ΔE_{VBM} bzw. im Leitungsband mit ΔE_{LBM} bezeichnet.

abfolgen unterschiedlicher Elementkonzentrationen im Absorbermaterial unterschieden werden können, werden solche Schichtpräparationen als Zweistufen- oder Dreistufen-Prozess bezeichnet. Weiterhin kann der Cu(In,Ga)Se₂-Absorber auch sequentiell aufgebracht werden. Hierzu werden die Elemente Kupfer, Indium und Gallium durch einen Sputterprozess aufgebracht und anschließend mit einer Selen-schicht bedeckt. Ein abschließender Heizschritt ermöglicht die Bildung der Cu(In,Ga)Se₂-Verbindung [21–23].

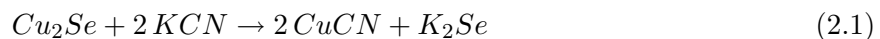
Als n-dotierten Halbleiter dieses Heterokontaktes wird in der Regel CdS verwendet. Lediglich eine 50 nm dicke Schicht, die in einem nasschemischen Präparationsschritt abgeschieden wird, genügt, um beste Wirkungsgrade zu erzielen. Die Notwendigkeit dieser Pufferschicht zwischen Absorber und transparentem Frontkontakt steht zur Diskussion. Möglicherweise dient der Puffer als Schutzschicht für den Cu(In,Ga)Se₂-Absorber vor der Sputterdeposition des Frontkontaktes. Aufgrund der schlechten Akzeptanz von cadmiumhaltigen Solarzellen, ergaben sich vielfältige Bestrebungen cadmiumfreie Solarzellen zu entwickeln. In₂S₃ oder ZnS(O,OH) wären als sehr gute alternative Pufferschichten zu erwähnen. Im Labormaßstab konnten bei Solarzellen mit In₂S₃-Pufferschichten bereits 16,4 [24] und im Modulmaßstab (30x30 cm²) 12,9% [25–27] erreicht werden. Solarzellen mit ZnS(O,OH)-Pufferschichten erreichen einen Wirkungsgrad von 18,6% [28]. Ebenso ist es wünschenswert, den für die Produktion umständlichen und kostenerhöhenden nasschemischen Depositionsschritt des Puffers durch einen Vakuumpräparationsschritt zu ersetzen. Dünnschichtsolarzellen, deren In₂S₃-Puffer in einem Vakuumprozess abgeschieden wurde, erreichten bereits Wirkungsgrade von 15% [30].

ZnO bildet mit einer Bandlücke von etwa 3,3 eV den transparenten Frontkontakt [31]. Bei dieser Präparation wird zuerst eine etwa 200 nm dicke undotierte ZnO-Schicht abgeschieden, gefolgt von einer sehr hoch dotierten ZnO-Schicht. Es wurde darüber spekuliert, dass die undotierte ZnO-Schicht als Diffusionsbarriere dienen könnte, um eine Diffusion des Dotierelementes Aluminium vom Frontkontakt in den Absorber zu verhindern [32]. Weiterhin könnte eine undotierte ZnO-Zwischenschicht einen Kurzschluss der Solarzelle zwischen der hoch dotierten ZnO-Schicht und dem leitfähigen Molybdän-Rückkontakt vermeiden.

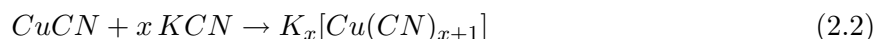
2.3. Der Einfluss der Kupferkonzentration

Die Kupferkonzentration des Cu(In,Ga)Se₂-Systems beträgt bei Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden zwischen 21 und 24%. Diese Absorber werden bei einer Substrattemperatur von etwa 550 °C abgeschieden. Diese Zusammensetzung lässt sich anhand des quasibinären Cu₂Se - In₂Se Phasendiagramms der α -Phase zuordnen. Der relevante Temperaturbereich des Phasendiagramms ist in Abbildung 2.6 (links) wiedergegeben. Bei Raumtemperatur ist der Existenzbereich dieser α -Phase auf Kupferkonzentrationen von nur 24 bis 24,5% beschränkt. Demzufolge ist eine Phasenseparation während des Abkühlens des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers in eine α - und eine β -Phase zu erwarten. Die geringe Kupferkonzentration im Volumen des Absorbers und der daraus resultierenden Phasenseparation wurde mittels Photoelektronenspektroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie EDX von Schmid *et al.* untersucht [33]. Die Phasenseparation bei kupferarm präparierten Absorbieren führt zu einer kupferarmen Oberflächenzusammensetzung, deren Stöchiometrie der β -Phase entspricht. Dieser Zusammenhang zwischen Volumen- und Oberflächenzusammensetzung ist Abbildung 2.6 (rechts) zu entnehmen.

Diskussionen über die Existenz und die Eigenschaften der kupferarmen Oberflächenphase decken ein sehr weites Feld der Cu(In,Ga)Se₂-Forschung ab. Röntgenbeugung bei streifendem Einfall ist eine Möglichkeit, näheres über diese Oberflächenphase zu lernen. In Arbeiten von Kötschau *et al.* wurden die Ergebnisse einer solchen Messserie an Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschichten mit einer Modellrechnung verglichen. Anhand dieser Rechnung konnte die Dicke der kupferarmen Oberfläche in Abhängigkeit von einem Rekristallisationsschritt von 67 bzw. 115 nm angegeben werden [34, 35]. Dazu ist widersprüchliches in Arbeiten von Rockett *et al.* zu lesen [36, 37]. Untersuchungen mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie weisen auf eine Dicke der kupferarmen Phase von 1-2 Monolagen bei einem epitaktischen Dünnschichtsystem hin. Allerdings war eine kontaminationsfreie Präparation solcher Oberflächen nicht möglich, was die Aussagen dieser Veröffentlichung relativiert. Der in den Arbeiten beschriebene starke Abfall der Kupferintensität bei großen Emissionswinkeln relativ zur Probennormalen könnte auch durch eine wenige Monolagen dicke Kontaminationsschicht hervorgerufen worden sein. Zudem handelt es sich bei Rockett um epitaktische Dünnschichtsysteme. Weiterhin können Beugungseffekte der Photoelektronen die Intensitätsverhältnisse beeinflussen. Ein Vergleich zu den unterschiedlich präparierten polykristallinen Schichten bei Kötschau ist deshalb fraglich. Solarzellen, deren Kupferkonzentration im Volumen des Absorbers über 25% liegt, weisen sehr schlechte Solarzelleneigenschaften auf. Die Löslichkeit des Kupfers bei Raumtemperatur ist sehr gering, was zu Cu₂Se-Ausscheidungen an Korngrenzen und an der Absorberoberfläche führt [38]. Akzeptable Wirkungsgrade solcher Solarzellen können nur dann erreicht werden, wenn der Cu(In,Ga)Se₂-Absorber vor dem Abscheiden der CdS-Pufferschicht mit einer nass-chemischen Ätzlösung behandelt wird. Hierbei wird die Absorberoberfläche mit einer wässrigen Kaliumcyanid-Lösung benetzt. Folgende chemische Reaktionen sind während des Ätzprozesses denkbar. Entsprechende Reaktionen für das CuInS₂-System wurden bereits von Weber *et al.* postuliert [39]. Das Cu₂Se reagiert mit Kaliumcyanid KCN zu Kupfercyanid CuCN.



Das Kupfercyanid bildet mit weiterem Kaliumcyanid folgenden wasserlöslichen Komplex:



Das Kaliumselenid K₂Se reagiert mit H₂O exotherm und bildet folgende lösliche Endprodukte:



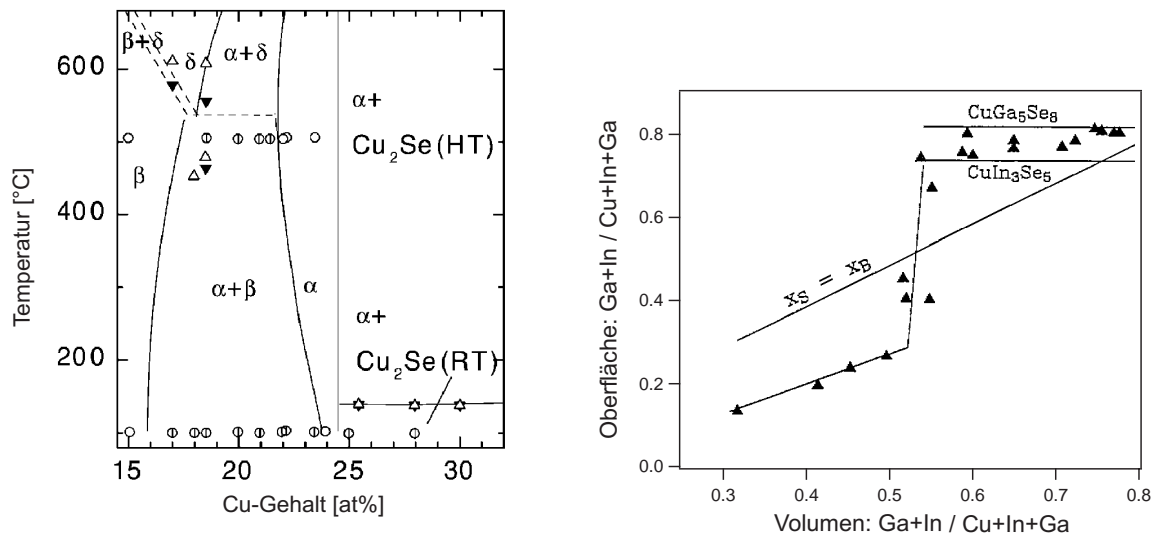


Abbildung 2.6:

links: Quasibinäres $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}$ Phasendiagramm des CuInSe_2 -Systems für Kupferkonzentrationen von 15 bis zu 32% [40]. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind Cu_2Se -Ausscheidungen bei Kupferkonzentrationen von über 25% zu erwarten.

rechts: Oberflächenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Volumenzusammensetzung des Cu(In,Ga)Se_2 -Absorbers. Eine Schichtpräparation mit einer Kupferkonzentration von weniger als 25% führt zu der Ausbildung einer kupferarmen Oberflächenphase, deren Stöchiometrie der β -Phase entspricht [33].

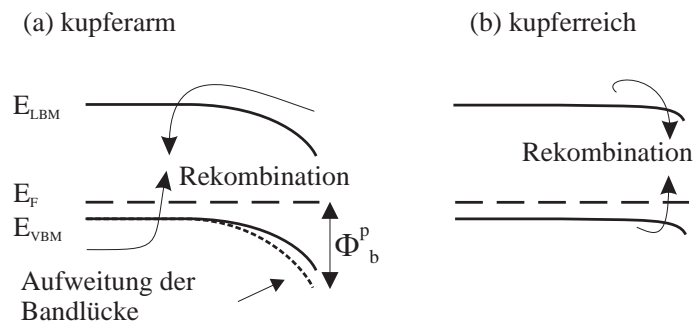
Entsprechend der dargestellten Reaktionsgleichungen können Cu_2Se -Ausscheidungen mit diesem nasschemischen Präparationsweg entfernt werden.

Um gute Solarzelleneigenschaften zu erreichen, muss der Solarzellenabsorber mit einer Kupferkonzentration von weniger als 24% abgeschieden werden, damit sich eine kupferarme Oberfläche ausbildet, oder der Absorber wird mit einer Kupferkonzentration von etwa 25% präpariert. Die unvermeidbaren Cu_2Se -Ausscheidungen müssen dann in dem vorgestellten nasschemischen Ätzschritt entfernt werden. Der positive Einfluss der kupferarmen Absorberoberfläche auf die Solarzelleneigenschaften kann anhand der elektronischen Struktur des Valenzbandes diskutiert werden.

Das Valenzband des Cu(In,Ga)Se_2 -Halbleiters ist hauptsächlich durch Selen $4p$ - und Kupfer $3d$ -Zustände charakterisiert. Die Wechselwirkung dieser beiden Valenzbandanteile führt zu einer energetisch erhöhten Position des Valenzbandmaximums. Dieser Effekt wird in der Literatur als *p-d repulsion* bezeichnet. Eine verringerte Kupferkonzentration würde zu einer schwächeren Wechselwirkung und somit zu einem energetisch tiefer liegenden Valenzbandmaximum führen. Theoretisch bestimmte Berechnungen der Bandstruktur konnten dies auch bestätigen [41]. Ebenfalls konnte die absolute energetische Differenz der beiden Valenzbänder einer kupferreichen CuInSe_2 - und einer kupferarmen CuIn_3Se_5 -Phase zu 0,34 eV bestimmt werden [42]. Bei der Diskussion von Bandanpassungen ist es somit notwendig, die kupferarme Oberflächenphase zu berücksichtigen.

Elektrische Messungen geben Aufschluss über den Rekombinationsmechanismus in Abhängigkeit dieser kupferarmen Oberflächenphase. Bei Solarzellen, die aufgrund einer höheren Volumenkupferkonzentration im Absorber keine kupferarme Oberflächenphase aufweisen, konnten deutlich schlechtere Wirkungsgrade nachgewiesen werden. Elektrische Messungen solcher Systeme deuten darauf hin, dass die Verluste bei der Separation der Ladungsträger auf Grenz-

Abbildung 2.7: Die Existenz einer kupferarmen Oberflächenphase (a) führt zu einer Aufweitung der Bandlücke und zu einer größeren Barriere für die positiven Ladungsträger ϕ_b^p . Die Verluste bei der Separation der Ladungsträger sind auf Volumen- und nicht auf Grenzflächenrekombination zurückzuführen. Letzteres wäre bei der fehlenden kupferarmen Oberflächenphase (b) zu erwarten [46].



flächenrekombinationen zurückzuführen sind [43, 44]. Bei Solarzellen mit einer kupferarmen Oberflächenphase wurden erheblich bessere elektrische Eigenschaften nachgewiesen. Bei diesen Solarzellen scheint die Grenzflächenrekombination der Ladungsträger unterdrückt zu sein. Lediglich Rekombinationen im Volumen des Halbleiters führen bei diesen Systemen zu einem Verlust an Ladungsträgern [45]. Ein Anstieg der Barriere für die positiven Ladungsträger ϕ_b^p an der Cu(In,Ga)Se₂/CdS-Grenzfläche könnte diese Ergebnisse erklären. Schock *et al.* diskutieren diesen Zusammenhang mit Hilfe der in Abbildung 2.7 wiedergegebenen Skizze [46]. Die kupferarme Oberflächenphase würde zu einem tiefer liegenden Valenzbandmaximum führen. Ein tiefer liegendes Valenzbandmaximum induziert einen größeren Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum und somit eine geringere Konzentration von Majoritätsladungsträgern an der Grenzfläche. Diese verringerte Konzentration sollte zu einer Reduktion der Rekombination von Ladungsträgern an der Grenzfläche führen. Diese Situation ist auf der linken Seite dargestellt. Fehlt diese Oberflächenphase (rechts), dann führt die Grenzflächenrekombination zu einem höheren Verlust an Ladungsträgern und somit zu schlechteren elektrischen Eigenschaften der Solarzelle.

2.4. Bandanpassungen

Untersuchungen zur Anpassung von Leitungs- und Valenzbändern zweier unterschiedlicher Halbleitersysteme ist für ein besseres Verständnis des Ladungstransports von Elektronen und Löchern von großer Bedeutung, insbesondere wenn dieses Halbleitersystem zur Trennung von Elektronen-Loch-Paaren in einer Solarzelle genutzt werden soll. Aus diesem Grund soll im folgenden Abschnitt auf die Theorie von Halbleiter-Heterogrenzflächen eingegangen werden. Im nachfolgenden Abschnitt wird der derzeitige Kenntnisstand der Bandanpassungen des Cu(In,Ga)Se₂/CdS-Systems zusammengefasst.

2.4.1. Halbleiter-Heterogrenzflächen

Eine Vorhersage zur Barrierenbildung an Halbleiter-Metallkontakten wurde bereits im Jahre 1938 von Schottky vorgestellt [47]. Durch die stufenlose Anpassung des Vakuumniveaus des Halbleiters an das Vakuumniveau des Metalls kann die Barrierenhöhe aus der Differenz der Elektronenaffinitäten χ bzw. der Ionisationspotentiale I_P bestimmt werden. Die Elektronenaffinität ist die energetische Differenz zwischen Vakuumniveau und Leitungsbandminimum, das Ionisationspotential entspricht der Differenz zwischen Vakuumniveau und Valenzbandmaximum. Dieses einfache Modell wurde fast 30 Jahre später von Anderson aufgegriffen und auf

Halbleiter-Heterokontakte angewendet [48]. Entsprechend dem Schottky-Modell werden die Vakuumniveaus beider Systeme stufenlos angepasst. Daraufhin erfolgt der Ladungsaustausch, der mit einem Angleichen der Fermi-Niveaus einhergeht. Die entstehende Diskontinuität im Leitungsband wird als Leitungs-, die im Valenzband als Valenzbandoffset bezeichnet. Analog zum Schottky-Modell kann die Barrierenbildung anhand der Differenz der Elektronenaffinitäten bzw. der Ionisationspotentiale bestimmt werden:

$$\Delta E_{LBM}(A, B) = \chi(A) - \chi(B)$$

$$\Delta E_{VBM}(A, B) = I_P(B) - I_P(A)$$

Jedoch kann gezeigt werden, dass selbst bei idealen Metall-Halbleiter- oder Halbleiter-Halbleiter-Grenzflächen, die frei von Defekten oder Inhomogenitäten sind, die Banddiskontinuitäten durch die stufenlose Anpassung der Vakuumniveaus nicht bestimmt werden können. Grund hierfür sind zusätzliche Ladungen, die an der Grenzfläche lokalisiert sind und zu einer Modifikation der Anpassung von Leitungs- und Valenzbändern führen.

Ein prominenter Effekt, der zu zusätzlichen geladenen Defekten an Metall-Halbleiter-Grenzflächen führen kann, sind metallinduzierten Bandlückenzustände (*metal induced gap states* MIGS). In einem unendlich ausgedehnten idealen Halbleiter dürften entsprechend quantenmechanischer Betrachtungen keine elektronischen Zustände innerhalb der Bandlücke existieren. Die Ankopplung der Wellenfunktion eines Metalls an einen Halbleiter muss stetig und differenzierbar sein, was zu einem exponentiellen Abklingen der Wellenfunktion in der Bandlücke des Halbleiters führt. Das Eindringen der Wellenfunktion führt zu einer Induktion von Zuständen in der Bandlücke, die aufgrund des exponentiellen Abfalls auf einen Bereich nahe der Grenzfläche lokalisiert sind. Diese Grenzflächenzustände sind elektrisch neutral, wenn die Lage des Fermi-Niveaus mit der Lage eines so genannten Ladungsneutralitätsniveaus E_{CNL} (englisch für: *charge neutrality level*) identisch ist. Weicht die Position des Fermi-Niveaus von der Position des Ladungsneutralitätsniveaus ab, dann tragen die Grenzflächenzustände eine Ladung. Die lokalisierten Ladungen an der Grenzfläche führen zu einem Grenzflächendipol δE , der einen Sprung in der Anpassung der Vakuumniveaus induziert. Solche Grenzflächenzustände führen somit zu einer Modifikation der Bandanpassung [49]. Bei der Bandanpassung kann dieser Dipol anhand der Diskontinuität im Vakuumniveau quantifiziert werden. Eine Vorhersage von Barrieren oder Diskontinuitäten im Valenz- bzw. Leitungsband ist anhand einer stufenlosen Anpassung der Vakuumniveaus nicht möglich. Die beschriebene Situation kann anhand einer Skizze eines Halbleiter-Halbleiter-Kontaktes in Abbildung 2.8 nachvollzogen werden.

Bei der Existenz von solchen Grenzflächendipolen ist es sinnvoll, andere Bezugsgrößen zur Vorhersage der Bandanpassung zu wählen als die Differenz der Elektronenaffinitäten. Hierbei sei zum Beispiel auf die Theorie des Ausgleichs von Ladungsneutralitätsniveaus nach Tersoff [50, 51] verwiesen. Entsprechend diesem Modell wird die Anpassung von Valenz- und Leitungsbandern zweier Halbleiter-Systeme durch eine Anpassung der Ladungsneutralitätsniveaus der beiden Systeme bestimmt. Die Anpassung erfolgt durch eine Umverteilung von Ladungen in einem Bereich nahe der Grenzfläche, die zu einem Dipolsprung bzw. zu einer Diskontinuität im Vakuumniveau führt. Eine Voraussage der Bandanpassung ist somit nur dann möglich, wenn die Lage der Ladungsneutralitätsniveaus beider Systeme bekannt ist.

Grenzflächenzustände, die sich selbst bei idealen Grenzflächen ausbilden können, üben jedoch nicht nur durch die Ausbildung von Grenzflächendipolen einen Einfluss auf Banddiskontinuitäten aus. Vielmehr können diese Zustände, bei entsprechender Verteilung in der Bandlücke, auch Rekombinationszentren für Minoritätsladungsträger darstellen. In Abhängigkeit von der Verteilung solcher Zustände in der Bandlücke und der Position des Fermi-Niveaus kann die Trennung von photogenerierten Ladungen in einer Solarzelle negativ beeinflusst werden. Ein

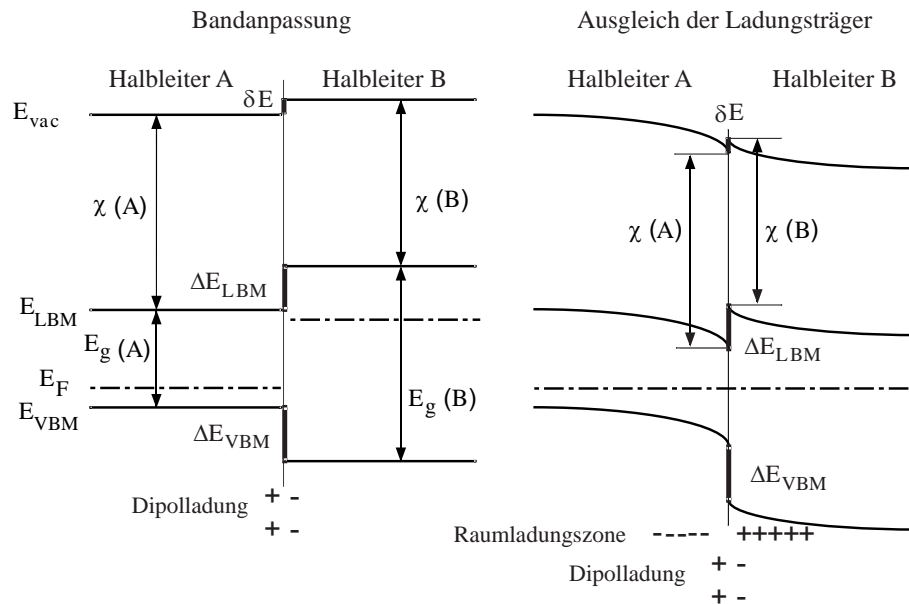


Abbildung 2.8: Bandanpassung zweier Halbleiter vor (links) und nach (rechts) dem Ausgleich der Ladungsträger [29]. Die Barriere im Leitungsband kann nicht durch das Anderson Modell [48] aus der Differenz der Elektronenaffinitäten bestimmt werden. Grenzflächendipole, die eine Diskontinuität in der Anpassung der Vakuumniveaus zur Folge haben, beeinflussen die Bandanpassung von Leitungs- und Valenzband.

Transport von Ladungsträgern senkrecht zu Korngrenzen, die zusätzliche Grenzflächen darstellen, kann zu einer weiteren Verschlechterung der Separation von Ladungsträgern in einer Solarzelle führen. Dies wird an dem deutlich schlechteren Wirkungsgrad von polykristallinen im Vergleich zu einkristallinen Silizium-Solarzellen deutlich. Dennoch werden hohe Wirkungsgrade bei polykristallinen Dünnschicht-Solarzellen erzielt. Die Ursachen, die zu inaktiven Grenzflächen an Korngrenzen, aber auch an der Grenzfläche zwischen Absorber- und Pufferschicht bei solchen Dünnschichtsystemen führen, sind zur Zeit noch nicht verstanden.

2.4.2. Grenzflächen des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ -Systems

In Abbildung 2.5 auf Seite 9 wurde bereits ein Banddiagramm einer CuInSe_2 -Solarzelle dargestellt. Die folgende Diskussion, sowie der Schwerpunkt dieser Arbeit, soll die Bandanpassung zwischen Absorber- und Pufferschicht, sowie die Auswirkung der kupferarmen Oberflächenphase in den Fokus der Betrachtung rücken.

Seit mehr als zehn Jahren wurde die Bandanpassung des $\text{Cu}(\text{In})(\text{Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ -Systems sowie experimentell als auch von theoretischer Seite untersucht. In Tabelle 2.1 sind Arbeiten zu diesem Halbleitersystem zusammengestellt, wobei sich die Tabelle in das CuInSe_2 - und das CuGaSe_2 -System untergliedert. Zusätzlich werden die einzelnen Zahlenwerte durch Informationen über die Oberflächenstöchiometrie, die Absorber- und die Pufferpräparation näher charakterisiert. Die kupferreiche CuInSe_2 - bzw. CuGaSe_2 -Volumenphase mit etwa 25% Kupfer wird als 112, die kupferarme CuIn_3Se_5 - bzw. CuGa_3Se_5 -Phase (etwa 11% Kupfer) als 135 und eine weitere kupferarme CuIn_5Se_8 -Phase (etwa 7% Kupfer) als 158 bezeichnet. Das $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ -System stellt das meist untersuchte Absorber/Puffer-System in diesem Bereich dar. Wie dem Abschnitt über die kupferarme Oberflächenphase zu entnehmen ist, zeigen theoretische Arbeiten, dass

CuInSe ₂ /CdS	ΔE_{VBM} [eV]	OFS	Absorber	CdS	Publikation
Exp.	0,80	112	EK (011)	PVD	Löher <i>et al.</i> [52]
Exp.	0,79	135	EF (001)	PVD	Schulmeyer <i>et al.</i> [53] ¹
Exp.	0,80		PS (RTA)	CBD	Morkel <i>et al.</i> [54]
Exp.	0,86	135	PS	PVD	Schmid <i>et al.</i> [55]
Exp.	0,90	112		PVD	Nelson <i>et al.</i> [56]
Theo.	1,07	112	-	-	Wei <i>et al.</i> [57]
Theo.	1,05	112	-	-	Zhang <i>et al.</i> [8]
Theo.	0,73	135	-	-	Zhang <i>et al.</i> [42]
Theo.	0,65	158	-	-	Wei <i>et al.</i> [58]
CuGaSe ₂ /CdS					
Exp.	0,90	135	PS (PVD)	CBD	Nadenau <i>et al.</i> [59]
Exp.	0,93	112	EK	PVD	Klein <i>et al.</i> [60]
Theo.	1,01	112	-	-	Zhang <i>et al.</i> [8]

Tabelle 2.1: Zusammenstellung einiger Untersuchungen zur Bandanpassung zwischen Chalkopyrit-Absorbermaterial und der CdS-Pufferschicht in Abhängigkeit von der Oberflächenstöchiometrie (OFS), der Absorberpräparation (EK Einkristall, EF epitaktischer Film, PS polykristalline Schicht) und der CdS Depositionsmethode (physical vapor deposition PVD, chemical bath deposition CBD). Zusätzlich sind neben den experimentellen Arbeiten (Exp.) auch theoretische Ergebnisse (Theo.) aufgelistet.

sich die energetische Lage des Valenzbandmaximums zwischen der 112- und der kupferärmeren 135-Stöchiometrie um etwa 0,3 eV unterscheidet. Aufgrund der weithin beobachteten Transitivität der Bandanpassungen an Halbleiter-Heterogrenzflächen, sollte die gleiche Verringerung des Valenzbandoffsets zwischen Absorber/Puffer beim Übergang von einer 112- zu einer 135-Stöchiometrie zu erkennen sein, so lange die Grenzflächenausbildung nicht durch zusätzliche Effekte beeinflusst wird. Solche zusätzlichen Effekte könnten zum Beispiel auf eine chemische Modifikation der Grenzflächenausbildung zurückzuführen sein. In einem solchen Fall wäre die Transitivität nicht gewährleistet. Eine 112-Oberflächenstöchiometrie konnte durch Spalten von Einkristallen (EK) präpariert werden. Zur Untersuchung von kupferarmen Oberflächen konnten polykristalline Schichten (PS) oder epitaktische Filme (EF) verwendet werden. Interessanterweise ist, unabhängig von der Depositionsmethode des CdS-Puffers, bei allen experimentell bestimmten Valenzbandoffsets des CuInSe₂/CdS-Systems nur eine Variation zwischen 0,8 und 0,9 eV zu erkennen. Im Hinblick auf die Transitivität der Bandanpassungen verschiedener Halbleitersysteme sollte der theoretisch bestimmte Abfall des Valenzbandoffsets zu CdS für die kupferarme 135-Oberflächenstöchiometrie im Experiment zu finden sein. In Abbildung 2.9 sind die Bandanpassungen des kupferarmen und kupferreichen CuInSe₂/CdS-Systems nochmal dargestellt. Trotz einer kupferarmen Oberfläche (rechte Seite) sind die Diskontinuitäten im Valenzband an der Grenzfläche zwischen Absorber und Puffer nahezu identisch. Das scheinbare Versagen der Transitivität bei diesem Halbleitersystem kann auf zwei unterschiedliche Ursachen zurückgeführt werden. Ein möglicher Grund könnte eine fehlerhafte theoretische Bestimmung der Bandanpassung zwischen Absorber und Puffer in Abhängigkeit von der Cu(In,Ga)Se₂-Zusammensetzung sein. Um die Qualität der theoretischen Arbeit zu überprüfen, könnte zum

¹Publikationen des Autors, deren Inhalt nicht in die vorliegende Dissertation mit aufgenommen wurden, sind an dieser Stelle und im folgenden Text hervorgehoben.

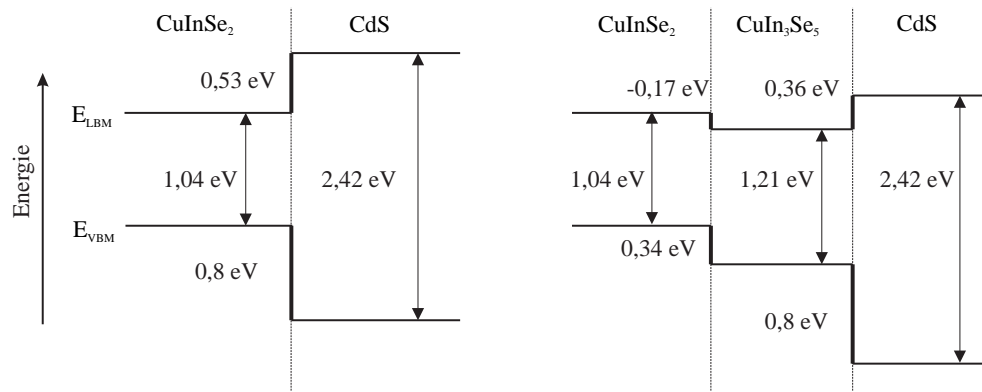


Abbildung 2.9: Experimentell bestimmte Anpassung des Valenzbandes zwischen dem CdS-Puffer und dem CuInSe₂-Absorber. Eine verringerte Kupferkonzentration an der CuInSe₂-Oberfläche (rechts) sollte zu einer energetisch tiefer liegenden Position des Valenzbandmaximums und somit zu einem deutlich verringerten Valenzbandoffset zu CdS führen.

Beispiel ein anderes Halbleitersystem herangezogen werden, das ebenfalls experimentell und theoretisch eingehend untersucht wurde. Hierbei bietet sich das CdTe/CdS System an. In experimentellen Arbeiten wurde ein Valenzbandoffset von $0,94 \pm 0,05$ eV bestimmt [61–63]. Dieser Wert zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit theoretischen Arbeiten, die einen Wert von 0,99 eV liefern. Somit scheint die theoretische Herangehensweise durchaus belastbare Ergebnisse zu liefern. Die zweite Ursache könnte in einer chemischen Modifikation der Halbleiteroberfläche während der Ausbildung der Grenzfläche zu finden sein. Bei der Transitivitätsbetrachtung wurde vorausgesetzt, dass sich die Stöchiometrie der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche während der Grenzflächenausbildung mit CdS nicht ändert. Allerdings geben Arbeiten von Klein *et al.* Hinweise auf Stöchiometrieänderungen während der Grenzflächenausbildung. Hier konnte eine reduzierte Photoelektronenemission im Valenzbandmaximum des CuInSe₂-Absorbers bei der Grenzflächenausbildung mit Natrium nachgewiesen werden [17]. Diese Reduktion kann auf eine Verringerung des Gehaltes an Kupfer während der Grenzflächenausbildung zurückgeführt werden. Somit könnte eine Stöchiometrieänderung an der Absorberoberfläche der Grund für das Abweichen von der Transitivität sein.

Allerdings ist es nicht möglich, anhand der zusammengestellten Ergebnisse aus der Literatur eine Systematik der Grenzflächenausbildung abzuleiten. Jedoch geben die vorgestellten Ergebnisse Anstoß zu systematischen Untersuchungen der Grenzflächenausbildung, die den wesentlichen Teil der vorliegenden Arbeit darstellen. Im folgenden Kapitel sollen nun die möglichen Ursachen der beschriebenen Stöchiometrieänderung während der Grenzflächenbildung diskutiert werden. Desweiteren ist es sinnvoll den Begriff der Selbstkompensation einzuführen und diesen in Zusammenhang mit der Kupferkonzentration an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche zu diskutieren.

2.5. Selbstkompensation

In diesem Kapitel wird der Mechanismus der Selbstkompensation in Halbleitermaterialien diskutiert. Im ersten Abschnitt wird auf die Kompensation von Ladungsträgern im Allgemeinen eingegangen. Hierfür soll an einem vereinfachten Bild die Kompensation und die dadurch bestimmte Position des Fermi-Niveaus näher erläutert werden. Der folgende Abschnitt soll die theoretischen und experimentellen Untersuchungen zur Selbstkompensation des Cu(In,Ga)Se₂-Systems beleuchten.

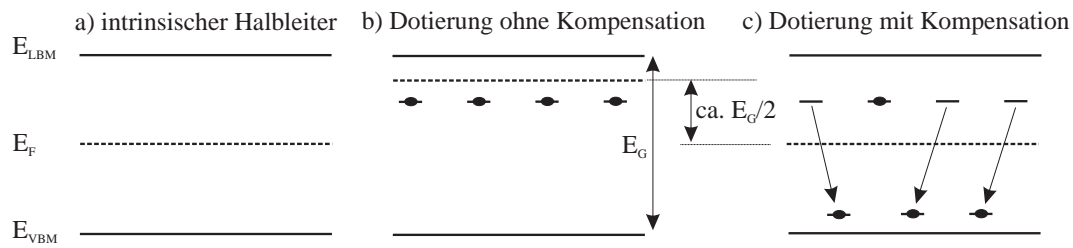


Abbildung 2.10:

a) Valenz- und Leitungsband eines intrinsischen Halbleiters. Das Fermi-Niveau des undotierten Halbleiters liegt in der Mitte der Bandlücke.

b) Energetische Verhältnisse eines n-dotierten Halbleiter ohne Kompensationseffekte. Die Dotierung erfolgt über flache Donatorzustände, wobei das Fermi-Niveau ungestört zur Leitungsbandkante geschoben werden konnte.

c) Die entsprechenden energetischen Gegebenheiten wie bei b), jedoch zeigt dieser Halbleiter ein Kompensationsverhalten. Durch die Verschiebung des Fermi-Niveaus zum Leitungsbandminimum bilden sich zusätzlich flache Akzeptorzustände, die dem Halbleitersystem eine Energieminimierung durch Besetzung dieser Zustände mit Elektronen aus den Donatorniveaus ermöglichen. Ist die Anzahl der Akzeptoren erheblich größer als die Anzahl der Donatoren, dann ist eine Verschiebung des Fermi-Niveaus zur Leitungsbandkante und damit eine n-Dotierung des Halbleiters nicht möglich. In dem dargestellten Beispiel ist die Anzahl der Donatoren und Akzeptoren ähnlich. Dadurch befindet sich das Fermi-Niveau nun etwa in der Mitte der Bandlücke. Der Energiegewinn des Systems beträgt etwa $E_G/2$ [64].

2.5.1. Die Kompensation von Ladungsträgern in Halbleitermaterialien

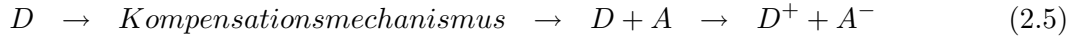
Für viele Halbleitermaterialien bleibt der technologische Einsatz verwehrt, da sie keine bipolaren Leitungseigenschaften zeigen. Das bedeutet, dass entweder eine n- oder eine p-Dotierung ausgeschlossen ist. Für den Einsatz eines Halbleitermaterials ist es jedoch sehr wichtig, hohe Ladungsträgerkonzentrationen zu erreichen, da sich die Mobilität der Ladungsträger nur schwer beeinflussen lässt. Hohe Ladungsträgerkonzentrationen lassen sich somit nur durch eine hinreichend gute Dotierung realisieren, die nicht immer möglich ist. Diese Dotiergrenzen können zwei Ursachen haben. Zum einen zeigen manche Halbleitermaterialien eine begrenzte Löslichkeit des Dotierelementes. Da dies bei dem in dieser Arbeit vorgestellten Materialsystem nur eine untergeordnete Rolle spielt, soll diese Möglichkeit nicht näher betrachtet werden. Die zweite Möglichkeit stellt das Selbstkompensationsverhalten in Halbleitermaterialien dar. Die Triebkraft der Selbstkompensation kann anhand Abbildung 2.10 erläutert werden. Auf der linken Seite (a) ist ein undotierter Halbleiter dargestellt. Das Fermi-Niveau befindet sich in der Mitte der Bandlücke. Werden nun Donator-Zustände in diesen Halbleiter eingebracht (b), so können diese Donatoren entsprechend:



ihre Elektronen an das Leitungsband abgeben, wobei sich das Fermi-Niveau nahe am Leitungsbandminimum befindet. Da dieser Halbleiter kein Kompensationsverhalten zeigt, ist eine Verschiebung des Fermi-Niveaus zum Leitungsbandminimum, bzw. eine n-Dotierung dieses Systems möglich.

Zeigt ein Halbleiter ein Kompensationsverhalten, so können sich durch die Verschiebung des Fermi-Niveaus zum Leitungsbandminimum Akzeptorniveaus in diesem Halbleiter ausbilden (c). Die Gründe für die Ausbildung solcher Akzeptorniveaus werden im nächsten Abschnitt diskutiert. Den Elektronen im Leitungsband oder, wie hier, in den besetzten Donatorzuständen, stehen nun unbesetzte Zustände auf einem niedrigeren energetischen Niveau zur Verfügung.

Die Elektronen können somit entsprechend:



diese Akzeptorniveaus besetzen und werden nicht wie im vorherigen Beispiel (b) an das Leitungsband abgegeben. Bei einer ähnlichen Anzahl von Donator- und Akzeptorzuständen würde die Position des Fermi-Niveaus etwa in der Mitte der Bandlücke zu finden sein. Dies entspricht einem Energiegewinn des Systems von etwa $E_G/2$ pro Elektron. Bei Materialien mit großem Bandabstand wäre dieser Energiegewinn offensichtlich größer als bei Halbleitersystemen mit kleiner Energielücke. Eine n-Dotierung ist nur in dem unkompenzierten Halbleiter möglich. Sobald Akzeptorniveaus die Ladungsträger kompensieren, kann eine effektive n-Dotierung nicht mehr realisiert werden.

Allerdings ist es falsch, nur den Energiegewinn der Elektronen zu betrachten. Die Gesamtenergiebilanz ist nur dann vollständig, wenn der Energieverlust durch die Ausbildung der Akzeptorzustände berücksichtigt wird. Solche Bildungsenergien sind jedoch meist deutlich geringer im Vergleich zu dem Energiegewinn von $E_G/2$.

Anhand des beschriebenen Gedankenexperimentes, bei dem es möglich war Kompensationsstellen dem System hinzuzufügen, konnte der Energiegewinn des kompensierenden Systems verdeutlicht werden. Am Beispiel von ZnSe kann die Auswirkung und die sich daraus ergebende Problematik einer solchen Kompensation dargestellt werden. Dieser Halbleiter, dessen Bandlücke etwa 2,7 eV beträgt, wurde lange Zeit in Zusammenhang eines p-Kontaktes einer im blauen Spektralbereich emittierenden Leuchtdiode untersucht [65]. Eine effektive p-Dotierung sollte mit eindiffundiertem Lithium erzeugt werden. Lithium ist in diesem Materialsystem ein amphoterer Dotant, da es bei einem substitutionellen Einbau auf einem Zink-Gitterplatz als Akzeptor und auf einem interstitiellen Gitterplatz als Donator fungiert. Ein Kompensationseffekt dieses Materialsystems konnte von Haase *et al.* im Jahre 1989 experimentell nachgewiesen werden [66]. Die Zugabe von Lithium in das System erzeugt zunächst eine Erhöhung der Löcherkonzentration, die jedoch auf eine Sättigung hinausläuft. Das Material verweigert eine zunehmende p-Dotierung durch kompensierende Donatoren.

Nun bleibt jedoch die Frage offen, welche Größe bestimmt, ob und ab wann eine solche Kompensation eintritt. Die Lösung kann einer theoretischen Betrachtung des beschriebenen Problems in einer Arbeit von van der Walle *et al.* entnommen werden [67]. Die Bildungsenthalpie $E_{form}(Li_i^+)$ eines Lithium-Ions auf einem Zwischengitterplatz kann durch folgende vereinfachte energetische Betrachtung angegeben werden:

$$E_{form}(Li_i^+) = \epsilon(Li_i^+) - \mu_{Li} + E_F \quad (2.6)$$

wobei $\epsilon(Li_i^+)$ die berechnete Energie eines Lithium-Ions auf einem Zwischengitterplatz, μ_{Li} das chemische Potential und E_F das Fermi-Niveau ist. Anhand dieser Gleichung kann der experimentelle Befund erklärt werden. Die zunächst steigende p-Dotierung bedeutet eine Verschiebung des Fermi-Niveaus zum Valenzbandmaximum. Dies hat jedoch, laut Gleichung 2.6 eine Verringerung der Bildungsenthalpie der interstitiell gelösten Lithiumatome, die donatorischer Natur sind, zur Folge. Die Position des Fermi-Niveaus entscheidet darüber, ab welcher Konzentration von Akzeptoren sich Donatoren bilden können. Diese kompensierenden Donatoren verhindern eine weitere Verschiebung des Fermi-Niveaus, da die effektive Akzeptorkonzentration ($N_A - N_D$) nun nicht mehr zunehmen kann. Da diese Entscheidung vom 'Material selbst getroffen wurde', wird dieser Effekt als *Selbstkompensation* bezeichnet.

Diese Eigenständigkeit des Materialsystems kann jedoch noch weiter ausgeprägt sein. Solche Materialien zeigen nicht nur einen Kompensationsmechanismus, sie können zudem auch Elemente des eigenen Systems zu kompensierenden Störstellen modifizieren, ohne eine externe Dotierung, wie sie am Beispiel des ZnSe diskutiert wurde. Diese Art der Selbstkompensation soll am Beispiel des in dieser Arbeit untersuchten Cu(In,Ga)Se₂-Materialsystem vorgestellt werden.

2.5.2. Die Selbstkompensation des Cu(In,Ga)Se₂-Systems

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass Selbstkompensation in einem Halbleitersystem dazu führt, dass das Fermi-Niveau nur bis zu einem bestimmten minimalen Abstand an eine der beiden Bandkanten verschoben werden kann. Tritt dieser Effekt bei Materialsystemen auf, die für die Photovoltaik genutzt werden, können die elektrischen Eigenschaften dadurch negativ beeinflusst werden. In Abbildung 2.5 des Kapitels 2.2 wurde ein gewöhnliches Banddiagramm der CuInSe₂-Solarzelle vorgestellt. Eine möglichst große Leerlaufspannung kann dann erreicht werden, wenn in der Raumladungszone des Absorbers eine große Diffusionsspannung vorhanden ist. Die Größe der Diffusionsspannung entspricht der Bandverbiegung im Absorber. Falls das Absorbermaterial eine Selbstkompensation zeigt, kann das Fermi-Niveau an der CuInSe₂/CdS-Grenzfläche nicht, wie in Abbildung 2.5 gezeigt, an die Leitungsbandunterkante des Absorbers geschoben werden. Somit würde nicht nur die effektive Ladungsträgerkonzentration eine Sättigung aufweisen. Ebenso würde die Diffusionsspannung und somit auch die Leerlaufspannung einer Sättigung entgegen streben. Wird der Galliumgehalt des Cu(In,Ga)Se₂-Systems erhöht, so vergrößert sich die Bandlücke, da sich die energetische Position der Leitungsbandunterkante erhöht. Zeigt das System keine Selbstkompensation, so müsste die Leerlaufspannung mit steigendem Galliumgehalt linear zunehmen. Untersuchung von Shafarman *et al.* und Herberholz *et al.* zeigen, dass bei einer Bandlücke von 1,3 eV eine Sättigung der Leerlaufspannung auftritt [2, 3]. In Abbildung 1.1 auf Seite 2 ist das Ergebnis beider Arbeiten wiedergegeben. Allerdings ist dies noch kein Nachweis dafür, dass der beschriebene Effekt der Selbstkompensation auch der physikalische Grund dieses Verhaltens ist.

Eine sehr umfassende und detaillierte theoretische Untersuchung dieses Problems ist in Arbeiten von Zhang, Wei und Zunger zu finden [68, 69]. Die Herangehensweise entspricht dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Beispiel des lithiumdotierten ZnSe. Bildungsenthalpien von verschiedenen Defekten im Kristallgitter des CuInSe₂-Systems konnten in Abhängigkeit von der Position des Fermi-Niveaus bestimmt werden [42]. Defekte, die besonders flache Akzeptorstörstellen ausbilden, können eine sehr effektive Kompensation im Material bewirken, da der Energiegewinn maximal ist. Kupferleerstellen bilden Akzeptorstörstellen, die lediglich etwa 30 meV oberhalb des Valenzbandmaximums zu finden sind. Die Bildungsenthalpie solcher Kupferleerstellen wird mit größerem Abstand des Fermi-Niveaus zum Valenzbandmaximum erniedrigt und kann sogar negative Werte annehmen. Eine effektive Kompensation kann demnach durch die Bildung von Kupferleerstellen im Material erzeugt werden. Die physikalische Ursache der Bildung einer Kupferleerstelle könnte durch die Umladung des Kupferatoms im Kristallgitter erklärt werden. Zhang *et al.* geben einen Energiewert eines solchen Umladepotential E_{ULP} relativ zum Valenzbandmaximum von 0,8 eV für den Übergang von Cu⁺ zu Cu⁰ an. Erreicht das Fermi-Niveau diesen Energiewert in der Bandlücke, so würden sich Kupferatome neutralisieren. Cu⁰ wäre im Kristallgitter nicht mehr stabil eingebunden und würde auf einen Zwischengitterplatz wechseln. Im Kristallgitter wären somit Kupferleerstellen vorhanden.

Die beschriebene Umladung kann anhand der Bandstruktur des CuInSe₂-Systems erklärt werden. Wird die Position des Fermi-Niveaus in der Bandlücke erhöht, so steigt die Elektronenkonzentration im Leitungsband. Das Leitungsband des CuInSe₂-Halbleiters ist hauptsächlich durch Cu 4s-Zustände bestimmt. Die Besetzung solcher Kupferzustände führt zu der beschriebenen Umladung von Cu⁺ zu Cu⁰.

Ein Ansatz für einen experimentellen Nachweis ist in Arbeiten von Klein *et al.* zu finden [17, 60, 70]. Hierbei wurde auf einen gespaltenen CuInSe₂-Einkristall Natrium aufgebracht. Natrium induziert im CuInSe₂ eine Bandverbiegung an der Oberfläche, was einem geringeren Abstand des Fermi-Niveaus zum Leitungsband entspricht. Laut den theoretischen Arbeiten müsste das CuInSe₂-System mit der Ausbildung von Kupferleerstellen auf die Verschiebung des

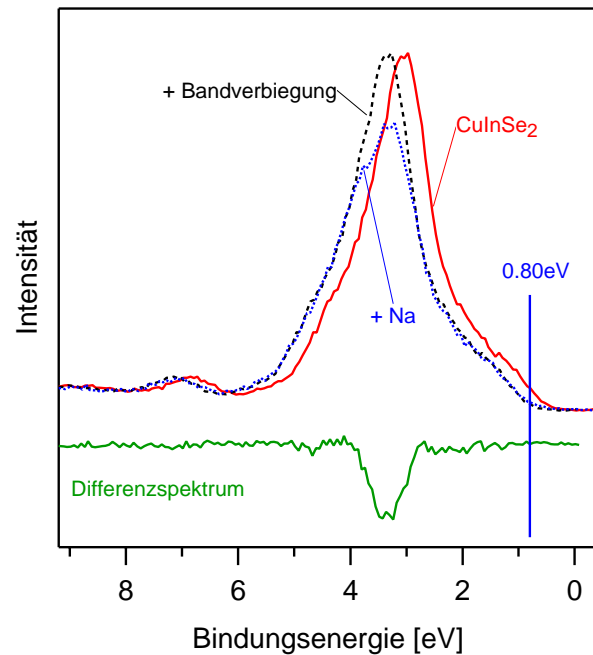


Abbildung 2.11: Valenzbänder einer CuInSe_2 -Oberfläche vor und nach dem Aufbringen einer 0,2 Monolagen dünnen Na-Schicht [17]. Die Natriumschicht induziert eine Verschiebung des Fermi-Niveaus zum Leitungsbandminimum. Das Differenzspektrum zeigt, dass ein deutlicher Intensitätsverlust bei einer Bindungsenergie von etwa 3 eV induziert wurde. Dieser Bindungsenergiebereich ist den Kupfer 3d-Anteilen des Valenzbandes zuzuordnen.

Fermi-Niveaus zum Leitungsband reagieren. In Abbildung 2.11 ist das Ergebnis der experimentellen Untersuchung nochmals dargestellt, wobei das Valenzbandspektrum vor und nach der Deposition von Natrium, sowie das zugehörige Differenzspektrum abgebildet ist. Die aufgebrauchte Natriumschicht erzeugt eine Verschiebung des Fermi-Niveaus in der Bandlücke. Zusätzlich lässt sich eine Intensitätsabnahme bei einer Bindungsenergie von etwa 3 eV feststellen. Dies wird anhand des eingezeichneten Differenzspektrums deutlich. Bindungsenergien von etwa 3 eV können den Zuständen des Kupfers im Valenzband des CuInSe_2 -Halbleiters zugeordnet werden [71]. Die experimentelle Arbeit zeigt jedoch nicht direkt die Bildung von Kupferleerstellen. Das fehlende Kupfersignal deutet auf eine Eindiffusion des Kupfers in das CuInSe_2 -Halbleitervolumen hin. Somit wäre die Bildung von Kupferleerstellen über einen Platzwechsel des Kupfers und einer anschließenden Diffusion verknüpft.

Dieser Kompensationsmechanismus, der sich aus den vorgestellten theoretischen und experimentellen Arbeiten ergeben würde, sei in Abbildung 2.12 nochmals anschaulich dargestellt [29] [72]. Die Ausgangssituation stellt ein p-dotierter CuInSe_2 -Halbleiter da. Das Kristallgitter ist dem oberen Bereich, die Position des Fermi-Niveaus dem unteren Bereich der Abbildung zu entnehmen. Durch die Grenzflächenausbildung steigt die Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband des Absorbermaterials. Dies ist an der Verschiebung des Fermi-Niveaus zum Leitungsbandminimum zu erkennen. Dabei überschreitet das Fermi-Niveau eine Übergangsenergie, die eine Umladung des Cu^+ zu Cu^0 zur Folge hat. Das Kupfer ist im Gitter nun instabil und wechselt auf einen Zwischengitterplatz. Die zurückbleibende Kupferleerstelle bildet eine flache Störstelle in der Bandlücke des Absorbers. Eine weitere Zufuhr von Elektronen in den Absorber durch eine Grenzflächenausbildung kann keine weitere Erhöhung des Fermi-Niveaus zur Folge haben. Die zusätzlichen Elektronen können mit einem größeren Energiegewinn von den Akzeptorzuständen aufgenommen werden. Im Material besteht nun ein Konzentrationsgradient zwischen der Oberfläche und Volumen von interstitiell gelöstem Kupfer. Dies bildet eine diffusionsgesteuerte Triebkraft der Kupferatome, die diese zu einer Diffusion von der Oberfläche in das Volumen des Absorbers bewegt.

Die diskutierte Selbstkompensation des CuInSe_2 -Systems könnte somit der Grund für die am Anfang dargestellte Sättigung der Leerlaufspannung sein. Die größere Bandlücke, die die galliumreichen Systeme bieten, können somit nicht in einer Erhöhung der Diffusionsspannung

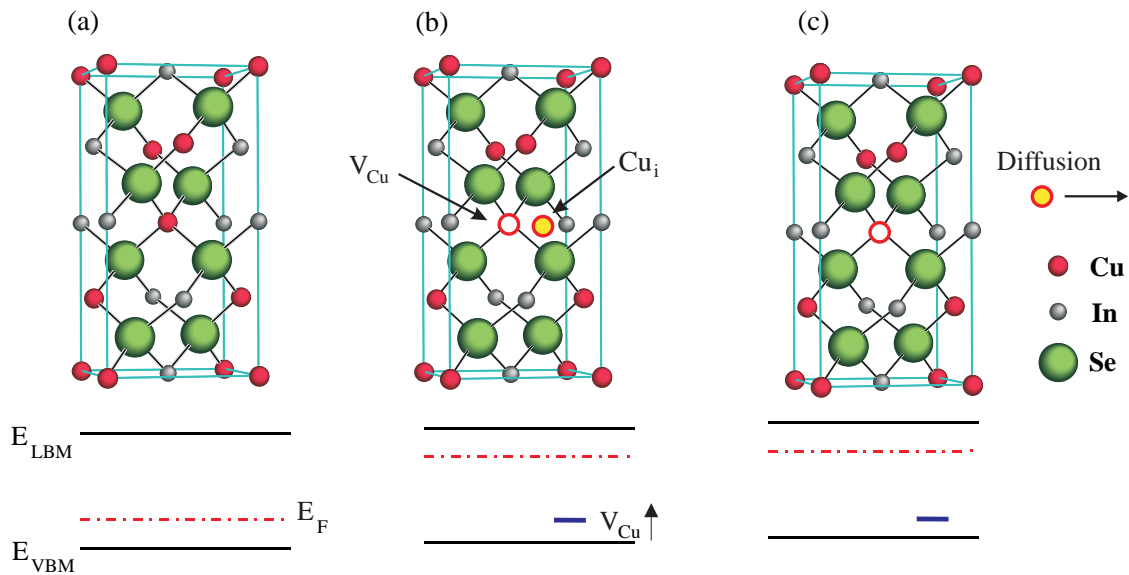


Abbildung 2.12: Kompensationsmechanismus des CuInSe₂-Systems über die Bildung und Diffusion von Kupferleerstellen. Eine Verschiebung des Fermi-Niveaus in der Bandlücke des CuInSe₂-Halbleiters (a) führt zu einer Bildung von Kupferleerstellen (b). Die Kupferatome, die sich nun auf Zwischengitterplätzen befinden, diffundieren aufgrund eines Konzentrationsgradienten von interstitiellem Kupfer zwischen Oberfläche und Volumen in das Volumen des CuInSe₂-Halbleiters (c) [29] [72].

bzw. der Leerlaufspannung ausgenutzt werden. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass die beschriebene energetische Position der Defektumladung nicht von einer Verschiebung der Leitungsbandkante beeinflusst wird. Von Zunger wird dieser Punkt in einer Arbeit über *practical doping principles* aufgegriffen und zu einer allgemeinen Regel aufgestellt [73]. Demnach ist eine n-Dotierung von Materialien mit einer hohen Elektronenaffinität, bzw. einer energetisch tiefen Lage des Leitungsbandminimums möglich. Da in dieser Arbeit angenommen wird, dass die Übergangsenergie unbeeinflusst vom Materialsystem ist, gestaltet sich die n-Dotierung von Halbleitern mit kleiner Elektronenaffinität, bzw. einer energetisch hohen Lage des Leitungsbandminimums schwierig.

2.5.3. Mögliche Auswege aus der Selbstkompensation

Die letzten beiden Abschnitte zeigen, dass es bei dem Cu(In,Ga)Se₂-Halbleitersystem und auch bei anderen Halbleitermaterialien, zu Kompensationseffekten kommt, die eine Einschränkung in der technologischen Anwendbarkeit nach sich ziehen. Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen weisen hohe Wirkungsgrade im Vergleich zu anderen Dünnschichtsystemen auf. Allerdings könnte die Selbstkompensation die Ursache dafür sein, dass die Leerlaufspannung bzw. der Wirkungsgrad mit steigendem Bandabstand nicht weiter erhöht werden kann.

Da drängt sich die Frage auf, ob diese Kompensationsmechanismen unüberwindbare Grenzen darstellen, oder ob mögliche Auswege denkbar sind. Eine Antwort hierauf wurde zuerst im Jahre 2002 in einem Konferenzbeitrag von Zunger gegeben. Die entsprechenden Konzepte sind in Arbeiten von Kilic *et al.* zu finden [74, 75]. Der grundlegende Gedanke dem Selbstkompensationseffekt zu umgehen, ist, die kompensierenden Störstellen zu vernichten. Eine Möglichkeit besteht darin, dem System atomaren Wasserstoff hinzuzufügen. Befindet sich Wasserstoff in

der Nähe einer negativ geladenen Kupferleerstelle, dann trägt das Wasserstoffatom eine positive Partialladung. Das Defektpaar ($V_{\text{Cu}}+\text{H}$), das aus einem Donator und einem Akzeptor besteht, ist demnach elektrisch neutral. Die Bildungsenthalpie dieses Defektpaares ist negativ und zeigt keine Abhängigkeit von der Position des Fermi-Niveaus in der Bandlücke. Tritt ein Kompensationseffekt auf, können entstehende Akzeptorniveaus durch Donatorniveaus spontan ausgelöscht werden. Allerdings verhindert die Position des Wasserstoff-Donators eine effektive Auslöschung der Akzeptorniveaus bei galliumreichen Systemen. Im CuInSe_2 -System sind solche Wasserstoff-Donatorniveaus flache Störstellen, die für eine effektive Auslöschung sorgen können. Im CuGaSe_2 -System hingegen bilden sich tiefe Donator-Störstellen aus, die nicht mit dem Kompensationsmechanismus konkurrieren können. Ebenso scheitern auch andere Lösungsvorschläge, die ein Einbringen von Cadmium oder Chlor beinhalten, an den galliumreichen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Systemen mit einem großen Bandabstand [76].

Experimentelle Bestätigungen dieser Theorie können Arbeiten von Otte *et al.* [77, 78] entnommen werden. Bei diesen Untersuchungen wurde Wasserstoff einer auf 300°C geheizten CuInSe_2 -Einkristalloberfläche angeboten. Die Oberflächen konnten kontaminationsfrei durch Spaltung dieser Kristalle im UHV präpariert werden. Die Eindiffusion von Wasserstoff induzierte eine Verschiebung des Fermi-Niveaus von 0,4 auf 0,9 eV relativ zum Valenzband. Diese Beobachtung würde die Theorie, Wasserstoff als Donator im CuInSe_2 -System zu verwenden, bestätigen.

3. Experimentelle Methoden

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden lassen sich in zwei Teilbereiche untergliedern. Die Photoelektronenspektroskopie als essentielles Werkzeug, um grundlegende Fragestellungen bezüglich der elektronischen Eigenschaften von Ober- und Grenzflächen zu beantworten, nimmt den wesentlichen Teil dieser Arbeit ein. Die Grundlagen dieser Methode, sowie die verwendeten integrierten Ultrahochvakuum-Systeme (UHV-Systeme) werden im Folgenden kurz erläutert. Desweiteren ist es von großer Bedeutung die Untersuchungen und die gewonnenen Erkenntnisse auf reale Bauteile bzw. auf Solarzellen zu übertragen. Aus diesem Grund wurden zusätzlich elektrische Charakterisierungsmethoden angewendet, deren Grundlagen ebenfalls Gegenstand dieses Kapitels sind.

3.1. Photoelektronenspektroskopie

3.1.1. Experimenteller Aufbau

Die Kopplung von Präparation und Analytik ist die wichtigste Voraussetzung zur Untersuchung von kontaminationsfreien Oberflächen mittels Photoelektronenspektroskopie. Ein Probentransfer an Luft würde eine Kontamination der Probenoberfläche zur Folge haben. Diese Kontaminationen würden aufgrund der extrem hohen Oberflächenempfindlichkeit der Methode die Messung erheblich beeinflussen. Weiterhin können zum Beispiel durch Oxidation der Probenoberfläche die elektronischen Eigenschaften eines Halbleitersystems verändert werden. Eine sinnvolle Untersuchung ist somit nur in so genannten integrierten UHV-Systemen möglich. Im Rahmen dieser Arbeit standen zwei Systeme zur Verfügung. Zum einen konnte an der Technischen Universität Darmstadt im Fachgebiet Oberflächenforschung das **Darmstädter Integrierte System für Materialforschung (DAISY-MAT)** verwendet werden. Eine schematische Darstellung ist Abbildung 3.1 zu entnehmen. Der Basisdruck dieses Systems liegt zwischen 10^{-10} und 10^{-9} mbar. Hierbei stehen vielfältige Präparationsmöglichkeiten zur Verfügung, die über eine zyklische Verteilerkammer mit der Analyseeinheit gekoppelt sind. Das Herzstück der Analyseeinheit bildet eine monochromatisierte $Al_{k\alpha}$ -Röntgenröhre mit einer Anregungsenergie von 1486,6 eV und ein sphärischer *Physical Electronics* Energieanalysator. Die energetische Auflösung, die an der Fermi-Kante einer Goldoberfläche bestimmt wurde, beträgt etwa 400 meV. Ebenso steht eine Helium-Gasentladungslampe mit einer Anregungsenergie von 21,22 eV (Helium I) bzw. 40,8 eV (Helium II) zur Verfügung.

Mit einem derartigen Laborsystem können in den meisten Fällen alle Fragestellungen bearbeitet werden. Dennoch ist es zur Lösung spezieller Probleme nötig, die Anregungsenergie zu variieren oder eine höhere energetische Auflösung und ein besseres Signal-zu-Untergrundverhältnis zu erreichen. Die Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H. (BESSY II) stellt eine Hochbrillanz-Strahlungsquelle der neuesten Generation dar, die diese Voraussetzungen bestens erfüllt. Ebenso wie bei einer Strahlungsquelle im Labor, ist die Verwendung von einem integrierten UHV-System unumgänglich. Hierbei stand das **Solid/Liquid Analysis System (SoLiAS)** zur Verfügung.

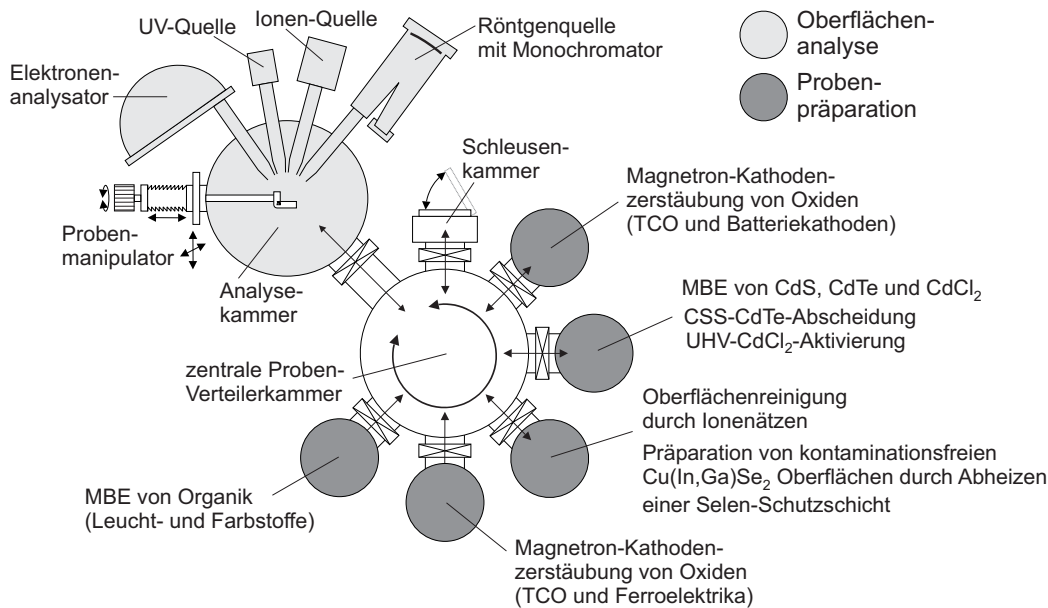


Abbildung 3.1: Skizze des Darmstädter Integrierten Systems für Materialforschung (DAISY-MAT). Die vielfältigen Präparationsmöglichkeiten erlauben die Kombination und *in situ* Analyse verschiedenster Materialsysteme.

3.1.2. Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

An dieser Stelle sollen die Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie kurz angesprochen werden. Da der Schwerpunkt der Arbeit auf den experimentellen Ergebnissen und deren Diskussion liegt und diese Methoden schon eingehend in ähnlicher Form vorgestellt wurden [79, 80] und [61], legitimiert sich die verkürzte Darstellung an dieser Stelle.

Die Photoelektronenspektroskopie liefert Ergebnisse zum grundlegenden Verständnis chemischer und elektronischer Eigenschaften von leitfähigen Ober- und Grenzflächen. Die Methode basiert auf dem seit über 100 Jahren bekannten äußeren photoelektrischen Effekt [81]. Hierbei wird die Energie eines einfallenden Photons vollständig auf ein sich im Festkörper befindliches Elektron übertragen. Ist die Energie des Elektrons größer als die Austrittsarbeit des Festkörpers, kann es diesen verlassen und detektiert werden. Über die Analyse der kinetischen Energie kann die Bindungsenergie eines solchen Photoelektrons bestimmt werden. Die elektronischen Verhältnisse der untersuchten Oberfläche sind somit direkt zugänglich.

Für die quantitative Analyse können die Intensitäten der Emissionslinien eines Spektrums herangezogen werden. Diese Intensitäten sind nicht nur von der Konzentration einer bestimmten Atomsorte abhängig. Sie werden zusätzlich von mehreren physikalischen Einflussgrößen, wie zum Beispiel der mittleren freien Weglänge, des Transmissionsvermögens des Energieanalysators oder des Photoemissionswirkungsquerschnittes bestimmt [82]. Bei der quantitativen Analyse konnte auf Empfindlichkeitsfaktoren zurückgegriffen werden, die durch Messung von Referenzsystemen bekannter Zusammensetzung an dem verwendeten Spektrometer empirisch bestimmt wurden [83]. Allerdings können durch die Verwendung solcher Empfindlichkeitsfaktoren keine Matrixeffekte berücksichtigt werden. Der Absolutfehler kann bei dieser Vorgehensweise zwischen 10-20% betragen.

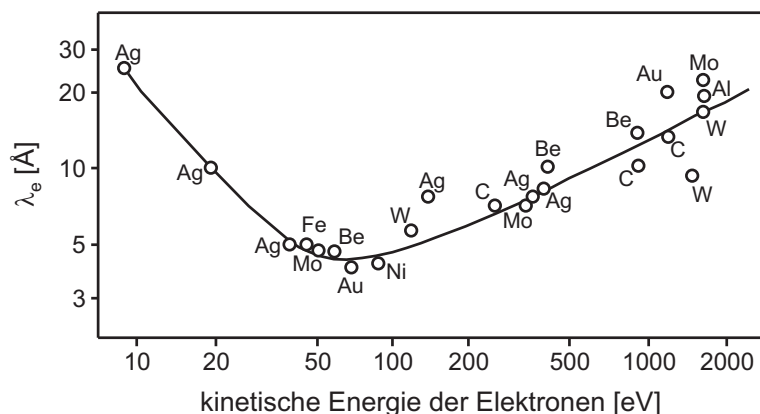


Abbildung 3.2: Mittlere freie Weglänge der Elektronen in einem Festkörper als Funktion ihrer kinetischen Energie [84].

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Die XPS zeichnet sich durch die große Anregungsenergie von etwa einem Kiloelektronenvolt aus. Somit ist es mit dieser Methode möglich, Rumpfniveaus von Atomen und die sich im Festkörper ausgebildeten Valenzbänder zu spektroskopieren. Die Informationstiefe ist abhängig von der kinetischen Energie der jeweiligen Photoelektronen und kann zwischen 5 und 30 Å variieren. In Abbildung 8.1 ist der Zusammenhang zwischen mittlerer freier Weglänge und kinetischer Energie dargestellt. Eine Variation der Anregungsenergie bewirkt eine Änderung der kinetischen Energie und somit der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen.

UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)

Im Gegensatz zur XPS wird bei der UPS eine deutlich geringere Anregungsenergie (21,22 eV, Helium I) genutzt. Als Lichtquelle dienen Helium-Gasentladungslampen. Bei dieser geringen Anregungsenergie können die tiefer liegenden Rumpfniveaus nicht mehr erfasst werden. Der Vorteil liegt jedoch in der größeren Anregungswahrscheinlichkeit für Elektronen im Valenzband. Zudem kann durch die Lage des Valenzbandmaximums und der Abbruchkante des Photoelektronenspektrums (Sekundärelektronenkante) die Austrittsarbeit und das Ionisationspotential bestimmt werden.

SXPS (Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Die ersten beiden Varianten der Photoemission können im Labor durchgeführt werden. Für die SXPS wird eine variable Anregungsenergie benötigt. Hierzu muss die Messung an einem Synchrotron durchgeführt werden. Ein Synchrotron besteht aus einer Elektronenquelle, einem Linear- und einem zusätzlichen Kreisbeschleuniger und einem Speicherring. In Abbildung 3.3 ist ein solcher Aufbau skizziert. Die Synchrotronstrahlung selbst wird in einer Magnetanordnung erzeugt, die die Elektronen auf eine periodische Bahn zwingt. Auf dieser Bahn werden die Elektronen beschleunigt, was zu einer Emission von elektromagnetischer Strahlung führt. Die fehlende Energie wird den Elektronen in Radiofrequenzgeneratoren wieder zugeführt.

Synchrotronstrahlung zeichnet sich dadurch aus, dass sie über einen sehr weiten Spektralbereich mit sehr hoher Intensität zur Verfügung steht. Das Licht einer solchen Quelle ist meist linear polarisiert. Die Elektronen im Speicherring sind in mehrere Pakete zusammengefasst, wodurch

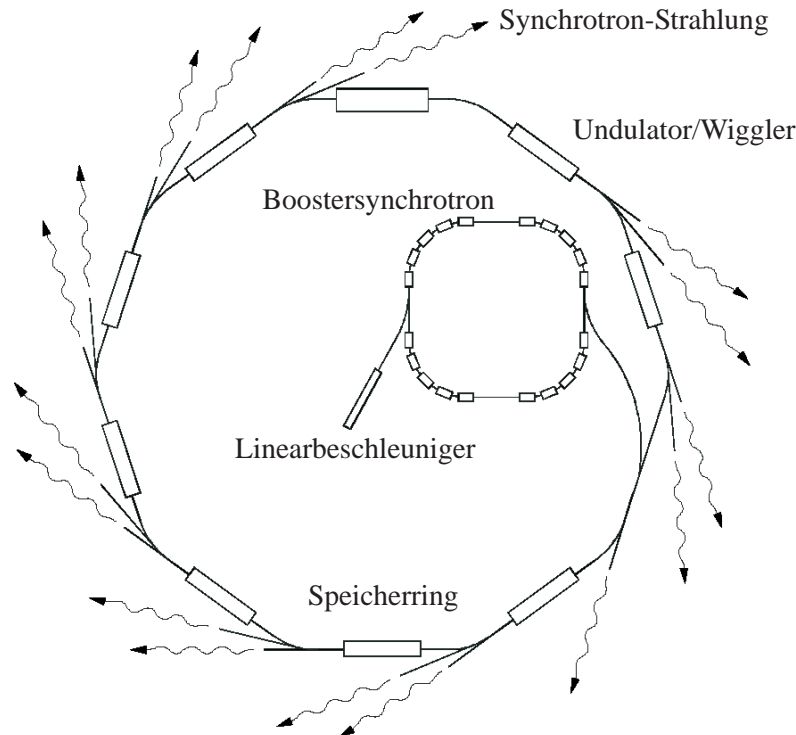


Abbildung 3.3: Aufbauskinne eines Synchrotrons der dritten Generation. Die Elektronen erhalten nach der Erzeugung in einem Linear- und einem Kreisbeschleuniger (Synchrotron) die gewünschte Energie. Danach werden sie in den Speicherring injiziert. Undulatoren zwingen die Elektronen auf eine periodische Bahn, auf der sie elektromagnetische Strahlungen abgeben.

der emittierten Strahlung eine definierte Zeitstruktur aufgeprägt wird. Weiterhin übersteigt die Brillanz dieser Strahlungsquelle die Brillanz herkömmlicher Röntgenröhren um mehrere Größenordnungen. Die Brillanz ist die Anzahl der Photonen pro Fläche, Raumwinkel und Zeit. Im Hinblick auf die Photoelektronenspektroskopie ergeben sich mehrere Vorteile beim Nutzen einer solchen Lichtquelle. Die freie Wahl der Anregungsenergie wurde bereits genannt. Dadurch kann der Wirkungsquerschnitt und die Eindringtiefe bzw. die Oberflächenempfindlichkeit der jeweiligen Fragestellung angepasst werden. Ebenso ist das Signal/Untergrund-Verhältnis und die energetische Auflösung höher. An der Fermi-Kante eines Metalls können somit Auflösungen von unter 200 meV erreicht werden. Herkömmliche XPS-Anlagen können mit einer monochromatisierten Röntgenröhre Auflösungen zwischen 200 und 400 meV erreichen.

3.1.3. Bestimmung der Bandanpassung von Halbleiter-Heterokontakten mittels Photoelektronenspektroskopie

Seit über zwanzig Jahren hat sich die Photoelektronenspektroskopie als wertvolles Werkzeug zur Bestimmung von Banddiskontinuitäten im Valenzband von Halbleiter-Heterostrukturen erwiesen [85, 86]. In diesem Abschnitt sei die Vorgehensweise dieser Bestimmung der Barriere bei Heterostrukturen kurz erläutert. Entsprechende Beschreibungen können auch der Literatur entnommen werden [29, 79, 80]. In Abbildung 3.4 kann die Vorgehensweise anhand der CuInSe₂/CdS-Grenzfläche nachvollzogen werden.

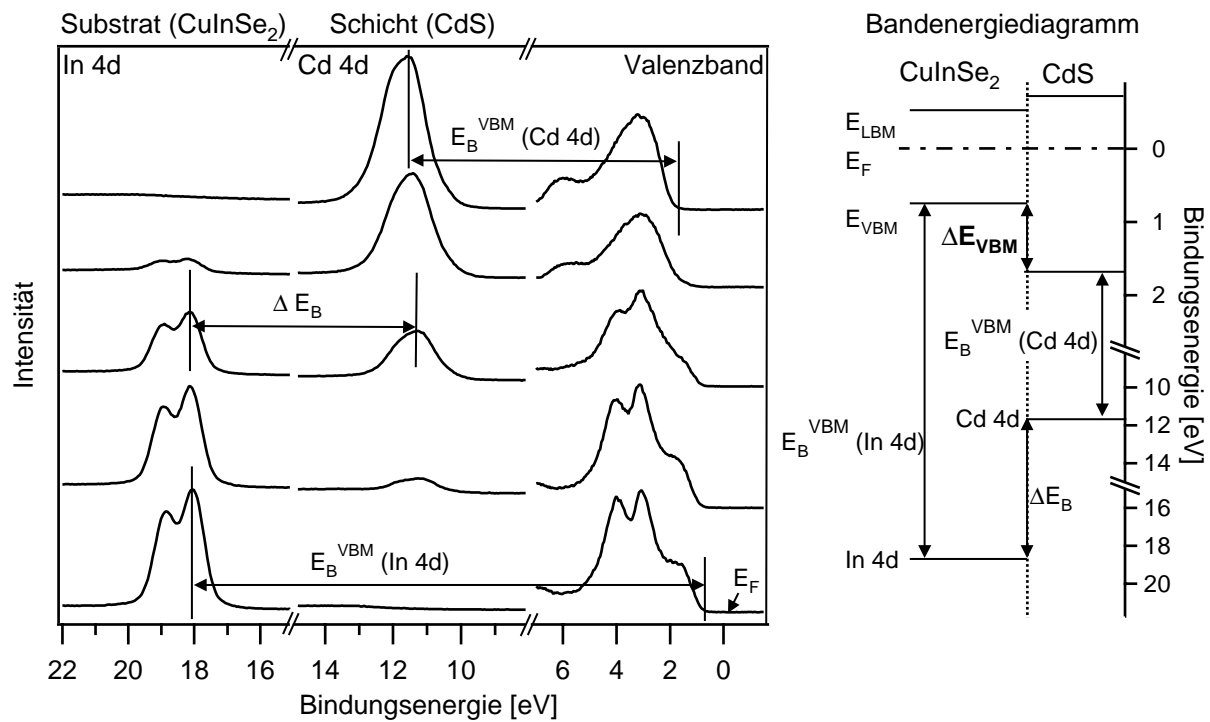


Abbildung 3.4: Korrelation zwischen einer Spektrenserie der Grenzflächenausbildung $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ und entsprechendem Banddiagramm. Bei einem konstanten Abstand zwischen Rumpfniveau und Valenzbandmaximum, kann der Verlauf des Valenzbandmaximums von Substrat und Deckschicht verfolgt werden. Weiterhin kann die Barriere im Valenzband (Valenzbandoffset ΔE_{VBM}) mit den in der Zeichnung eingetragenen Energiedifferenzen bestimmt werden.

Zuerst wird anhand des Spektrums des CuInSe_2 -Substrates der energetische Abstand zwischen dem Einsetzen der Photoelektronenemission am Valenzbandmaximum und einem Rumpfniveau bestimmt ($E_B^{VBM}(\text{In } 4d)$).

Die Linienform einer Photoemissionslinie ist auf eine Überlagerung der natürlichen und der apparativ bedingten Linienbreite zurückzuführen. Die erstere kann als eine Lorentz-, die letztere als Gauss-Funktion beschrieben werden. Um den Rechenaufwand bei der experimentellen Auswertung zu verringern, werden die Emissionslinien mit einer Linienform angepasst, die einer Mittelung aus einer Lorentz- und einer Gauss-Funktion entspricht [87]. Die Bestimmung des Valenzbandmaximums konnte durch eine lineare Extrapolation der Einsatzkante der Photoemission auf die Energieachse bestimmt werden. Die Bestimmung der Lage des Rumpfniveaus und des Valenzbandmaximums ist mit einem Fehler behaftet. Für beide Energiewerte kann der Fehler bis zu ± 50 meV betragen. Der hier beschriebene Abstand zwischen Valenzbandmaximum und Rumpfniveau beinhaltet somit einen Fehler von bis zu ± 70 meV.

Während des Aufbringens des zweiten Halbleiters, kann die Differenz zweier Rumpfniveaus von Substrat und Deckschicht ermittelt werden (ΔE_B). Nachdem eine hinreichende Dicke der zweiten Schicht erreicht wurde und keine Photoelektronen des Substrates mehr detektiert werden können, kann wiederum der Abstand zwischen Valenzbandmaximum und einem Rumpfniveau der Deckschicht bestimmt werden ($E_B^{VBM}(\text{Cd } 4d)$). Diese drei Werte lassen sich in ein Bandenergiendiagramm übertragen, das ebenfalls Abbildung 3.4 zu entnehmen ist. Hierbei wird ersichtlich, dass der Valenzbandoffset ΔE_{VBM} bestimmt werden kann, da dieser der Summe der Energiewerte $E_B^{VBM}(\text{Cd } 4d)$ und ΔE_B abzüglich der Bindungsenergie $E_B^{VBM}(\text{In } 4d)$ entspricht. Weiterhin wird anhand der Vorgehensweise deutlich, dass der Valenzbandoffset unabhängig von

der Lage des Fermi-Niveaus in der Bandlücke ist. Die Bandanpassung ist somit durch die absolute energetische Lage der Bänder zueinander bestimmt.

Grenzflächendipole können zum Beispiel die energetischen Verhältnisse der Bänder bei der Bandanpassung beeinflussen. Solche Dipole können anhand von Ionisationspotentialen, die aus UP-Spektren bestimmt werden können, quantifiziert werden.

3.2. Elektrische Charakterisierung

Dieses Kapitel soll als Einführung in die elektrische Charakterisierungsmethodik von Solarzellen dienen. Es werden die Grundlagen von Strom-Spannungs-Kennlinien, von Quantenausbeute-Messungen und von Kapazitäts-Messungen beschrieben. Für eine weitergehende Studie der elektrischen Charakterisierung von Solarzellen sei beispielsweise auf die Publikation von Hegedus und Shafarman [88] oder auf das Buch von Green [89] hingewiesen.

3.2.1. Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Messungen von Strom-Spannungs-Kennlinien stellt die wichtigste Methode dar, um elektrische Kenngrößen von Solarzellen zu bestimmen. Solche Kennlinien werden unter Beleuchtung (Hellkennlinie) und ohne Beleuchtung (Dunkelkennlinie) aufgenommen. Die Beleuchtung erfolgt durch einen Sonnensimulator, dessen spektrale Intensitätsverteilung ein AM 1,5 Sonnenspektrum simuliert [90], wobei AM für die englische Abkürzung *air mass* steht und die nachfolgende Zahl den Einfallswinkel der Strahlung bezüglich der Erdoberfläche berücksichtigt. Die Sonnenstrahlung ohne Absorption in der Erdatmosphäre wird als AM 0, die Absorption bei senkrechtem Einfall als AM 1,0 bezeichnet. Bei einem kleineren Einfallswinkel der Sonneneinstrahlung verlängert sich der Weg, bzw. erhöht sich die Absorption durch die Erdatmosphäre. Für Breitengrade, auf denen sich Deutschland befindet, kann ein Sonnenspektrum von AM 1,5 zugeordnet werden, was einer Beleuchtungsleistung von 850 Watt/m² entspricht.

Der Verlauf einer Diodenkennlinie kann durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$j_{\text{gesamt}} = j_0 \left(e^{\frac{qV}{Ak_B T}} - 1 \right) \quad (3.1)$$

j_0 wird als Sperrsättigungsstromdichte und A als Diodenqualitätsfaktor bezeichnet. Der Wert des Diodenqualitätsfaktors liegt im Allgemeinen zwischen 1 und 2, wobei die Abhängigkeiten der Sperrsättigungsstromdichte über den dominierenden Stromtransport über die Grenzfläche definiert ist. Bei einem Halbleiter/Halbleiter-Kontakt ist dieser Strom über die Transporteigenschaften der Minoritätsladungsträger bestimmt, die im folgenden Abschnitt kurz erläutert werden. Für eine detailliertere Studie sei zum Beispiel auf das Buch von Bube verwiesen [91].

Die Minoritätsladungsträgerinjektion

In Abbildung 3.5 ist ein p/n-Halbleiter-Heterokontakt abgebildet, an dem eine Spannung V in Durchlassrichtung anliegt. Am Rand der Raumladungszone kommt es auf beiden Seiten der Grenzfläche zu einer erhöhten Konzentration von Minoritätsladungsträgern, die über die Verwendung von Quasi-Ferminiveaus beschrieben werden kann. Die Konzentration der Minoritäten im thermodynamischen Gleichgewicht $n_{p,i}$ bzw. $p_{n,i}$ am Rand der Raumladungszone W_n bzw.

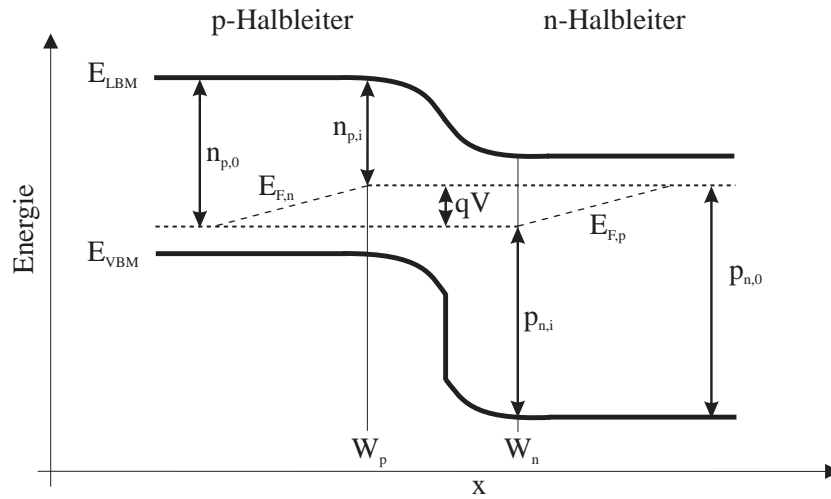


Abbildung 3.5: Banddiagramm eines Halbleiter-Heterokontaktes. Die angelegte Spannung V führt zu einer Aufspaltung des Fermi-Niveaus in Quasi-Fermi-Niveaus. Die Majoritätsträger werden jeweils auf der anderen Seite der Grenzfläche als Minoritätsträger injiziert, deren Konzentration durch den Abstand zwischen Quasi-Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum bzw. Leitungsbandminimum gegeben ist.

W_p ist durch den Abstand zwischen Quasi-Fermi-Niveau und jeweiliger Bandkante definiert. Die Konzentration der Minoritäten ist am Rand der Raumladungszone deutlich höher als im restlichen Bereich des Halbleiters. Diese Ladungsträger wurden von der anderen Seite des Kontaktes injiziert, was als *Minoritätsträgerinjektion* bezeichnet wird.

Innerhalb der Raumladungszone ist der Verlauf der Quasi-Fermi-Niveaus konstant, da in diesem Beispiel Rekombinationen der Ladungsträger an der Grenzfläche und in der Raumladungszone ausgeschlossen sind. Außerhalb der Raumladungszone kann der Verlauf der Quasi-Fermi-Niveaus durch ein Diffusionsmodell beschrieben werden, wobei die zeitliche Änderung der Konzentration überschüssiger Minoritätsträger proportional zur Konzentration $n_p(x, t) - n_{p,0}$ und antiproportional zur Lebensdauer τ ist:

$$\frac{\partial n_p(x, t)}{\partial t} = \frac{n_p(x, t) - n_{p,0}}{\tau_n} \quad (3.2)$$

Durch Lösung der Differentialgleichung kann die Konzentration der Minoritätsträger in Abhängigkeit von der Diffusionslänge L , der Weite der Raumladungszone W und der angelegten Spannung V bestimmt werden. Für Elektronen ergibt sich folgende Beziehung:

$$n_p(x) = n_{p0} (e^{qV/k_B T} - 1) e^{-(x-W_p)/L_e} \quad (3.3)$$

Die Stromdichte j kann durch Hinzunahme des ersten Fick'schen Gesetzes bestimmt werden. Für Elektronen im p-dotierten Bereich außerhalb der Raumladungszone des p/n-Heterokontaktes ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$j_{e,Diff}^p = -(-q) D_e \frac{\partial n_p(x)}{\partial x} \quad (3.4)$$

$$j_{e,Diff}^p = -\frac{q D_e n_{p,0}}{L_e} (e^{qV/k_B T} - 1) e^{-(x-W_p)/L_e} \quad (3.5)$$

Die Gesamtstromdichte ergibt sich aus der Summe der Einzelstromdichten:

$$j_{gesamt} = -\left(\frac{q D_e n_{p,0}}{L_e} + \frac{q D_h p_{n,0}}{L_h} \right) (e^{qV/k_B T} - 1) \quad (3.6)$$

Diese Form entspricht dem Ausdruck einer Diodenkennlinie (Gl. 3.1). Wobei die Sperrsättigungsstromdichte j_0 des Halbleiter/Halbleiter-Kontaktes über die Injektion von Minoritätsladungsträgern durch folgenden Ausdruck definiert wird:

$$j_0 = \frac{q D_e n_{p,0}}{L_e} + \frac{q D_h p_{n,0}}{L_h} \quad (3.7)$$

Für das Beispiel in Abbildung 3.5 ist ersichtlich, dass die Konzentration an Minoritätsladungsträgern im n-Halbleiter klein gegenüber der Konzentration an Minoritätsladungsträgern im p-Halbleiter ist. Für solch einen Fall kann der Ausdruck der Sperrsättigungsstromdichte vereinfacht werden zu:

$$j_0 = \frac{q D_e n_{p,0}}{L_e} \quad (3.8)$$

Mit dem Massenwirkungsgesetz für Halbleiter ($n \cdot p = n_i^2$) kann unter der Annahme, dass die Löcherkonzentration p_p der Konzentration von Akzeptoren N_A entspricht, folgende Beziehung für die Minoritätsladungsträgerkonzentration der Elektronen n_p aufgestellt werden:

$$n_p = \frac{n_i^2}{N_A} \quad (3.9)$$

Die Sperrsättigungsstromdichte j_0 lässt sich umformen zu:

$$j_0 = n_i^2 \left(\frac{q D_e}{L_e N_A} \right) \quad (3.10)$$

und es ergibt sich folgender Ausdruck für j_0 :

$$j_0 = N_L N_V e^{-E_g/k_B T} \left(\frac{q D_e}{L_e N_A} \right) \quad (3.11)$$

Betrachtung der Grenzfälle

Werden die dargestellten Überlegungen auf eine Solarzelle übertragen, können zwei Grenzfälle unterschieden werden, die einerseits einen Kurzschluss der Solarzelle, andererseits eine Verbindung des Front- und des Rückkontaktes über einen unendlich hohen Widerstand beschreiben (offene Klemmen). Sind die Kontakte der Solarzelle kurzgeschlossen, kann der photogenerierte Strom abfließen. Dieser wird als Kurzschlussstrom I_{sc} (*short circuit* sc) bezeichnet. Wenn sich die Solarzelle in der offenen Klemmen-Situation befindet, können die photogenerierten Ladungen nicht abfließen. Die sich hierdurch aufbauende Spannung wird als offene Klemmspannung oder Leerlaufspannung V_{oc} (*open circuit* oc) bezeichnet. Deren Abhängigkeit wird durch die folgenden Ausdrücke verdeutlicht. Die Gesamtstromdichte ergibt sich aus der Photostromdichte abzüglich der Dunkelstromdichte:

$$j_{ges} = j_{ph} - j_d; \quad j_d = j_0 \left(e^{qV/A k_B T} - 1 \right) \quad (3.12)$$

Bei offenen Klemmen muss die Gesamtstromdichte j_{ges} Null ergeben. Für die Leerlaufspannung ergibt sich eine Abhängigkeit von der Sperrsättigungsstromdichte j_0 und der Photostromdichte j_{ph} :

$$j_{ges} = 0 \quad (3.13)$$

$$j_{ph} - j_0 \left(e^{qV_{oc}/A k_B T} - 1 \right) = 0 \quad (3.14)$$

$$V_{oc} = \frac{A k_B T}{q} \ln \left\{ \frac{j_{ph}}{j_0} + 1 \right\} \quad (3.15)$$

$$V_{oc} \approx \frac{A k_B T}{q} \ln \frac{j_{ph}}{j_0} \quad (3.16)$$

Diese Näherung ergibt sich, da $j_{ph} \gg j_0$ ist. Um eine große Leerlaufspannung zu erhalten, sollte die Sperrsättigungsstromdichte j_0 minimal sein. Diese kann, entsprechend der Herleitung für einen p/n-Halbleiter-Heterokontakt eingesetzt werden:

$$V_{oc} = \frac{A k_B T}{q} \ln \left\{ \frac{j_{ph} L_e N_A}{N_L N_V q D_e} e^{E_G/k_B T} \right\} \quad (3.17)$$

$$= \frac{A k_B T E_g}{q k_B T} + \frac{A k_B T}{q} \ln \left\{ \frac{j_{ph} N_A L_e}{q D_e N_L N_V} \right\} \quad (3.18)$$

Somit kann der Ausdruck vereinfacht werden zu:

$$V_{oc} = \frac{A E_g}{q} - \frac{A k_B T}{q} \ln \left\{ \frac{q D_e N_L N_V}{j_{ph} N_A L_e} \right\} \quad (3.19)$$

Bei der Messung einer temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Kennlinie kann nun eine Aussage bezüglich des Rekombinationsmechanismus getroffen werden. Entsprechend dem vorherigen Abschnitt liegt der Herleitung über die Minoritätsladungsträgerinjektion die Annahme zugrunde, dass keine Rekombination in der Raumladungszone und an der Grenzfläche vorliegt. Ausgehend von temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Kennlinien kann V_{OC} in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen und durch Extrapolation zu 0 K ein Spannungswert bestimmt werden, der entsprechend Gleichung 3.19 durch Multiplikation mit der Elementarladung identisch mit der Bandlücke sein sollte. Falls die Extrapolation kleinere Energiewerte als die Bandlücke liefern sollte, können Verluste beim Ladungstransport auf Rekombination an der Grenzfläche oder in der Raumladungszone zurückgeführt werden.

Der Wirkungsgrad η ist eine wichtige Größe, um Solarzellen in ihrer Güte vergleichen zu können. Dieser ist über das Verhältnis der abgegebenen elektrischen Leistung P_{el} zur eingestrahlt Lichtleistung P_{ph} definiert. Die elektrische Leistung ist über das Produkt von Stromdichte bei maximaler Leistung j_{max} und Spannung bei maximaler Leistung V_{max} verknüpft. Eine weitere Größe stellt der Füllfaktor FF dar, der sich aus dem Verhältnis von $V_{max} j_{max}$ zu $V_{oc} j_{sc}$ ergibt. Somit kann die Definition des Wirkungsgrades zusammengefasst werden:

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_{ph}} = \frac{V_{max} j_{max}}{P_{ph}} = \frac{FF V_{oc} j_{sc}}{P_{ph}} \quad (3.20)$$

Alle relevanten Solarzellenparameter wie Leerlaufspannung V_{OC} , Kurzschlussstromdichte j_{sc} , Füllfaktor FF, maximale Ausgangsleistung P_{max} , Strom und Spannung bei maximaler Leistung (j_{max} und V_{max}) und Wirkungsgrad η können mit der Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien bestimmt werden. In Abbildung 3.6 ist eine Strom-Spannungs-Kennlinie mit den entsprechenden Kenngrößen gezeigt.

3.2.2. Quantenausbeute

Über die Messung der Quantenausbeute können die verantwortlichen Verluste für die Reduktion der Kurzschlussstromdichte j_{sc} bestimmt werden. Die Quantenausbeute ist über das Verhältnis von photogenerierten Ladungsträgern zu der Anzahl der einfallenden Photonen bei einer bestimmten Wellenlänge definiert. Die maximale Quantenausbeute würde 100% betragen. Allerdings reduziert sich die Ausbeute durch Reflexion an der Solarzellenoberfläche und Absorption in der Fenster- sowie in der Pufferschicht. Wird der Reflexionsverlust der Quantenausbeute durch zusätzliche Reflexionsmessungen an der Oberfläche korrigiert, dann wird diese als interne, andernfalls als externe Quantenausbeute bezeichnet. Weiterhin können die Verluste

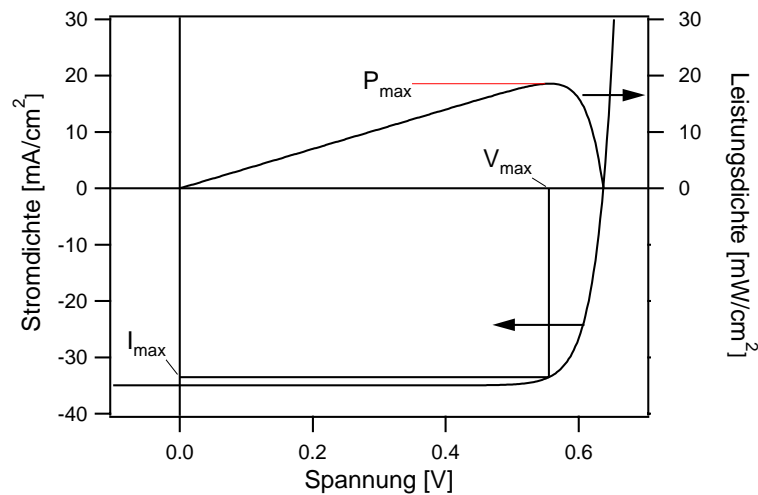


Abbildung 3.6: Beispiel einer Strom-Spannungs-Kennlinie unter Beleuchtung. Der zugehörige Verlauf der Solarzellenleistung kann der Abbildung ebenfalls entnommen werden.

nicht nur optischer, sondern auch elektronischer Natur sein, wie zum Beispiel die Rekombination von Ladungsträgern im Solarzellenabsorber. Optische und elektronische Verluste lassen sich mit spannungsabhängiger Messung der Quantenausbeute voneinander trennen, da die elektronischen Verluste eine Abhängigkeit von der angelegten Spannung zeigen. Anhand einer Quantenausbeute-Messung kann die Bandlücke des Absorbers bestimmt werden. Zusätzlich lassen sich die Schichtdicke der Pufferschicht und die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger abschätzen [92]. Untersuchungen zur Quantenausbeute der wichtigsten Solarzellensysteme sind in Arbeiten von Yang *et al.* [93] (amorphes Silizium), Wu *et al.* [94] (CdTe) und Shafarman *et al.* [3] (Cu(In,Ga)Se₂) zu finden.

Eine Untersuchung der lateralen Homogenität der Quantenausbeute bietet eine laserstrahl-induzierte Strommessung. Anstatt eines monochromatisierten und leicht fokussierten Lichtpunktes wird eine Laserdiode verwendet, deren monochromatisches Licht durch eine geeignete Optik fokussiert auf die Probenoberfläche geleitet wird. Es wird der Strom in Abhängigkeit von der jeweiligen Probenposition aufgenommen. Durch Verfahren dieser Probenposition kann ein Bild der lateral aufgelösten Quantenausbeute bei einer bestimmten Wellenlänge erstellt werden. Die laterale Auflösung beträgt hierbei etwa einen Mikrometer. Ein solches System wurde im Photovoltaik-Labor der *Colorado State University* entwickelt und aufgebaut [95, 96]. Ein schematischer Aufbau kann Abbildung 3.7 entnommen werden.

3.2.3. Kapazitäts-Spannungs-Messung

Im Gegensatz zu den beiden vorangegangenen elektrischen Messmethoden, bietet die Kapazitäts-Spannungs-Messung einen fundamentalen Einblick in die elektronischen Eigenschaften eines Halbleiters bzw. eines Halbleiterkontaktes. Diese Messmethode ermöglicht, unter Annahme eines geeigneten Modells, die Bestimmung der Diffusionsspannung V_d , der Größe der Raumladungszone W , der Ladungsträgerkonzentration N_D und somit auch die Bestimmung der energetischen Lage des Fermi-Niveaus in der Bandlücke eines Halbleiters. Der Zusammenhang zwischen diesen charakteristischen Größen und der Kapazität soll im Folgenden an einem Metall-Halbleiterkontakt verdeutlicht werden. Für eine detaillierte Betrachtung sei auf das Buch

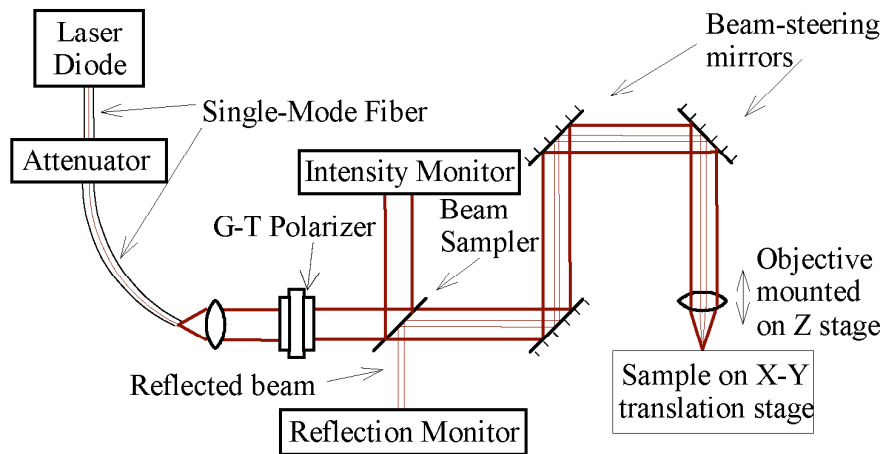


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau einer laserstrahl-induzierten Strommessung für lateral aufgelöste Quantenausbeute-Messungen (nach Hiltner *et al.* [96]).

von Blood und Orton verwiesen [97].

Die Kapazität ist über das Verhältnis von einer Ladungsmenge zu einer Potentialdifferenz definiert, wobei diese unabhängig von der absoluten Größe der Spannung ist:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (3.21)$$

Ein typisches und einfaches Modell für diese Betrachtung stellt der Plattenkondensator dar, wobei sich die Ladungen hierbei flächig gegenüberstehen. Soll dieses Bild auf einen Metall-Halbleiterkontakt übertragen werden, ergibt sich folgender Unterschied. Ein n-dotierter Halbleiter ist an der Grenzfläche zum Metall an Elektronen verarmt. Somit ist im Gegensatz zu einem Plattenkondensator die positive Ladung nicht an der Oberfläche lokalisiert, sondern über die gesamte Größe W der Raumladungszone verteilt. Die Kapazität eines solchen Schottky-Kontaktes muss daher differentiell für die jeweils extern angelegte Spannung definiert werden:

$$C(V_{ext}) = \left[\frac{\partial Q}{\partial V} \right]_{V_{ext}} \quad (3.22)$$

Die Ladung setzt sich, bei einer vollständigen Verarmung der Raumladungszone, aus der Dotierkonzentration N_D , der Fläche A und der Weite W der Raumladungszone zusammen:

$$Q = q N_D A W(V_{ext}) \quad (3.23)$$

Die Weite der Raumladungszone lässt sich über ein Zusatzaxiom der Maxwell'schen Gleichung in Differentialform näher definieren:

$$\rho = \text{div} \vec{D} \quad (3.24)$$

wobei ρ die Ladungsdichte ist und D die dielektrische Verschiebung, die über die dielektrische Konstante mit dem elektrischen Feld verbunden ist:

$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} \quad (3.25)$$

Diese Abhängigkeit kann in skalarer Form in Gleichung 3.24 eingesetzt werden.

$$\rho = \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial x} \quad (3.26)$$

$$\rho(x) = \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} \right) \quad (3.27)$$

In der Raumladungszone entspricht die Ladungsdichte ρ der Anzahl der ionisierten Donatorzustände N_D^+ .

$$\rho = q N_D^+ \quad (3.28)$$

Näherungsweise kann angenommen werden, dass in der Raumladungszone alle Donatorzustände entleert sind. Diese Näherung wird in der Literatur als *depletion approximation* bezeichnet. Das elektrostatische Potential φ entspricht der negativen Differenz des Leitungsbandminimums an der Stelle x (Grenzfläche) und des Leitungsbandminimums an der Stelle 0 (Rand der Raumladungszone).

$$\varphi(x) = -\frac{(E_{LB}(x) - E_{LB}(0))}{q} \quad (3.29)$$

Somit ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung 3.28 und 3.29 in Gleichung 3.27:

$$\frac{-q^2 N_D}{\epsilon \epsilon_0} = \frac{\partial^2 [-(E_{LB}(x) - E_{LB}(0))]}{\partial x^2} \quad (3.30)$$

Diese Partialgleichung zweiter Ordnung kann durch zweimaliges Integrieren nach der Ortsvariablen x in folgende Form gebracht werden:

$$\frac{-q N_D}{2 \epsilon \epsilon_0} x^2 = \frac{(E_{LB}(x) - E_{LB}(0))}{q} \quad (3.31)$$

Wenn die Ortsvariable x der Breite der Raumladungszone W entspricht, kann der Ausdruck $(E_{LB}(x) - E_{LB}(0))/q$ durch die Diffusionsspannung V_d ersetzt werden. Für die Breite W ergibt sich:

$$W = \sqrt{\frac{2 \epsilon \epsilon_0 V_d}{q N_D}} \quad (3.32)$$

Die Breite der Raumladungszone kann nun in Gleichung 3.23 eingesetzt werden:

$$Q = q N_D A \sqrt{\frac{2 \epsilon \epsilon_0 (V_d - V_{ext})}{q N_D}} \quad (3.33)$$

$$Q = A \sqrt{2 q \epsilon \epsilon_0 N_D (V_d - V_{ext})} \quad (3.34)$$

Die Diffusionsspannung kann durch eine zusätzlich angelegte Spannung V_{ext} modifiziert werden. Der mathematische Ausdruck der Ladung Q lässt sich in die Kapazitatsgleichung 3.22 einsetzen.

$$C(V_{ext}) = \left[\frac{\partial Q}{\partial V} \right]_{V_{ext}} = A \sqrt{\frac{q \epsilon \epsilon_0 N_D}{2 (V_d - V_{ext})}} \quad (3.35)$$

Ebenso kann auch $V_d - V_{ext}$ ersetzt werden:

$$C(V_{ext}) = A \sqrt{\frac{q \epsilon \epsilon_0 N_D 2 \epsilon \epsilon_0}{2 q N_D w^2}} = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{W(V_{ext})} \quad (3.36)$$

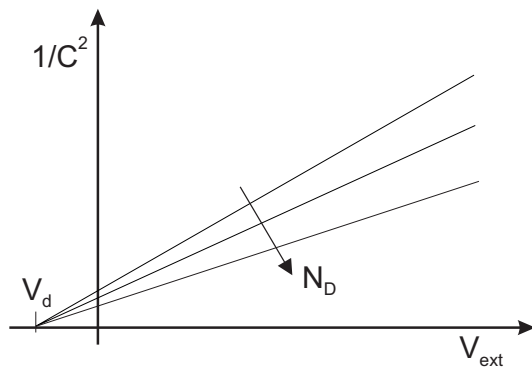


Abbildung 3.8: Mott-Schottky-Auftragung dreier beliebiger Kapazitäts-Spannungsmessung. Die Diffusionsspannung V_d und die Ladungsträgerkonzentration N_D können anhand dieser Auftragung bestimmt werden.

Meist wird eine so genannte Mott-Schottky-Auftragung gewählt (Abbildung 3.8), um durch Extrapolation der Messwerte die Diffusionsspannung und durch Bestimmung der Steigung die Ladungsträgerkonzentration errechnen zu können. Durch Quadrieren und Umformen kann die Mott-Schottky Gleichung in dieser Form wiedergegeben werden:

$$\frac{1}{C(V_{ext})^2} = \frac{2(V_d - V_{ext})}{q \epsilon \epsilon_0 A^2 N_D} \quad (3.37)$$

In der praktischen Durchführung einer Kapazität-Spannungsmessung wird die Admittanz A gemessen. Diese setzt sich aus der elektrischen Leitfähigkeit G und der Kapazität C in Verbindung mit der Kreisfrequenz ω zusammen.

$$A = G + i\omega C \quad (3.38)$$

Um eine gute Phasenseparation zu erreichen, wird zuerst die Admittanz A bzw. die Kapazität C frequenzabhängig bei verschiedenen Spannungen gemessen. Die optimale Frequenz lässt sich in den Bereichen finden, wo die Kapazität keine Abhängigkeit von der Frequenz aufweist. Eine Frequenzabhängigkeit würde darauf hindeuten, dass tiefe Störstellen die Kapazitäts-Spannungsmessung beeinflussen könnten. Zusätzlich sollte der Realteil der Admittanz minimiert werden, was bei einem Phasenwinkel nahe 90° in der Gaußschen Zahlenebene gewährleistet ist. Dadurch ist sichergestellt, dass bei der Messung der Admittanz das Kapazitätssignal interpretiert wird und der Einfluss eines seriellen Widerstandes ausgeschlossen werden kann.

Teil II.

Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen

4. Präparation von Solarzellen und deren Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften von Solarzellen mit unterschiedlich präparierten Absorber/Puffer-Grenzflächen vorgestellt. Neben herkömmlichen Charakterisierungsmethoden konnten zeitabhängige Kapazitätsmessungen in Kombination mit einer Simulationsrechnung durchgeführt werden. Die elektrische Charakterisierung von zum Teil im UHV präparierten Solarzellen wurde im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes an der *Colorado State University*, Colorado (USA) durchgeführt.

Die Präparation des Absorbers

Das polykristalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbermaterial wurde am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung in Stuttgart präpariert. Zur Schichtabscheidung stand eine Vakuumanlage (Typ *Leybold-Heraeus A 700 QE*) zur Verfügung. Die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten wurden in einem *single-layer* Prozess auf ein $7 \times 7 \text{ cm}^2$ grosses molybdänbeschichtetes Substrat aufgebracht. Als Substratmaterial diente handelsübliches Kalk-Natron-Glas. Indium, Gallium, Kupfer und Selen wurden in elementarer Form aus Bornitridtiegeln verdampft. Die Raten der einzelnen Quellen wurden mit Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) kontrolliert. Dies bietet den Vorteil, die Raten der einzelnen Quellen beim simultanen Verdampfen verschiedener Elemente zu erfassen. Die Substrattemperatur betrug während des Abscheideprozesses etwa 550°C . Eine schematische Darstellung der Schichtabscheidungsanlage ist Abbildung 4.1 zu entnehmen. Die durchschnittliche Schichtzusammensetzung konnte mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt werden. Der Kupferanteil betrug 21%, der Indiumanteil 19%, der Galliumanteil 9% und der Selenanteil 51%. Die beschriebene Variante der Absorberpräparation bietet nicht den Vorteil höchster Wirkungsgrade für zu Ende prozessierte Solarzellen. Der durchschnittliche Wirkungsgrad von Solarzellen mit solchen Absorbern und einer CdS-Schicht, die in einem chemischen Bad abgeschieden wurde, beträgt etwa 13-14%. Der wesentliche Vorteil dieser Absorberpräparation liegt zum einen in der sehr guten Reproduzierbarkeit der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichteigenschaften, was einen späteren Vergleich experimenteller Ergebnisse ermöglicht. Zum anderen bietet der Abscheideprozess in dieser Anlage die Möglichkeit zur Präparationsmodifikation, wie im Laufe der vorliegenden Arbeit näher erläutert wird.

Solarzellen mit unterschiedlichen Pufferschichten

Zwei unterschiedlich präparierte CdS-Pufferschichten wurden auf $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellenabsorber mit einem Galliumgehalt von 28% abgeschieden. Um einen Einfluss einer unterschiedlichen Präparation des Solarzellenabsorbers auszuschließen, wurde eine Probenplatte verwendet, die nach der Absorberpräparation in zwei Probenstücke geteilt wurde. Zum einen wurde die CdS-Pufferschicht nasschemisch präpariert, wobei im Folgenden hierfür die Abkürzung CBD (englisch für: *chemical bath deposition*) verwendet wird. Die andere CdS-Pufferschicht wurde im Vakuum in einem PVD-Prozess (englisch für: *physical vapor deposition*) durch thermisches

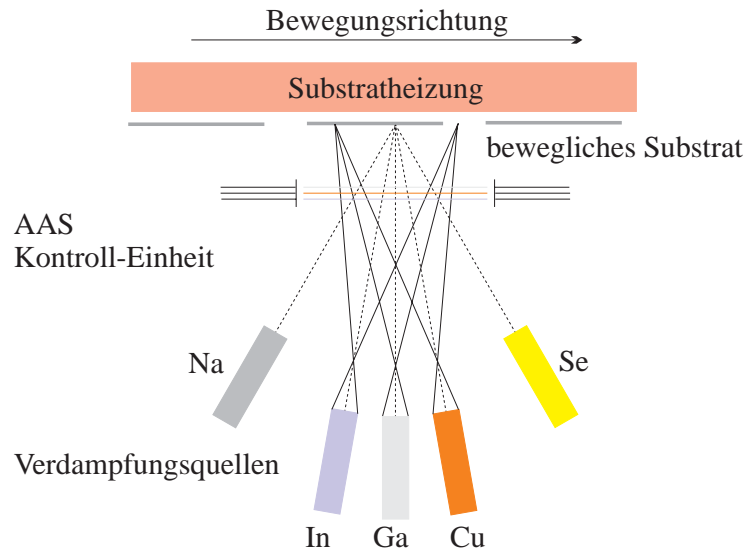


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der verwendeten Cu(In,Ga)Se_2 -Schichtabscheidungsanlage. Diese Geometrie ermöglicht das simultane Verdampfen aller Elemente auf ein geheiztes Substrat.

Verdampfen deponiert. Alle präparierten Glas/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/CdS Schichtabfolgen wurden durch Aufbringen von einem transparenten Frontkontakt und von Metallkontakten am ZSW in Stuttgart zu vollständigen Solarzellen weiterverarbeitet.

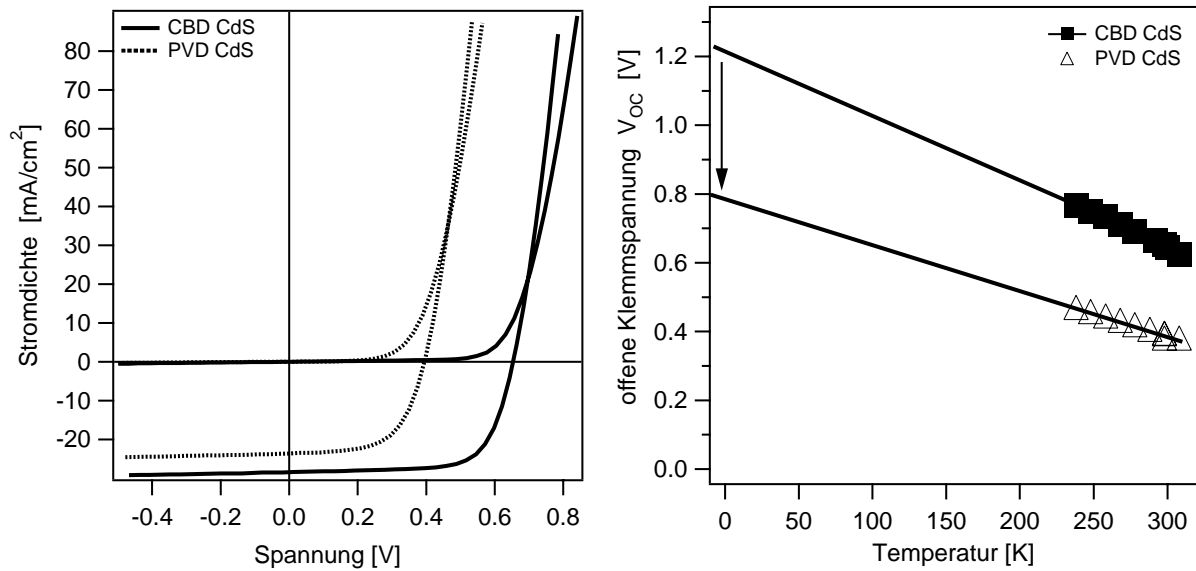
4.1. Strom-Spannungs-Kennlinien

Es wurden Strom-Spannungs-Kennlinien der beiden unterschiedlich präparierten Solarzellen aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 4.2 (links) zusammengestellt. Wie bereits in früheren Arbeiten gezeigt wurde [98, 99], weist die CBD CdS-Solarzelle die höchste Leerlaufspannung, den höchsten Kurzschlussstrom und die beste Strom-Spannungs-Charakteristik im Vergleich zu der Zelle mit einer PVD CdS-Pufferschicht auf. Die Abscheidung des CdS im chemischen Bad ist eine etablierte Methode, um Solarzellen mit höchstem Wirkungsgrad herzustellen [1, 5]. Die elektrischen Kenngrößen der untersuchten Solarzellen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Weiterhin wurden Strom-Spannungs-Kennlinien in einem Temperaturbereich von -35 bis +35 °C aufgenommen. Die Leerlaufspannung wurde nach jedem Temperaturschritt anhand der Strom-Spannungs-Kennlinie ermittelt. In Abbildung 4.2 (rechts) sind die Ergebnisse dieser Untersu-

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der Solarzellenparameter von Zellen mit unterschiedlich präparierten Pufferschichten.

Zelle	η [%]	V_{OC} [V]	j_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	P_{max} [mW]	V_{max} [V]	j_{max} [mA/cm ²]
CBD-CdS	13,2	0,65	28,4	70,8	14,9	0,50	25,1
PVD-CdS	5,6	0,39	23,7	60,2	6,6	0,29	19,4

**Abbildung 4.2:**

links: Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen mit unterschiedlich präparierten Pufferschichten. Das Solarzellensystem mit dem CBD CdS-Puffer zeigt deutlich bessere Solarzeleigenschaften.

rechts: Extrapolation der Leerlaufspannung zu 0 K. Diese zeigt für die Solarzelle mit der CBD CdS-Pufferschicht einen Wert, der mit der Bandlücke des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers von 1,2 eV vergleichbar ist. Die PVD CdS-Zelle zeigt einen deutlich kleineren Wert.

chung dargestellt, wobei die Leerlaufspannung zu 0 K extrapoliert wurde. Auffallend ist, dass die CBD CdS-Solarzelle eine deutlich höhere Leerlaufspannung aufweist, obwohl beide Solarzellen aus derselben Cu(In,Ga)Se₂-Probenplatte präpariert wurden. Die Volumenbandlücke dieses Systems beträgt ca. 1,2 eV. Die erreichte Leerlaufspannung der CBD-Zelle von etwa 1,2 V entspricht dem Betrag der energetischen Bandlücke des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers. Die PVD CdS-Solarzelle weist eine deutlich kleinere Leerlaufspannung im Vergleich zu der CBD CdS-Solarzelle bzw. zu der Volumenbandlücke des Absorbers auf. Im Grundlagenkapitel 3.2.1 wurde die Leerlaufspannung über die Minoritätsladungsträgerinjektion in Abhängigkeit von der Bandlücke eines Halbleiter-Heterokontaktes hergeleitet:

$$V_{oc} = \frac{A E_g}{q} - \frac{A k_B T}{q} \ln \left\{ \frac{q D_e N_L N_V}{j_{ph} N_A L_e} \right\} \quad (4.1)$$

Die Extrapolation dieser Gleichung zu 0 K sollte den Betrag der Bandlücke des Absorbermaterials ergeben, sofern der Diodenqualitätsfaktor eins beträgt. Bei der Herleitung wurde der Verlauf der Quasi-Fermi-Niveaus innerhalb der Raumladungszone als konstant angenommen, was Rekombinationen der Ladungsträger an der Grenzfläche und in der Raumladungszone ausschließt. Die experimentell bestimmte Extrapolation der CBD CdS-Solarzelle ergibt die Volumenbandlücke und entspricht somit dem mathematischen Ausdruck in Gleichung 4.1 für 0 K. Dies deutet darauf hin, dass die Ladungstrennung der CBD CdS-Solarzelle nicht durch Rekombination an der Grenzfläche oder in der Raumladungszone bestimmt ist. Die geringere Leerlaufspannung des PVD CdS-Systems bei 0 K könnte auf eine geringere Diffusionsspannung des Halbleiter-Heterokontaktes hindeuten. Entsprechend der vorangegangenen Diskussion könnte auch eine Rekombination an der Grenzfläche oder in der Raumladungszone zu einer verringerten Leerlaufspannung führen.

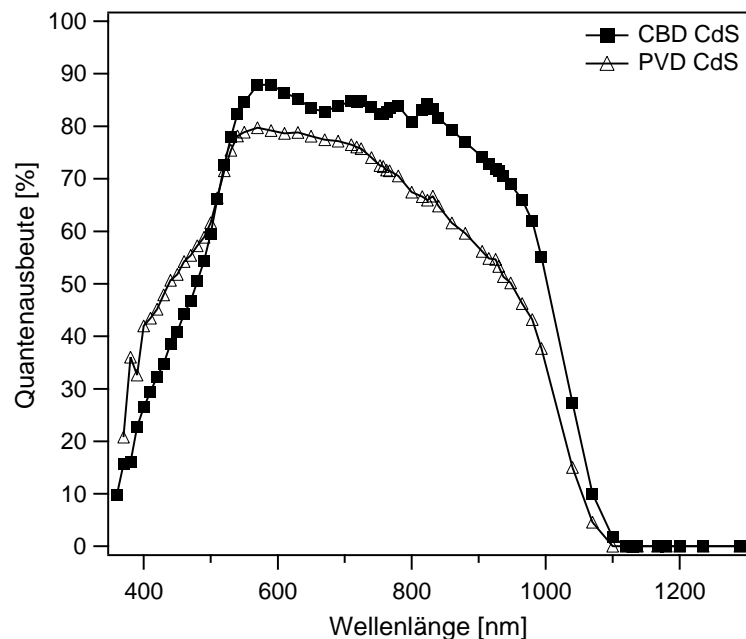
4.2. Quantenausbeute und Laserstrahl induzierte Strommessung

Unter Kurzschlussbedingungen wurden an beiden Solarzellen Quantenausbeute-Kurven gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.3 zusammengestellt. Im Wellenlängenbereich zwischen 400-500 nm ist ein deutlicher Verlust in der Quantenausbeute bei beiden Solarzellen zu erkennen. Dieser Verlust ist auf Absorption und Rekombination im CdS zurückzuführen. Ladungsträger, die in der Pufferschicht durch das einfallende Licht getrennt werden, tragen im Allgemeinen nicht zum Photostrom bei. Die fehlende Quantenausbeute in diesem Wellenlängenbereich im Vergleich zu Quantenausbeuten bei Wellenlängen zwischen 600-1000 nm kann zur qualitativen Beurteilung der CdS-Schichtdicke herangezogen werden. Der relative Verlust der Quantenausbeute im Wellenlängenbereich zwischen 400-500 nm ist für die CBD Solarzelle am größten. Hieraus lässt sich ableiten, dass die nasschemisch abgeschiedene CdS-Schicht eine größere Schichtdicke aufweist als die PVD Pufferschicht.

Weiterhin ist bei den PVD Solarzellen ein stärkerer Abfall der Ausbeute bei Wellenlängen von 750 bis hin zu 1000 nm festzustellen. Unterschiede in diesem Wellenlängenbereich werden normalerweise auf unterschiedliche Eigenschaften des Absorbers zurückgeführt. Allerdings stammen beide Absorberschichten aus derselben Probenplatte. Nichtsdestotrotz könnte dieser Unterschied auf kleinere Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger im Cu(In,Ga)Se₂-Absorber zurückzuführen sein. Weiterhin könnte auch über die Position des Fermi-Niveaus spekuliert werden. Die Position an der Grenzfläche hätte beispielsweise eine Auswirkung auf die Diffusionsspannung und somit auf die Weite der Raumladungszone. Eine größere Raumladungszone würde die Sammlungswahrscheinlichkeit von Ladungsträgern, die sich nicht in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche befinden erhöhen. Ein geringerer Abstand zwischen Fermi-Niveau und Leitungsbandunterkante an der Grenzfläche des CBD CdS-Systems könnte zu einer größeren Diffusionsspannung bzw. zu einer größeren Raumladungszone führen.

Die Bandlücke des Absorbers ist eine weitere wichtige Information, die aus Quantenausbeute-Kurven gewonnen werden kann. Die Bandlückenenergie ist dort zu finden, wo die Photonen diesen Energiewert unterschritten haben und somit keinen Beitrag zur Quantenausbeute liefern können. Üblicherweise wird die Photonenenergie bei einer Quantenausbeute von 30% zur Bestimmung der Absorber-Bandlücke herangezogen ¹. Erwartungsgemäß ist die Bandlücke un-

Abbildung 4.3: Quantenausbeute der beiden Solarzellen mit unterschiedlicher Präparation der Pufferschicht. Hohe Quantenausbeuten von bis zu 90% wurden nur bei der Solarzelle mit der CBD CdS-Schicht erreicht. Die Solarzelle mit der PVD CdS-Pufferschicht zeigt geringere Quantenausbeuten und einen stärkeren Abfall bei größeren Wellenlängen.



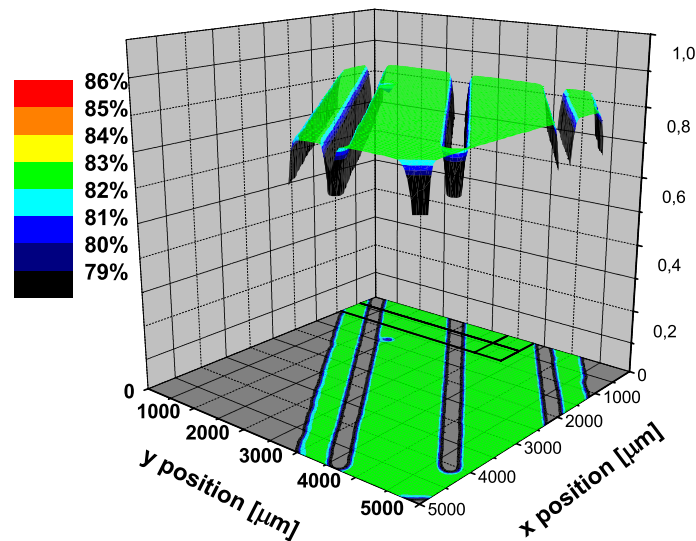


Abbildung 4.4: Laserstrahl induzierte Strommessung einer Solarzelle mit einer nasschemisch abgeschiedenen CdS Schicht. Die laterale Schwankung der Inhomogenität ist kleiner als ein Prozent.

beeinflusst von der Präparation der Pufferschicht und beträgt für die PVD Solarzelle 1,22 eV und für die CBD Solarzelle 1,20 eV, wobei dieser Unterschied auf Messungenauigkeiten zurückzuführen ist.

Solarzellen mit nasschemisch abgeschiedenem CdS-Puffer zeigen gegenüber den im Ultrahochvakuum deponierten PVD CdS-Puffer deutliche Unterschiede. Ob sich diese Qualitätsunterschiede auch in der lateralen Homogenität der Solarzellen bemerkbar machen, soll im Folgenden untersucht werden. Bei allen Untersuchungen mit der Laserstrahl induzierten Strommessung wurde eine Laserdiode mit einer Wellenlänge von 638 nm verwendet. In Abbildung 4.4 ist das Resultat der Solarzelle mit nasschemisch abgeschiedenem Puffer dargestellt. Hierbei wurde eine Probenoberfläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ mit dem Laserstrahl abgetastet. Die bei jedem Flächenelement erhaltene Quantenausbeute kann nun über die Probenoberfläche aufgetragen werden. Die durchschnittliche Quantenausbeute liegt zwischen 82 und 83%. Dieser Wert zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den zuvor beschriebenen Quantenausbeutemessungen. Dort wurden Ausbeuten von 85% bei einer Wellenlänge von 630 nm gemessen. Die drei länglichen Bereiche, in denen kein Strom gemessen wurde, sind auf die Metallkontakte der Solarzelle zurückzuführen. In Abbildung 4.5 ist das Ergebnis der PVD CdS-Solarzelle dargestellt. Trotz geringer Unterschiede, weist auch die PVD CdS-Solarzelle eine gute laterale Homogenität auf.

Der Vergleich der CBD mit dem PVD-System zeigt, dass die Präparation von Pufferschichten im Vakuum zu schlechteren Eigenschaften als die Präparation von Pufferschichten in einem nasschemischen Prozess führt. Die Gründe für diese Unterschiede sind von großem wissenschaftlichen Interesse. Allerdings erweist sich die nasschemische Abscheidung von CdS als überaus komplexes Zusammenspiel von verschiedenen Einflussgrößen, was die Betrachtung des ohnehin sehr komplexen Chalkopyrit-Systems deutlich erschweren und eine Beantwortung von relevanten Fragestellungen verhindern könnte.

¹Dieses scheinbar willkürliche Verfahren wird in verschiedenen angesehen Instituten verwendet (Beispielsweise: Glöckler et al. (Colorado State University, USA), Kniese et al. (ZSW, Stuttgart)). Eine physikalisch sinnvolle Begründung für dieses Vorgehen kann an dieser Stelle nicht gegeben werden.

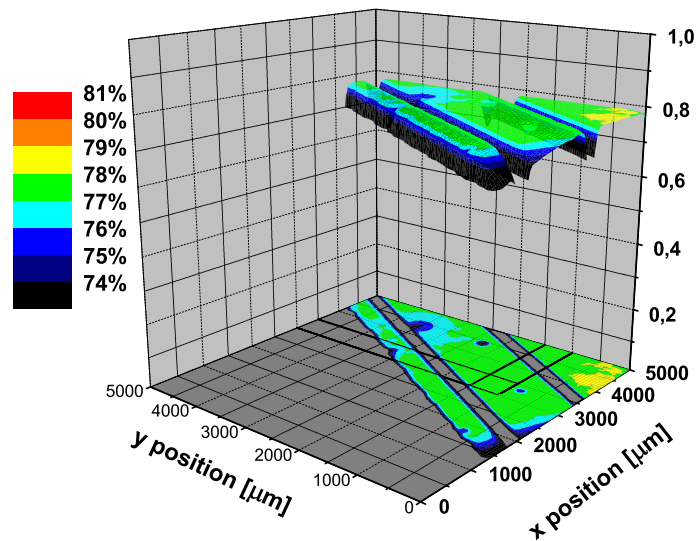


Abbildung 4.5: Laterale Inhomogenität einer Solarzelle, deren CdS Pufferschicht in einem PVD Prozess auf einen Cu(In,Ga)Se₂-Absorber abgeschieden wurde.

Deshalb beschränkt sich die Untersuchung von Ober- und Grenzflächen mittels Photoelektronenspektroskopie auf eine PVD-Pufferschichtpräparation. Im Vakuum prozessierte Solarzellen zeigen dennoch gute laterale Homogenitäten und akzeptable elektrische Eigenschaften. Basierend auf systematischen Untersuchungen eines solchen Systems, wäre die Analyse der CdS-Schichtabscheidung im chemischen Bad der Folgeschritt.

5. Zeitabhängige Kapazitäts-Messungen

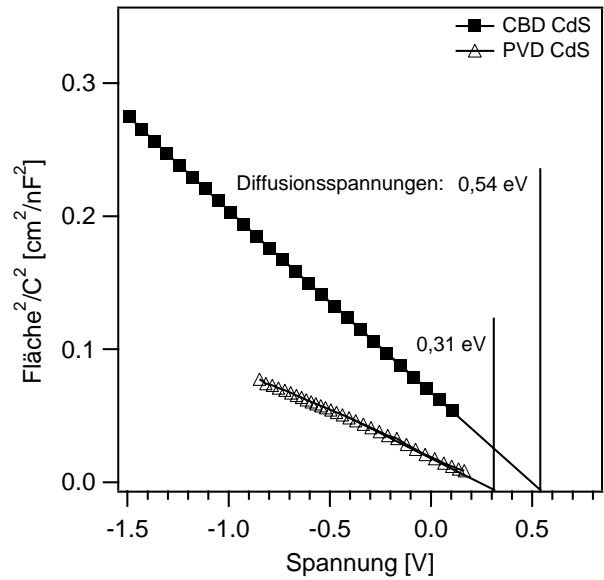
Im ersten Teil dieses Kapitels werden Kapazitäts-Spannungs-Messungen der beiden unterschiedlich präparierten Solarzellen vorgestellt. Im Rahmen dieser Untersuchungen sind Metastabilitätseffekte dieses Systems zu beobachten, die auch in der Literatur bereits beschrieben worden sind [100–102]. Ein Zusammenhang zwischen Kupferdiffusion bzw. Selbstkompensation während der Grenzflächenausbildung und zeitabhängigen Effekten soll Gegenstand des zweiten Teils dieses Kapitels sein. Um aus den zeitabhängigen Effekten quantifizierbare Aussagen treffen zu können, soll ein Diffusionsmodell aufgestellt werden, um die Zeitabhängigkeit zu simulieren. Das Diffusionsmodell, die Simulation sowie die Bestimmung von Diffusionskoeffizient und Aktivierungsenergie wird im letzten Teil dieses Kapitels diskutiert.

5.1. Kapazitäts-Messung als Funktion der Spannung

Wie bereits in Kapitel 3.2.3 auf Seite 32 hergeleitet wurde, kann die Diffusionsspannung von Solarzellen-Absorbern anhand von Kapazitäts-Spannungs-Messungen bestimmt werden. Legt man an eine Solarzelle eine Spannung in Vorwärtsrichtung an, so wird die Größe der Raumladungszone bzw. die Bandverbiegung reduziert. Die Spannungsrichtung sei so definiert, dass der Frontkontakt auf einem negativen Potential gegenüber dem geerdeten Rückkontakt liegt. Bei einer positiven Polung des Frontkontaktes gegenüber dem Rückkontakt wird im folgenden Text von einer Rückwärtsspannung gesprochen. Entsprechend der mathematischen Betrachtung im Grundlagenkapitel würde die Kapazität bei einer vollständigen Reduktion der Bandverbiegung auf einen unendlich großen Wert ansteigen. Wird nun die inverse quadratische Kapazität gegen die angelegte Spannung aufgetragen, dann entspricht der Spannungswert am Schnittpunkt der Abszisse der Diffusionsspannung der Solarzelle. Diese Vorgehensweise wurde auf Solarzellen mit CBD CdS- bzw. mit PVD CdS-Schichten angewendet. Die erhaltenen Werte für die Diffusionsspannungen der Solarzellen sind Abbildung 5.1 zu entnehmen. Die Solarzelle mit der nasschemisch abgeschiedenen CdS-Pufferschicht erreicht eine höhere Diffusionsspannung als das PVD-System. In Tabelle 5.1 sind die erhaltenen Werte aus der Kapazitäts-Spannungs-Messung mit den Leerlaufspannungen, die anhand von Strom-Spannungs-Kurven bestimmt wurden, aufgelistet. Die Leerlaufspannung einer Solarzelle sollte maximal den Betrag der Diffusionsspannung erreichen können. Wie jedoch Tabelle 5.1 zu entnehmen ist, liegen die Leerlaufspannungen beider Systeme etwa 20-30% oberhalb der anhand der Mott-Schottky Auftragung ermittelten Diffusionsspannungen. Anhand beider Ergebnisse kann die Ursache für dieses unerwartete Verhalten nicht angegeben werden. Vielmehr stellt dieser Sachverhalt die Notwendigkeit von Grenzflächenuntersuchungen in den Vordergrund. Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie von Diffusionsspannungen und zugehöriger Position des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche zwischen Absorber und Pufferschicht können Aufschluss über das beobachtete Verhalten geben.

Um Selbstkompensationseffekte und Kupferdiffusion zu untersuchen, wurden modifizierte Kapazitäts-Spannungs-Messungen durchgeführt. Die Generation von Akzeptorzuständen, die notwendig sind für die beobachteten Effekte der Selbstkompensation, lassen sich direkt in Ka-

Abbildung 5.1: Mott-Schottky Auftragung der Kapazität-Spannungs-Messung zweier unterschiedlicher Solarzellen. Die Diffusionsspannungen wurden durch Extrapolation der Messwerte bestimmt. Die Messung der Kapazität wurde bei einer Frequenz von 75 kHz durchgeführt.



pazitäts-Spannungs-Messungen in Abhängigkeit von der Position des Fermi-Niveaus beobachten. Unterschiedliche Positionen des Fermi-Niveaus an der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche können durch Anlegen einer Spannung an die Solarzelle in Rückwärtsrichtung erreicht werden. Allerdings muss die Aufspaltung der Fermi-Niveaus in Quasi-Fermi-Niveaus berücksichtigt werden, da beim Anlegen einer Spannung die Raumladungszone an Elektronen und an Löchern verarmt. Das Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen (Löcher) sollte demnach näher an das Valenzbandmaximum (Leitungsbandminimum) verschoben sein. Um einen vollständigen Verlauf der Quasi-Fermi-Niveaus zu bekommen, wurden diese Verläufe mit dem Programm namens AMPS (*Analysis of Microelectronic and Photonic Structures*) simuliert, das an der Pennsylvania State University entwickelt wurde [103]. In Abbildung 5.2 sind die Ergebnisse der Simulationen ausgehend von unterschiedlichen Spannungsbedingungen für das $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -System dargestellt. Die Situation des Banddiagramms ohne angelegte Spannung zeigt die Ausgangssituation mit einem konstanten Fermi-Niveau. Die Schichtdicken und die Dotierkonzentrationen, die bei diesen Simulationen verwendet wurden, sind der Abbildung zu entnehmen. Nachdem eine Rückwärtsspannung von $-1,0\text{ V}$ angelegt wurde, kann das Aufspalten der Fermi-Niveaus in Quasi-Fermi-Niveaus beobachtet werden. Dieser Effekt verstärkt sich bei der Betrachtung des Banddiagramms unter einer angelegten Spannung von $-2,0\text{ V}$. Bei einer Vorwärtsspannung von $+0,2\text{ V}$ kommt es zu einer Anreicherung von Löchern und Elektronen in der Raumladungszone. Entsprechend dem im Grundlagenkapitel diskutierten Modell der Selbstkompensation sollte sich eine höhere Anzahl von Akzeptorzuständen bilden, je höher die angelegte Rückwärtsspannung ist, da diese die Konzentration von Kupferleerstellen erhöht. Ausgehend von diesem Hintergrund wurde die Kapazitäts-Spannungs-Messung in folgender Weise modifiziert. Vor jeder Kapazitäts-Spannungs-Messung wurde eine Gleichspannung für 500 s in Rückwärtsrichtung an-

Tabelle 5.1: Gegenüberstellung von Diffusions- und Leerlaufspannungen. Erstere wurden aus der Mott-Schottky Auftragung, letztere aus Strom-Spannungs-Kurven bestimmt.

Zelle	Kapazitäts-Messung [V]	V_{OC} [V]
CBD-CdS	0,54	0,65
PVD-CdS	0,31	0,39

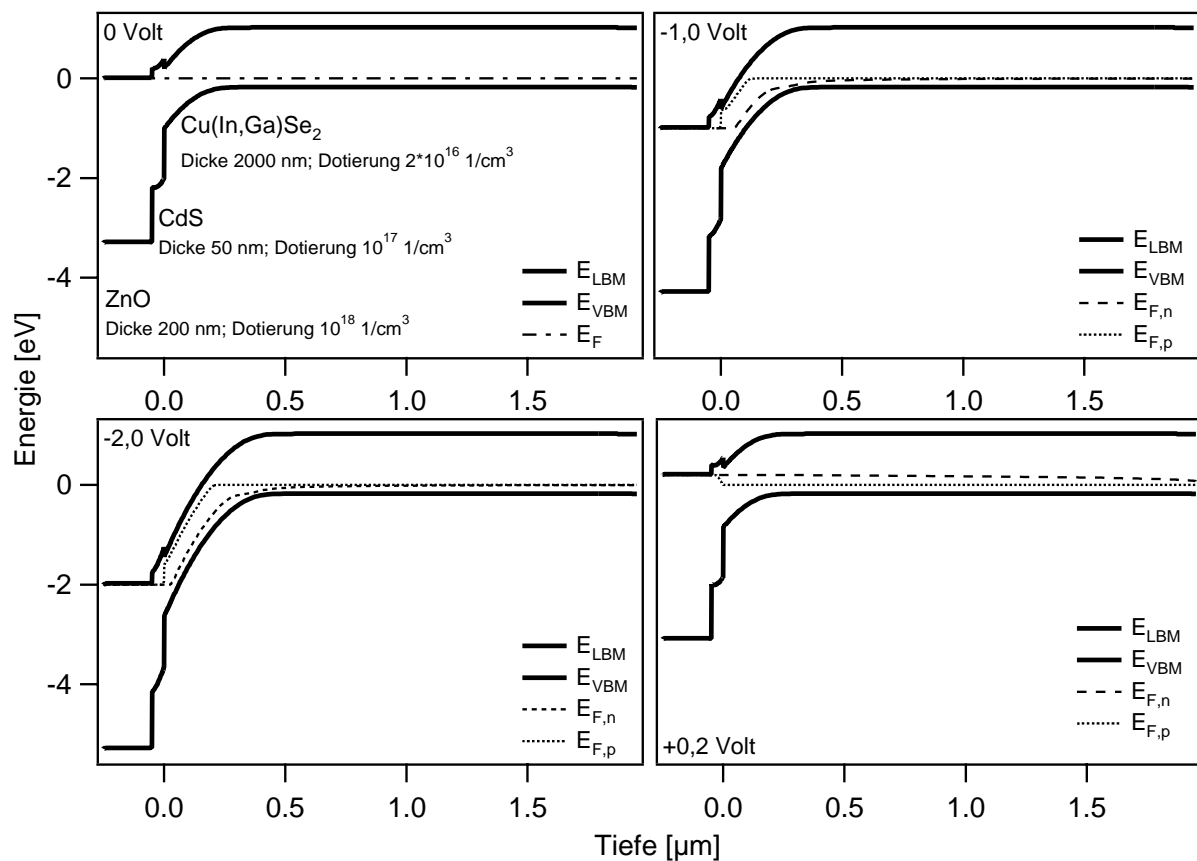


Abbildung 5.2: AMPS-Simulation des Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO-Banddiagramms unter verschiedenen angelegten Spannungen. Aufgrund der Verarmung an Elektronen und Löchern in der Raumladungszone spaltet das Fermi-Niveau in Quasi-Fermi-Niveaus auf. Diese Simulation wurde in Zusammenarbeit mit M. Glöckler (Colorado State University, USA) erstellt.

gelegt. Daraufhin wurde eine Kapazitäts-Spannungs-Messung in einem Spannungsbereich von -1 V bis +0,2 V durchgeführt. Die Frequenz der Wechselfeldspannung betrug 75 kHz. Der serielle elektrische Widerstand von Solarzellen mit PVD Pufferschichten ist geringer als bei Zellen mit CBD CdS-Schichten. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, eine gleich hohe negative Vorspannung anzulegen. Somit konnten nur Solarzellen mit einer CBD CdS-Schicht untersucht werden. In Abbildung 5.3 (links) sind die Ergebnisse dieser Untersuchung in Form einer Mott-Schottky Auftragung für die CBD-Solarzelle zusammengestellt. Im Rückblick auf Kapitel 3.2 kann anhand dieser Auftragung die Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit der Tiefe des Absorbers berechnet werden, da zu jedem Kapazitätswert die Breite der Raumladungszone und mittels der zugehörigen Steigung die Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden kann. Hierbei wird die Oberfläche der Absorberschicht mit der Tiefe 0 bezeichnet. In Abbildung 5.3 (rechts) sind die errechneten Ladungsträgerkonzentrationen in Abhängigkeit von unterschiedlich angelegten Spannungen aufgetragen. Der detaillierte Verlauf der einzelnen Kurven soll an dieser Stelle nicht diskutiert werden, da die möglichen Einflussgrößen vielfältig sind. Jedoch ist der erwartete Trend in der Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der angelegten Spannung vor der Messung deutlich zu erkennen. In Abbildung 5.3 verdoppelt sich die Ladungsträgerkonzentration von $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ohne angelegte Spannung, auf $9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei einer maximalen Rückwärtsspannung von -2,0 V. Dieser Effekt scheint reversibel zu sein. Nachdem die letzte Messung bei -2,0 V Vorspannung durchgeführt wurde, wurde eine Spannung von +0,2 V für 500 s an diese Solarzelle angelegt. Die Ladungsträgerkonzentration hatte sich

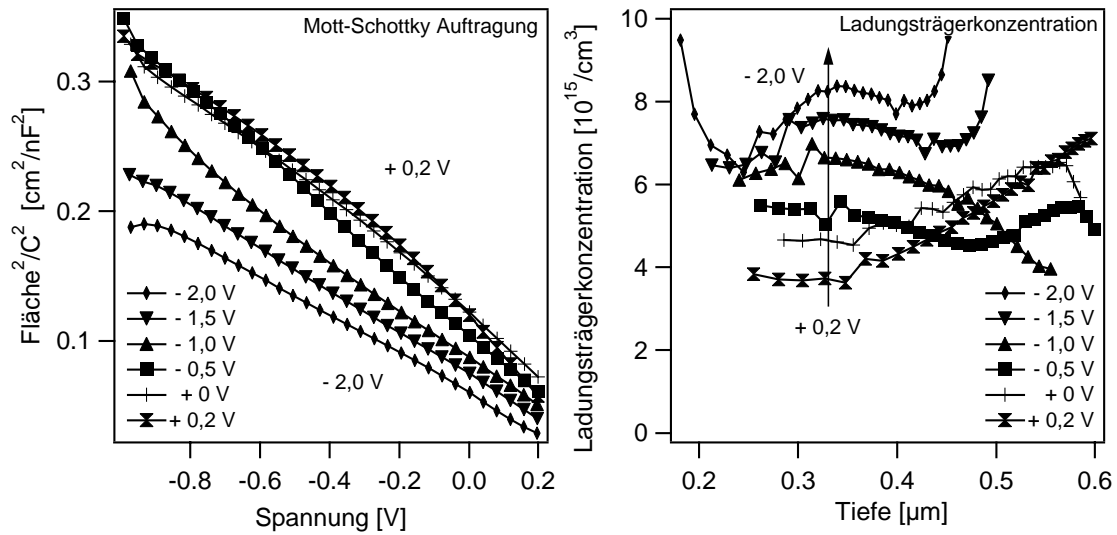


Abbildung 5.3:

links: Mott-Schottky Auftragung von Kapazitäts-Spannungs-Messungen nach verschiedenen Gleichspannungen, die in Rückwärtsrichtung vor der Messung für 500 s angelegt wurden.

rechts: Ladungsträgerkonzentrationen, die aus der linken Auftragung errechnet wurden. Eine höhere negative Spannung vor der Messung führt zu höheren Ladungsträgerkonzentrationen im Cu(In,Ga)Se₂-Halbleiter.

anhand der folgenden Kapazitäts-Spannungs-Messung auf einen Wert von $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ verringert. Sie lag somit unterhalb der Konzentration, die bei der Zelle ohne Vorspannung (0 Volt) bestimmt wurde. Durch die Vorspannung kann somit die Position des Fermi-Niveaus und damit die Ladungsträgerkonzentration direkt beeinflusst werden. Kupferleerstellen bilden im Cu(In,Ga)Se₂-Halbleitersystem flache Akzeptorzustände mit einer energetischen Lage von etwa 30 meV oberhalb des Valenzbandmaximums [68]. Die vorliegenden Ergebnisse könnten somit auf die Korrelation zwischen einer Erhöhung der Position des Fermi-Niveaus und einer Zunahme von Akzeptorzuständen hindeuten.

Eine wesentliche Größe eines Halbleitersystems stellt die energetische Lage des Fermi-Niveaus im Volumen des Absorbers dar. Die effektive Ladungsträgerkonzentration p eines nicht entarteten Halbleiters ist über die Position des Fermi-Niveaus E_F relativ zum Valenzbandmaximum E_{VBM} verknüpft, wobei N_V die effektive Zustandsdichte beschreibt:

$$p = N_V \cdot \exp\left(\frac{E_{VBM} - E_F}{k_B \cdot T}\right) \quad (5.1)$$

Durch Umformen dieser Gleichung nach der Position des Fermi-Niveaus ergibt sich folgende Abhängigkeit:

$$E_F - E_{VBM} = k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{N_V}{p}\right) \quad (5.2)$$

Die effektive Zustandsdichte des Valenzbandes ist über die effektive Masse m_h^* der Löcher und der Temperatur verknüpft:

$$N_V = 2 \cdot \left(\frac{2\pi \cdot m_h^* \cdot k_B \cdot T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (5.3)$$

Die effektive Masse von Löchern im Valenzband von CuInSe₂ beträgt etwa $0,73 \cdot m_0$ [104], wobei m_0 die Ruhemasse freier Elektronen bezeichnet. Somit ergibt sich für die effektive Zustands-

dichte im Valenzband des Cu(In,Ga)Se₂-Halbleitersystems:

$$N_V = 1,56 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \left(\frac{T}{300\text{K}} \right)^{3/2} \quad (5.4)$$

Für die PVD Solarzellen konnte eine durchschnittliche Ladungsträgerkonzentration von etwa 10^{16} cm^{-3} bestimmt werden. Mit diesen Werten kann eine Position des Fermi-Niveaus von 190 meV oberhalb des Valenzbandmaximums im Volumen des Cu(In,Ga)Se₂-Halbleiters bestimmt werden.

5.2. Kapazitäts-Messung als Funktion der Zeit

Weitere Untersuchungen bezüglich der Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von der zuvor angelegten Spannung sollen in diesem Abschnitt vorgestellt werden. In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Vorspannung über ein Zeitintervall von etwa 10 min angelegt. In diesem Zusammenhang wurde über die Bildung von Akzeptorzuständen diskutiert. Die Bildung solcher Akzeptorzustände bzw. Kupferleerstellen kann nur dann zu einem Selbstkompensationseffekt führen, wenn das Kupfer an diesem Ort nicht mehr für die Besetzung der Leerstellen zur Verfügung steht. Somit bildet die Diffusion von Kupferatomen in das Volumen des Halbleiters die Voraussetzung für die Selbstkompensation. Da es sich somit um einen diffusionsgesteuerten Prozess handeln könnte, liegt eine zeitabhängige Untersuchung der Kapazität nahe. Zuerst wurde das System im Grundzustand gemessen, d.h. es wurde keine Gleichspannung an die Solarzelle angelegt. Um jedoch die Messung der Kapazität zu ermöglichen, wurde eine Wechselspannung von 75 kHz bei einer Amplitude von 0,2 mV angelegt, was den Standardbedingungen der bereits durchgeführten Messungen entspricht. Nach 10 min wurde zusätzlich zur Messung eine Gleichspannung in Rückwärtsrichtung von -0,5 V angelegt. Die Kapazitätstransiente wurde für 10 min aufgezeichnet, während die Spannung von -0,5 V weiterhin an der Zelle anlag. Nach einer Gesamtzeit von 20 min wurde die Gleichspannung wieder abgeschaltet und der Kapazitätsabfall für eine Dauer von 10 min verfolgt. Diese alternierende Prozedur von anliegender bzw. nicht anliegender Gleichspannung wurde fortgeführt, wobei der negative Spannungswert jeweils um 0,5 V erhöht wurde. Die höchste angelegte Spannung betrug -2,0 V. In Abbildung 5.4 kann der Verlauf der Kapazität in Abhängigkeit der Zeit verfolgt werden. Die jeweiligen Spannungsstufen sind Abbildung 5.4 (unten) ebenfalls zu entnehmen. Wie zu erwarten ist, zeigt die Kapazität keine wesentliche Zeitabhängigkeit während der ersten 10 min. Der sehr leichte Abfall könnte eventuell von der anliegenden Wechselspannung hervorgerufen worden sein, kann jedoch bei dieser Betrachtung vernachlässigt werden. Der Wert der Kapazität ist konstant und beträgt etwa 8 nF. Beim Anlegen einer Gleichspannung von -0,5 V fällt die Kapazität auf einen Wert von etwa 5 nF ab. Kurz nachdem diese Gleichspannung angelegt wurde, steigt die Kapazität um etwa 0,5 nF an. Nach diesem schnellen Anstieg bleibt die Kapazität bis zum Ende dieses Messintervalls (20 min) konstant. Nach zwanzig Minuten wurde die Gleichspannung wieder abgestellt. Die Kapazität erhöht sich direkt danach auf einen Wert von etwa 10 nF. Nach etwa 22 min hat die Kapazität ihr altes Niveau von etwa 8 nF wieder erreicht und bleibt konstant bis zur folgenden Spannungsstufe. Die folgenden Spannungsstufen von -1,0 V, -1,5 V und -2,0 V führen zu höheren Werten der Kapazität, nachdem diese Vorspannungen angelegt wurden. Weiterhin nimmt der Abfall der Kapazität auf den ursprünglichen Wert immer längere Zeitintervalle in Anspruch. Nach einer Vorspannung von -2,0 V sind längere Zeitintervalle als 10 min nötig, um einen Abfall der Kapazität auf ihren ursprünglichen Wert beobachten zu können.

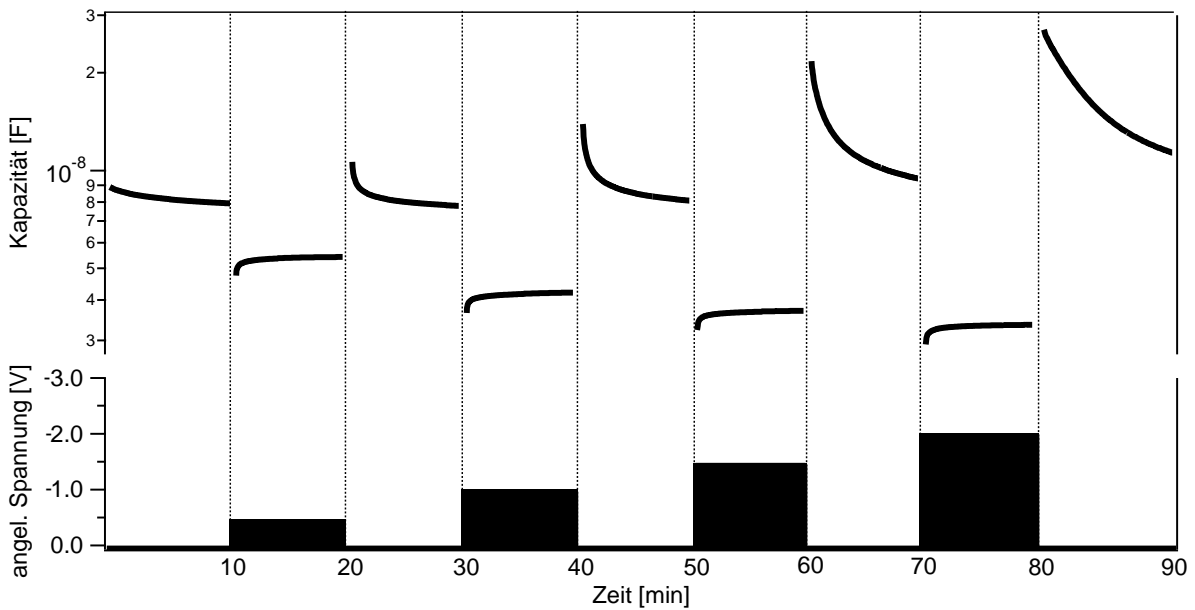


Abbildung 5.4: Gemessene Kapazität als Funktion der Zeit in Abhängigkeit der angelegten Rückwärtsspannung. Die entsprechenden Spannungen sind dem unteren Teil der Abbildung zu entnehmen.

Der beschriebene Verlauf könnte auf folgenden physikalischen Mechanismus zurückzuführen sein. Entsprechend der mathematischen Betrachtung der Kapazität im Grundlagenkapitel 3.2.3 auf Seite 32 ist diese umgekehrt proportional zur Weite W der Raumladungszone und proportional zur Wurzel der Ladungsträgerkonzentration. Die beobachtete Änderung der Kapazität, als die erste Spannungsstufe von $-0,5$ V angelegt wurde, ist plausibel, da sich die Raumladungszone und die Bandverbiegung durch die angelegte Spannung vergrößert, was eine Reduktion der Kapazität zur Folge haben muss. Der nun folgende schnelle Anstieg der Kapazität könnte mit der Bildung von Akzeptorzuständen zusammenhängen. Durch die angelegte Spannung erhöht sich die Position des Fermi-Niveaus in der Bandlücke. Die in Kapitel 2.5 bereits erwähnte Umladung des Cu^+ zu Cu^0 mit dem einhergehenden Platzwechsel des Kupferatoms auf einen Zwischengitterplatz sollte nun begünstigt sein. Dies hätte einen Anstieg der Ladungsträgerkonzentration zur Folge, was in einem Anstieg der Kapazität ersichtlich wird. Die Messung der Kapazität erfolgt am Rand der Raumladungszone und nicht an der Grenzfläche zwischen Absorber und Puffer-Schicht. Dies würde den sehr geringen Anstieg der Kapazität erklären, denn der größte Abstand des Fermi-Niveaus zum Valenzbandmaximum liegt, entsprechend Abbildung 5.2 an der Grenzfläche vor, die in diesem Zeitintervall aufgrund der anliegenden Gleichspannung nicht gemessen werden kann. Ein Platzwechsel der Kupferatome beinhaltet noch keinen Diffusionsprozess. Der Platzwechsel könnte spontan erfolgen, was den sehr schnellen Anstieg der Kapazität an dieser Stelle erklären würde.

Die Kupferatome sollten, entsprechend dem vorgestellten Modell, in das Volumen des Absorbers diffundieren. Die Anzahl der erzeugten Akzeptorzustände sollte somit konstant bleiben, was mit der konstanten Kapazität zwischen 12 und 20 min in Einklang stehen würde.

Nach 20 min springt der Wert der Kapazität auf ein deutlich höheres Niveau, da die Raumladungszone durch die fehlende Spannung wieder die ursprüngliche (kleinere) Größe erreichen sollte. Da nun keine Spannung anliegt, erfolgt die Messung der Kapazität im oberflächennahen Bereich des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbers. Die zuvor in diesem Bereich verstärkt gebildeten Akzeptorzustände sollten nun in den Wert der Kapazität mit einfließen. Die gebildeten Ak-

zeptorzustände können sich nun wieder zurückbilden, benötigen jedoch nun das bereits in das Volumen diffundierte Kupfer. Diese Rückdiffusion der Kupferatome nimmt einen größeren Zeitrahmen in Anspruch, was den nun langsamen Abfall der Kapazität erklären könnte. Ebenso bleibt diese Betrachtung für die weiteren Spannungsstufen stimmig, da die Kapazität aufgrund der vermehrten Bildung von Akzeptorzuständen bei höheren Spannungsstufen von einem noch höheren Niveau abfallen sollte. Die nötige Diffusion der Kupferatome aus dem Volumen des Absorbers sollte zu einem immer langsameren Abfall der Kapazität führen.

5.3. Die Simulation zeitabhängiger Kapazitäts-Messungen

Die in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Ergebnisse deuten auf einen qualitativen Zusammenhang zwischen der Position des Fermi-Niveaus und eines Diffusionsprozesses hin. Mit einem physikalischen Diffusionsmodell und einer Simulation der experimentellen Ergebnisse, die auf dem beschriebenen Modell basiert, könnte dieser Zusammenhang gefestigt werden. Weiterhin lässt eine solche Herangehensweise eine quantitative Auswertung, z.B. in der Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten zu. Dieses Ergebnis könnte bei einem Vergleich mit Daten aus der Literatur, den Diffusionsweg, sowie die Frage nach dem diffundierenden Element deutlich einschränken.

Das Diffusionsmodell

Das für die Simulation zugrunde liegende Diffusionsmodell ist Abbildung 5.5 zu entnehmen. Im oberen Teil der Abbildung ist die Situation bei angelegter Rückwärtsspannung dargestellt. Die höhere energetische Lage des Fermi-Niveaus an der Oberfläche induziert eine Umladung der Kupferatome von Cu^+ zu Cu^0 . Da das neutrale Kupferatom keine stabile Position im Kristallgitter einnimmt, kann es auf einen Zwischengitterplatz wechseln. Der Konzentrationsgradient von interstitiell gelöstem Kupfer an der Oberfläche und im Volumen initiiert eine Kupferdiffusion von der Oberfläche in das Volumen des Halbleiters.

In Abbildung 5.5 (b) ist die Situation nach Abschalten der Rückwärtsspannung dargestellt. Da nun keine Spannung an der Zelle anliegt, liegt das Fermi-Niveau nun wieder näher am Valenzbandmaximum. Das im Volumen verbliebene Kupfer kann nun wieder an die Oberfläche diffundieren. Die Akzeptorkonzentration und die Ladungsträgerkonzentration nimmt somit in Abhängigkeit von der Kupferdiffusion vom Volumen an die Oberfläche und der Besetzung der Kupferleerstellen wieder ab. Aufgrund der niedrigen Lage des Fermi-Niveaus müsste das Kupfer als Cu^+ vorliegen und sich wieder im Kristallgitter einlagern.

Die in Abbildung 5.5 (b) dargestellte Situation kann nun für eine quantitative Beschreibung der Diffusion herangezogen werden. Hierzu wird angenommen, dass sich nach Abschalten der Rückwärtsspannung eine endliche Anzahl von interstitiell gelösten Kupferatomen im Volumen des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Halbleiters befindet. Die Kupferatome diffundieren nun in die Oberflächenregion des Absorbers. Dies entspricht einer halbseitigen Diffusion mit einer endlichen Anfangskonzentration. Ausgehend von dem zweiten Fick'schen Gesetz:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (5.5)$$

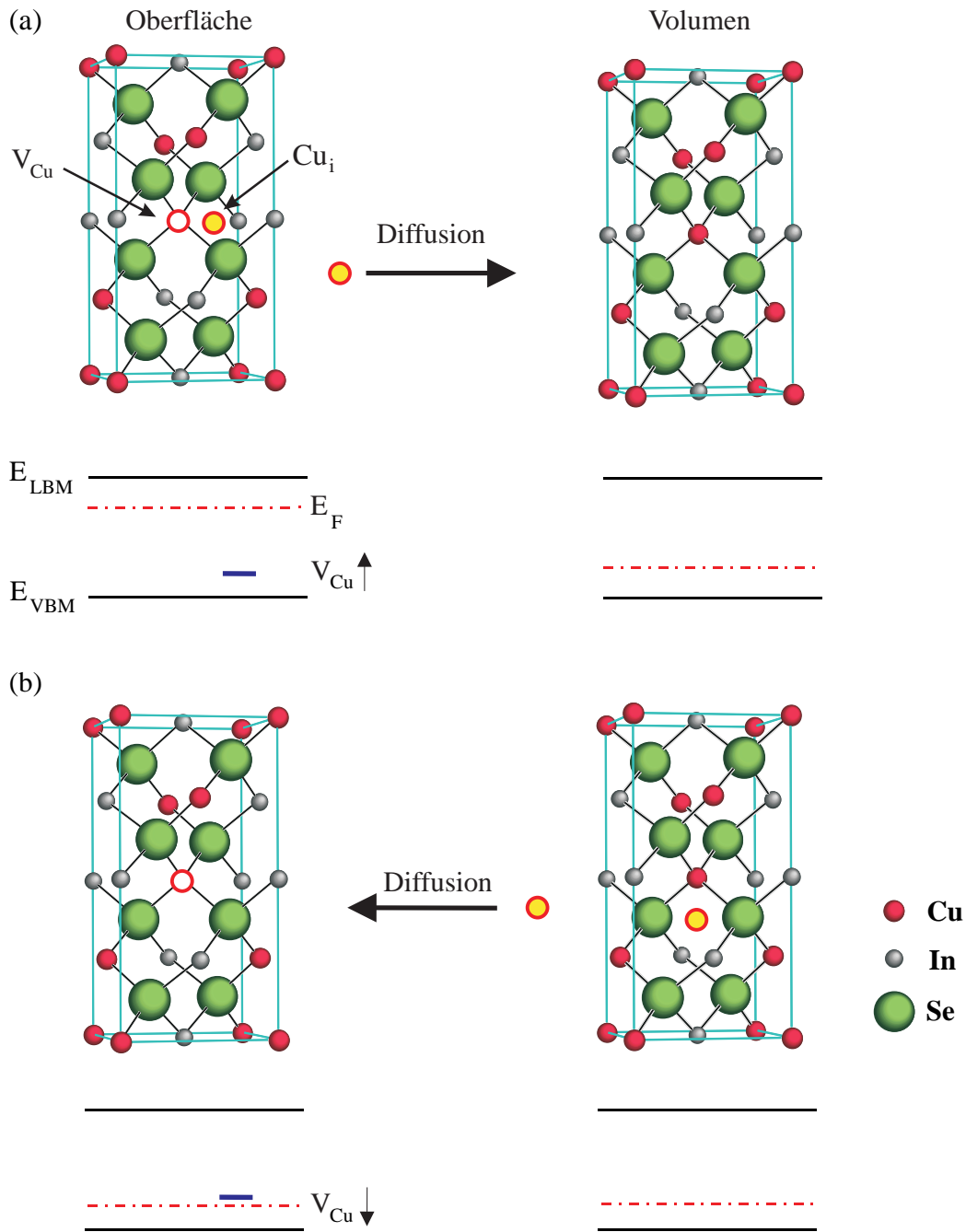


Abbildung 5.5: Diffusionsmechanismus bei einer angelegten Rückwärtsspannung (a) und bei der darauf folgenden Reduktion der Kupferleerstellen ohne angelegte Spannung (b).

(a): Die angelegte Rückwärtsspannung schiebt das Fermi-Niveau an der Cu(In,Ga)Se_2 -Oberfläche näher zum Leitungsbandminimum. Das interstitiell gebildete Kupfer diffundiert aufgrund des Konzentrationsgradienten in das Volumen des Cu(In,Ga)Se_2 -Halbleiters, wo sich das Fermi-Niveau weiterhin in der Nähe des Valenzbandmaximums befindet.

(b): Nach dem Abschalten der Rückwärtsspannung liegt auch das Fermi-Niveau an der Oberfläche wieder näher am Valenzbandmaximum. Die Kupferatome im Volumen des Halbleiters diffundieren an die Oberfläche, wo sie als positiv geladene Kupferatome die vorhandenen Leerstellen wieder auffüllen. Die Konzentration der Akzeptorniveaus und somit auch der Ladungsträgerkonzentration sinken, in Abhängigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit des Kupfers.

kann die zeitliche Änderung der Konzentration c über den Diffusionskoeffizienten D mit der Ableitung des Konzentrationsgradienten gleichgesetzt werden. Mit den Randbedingungen ¹:

$$t = 0 : \quad c(x, 0) = c_0 \delta(x) \quad (5.6)$$

$$t > 0 : \quad \int_0^{+\infty} c \, dx = c_0 \quad (5.7)$$

kann folgende Lösung dieser Differentialgleichung angegeben werden:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (5.8)$$

Zusätzlich soll die Annahme getroffen werden, dass die aus der zeitabhängigen Kapazitätsmessung bestimmte Ladungsträgerkonzentration proportional zur Konzentration von Akzeptorstörstellen und somit proportional zur Konzentration von Kupferleerstellen sind. Die experimentell bestimmte zeitliche Abnahme der Ladungsträgerkonzentration soll, anhand dieses Modells, proportional zur zeitlichen Abnahme der Kupferkonzentration sein. Die Anfangsbedingung zum Zeitpunkt $t=0$ würde alle Akzeptoren mit den zur Verfügung stehenden interstitiell gelösten Kupferatomen gleichsetzen. Die Diffusionsgleichung beschreibt die zeitliche Abnahme der Kupferkonzentration dieses Reservoirs, die mit der zeitlichen Abnahme der Kupferleerstellen in der Raumladungszone gleichzusetzen ist.

Das beschriebene Diffusionsmodell stellt lediglich ein stark vereinfachtes Bild der deutlich komplexeren Realität dar. Beispielsweise kann die Verteilung der Kupferatome im Volumen des Halbleiters mit den getroffenen Annahmen nicht berücksichtigt werden.

Die Simulationsprozedur

Ausgehen von Gleichung 5.8 können, bei einer Annahme einer Ausgangskonzentration von interstitiell gelöstem Kupfer und eines Diffusionskoeffizienten, Konzentrationsstiefenprofile für jedes Zeitintervall zwischen 0 und 30 Minuten errechnet werden. Hiernach kann jedes einzelne Tiefenprofil numerisch bis zur Weite W der Raumladungszone integriert werden, da nur die Ladungsträgerkonzentration in diesem Bereich durch die Kapazitäts-Spannungs-Messung erfasst werden kann. Da sich die Kapazität mit der Zeit ändert, variiert auch die Größe der Raumladungszone. Aus diesem Grund wurden für jedes Konzentrationsprofil die Grenzen der Integration individuell der Größe der Raumladungszone angepasst. Somit kann die Ladungsträgerkonzentration zu jedem Zeitpunkt der Messung berechnet werden. Dies ermöglicht eine Auftragung der Ladungsträgerkonzentration gegenüber der Zeit. Bei der Variation der Ausgangskupferkonzentration und dem Diffusionskoeffizienten können diese Rechenschritte mehrmals durchlaufen werden, bis die simulierte mit der experimentell bestimmten Konzentrations-Zeit-Kurve übereinstimmt.

Diffusionskoeffizient und Aktivierungsenergie

Entsprechend dem vorgestellten Diffusionsmodell und der Simulationsprozedur wurde eine Messkurve simuliert, die einem experimentell bestimmten zeitabhängigen Abfall der Ladungsträgerkonzentration nach einer 30 minütig angelegten Spannung von -1,0 V entsprechen soll.

¹ $\delta(x)$ entspricht der Dirac'schen Delta-Funktion, die für $x = 0$ den Wert 1 und für $x \neq 0$ den Wert 0 annimmt.

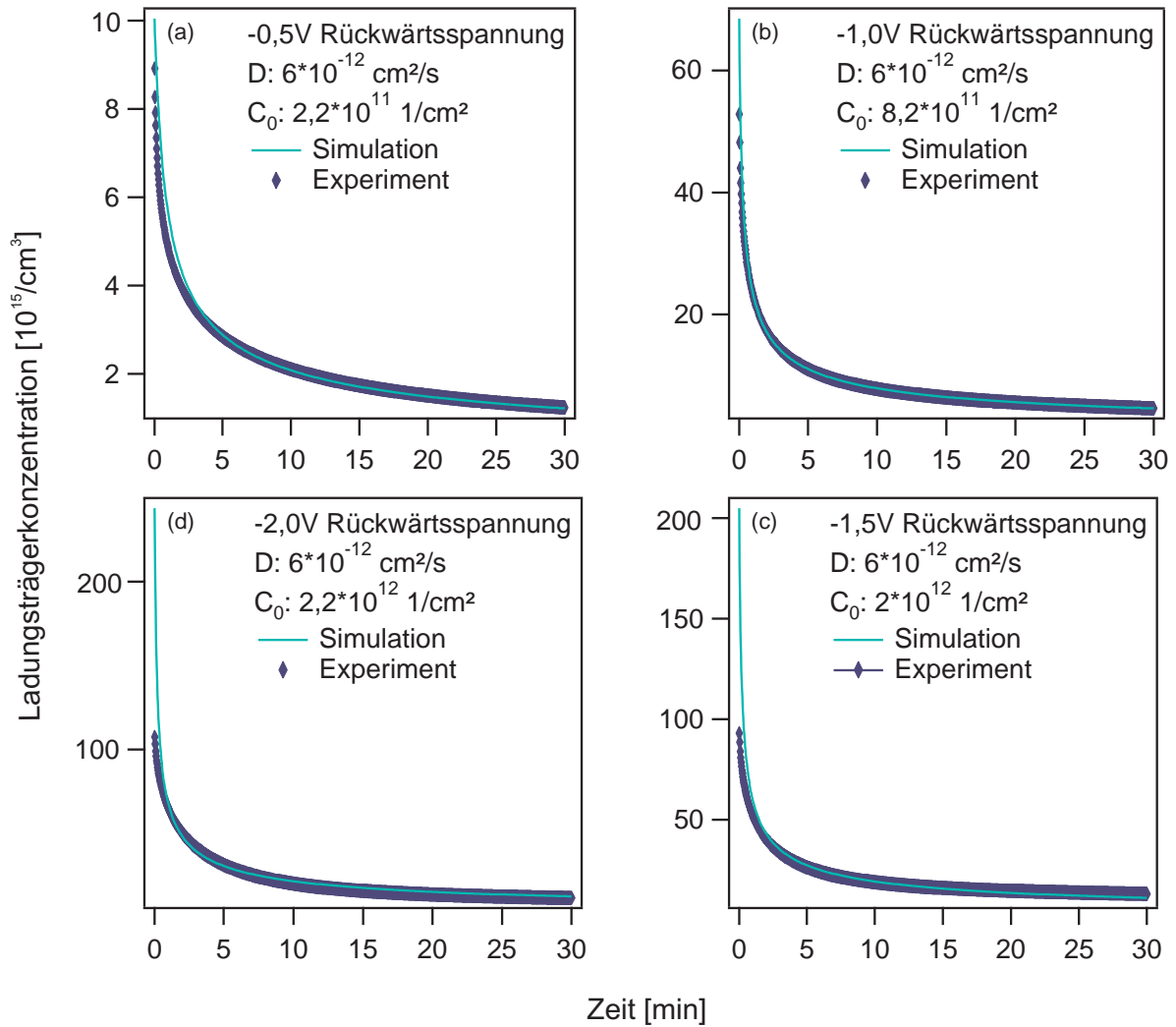


Abbildung 5.6: Simulation und Experiment der zeitabhängigen Kapazität nach unterschiedlich hohen Vorspannungen. Alle Kurven lassen sich mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten beschreiben. Die Anfangskonzentration c_0 steigt mit zunehmend negativer Vorspannung.

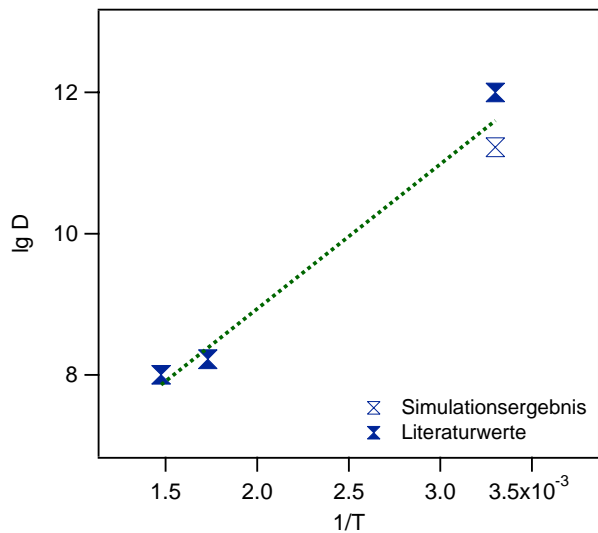


Abbildung 5.7: Arrhenius-Auftragung des ermittelten Diffusionskoeffizienten in Kombination mit Diffusionskoeffizienten von Kupfer in CuInSe_2 aus der Literatur [105–107]. Anhand der Steigung konnte die Aktivierungsenergie auf etwa 0,4 eV abgeschätzt werden.

Um die Simulationsprozedur, als auch das Diffusionsmodell zu überprüfen, wurden hiernach auch Kurven mit höherer und niedriger Vorspannung simuliert. Da das elektrische Feld nicht in die Berechnung mit eingeht, sollten sich alle Kurven mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten anpassen lassen, da sich die diffundierende Spezies als auch das Material nicht geändert hat. Bei den höheren (kleineren) Vorspannungen, wäre eine höhere (geringere) Ausgangskonzentration zu erwarten. In Abbildung 5.6 sind die Ergebnisse der Simulationen von zeitabhängigen Kapazitätsmessungen nach unterschiedlichen Rückwärtsspannungen mit den entsprechenden experimentellen Ergebnissen zusammengestellt. Der Verlauf aller vier Messkurven lässt sich durch das Modell simulieren. Der Diffusionskoeffizient, der durch die Anpassung an die Messung nach einer Rückwärtsspannung von $-1,0$ zu $6 \cdot 10^{-12}$ bestimmt wurde, wurde für die anderen Simulationen (a, c und d) nicht geändert. Ebenso kann gezeigt werden, dass eine höhere Rückwärtsspannung auch zu einer höheren Ausgangskonzentration führt. Entsprechend dem vorgestellten Modell wird die Aussage bestätigt, dass eine höhere energetische Position des Fermi-Niveaus in der Bandlücke an der Oberfläche auch eine höhere Konzentration an Kupfer auf Zwischengitterplätzen erzeugen sollte.

In Abbildung 5.7 ist einer Arrhenius-Auftragung die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Kupfer im Chalkopyrit-Absorber zu entnehmen. Ein Vergleich dieser Literaturwerte mit dem durch die Simulation bestimmten Diffusionskoeffizient, der ebenfalls dieser Auftragung zu entnehmen ist, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

Wird der Auftragung eine Trendlinie hinzugefügt, kann die Aktivierungsenergie für die Kupferdiffusion im Chalkopyrit-System auf etwa 0,4 eV abgeschätzt werden. Dies ist ebenfalls ein durchaus plausibler Zahlenwert, da Aktivierungsenergien von etwa 0,5 eV auf Diffusionswege über Zwischengitterplätze hindeuten [108].

Teil III.

Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen

6. Präparation unterschiedlicher $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächen

Die elektrischen Eigenschaften von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichtsolarzellen weisen eine starke Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen des Absorbers auf. Hohe Wirkungsgrade konnten bisher nur mit polykristallinem Absorbermaterial erreicht werden. Somit ist es notwendig, Untersuchungen von Grenz- und Oberflächeneigenschaften an Absorberschichten durchzuführen, die auch in der Solarzellenproduktion eingesetzt werden. Die zur Zeit erreichten Wirkungsgrade sind die Folge eines langjährigen Optimierungsprozesses. Solche Vakuumanlagen der Solarzellenproduktion sind in der Regel nicht an ein integriertes UHV-System mit einer Analyseeinheit für Photoelektronenspektroskopie gekoppelt ist. Eine Kombination beider Einheiten wäre jedoch notwendig, um kontaminationsfreie Oberflächen von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten aus der Solarzellenproduktion zu analysieren. Zur Lösung dieses Problems wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren auf das $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -System übertragen, das die Kombination von Präparation solarzellenrelevanter Absorberschichten mit der Charakterisierung in einem integrierten UHV-System trotz Transport und längerer Lagerung an Luft ermöglicht. Die Präparation und die Charakterisierung von kontaminationsfreien $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächen für Untersuchungen im UHV werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt und beschrieben.

6.1. Die Selen Schutzschicht und deren Einfluss auf die Solarzelleneigenschaften

Wie bereits im zweiten Teil dieser Arbeit erläutert wurde, konnten am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellenabsorber mit reproduzierbar guten Schichtqualitäten präpariert werden. Würden die Absorberschichten nach der Schichtpräparation ungeschützt an Luft gelagert bzw. transportiert werden, dann würden Oberflächenkontaminationen eine spätere Untersuchung mit der Photoelektronenspektroskopie beeinflussen. Aufgrund dieser Problematik wurde das Selen-Deckschichtverfahren auf das $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -System übertragen, mit dem es möglich ist $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächen auch außerhalb des Vakuums zu konservieren und somit vor Oberflächenkontaminationen zu schützen.

Bereits im Jahre 1996 wurde in einer Arbeit von Resch-Esser *et al.* [109] von der Konservierung von GaAs (100) Oberflächen durch eine Arsen-Schutzschicht berichtet. Eine Konservierung mit einer Selen-Schutzschicht wurde bereits im gleichen Jahr von Drews *et al.* durchgeführt [110]. In dieser Publikation wurde eine epitaktische ZnSe (100) Oberfläche vor Kontaminationen geschützt. Aufgrund dieser Arbeiten sollte eine Konservierung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächen mit einer zusätzlich aufgetragenen Selen-Schutzschicht ebenfalls möglich sein.

Nachdem die Schichtpräparation des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbers abgeschlossen war, bzw. bevor die Probe aus der Vakuumanlage geschleust wurde, wurde eine Selen-Schicht auf die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche abgeschieden. Selen als Schutzschicht zu wählen bietet zwei Vorteile. Zum einen ist Selen bereits im Absorbersystem enthalten, zum anderen kann die Selen-Schutzschicht bei sehr niedrigen Temperaturen wieder entfernt werden, ohne den $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Halbleiter wesentlich zu beeinflussen.

Nach der Selenabscheidung konnte die Probe aus der Vakuumanlage entnommen werden. Wie

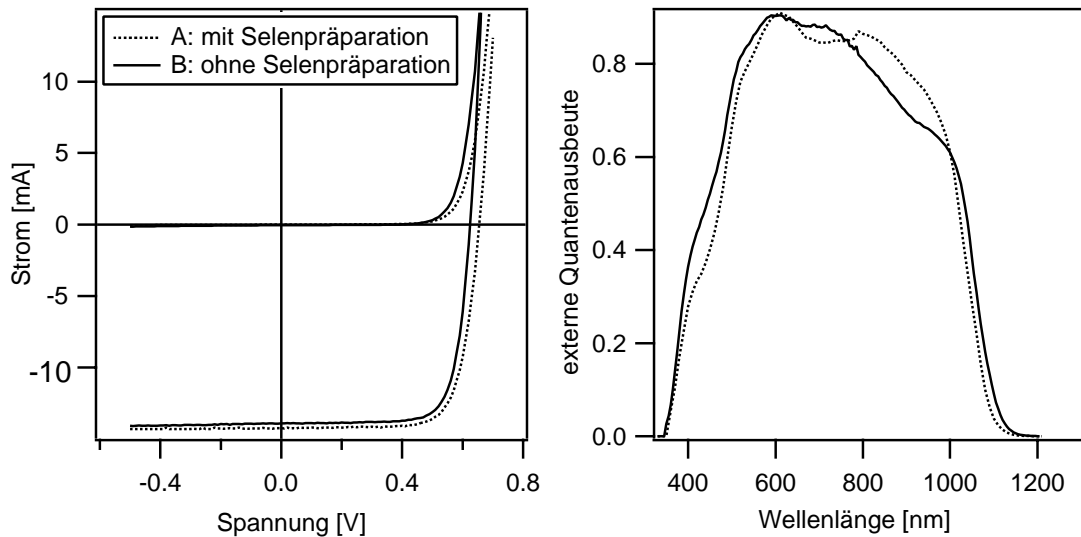


Abbildung 6.1: Strom-Spannungs-Kennlinien (links) und Quantenausbeute-Messungen (rechts) zweier Solarzellen. Die durchgezogene Linie beschreibt das Verhalten einer Zelle, die im Standardverfahren präpariert wurde (B). Bei der anderen Solarzelle wurde eine Selen-Schutzschicht nach der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Deposition aufgebracht und anschließend wieder entfernt (gepunktete Linie, A). Offensichtlich hat die temporär aufbrachte Selen-Schutzschicht nur einen geringen (positiven) Einfluss auf die Solarzelleneigenschaften des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbers.

erste Versuche dieser Konservierungsmethode zeigten, ist diese Schicht nicht beständig gegenüber Sauerstoffdiffusion. $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächen, die mit einer Selen-Schutzschicht bedeckt waren und an Luft gelagert wurden, zeigten Sauerstoffkontaminationen bei Untersuchungen mit Photoelektronenspektroskopie, nachdem die Selenschicht entfernt wurde. Deshalb wurden nun die Proben noch zusätzlich in einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre gelagert. Der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorber mit der Selen-Schutzschicht konnte nun in einer solchen Verpackung von der Präparationsanlage zur Analyseanlage transportiert werden.

Wie bereits am Anfang dieses Kapitels erwähnt wurde, ist die Analyse von Oberflächen im UHV von solarzellenrelevanten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbern das Ziel dieser Präparationsmethode. Aus diesem Grund ist es sehr wichtig, einen Einfluss des zusätzlichen Aufdampfens und des nachträglichen Entfernens dieser Selen-Schutzschicht auf die Solarzelleneigenschaften des Absorbers ausschließen zu können. Hierfür wurde eine Solarzelle mit Standardbedingungen am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung hergestellt. Zum Vergleich wurde eine weitere Solarzelle unter den gleichen Bedingungen präpariert. Hierbei wurde jedoch, nachdem die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht auf das Molybdän deponiert wurde, eine Selen-Schutzschicht aufgebracht und anschließend bei einer Substrattemperatur von 300°C wieder entfernt. Von beiden Zellen wurden Strom-Spannungs-Kennlinien und Quantenausbeute-Kurven aufgenommen. In Abbildung 6.1 sind die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung dargestellt. Anhand beider Charakterisierungsmethoden ist keine wesentliche Änderung der Solarzelleneigenschaften festzustellen. Im Detail zeigt die Solarzelle mit der Selenpräparation eine geringfügig größere Leerlaufspannung und einen geringfügig höheren Kurzschlussstrom. Die Standardsolarzelle weist eine höhere Quantenausbeute bei Wellenlängen zwischen 400 und 500 nm auf. Allerdings befinden sich diese Abweichungen innerhalb der üblichen Streuung, die bei der Präparation solcher Solarzellen auftritt. In Tabelle 6.1 sind die wichtigsten elektrischen Kenngrößen beider Solarzellen aufgelistet.

Probe	η [%]	V_{OC} [mV]	I_{SC} [mA]	FF [%]
A	13.9	665	14,2	74,5
B	13.2	625	13,9	76,2

Tabelle 6.1: Kenngrößen einer Solarzelle mit (A) und ohne (B) Selen-Schutzschichtpräparation. Die zwischenzeitliche Bedeckung des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers durch Selen hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Solarzeleigenschaften.

6.2. Photoelektronenspektroskopie an Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen

In diesem Kapitel wird die Präparation und die Analyse mittels Photoelektronenspektroskopie von unterschiedlichen Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen vorgestellt und beschrieben. Es wurden Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen mit einem Galliumgehalt von 30, 70 und 100% untersucht, wobei diese Schichten eine kupferarme Oberflächenstöchiometrie aufwiesen. Vergleichend hierzu, wurden kupferreiche Oberflächen mit einem Galliumgehalt von 30 und 100% präpariert und analysiert. Der Einfluss von Natrium wurde ebenfalls untersucht, indem bei der Absorberpräparation auf natriumfreies Substratglas zurückgegriffen wurde. In Abbildung 6.2 sind die Spektren der unterschiedlich präparierten Oberflächen zusammengestellt. Die Zusammensetzung der Oberflächen, die Position des Fermi-Niveaus und die Bindungsenergien der Hauptemissionslinien in Bezug auf das Valenzbandmaximum sind Tabelle 6.2 zu entnehmen. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Präparationen beschrieben.

Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen mit einem Galliumanteil von 30%

Die polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Absorber wurden in das integrierte System der Technischen Universität Darmstadt eingeschleust. Bevor die Selen-Schutzschicht von der Probenoberfläche entfernt wurde, wurden die Energiebereiche des Cu $2p_{3/2}$, Ga $2p_{3/2}$, In $3d_{5/2}$, O $1s$, Se $3d$ sowie die Valenzbandregion mit der Photoelektronenspektroskopie analysiert. Die Spektren wurden mit einer Passenergie von 5,85 eV und einer Schrittweite von 0,05 eV aufgenommen. Als Photonenquelle diente eine monochromatisierte Al_{K α} -Röntgenröhre. Nach der Analyse wurde die Probe mit einer im UHV-System befindlichen Strahlungsheizung für 15 min bei einer Temperatur von etwa 300 °C geheizt und die auf der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche befindliche Selen-Schutzschicht thermisch verdampft. Diese Temperaturbehandlung hat auf die Cu(In,Ga)Se₂-Schicht keinen Einfluss, wie bereits die elektrischen Messungen in Abbildung 6.1 zeigen konnten. Zudem liegt die Temperatur während des Abdampfens der Selen-Schutzschicht deutlich unter der Herstellungstemperatur von 550 °C, die der Solarzellenabsorber bereits während der Schichtabscheidung ausgesetzt war. Nach diesem Präparationsschritt wurde die Probenoberfläche erneut mit der Photoelektronenspektroskopie analysiert. Die beiden Spektrenreihen sind in Abbildung 6.2 zu finden, wobei die unterste Spektrenreihe aufgenommen wurde, bevor die Selen-Schutzschicht entfernt wurde. Da diese Schutzschicht eine Dicke aufweist, die erheblich größer ist als die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen, sind die Photoelektronen des darunter liegenden Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers nicht zu detektieren. Der Spektrensatz weist nur die Se $3d$ sowie die O $1s$ Emissionslinie auf. Dies ist auf eine leichte Oberflächenoxidation, bzw. auf eine Kontaminationsschicht zurückzuführen, da die Selen-Schutzschicht während des Transportes der umgebenden Atmosphäre zeitweise ausgesetzt war.

Die zweite Spektrenreihe in Abbildung 6.2 wurde nach dem thermischen Verdampfen der Selen-

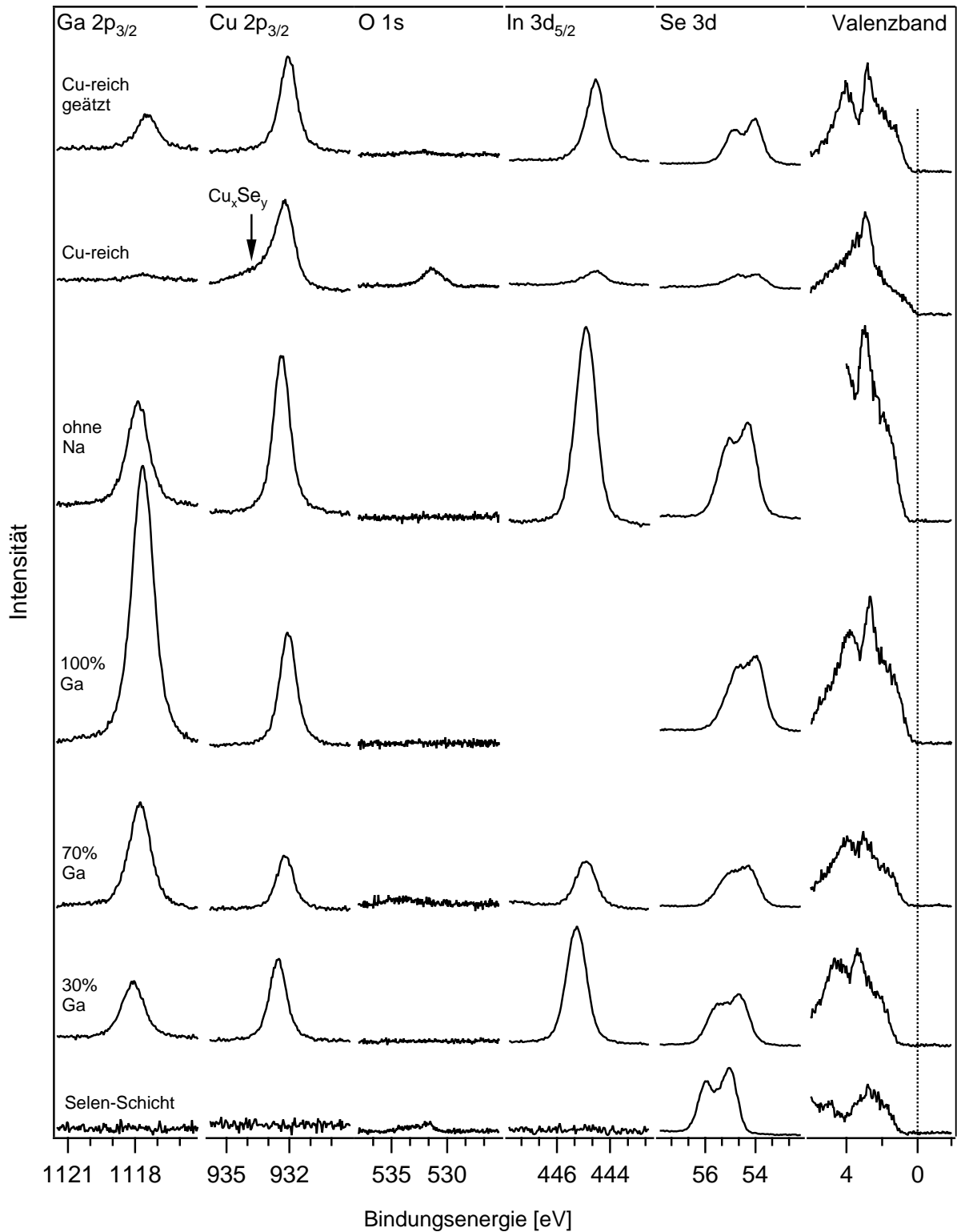


Abbildung 6.2: Photoemissionsspektren von unterschiedlich präparierten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächen. Das entsprechende Präparationsmerkmal ist dem jeweiligen Spektrensatz in der Abbildung zu entnehmen.

	Cu	In	Ga	Se	$E_F - E_{VBM}$	Cu $2p_{3/2}$	In $3d_{5/2}$	Ga $2p_{3/2}$	Se $3d$
30% Ga	11	25	10	54	0,98	931,47	444,19	1117,03	53,57
kupferarm	10	29	08	53	0,65	931,63	444,21	1117,25	53,49
	13	25	09	53	0,60	931,51	444,20	1117,06	53,53
	12	25	09	54	0,85	931,45	444,17	1117,00	53,53
	10	27	08	55	0,74	931,47	444,13	1117,07	53,43
	10	26	10	54	1,11	931,53	444,20	1117,10	53,51
\emptyset	11	26	09	54	0,82	931,51	444,18	1117,09	53,51
$\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$	11	22	11	56					
70% Ga	10	12	21	57	0,61	931,52	444,22	1117,10	53,59
kupferarm									
$\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$	11	10	23	56					
100% Ga	12	-	33	55	0,53	931,68	-	1117,27	53,60
kupferarm	14	-	32	54	0,52	931,59	-	1117,15	53,65
\emptyset	13	-	33	54	0,53	931,64	-	1117,21	53,63
CuGa_3Se_5	11	-	33	56					
30% Ga	22	19	09	50	0,31	931,59	444,11	1117,03	53,57
kupferreich	20	20	07	53	0,44	931,54	444,04	1116,95	53,53
KCN geätzt	20	20	08	52	0,39	931,56	444,07	1117,01	53,50
	20	19	07	54	0,36	931,65	444,16	1117,07	53,63
\emptyset	21	19	08	52	0,38	931,59	444,10	1117,02	53,56
$\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	25	17	08	50					
100% Ga	21	-	23	56	0,39	931,61	-	1117,01	53,59
kupferreich	22	-	30	48	0,37	931,58	-	1116,99	53,87
KCN geätzt									
\emptyset	21	-	27	52	0,38	931,60	-	1117,00	53,73
CuGaSe_2	25	-	25	50					
30% Ga	14	24	10	52	0,65	931,64	444,19	1117,19	53,59
kupferarm	17	28	09	46	0,80	931,57	444,19	1117,10	53,52
ohne Na	14	25	09	52	0,65	931,69	444,25	1117,20	53,56
\emptyset	15	26	09	50	0,70	931,63	444,21	1117,16	53,56
$\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$	11	22	11	56					

Tabelle 6.2: $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächenzusammensetzungen, Positionen des Fermi-Niveaus an der Absorberoberfläche und Bindungsenergien in Bezug auf das Valenzbandmaximum, die mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmt wurden. Zusammensetzungen sind in Prozent, alle anderen Größen sind in Elektronenvolt angegeben. Neben der durchschnittlichen Zusammensetzung der Probenoberfläche \emptyset ist die Zusammensetzung der entsprechenden $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Phase angegeben.

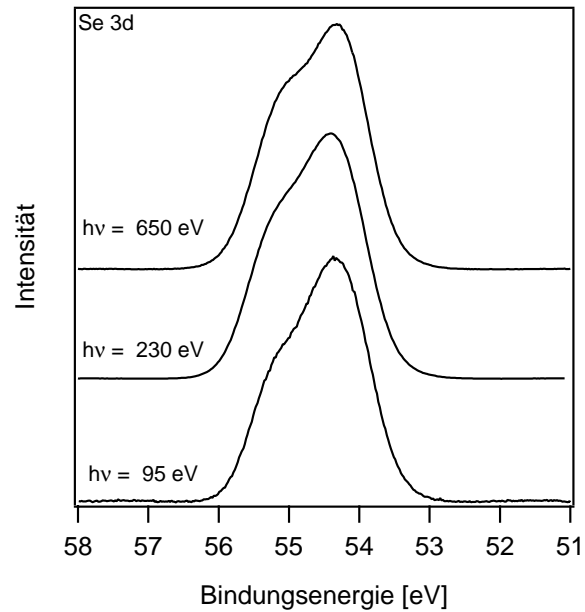


Abbildung 6.3: Se 3d-Emissionslinie einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche mit einem Galliumanteil von 30% bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Trotz höchster Oberflächenempfindlichkeit (95 eV) kann keine wesentliche Änderung in der Linienform, im Vergleich zu der Messung bei einer Anregungsenergie von 650 eV nachgewiesen werden.

schicht aufgenommen. Die Emissionslinien des $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{Ga } 2p_{3/2}$, $\text{In } 3d_{5/2}$ des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Halbleiters und das vollständige Fehlen der $\text{O } 1s$ -Linie lassen keine Hinweise auf eine durch Kontaminationen modifizierte Oberfläche zu. Die durchschnittliche Position des Fermi-Niveaus an der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche wurde zu 0,82 eV bestimmt, wobei die maximale Abweichung bei dieser Probenserie bis zu 320 meV beträgt.

Die Spin-Bahn-Aufspaltung der Se 3d-Emissionslinie der Schutzschicht erscheint im Gegensatz zu der Spin-Bahn-Aufspaltung der Se 3d-Emissionslinie des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Systems deutlich besser aufgelöst. Eine zweite Komponente in der Selen Emission wäre eine mögliche Erklärung für die veränderte Se 3d-Linienform des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Systems. Eine Zuordnung dieser zweiten Komponente zu einer Na_xSe_y -Verbindung aufgrund der Ausdiffusion von Natrium aus dem Glassubstrat in den $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorber kann ausgeschlossen werden. Bei Untersuchungen von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbern, die auf natriumfreien Glas deponiert wurden (Abbildung 6.2, 5. Spektrenreihe), ist ebenfalls eine schlecht aufgelöste Spin-Bahn-Aufspaltung der Se 3d-Emissionslinie zu beobachten. Andere chemische Verbindungen können aufgrund der fehlenden Sauerstoffemissionslinie und den unveränderten Linienformen der verbleibenden $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Komponenten ausgeschlossen werden. Nelson *et al.* konnten bei einer Anregungsenergie von 135 eV eine Oberflächenkomponente der Se 3d-Emissionslinie bei epitaktisch gewachsenem CuInSe_2 detektieren [111]. Diese Oberflächenkomponente zeigte eine chemische Verschiebung von 0,60 eV zu kleineren Bindungsenergien. Um die Ursache für die beobachtete Form der Se 3d-Emissionslinie aufzuklären, wurde die Se 3d-Emissionslinie einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche mit einem Galliumgehalt von 30% am Synchrotron bei Anregungsenergien von 95, 230 und 650 eV spektroskopiert (Abbildung 6.3). Die Form der Se 3d-Emissionslinie zeigt trotz maximaler Oberflächenempfindlichkeit bei einer Anregungsenergie von 95 eV keine Anzeichen auf eine Oberflächenkomponente. Im Vergleich zu der Se 3d-Emissionslinie, die mit einer Anregungsenergie von 650 eV analysiert wurde, ist eine wesentliche Änderung der Form der Emissionslinie nicht festzustellen. Die abweichende Linienform der Se 3d-Emission könnte somit lediglich auf eine vergrößerte Halbwertsbreite zurückzuführen sein.

Unter Berücksichtigung der im Grundlagenkapitel eingeführten Empfindlichkeitsfaktoren kann die Zusammensetzung in den ersten Atomlagen der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche abgeschätzt werden. In Tabelle 6.2 sind die Oberflächenzusammensetzungen, sowie die daraus resultierenden arithmetischen Mittelwerte aufgelistet, die mittels XPS bestimmt wurden. Zum Vergleich ist der

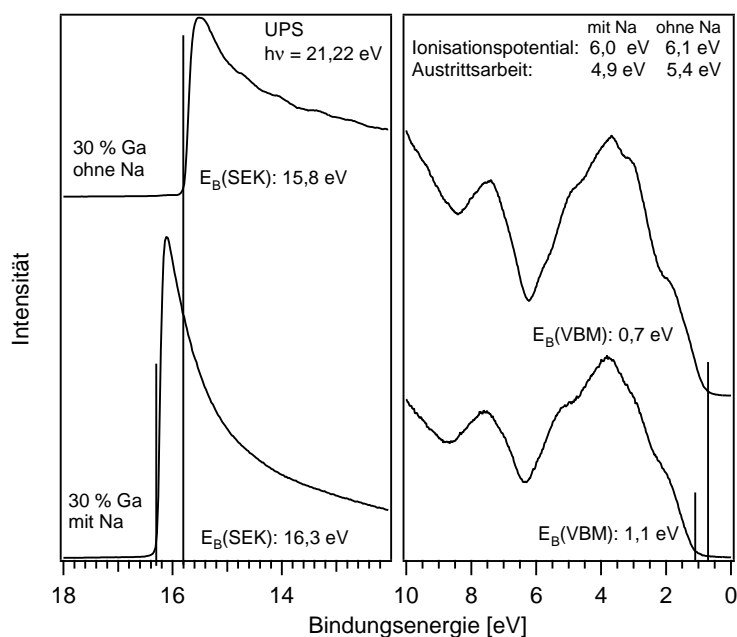


Abbildung 6.4: UP-Spektren des Valenzbandes und der Sekundärelektronenkante (SEK) einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche mit und ohne Natrium. Die energetische Lage des Valenzbandmaximums (VBM), sowie der Sekundärelektronenkante mit den hieraus resultierenden charakteristischen Werten sind für beide $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorber der Abbildung zu entnehmen.

Tabelle die theoretische Zusammensetzung der kupferarmen $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ -Phase hinzugefügt worden. Obwohl der Absolutfehler bei der quantitativen Bestimmung bis zu 20% betragen kann, ist es naheliegend, der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche die kupferarme $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ -Phase zuzuordnen. Die Ausbildung von kupferarmen Oberflächen bei polykristallinen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbern, die eine Volumenkupferkonzentration von weniger als 25% aufweisen, ist seit längerem bekannt [38].

Neben den Photoemissionsmessungen mit einer $\text{AlK}\alpha$ -Röntgenröhre als Photonenquelle wurden auch UPS Messungen mit einer Helium-Gasentladungslampe durchgeführt. Diese Messungen bieten zum einen die Möglichkeit, Aussagen über eventuelle Verunreinigungen zu treffen, zum anderen lassen sich charakteristische Größen wie Austrittsarbeit und Ionisationspotential bestimmen. In Abbildung 6.4 (unten) ist ein UP-Spektrum einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche dargestellt. Es ist die typische Valenzbandstruktur eines $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Halbleiters zu erkennen, wie sie zum Beispiel auch in der Arbeit von Schmid *et al.* [33] gezeigt wurde. Die klar erkennbare Struktur im Valenzband, sowie der Emissionsabbruch der Sekundärelektronenkante bei 16,3 eV weisen ebenfalls auf eine kontaminationsfreie Oberfläche hin. Bemerkenswert ist der große Abstand zwischen dem Fermi-Niveau und dem Valenzbandmaximum an der Oberfläche von 1,1 eV. Dies wird, wie bereits im Grundlagenkapitel diskutiert wurde, für kupferarme Oberflächenzusammensetzung beobachtet, obwohl das Substrat eine p-Dotierung aufweist. Das Fehlen von Kupfer im Kristallgitter führt zu einer Reduktion der Abstoßung von Kupfer $3d$ - und Selen $4p$ -Zuständen im Valenzband und somit zu einem energetisch tieferliegenden Valenzbandmaximum [41]. Weiterhin könnte eine Bandverbiegung an der Oberfläche ebenfalls zu einem größeren Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum führen. Durch Messungen der Oberflächenphotospannung wurden beide Effekte getrennt voneinander untersucht. Diese Untersuchung sowie die dazugehörigen Ergebnisse sind dem Kapitel 10.2 zu entnehmen. Die Differenz zwischen der Position des Fermi-Niveaus, die mit XPS und UPS bestimmt wurden, beträgt

etwa 300 meV. Die unterschiedliche Oberflächenempfindlichkeit der beiden Methoden sollte jedoch nicht zu einer solch großen Energiedifferenz führen. Ebenso weisen Austrittsarbeit und Ionisationspotential Unterschiede im Vergleich zu Untersuchungen an CuInSe₂-Einkristallen auf [17]. Bei Einkristallen wurde eine um 300 meV kleinere Austrittsarbeit, bzw. ein um 300 meV kleineres Ionisationspotential bestimmt.

Oberflächenanalyse bei variierendem Galliumgehalt

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Cu(In,Ga)Se₂-Absorber mit einem Galliumgehalt von 30, 70 und 100% präpariert. Ein Galliumgehalt von 30% entspricht der Präparation des Referenzsystems, deren Analyse bereits beschrieben wurde. Entsprechend dieser Schichtpräparation wurden diese Schichten ebenfalls nach der Absorberpräparation mit einer Selen-Schutzschicht versehen. Nach dem Transport wurde diese Schutzschicht im UHV-System entfernt und die relevanten Energiebereiche mit Photoelektronenspektroskopie untersucht. In Abbildung 6.2 sind diese Energiebereiche für Absorbermaterialien mit 30, 70 und 100% zusammengestellt. Eine Erhöhung des Galliumgehaltes auf 70% hat einen geringeren Abstand des Fermi-Niveaus zu 0,61 eV zur Folge. Die Oberfläche des CuGaSe₂-Absorbers weist nur noch eine Fermi-Niveau-Position von 0,53 eV bezüglich des Valenzbandmaximums auf. Die Variation des Galliumgehaltes ist auch an dem relativen Intensitätsverhältnis der Cu 2p_{3/2}- und der Ga 2p_{3/2}-Emissionslinie zu erkennen. In Tabelle 6.2 sind die Zusammensetzungen der Oberflächen mit unterschiedlichem Galliumgehalt aufgelistet. Alle Zusammensetzungen lassen sich der kupferarmen Cu(In,Ga)₃Se₅- bzw. CuGa₃Se₅-Phase zuordnen. Der Kupferanteil an der Oberfläche zeigt somit keine Abhängigkeit von der Galliumkonzentration im Volumen des Absorbers. Demzufolge können unterschiedliche energetische Lagen der Valenzbandmaxima aufgrund unterschiedlich starker p-d-Abstoßung im Valenzband ausgeschlossen werden. Der geringe Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum kann auf eine reduzierte Bandverbiegung an der Oberfläche galliumreicher Systeme zurückgeführt werden.

Natriumfreie Cu(In,Ga)Se₂-Absorber

Entsprechend der in Kapitel 4 auf Seite 39 vorgestellten Absorberpräparation wurden die in diesem Abschnitt verwendeten Cu(In,Ga)Se₂-Schichten unter den gleichen Bedingungen in einem *single-layer* Prozess deponiert. Quellen- und Substrattemperatur wurden für diese Schichtpräparation nicht geändert. Lediglich das Kalk-Natron-Glas als Substratmaterial wurde durch natriumfreies Glas ersetzt. Nach der Deposition des Absorbermaterials wurde auch diese Oberfläche mit einer ein Mikrometer dicken Selenschicht versehen, um das Substrat vor Kontaminationen während des Transports zu schützen.

Entsprechend vorangegangener Abschnitte wurde auch diese Absorberschicht im UHV von ihrer Selenschutzschicht befreit. Auch diese Emissionslinien zeigen kein abweichendes Verhalten bezüglich Symmetrie und weiterer chemischer Komponenten, wie der fünften Spektrenreihe in Abbildung 6.2 zu entnehmen ist. Um jedoch die natriumfreie Präparation von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten zu belegen, sei hierfür auf Abbildung 6.5 verwiesen. Hier sind die relevanten Auger-Banden der natriumfreien Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche dargestellt. Bei einer Bindungsenergie von ca. 1072 eV ist, im Gegensatz zu einer natriumhaltigen Oberfläche, keine Emission des Natrium 1s nachzuweisen. Ebenso kann anhand der Auger-Banden erneut belegt werden, dass diese Oberflächen frei von Oxidkomponenten sind. Eine Änderung der In (MNN) Auger-Bande bei

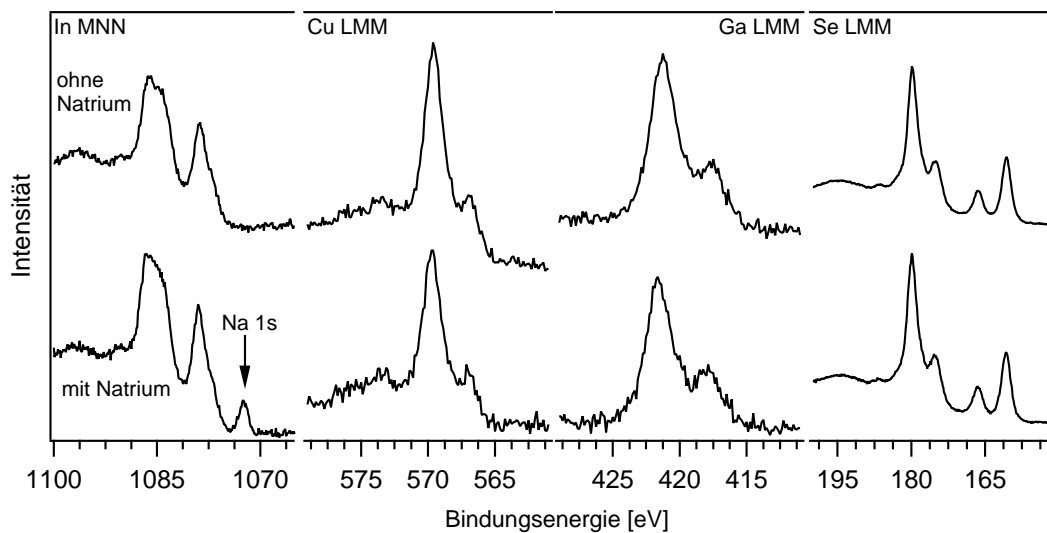


Abbildung 6.5: Auger-Banden des Indiums, des Kupfers, des Galliums und des Selens von kontaminationsfreien $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächen, wobei die obere Spektrenreihe von einer natriumfreien $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche stammt. Die Auger-Banden weisen keine Veränderungen auf, die auf eine Oxidbildung zurückzuführen wären. Die Anregungsenergie betrug 1486,6 eV.

einer Bindungsenergie von 1080 eV und 1090 eV wäre auf die Oxidation des Indiums zurückzuführen. Eine Änderung der Form der Augerbanden ist nicht zu erkennen. Die Auger-Bande des Galliums zeigt bei 423 eV ebenfalls keine auffällende Intensität, die dem Galliumoxid zuzuordnen wäre. Die durchschnittliche Schichtzusammensetzung dieser natriumfreien Oberfläche kann Tabelle 6.2 entnommen werden. Auffallend ist die leicht erhöhte Kupferkonzentration an der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche. Eine erhöhte Kupferkonzentration an der Oberfläche sollte auch eine niedrigere Fermi-Niveau-Position zur Folge haben. Bei den untersuchten Schichten konnte eine Position des Fermi-Niveaus relativ zum Valenzbandmaximum von 0,70 eV bestimmt werden. Bei natriumhaltigen Absorberschichten wurde eine Position des Fermi-Niveaus von 0,82 eV relativ zum Valenzbandmaximum bestimmt. Somit zeigt die natriumfreie Oberfläche neben einer erhöhten Konzentration an Kupfer auch eine um 120 meV niedrigere Position des Fermi-Niveaus.

Weiterhin wurden Untersuchungen mit einer Helium-Gasentladungslampe als Photonenquelle durchgeführt, um UV-Spektren aufzunehmen. Ein solches UV-Spektrum ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Das Ionisationspotential und die Elektronenaffinität weisen keine wesentlichen Änderungen bedingt durch die Abwesenheit von Natrium auf. Die Abweichungen bei einem Vergleich mit dem UP-Spektrum einer natriumhaltigen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche betragen etwa 0,1 eV. Jedoch ist eine deutliche Änderung der Fermi-Niveau-Position zu erkennen. Die Verwendung von natriumfreiem Glas führt zu einer um etwa 0,4 eV tieferen Lage des Fermi-Niveaus in der Bandlücke. Auffallend ist hierbei, dass die Positionen des Fermi-Niveaus aus XPS- und UPS-Messungen für natriumfreie Oberflächen nahezu identisch sind.

$\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächen mit unterschiedlichem Kupfergehalt

Um den Einfluss der Kupferkonzentration der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche auf die Grenzflächenbildung zu untersuchen, wäre eine Präparation von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächen ohne die kupferarme β -Phase wünschenswert. Weiterhin sollten die kupferarmen und kupferreichen Ober-

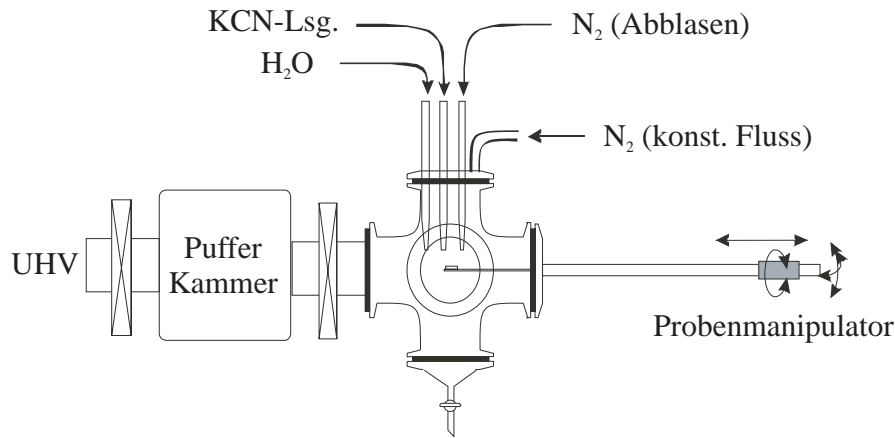


Abbildung 6.6: Skizze einer Inertgas-Kammer, die über eine Pufferkammer an ein integriertes UHV-System gekoppelt ist. Diese Kammer ermöglicht nasschemische Oberflächenbehandlungen, ohne die zu behandelnde Oberfläche dem Luftsauerstoff auszusetzen [112].

flächen unter vergleichbaren Bedingungen präpariert sein. Eine wesentliche Voraussetzung ist hierbei, dass es sich bei beiden Systemen um polykristalline Solarzellenabsorberschichten handelt. Um den Kupfergehalt an der Oberfläche anzuheben, wurden polykristalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten mit einem durchschnittlichen Kupfergehalt von 27% präpariert. Um die unvermeidbaren Cu_2Se -Ausscheidungen im oberflächennahen Bereich wieder zu entfernen, wurden die Oberflächen mit einer einprozentigen wässrigen Kaliumcyanidlösung behandelt, wobei diese Oberflächen nicht mit einer Selen-Schutzschicht versehen waren. An dem in Kapitel 3.1 beschriebenen UHV-System befindet sich eine Inertgas-Kammer, in der nasschemische Prozesse durchgeführt werden können, ohne die Probe dem Luftsauerstoff auszusetzen. Eine schematische Zeichnung dieser Inertgas-Kammer ist Abbildung 6.6 zu entnehmen [112]. Die Proben wurden durch eine Pufferkammer in die Inertgas-Kammer transferiert. Dort konnten sie unter einer Stickstoffatmosphäre nasschemisch behandelt werden. Die Oberfläche wurde mit einer 1%-igen Kaliumcyanidlösung für eine Minute benetzt. Danach wurde die Oberfläche mit deionisiertem Wasser abgespült und mit Stickstoff trocken geblasen. Nun konnte die Probe wieder durch die Pufferkammer in das integrierte UHV-System transferiert werden.

Photoemissionsspektren wurden jeweils vor und nach dem Kaliumcyanid-Ätzprozess aufgenommen. Wiederum wurden die relevanten Emissionslinien des $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{Ga } 2p_{3/2}$, $\text{In } 3d_{5/2}$, $\text{O } 1s$, $\text{Se } 3d$ und das Valenzband spektroskopiert. Die zugehörigen Spektren sind Abbildung 6.2 zu entnehmen. Die Spektrenreihe einer kupferreichen Oberfläche (Cu-reich) zeigt die Emissionslinien der unbehandelten, oxidierten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche. Auf der Oberfläche sollten Cu_2Se -Ausscheidungen zu finden sein. Dies wird bei der näheren Betrachtung der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ Emissionslinie deutlich. Diese Linie weist eine Komponente bei höheren Bindungsenergien auf (siehe Pfeil in Abbildung). Wie in aktuellen Arbeiten von Kuznetsov *et al.* [113] und in früheren Arbeiten von Schmid *et al.* [33] gezeigt wurde, ist diese Komponente dem Cu_2Se zuzuordnen. Da die anderen Emissionslinien der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche dennoch zu erkennen sind, kann auf Cu_2Se -Ausscheidungen an der Oberfläche geschlossen werden, die entweder die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche nicht vollständig bedecken oder eine sehr dünne Schicht auf der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche gebildet haben. Der Cu_2Se -Halbleiter weist im Allgemeinen einen sehr kleinen Abstand vom Fermi-Niveau zum Valenzbandmaximum auf, was ebenfalls an der Position des Valenzbandmaximums der vorliegenden Spektrenreihe zu erkennen ist. Der Abstand des Fermi-Niveaus zum Valenzbandmaximum beträgt für die unbehandelte kupferreich präparierte Probe weniger als 0,1 eV.

Die darüber liegende Spektrenreihe in Abbildung 6.2 (Cu-reich, geätzt) wurde nach dem nasschemischen in situ Ätzprozess aufgenommen. Auffallend ist zunächst die nahezu vollständige Reduktion der Sauerstoffemission. Dies weist auf eine nahezu oxidationsfreie Oberfläche hin. Aufgrund der Überlagerung einer Selen-Auger-Bande mit der Kohlenstoffemission kann die vollständige Reduktion des Kohlenstoffsignals nicht nachgewiesen werden. Ebenso sind die Emissionslinien des $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{Ga } 2p_{3/2}$, $\text{In } 3d_{5/2}$ und des $\text{Se } 3d$ nun deutlich zu erkennen. Die zusätzliche Komponente der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Emissionslinie auf der Seite höherer Bindungsenergie wurde vollständig entfernt. Weiterhin liegt das Fermi-Niveau bei der geätzten Oberfläche etwa 0,4 eV überhalb des Valenzbandmaximums. Der nasschemische Ätzprozess ermöglicht demnach die Präparation von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächen, die nahezu frei von Oxiden und frei von Cu_2Se -Ausscheidungen sind.

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse der Oberflächenzusammensetzung ist in Tabelle 6.2 zusammengestellt. Zum Vergleich ist die stöchiometrische $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Zusammensetzung der α -Phase der Tabelle hinzugefügt worden. Ebenso wie den kupferarm präparierten Absorberschichten die Oberflächenzusammensetzung der kupferarmen $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ -Phase zugeordnet werden kann, liegt hier eine Zuordnung zu der kupferreicheren $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Phase nahe.

Desweiteren wurden kupferreiche Oberflächen des CuGaSe_2 -Systems präpariert. Die nasschemische Behandlung, sowie die zugehörigen Spektren beinhalten keine zusätzlichen Informationen, die nicht schon am Beispiel des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Systems diskutiert wurden. Auf die Präparationsbeschreibung des CuGaSe_2 -Systems und auf die Darstellung der entsprechenden Spektren soll an dieser Stelle verzichtet werden.

7. Zustandsdichten im Valenzband

Das bisher beschriebene $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -System ist dem ternären Chalkopyrit-System ABX_2 zuzuordnen, wobei A beispielsweise durch die Elemente Silber oder Kupfer, B durch Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium und X durch Schwefel, Selen oder Tellur zu ersetzen sind. Die II-VI Halbleitersysteme der Zinkblendestruktur stellen das isoelektronische Analogon zu dem ternären Chalkopyrit-System dar. Auffallend ist hierbei, dass die kleinste optische Bandlücke der ternären Systeme deutlich kleiner ist als die der korrespondierenden binären Systeme. So beträgt die Bandlücke von CuGaSe_2 etwa 1,7 eV, die von ZnSe jedoch etwa 2,7 eV [114]. Dieser Unterschied in den kleinsten optischen Bandlücken ist auf die Wechselwirkung der d-Orbitale des jeweiligen Kations in der Verbindung mit den p-Orbitalen des jeweiligen Anions zurückzuführen [115]. Die Verringerung der Bandlücke ist somit mit einer energetisch erhöhten Position des Valenzbandes verknüpft (Abbildung 7.1). Die energetische Position des Valenzbandmaximums bestimmt die energetische Bandanpassung zu anderen Halbleitersystemen, wie anhand Abbildung 2.9 auf Seite 16 im Grundlagenkapitel bereits diskutiert wurde.

Dass eine reduzierte Kupferkonzentration an der Oberfläche zu einem geringeren Beitrag der Kupfer-d-Zustände im Valenzband des Halbleiters führt, kann anhand von einem Spektrenvergleich gezeigt werden. In Abbildung 7.2 ist das Spektrum einer Einkristalloberfläche dargestellt [52], deren Oberfläche eine kupferreiche CuInSe_2 -Stöchiometrie aufweist. Im Vergleich hierzu ist das Spektrum der Oberfläche einer epitaktischen Schicht dargestellt, die eine kupferarm präparierte CuIn_3Se_5 -Oberfläche aufweist [53]. Die Intensitäten beider Spektren wurden anhand der $\text{In } 4d$ -Emissionslinie normiert. Die Kupfer-d-Zustände liegen bei einer Bindungsenergie von etwa 3 eV [52]. In Abbildung 7.2 ist ein deutlicher Intensitätsverlust bei dieser Bindungsenergie zu erkennen.

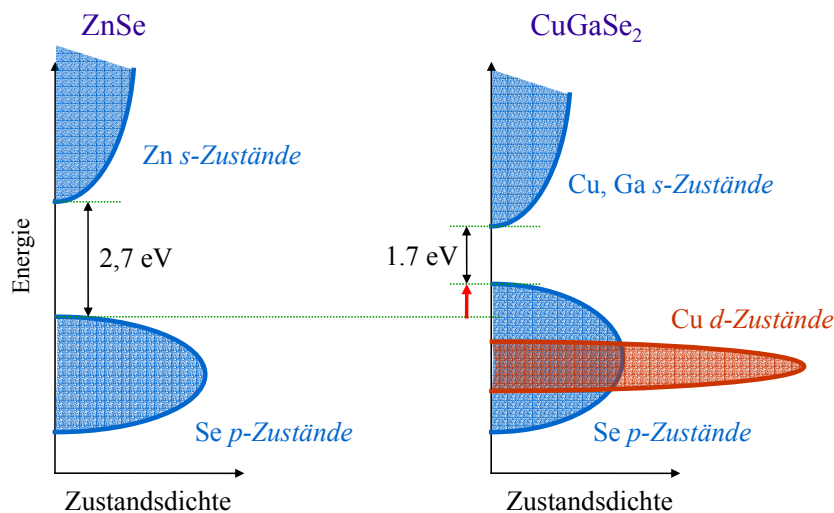
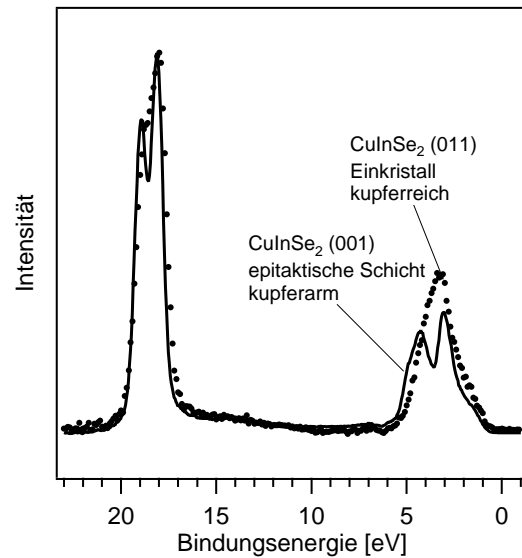


Abbildung 7.1: Die Wechselwirkung der d- und der p-Zustände im Valenzband des CuGaSe_2 -Systems führt zu einer höheren energetischen Lage des Valenzbandmaximums. CuGaSe_2 weist deshalb eine deutlich kleinere Bandlücke im Vergleich zu ZnSe auf.

Abbildung 7.2: Vergleich einer kupferreichen CuInSe₂-Einkristalloberfläche [52] mit der Oberfläche einer kupferarm präparierten epitaktischen Schicht [53]. Bei einer Bindungsenergie von etwa 3 eV ist eine deutliche Intensitätsabnahme zu erkennen, die auf einen reduzierten Kupferanteil im Valenzband hindeutet.



Dieser wichtige Effekt soll in diesem Kapitel durch Bestimmung der partiellen Zustandsdichten im Valenzband näher untersucht werden. Hierzu soll im ersten Abschnitt ein Einblick in die Messmethodik zur Bestimmung der Zustandsdichte gegeben werden. Frühere theoretische Berechnungen sowie bereits durchgeführte experimentelle Arbeiten sollen in diesem Zusammenhang ebenfalls erläutert werden. Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels soll die Untersuchung der Zustandsdichte im Valenzband von polykristallinen CuGaSe₂-Schichten vorgestellt und mit den Ergebnissen aus dem ersten Abschnitt verglichen werden.

7.1. Die Bestimmung der Zustandsdichte

Zur Erläuterung der Bestimmung der Zustandsdichte soll im Folgenden auf die Intensität, bzw. auf deren Einflussgrößen in der Photoelektronenspektroskopie eingegangen werden. Die Intensität setzt sich aus folgenden Termen zusammen:

$$I(h\nu) = A \cdot L(h\nu - E_B) \cdot T(h\nu - E_B) \cdot \sigma(h\nu) \quad (7.1)$$

Wobei es sich bei A um eine Normalisierungskonstante des Spektrometers, bei L um die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen, bei T um die Transmission des Spektrometers und bei σ um den Photoemissionswirkungsquerschnitt handelt. Diese Größen sind abhängig von der Photonenenergie $h\nu$ und von der Bindungsenergie der Elektronen E_B . Im Photonenenergiebereich zwischen 20 und 100 eV kann die mittlere freie Weglänge näherungsweise als konstant angesehen werden und Gleichung 7.1 reduziert sich zu:

$$I(h\nu) = A' \cdot T(h\nu - E_B) \cdot \sigma(h\nu) \quad (7.2)$$

Bei der Intensitätsbetrachtung eines Valenzbandes setzt sich dessen Intensität aus mehreren Komponenten zusammen. Bei CuInSe₂ als auch bei Cu(In,Ga)Se₂ bzw. CuGaSe₂ tragen zum Valenzband in erster Linie Cu 3d- sowie Se 4p-Zustände bei [41]. Anhand Gleichung 7.2 ergibt sich ein Ausdruck für die Intensität der Valenzbandregion unter Beachtung der partiellen Zustandsdichten ρ_{Cu} bzw. ρ_{Se} :

$$I(E_B, h\nu) = A' \cdot T(h\nu - E_{B,VB}) \cdot \left(\frac{\sigma_{Cu}(h\nu) \cdot \rho_{Cu}(E_B)}{n_{Cu}} + \frac{\sigma_{Se}(h\nu) \cdot \rho_{Se}(E_B)}{n_{Se}} \right) \quad (7.3)$$

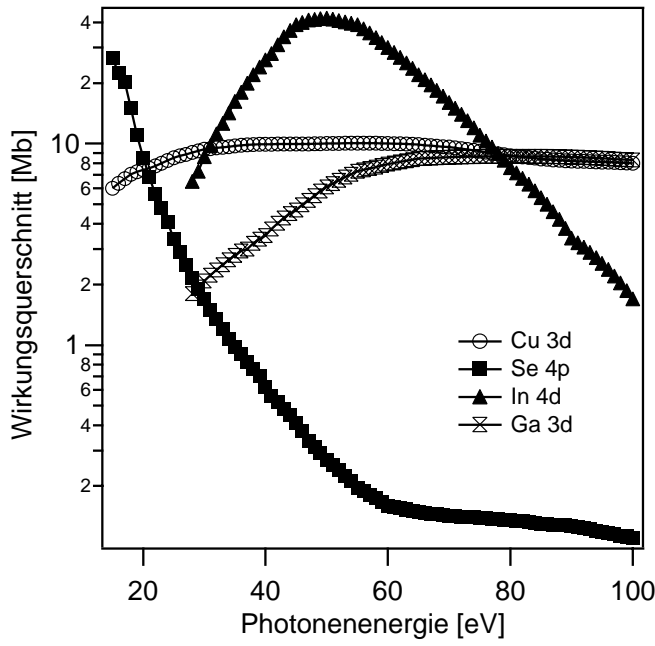


Abbildung 7.3: Wirkungsquerschnitte des Cu 3d-, Se 4p-, In 4d- sowie des Ga 3d-Rumpfniveaus in Abhängigkeit der Photonenenergie [116]. Der Wirkungsquerschnitt der Cu 3d Photoemissionslinie ist nahezu unabhängig von der Anregungsenergie. Das Se 4p-Rumpfniveau zeigt jedoch einen deutlichen Abfall des Wirkungsquerschnittes mit ansteigender Photonenenergie.

Mit Hilfe von Gleichung 7.2 und 7.3 ist es möglich, den Faktor A' zu eliminieren. Es ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\frac{I(E_{B,Ga}, h\nu) \cdot T(h\nu - E_{B,VB}) \cdot \sigma_{Ga}(h\nu)}{I_{Ga}(h\nu) \cdot T(h\nu - E_{B,Ga})} = \quad (7.4)$$

$$\frac{\sigma_{Cu}(h\nu) \cdot \rho_{Cu}(E_B)}{n_{Cu}} + \frac{\sigma_{Se}(h\nu) \cdot \rho_{Se}(E_B)}{n_{Se}}$$

Indem die Elektronendichte pro Elektronenvolt über das ganze Valenzband aufintegriert wird:

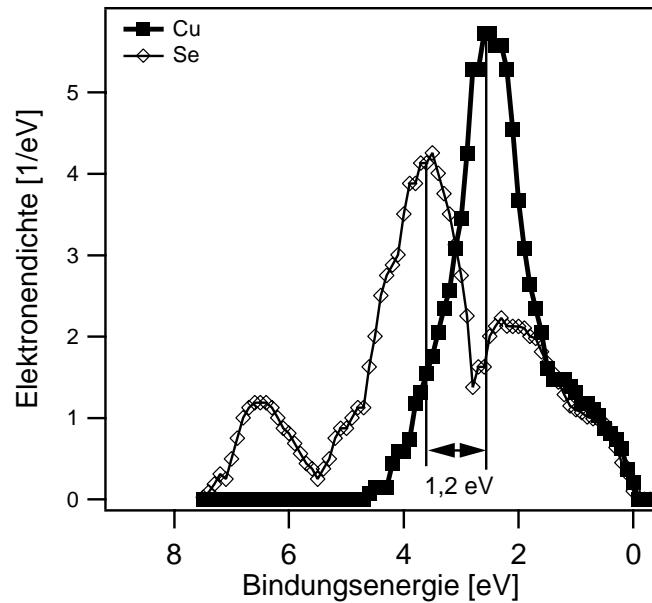
$$\int_{VB} \rho_{Cu}(E) dE = 10 \quad (7.5)$$

$$\int_{VB} \rho_{Se}(E) dE = 12 \quad (7.6)$$

kann die partielle Zustandsdichte des Cu 3d sowie des Se 4p in Abhängigkeit der Bindungsenergie berechnet werden.

Zusätzlich ist die Messung eines Referenzniveaus notwendig, um den Wirkungsquerschnitt und die Transmissionsfunktion in Gleichung 7.4 angeben zu können. Bei dem untersuchten System bietet sich, aufgrund ihrer niedrigen Bindungsenergie von etwa 20 eV, die Emissionslinie des Ga 3d an. Hierfür muss Gleichung 7.4 über die experimentell bestimmte Zählrate bei verschiedenen Anregungsenergien angepasst werden. Die Separation der beiden Zustandsdichten im Valenzband funktioniert dann zuverlässig, wenn der Photoemissionswirkungsquerschnitt einer Komponente eine starke Abhängigkeit von der Anregungsenergie zeigt. Dies ist bei Anregungsenergien zwischen 20 und 100 eV für die Se 4p-Komponente des Valenzbandes der Fall. Eine Auftragung des Photoemissionswirkungsquerschnittes in Abhängigkeit von der Anregungsenergie ist Abbildung 7.3 zu entnehmen [116]. Bei hohen Photonenenergien zwischen 80 und 100 eV werden hauptsächlich die Kupferzustände im Valenzband spektroskopiert. Die Selenzustände werden vorrangig bei kleinen Energien analysiert. Diese Vorgehensweise wurde erstmals von

Abbildung 7.4: Zustandsdichte des Cu $3d$ und des Se $4p$ bezogen auf eine Formeleinheit CuInSe_2 [71]. Diese Messung wurde an gespaltenen CuInSe_2 -Einkristallen in (011) Orientierung durchgeführt. Bei dieser Auftragung wurde dem Valenzbandmaximum eine Bindungsenergie von Null zugewiesen.



Braun *et al.* experimentell genutzt [117]. Jedoch standen zu dieser Zeit noch keine Lichtquellen mit kontinuierlich durchstimmbaren monochromatisierten Energien zur Verfügung. Deshalb wurde diese Arbeit mit verschiedenen monochromatischen Lichtquellen, wie zum Beispiel Gasentladungsröhren mit Emissionslinien des Helium I (21,2 eV), Helium II (40,8 eV), Neon I (16,8 eV), des Neon II (26,9 eV) sowie Röntgenröhren mit monochromatisierter $\text{Al}_{K\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. Über zwanzig Jahre später wurde für diese Methode Synchrotronstrahlung genutzt. Ebenso konnten kontaminationsfreie CuInSe_2 -Oberflächen durch Spaltung von Einkristallen im Vakuum präpariert werden. Diese Einkristalle wiesen eine (011) Orientierung auf [71]. In Abbildung 7.4 sind die partiellen Zustandsdichten der Cu $3d$ - und des Se $4p$ -Komponente dargestellt, die in dieser Arbeit publiziert worden sind. Der Beitrag der Cu $3d$ -Zustände im oberen Bereich des Valenzbandes wurde anhand dieses Ergebnisses zu 50% bestimmt. Ebenso ist ein Vergleich zu theoretischen Berechnungen der Zustandsdichte im Valenzband des CuInSe_2 -Systems möglich. Eine umfassende Darstellung dieser theoretischen Betrachtung wurde bereits in den Achtziger Jahren von Jaffe und Zunger gegeben [41]. Diese Arbeiten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der Lage der Cu $3d$ -Zustände gegenüber den experimentellen Ergebnissen. Ebenso wurde in der theoretischen Arbeit das CuGaSe_2 -System untersucht. Der Einbau von Gallium- anstatt von Indium-Atomen führt zu keiner nennenswerten Änderung der energetischen Lage der Cu $3d$ -Zustände bezüglich des Valenzbandmaximums.

7.2. Zustandsdichten im CuGaSe_2 -Valenzband

Entsprechend dem im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Verfahren wurden die relativen Zustandsdichten der Cu $3d$ - und Se $4p$ -Anteile bestimmt. Hierzu wurde eine kontaminationsfreie CuGaSe_2 -Oberfläche präpariert. Da für diese Messung eine energetisch durchstimmbare Strahlungsquelle notwendig ist, wurden die Experimente an einem Strahlrohr mit einem Toroidal Grating Monochromator an der Synchrotronquelle BESSY II in Berlin durchgeführt. Die Anregungsenergie wurde in 2 eV-Schritten ausgehend von 30 eV auf 80 eV erhöht. Bei jeder Anregungsenergie wurde das Valenzband und die Ga $3d$ -Emissionslinie als Referenzniveau spektroskopiert. In Abbildung 7.5 sind die Valenzbänder einer CuGaSe_2 -Oberfläche dargestellt.

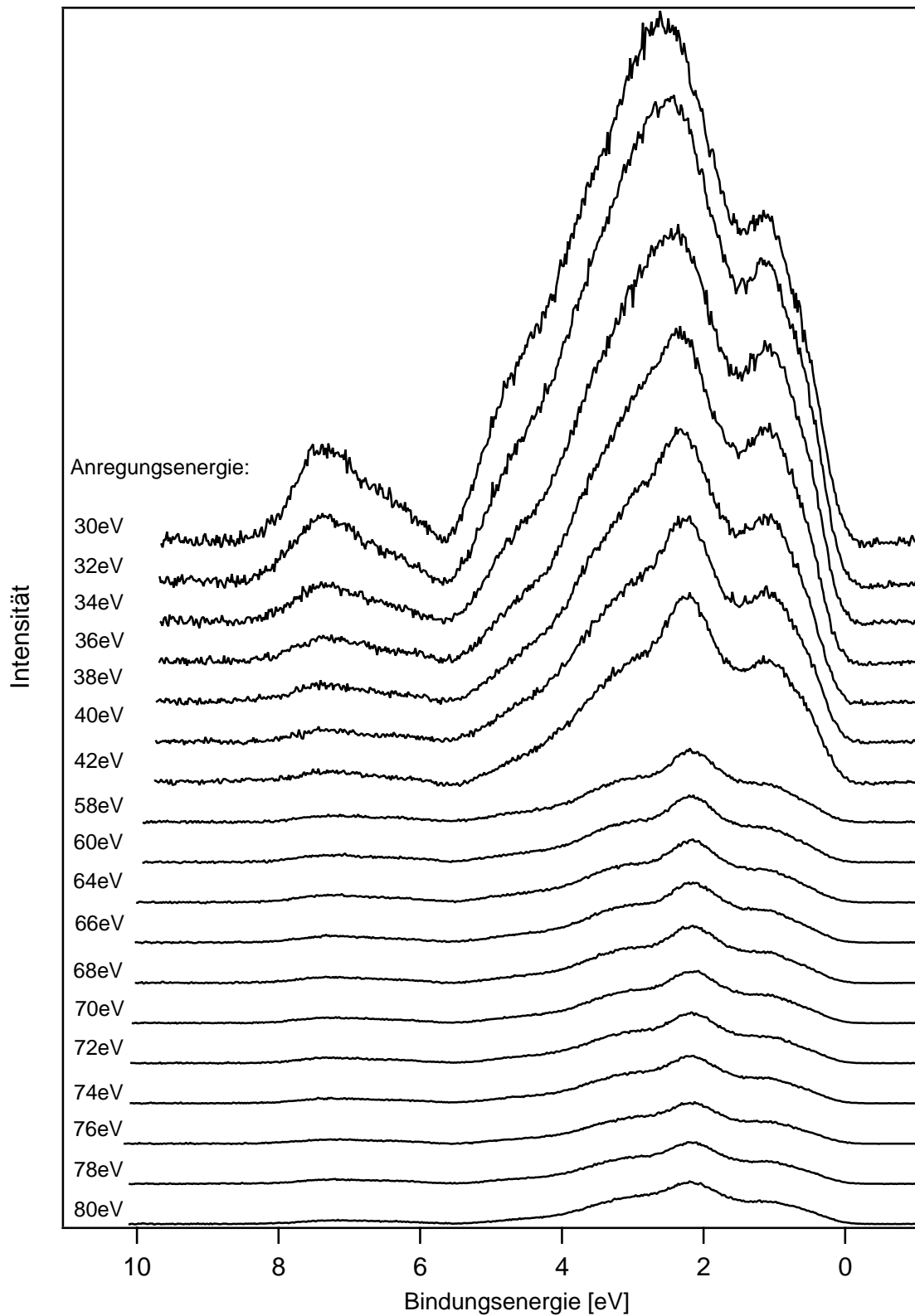
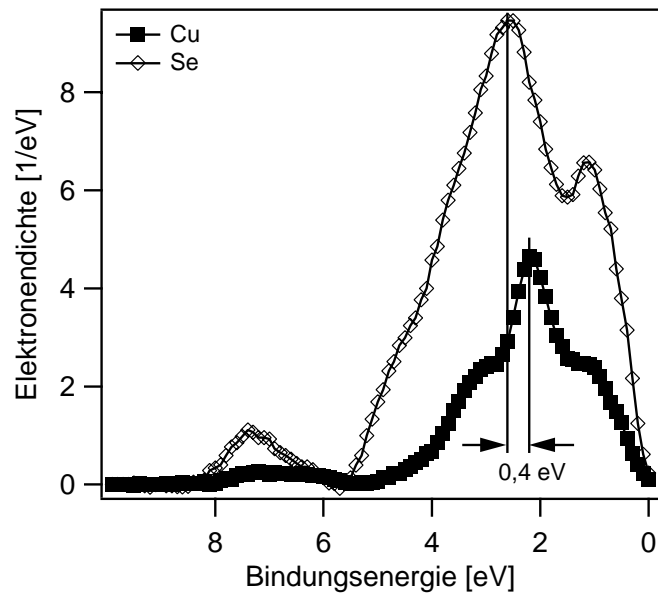


Abbildung 7.5: Valenzbandspektren einer CuGaSe_2 -Oberfläche, wobei die Anregungsenergie der verwendeten Synchrotronstrahlung in 2 eV-Schritten ausgehend von 30 eV auf 80 eV variiert wurde. Einige Spektren konnten aufgrund der Überlagerungen des Valenzbandes mit höheren Ordnungen der Se $3d$ -Emissionslinie nicht verwendet werden.

Abbildung 7.6: Elektronendichte des Cu $3d$ und des Se $4p$ bezogen auf eine Formeleinheit CuGa_3Se_5 . Der geringere Kupferanteil an der Oberfläche führt zu einer verringerten Abstoßung des d - mit dem p -Orbital. Bei dieser polykristallinen CuGaSe_2 -Schicht wurde ein Abstand der beiden Maxima der Zustandsdichten von $0,4\text{ eV}$ ermittelt. Bei der Cu-reichen CuInSe_2 -Oberfläche beträgt dieser Abstand etwa $1,2\text{ eV}$ (siehe Abb. 7.4).



Die Bindungsenergien wurden in dieser Darstellung auf das Valenzbandmaximum und nicht auf das Fermi-Niveau bezogen. Wie aus dieser Abbildung zu entnehmen ist, konnten einige der aufgenommenen Spektren nicht zur Auswertung herangezogen werden. Dies ist auf Überlagerungen mit der zweiten und dritten Ordnung der Se $3d$ -Emissionslinie mit dem Valenzband zurückzuführen. Entsprechend der oben beschriebenen Vorgehensweise konnte nun für jede Bindungsenergie die gemessene Intensität über der Anregungsenergie bestimmt werden. Entsprechend Gleichung 7.4 können die Anteile des Cu $3d$ - und des Se $4p$ -Niveaus voneinander separiert werden. Das Ergebnis dieser Vorgehensweise für eine kontaminationsfreie CuGaSe_2 -Oberfläche ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Hierbei wurde die Elektronendichte gegenüber der Bindungsenergie aufgetragen, die in dieser Abbildung auf das Valenzbandmaximum bezogen ist. Zusätzlich zu dem beschriebenen Verfahren wurden die relativen Anteile mit der bekannten kupferarmen CuGa_3Se_5 -Oberflächenzusammensetzung normiert.

Um die Richtigkeit dieser Prozedur überprüfen zu können, kann die Kurvenform der partiellen Zustandsdichte des Kupfers mit dem Valenzband bei einer Anregungsenergie von 80 eV verglichen werden, da bei diesen hohen Photonenenergien hauptsächlich die Kupferanteile spektroskopiert werden. Abbildung 7.3 ist zu entnehmen, dass der Wirkungsquerschnitt des Se $4p$ -Niveaus bei großen Photonenenergien im Gegensatz zu dem Cu $3d$ -Niveau sehr klein ist. Offensichtlich sind beide Kurvenformen sehr ähnlich. Ebenso weist das Valenzband, dass mit einer Anregungsenergie von 30 eV aufgenommen worden ist, und die Zustandsdichte des Selen eine vergleichbare Struktur auf.

Anhand dieses Ergebnisses ist es möglich, die relative energetische Lage der maximalen Elektronendichten der Cu $3d$ - und der Se $4p$ -Anteile zu bestimmen. Entsprechend Abbildung 7.6 beträgt dieser Abstand $0,4\text{ eV}$. Im Vergleich zu der Elektronendichte der kupferreichen CuInSe_2 -Oberfläche, die in Abbildung 7.4 zu sehen ist, kann diese Bindungsenergiedifferenz zu etwa $1,2\text{ eV}$ abgeschätzt werden. Die bereits in der Motivation dieses Kapitels beschriebene Abstoßung des d -Charakters des jeweiligen Kations mit dem p -Charakter des jeweiligen Anions kann nun erstmals experimentell bestätigt werden. Der geringere Kupferanteil der polykristallinen CuGaSe_2 -Oberfläche verringert den Einfluss des p -Charakters auf die Abstoßung und somit auf die Bindungsenergiedifferenz zwischen dem Se $4p$ - und dem Cu $3d$ -Niveau.

Teil IV.

Cu(In,Ga)Se₂-Grenzflächen

8. Die Cu(In,Ga)Se₂/CdS-Grenzfläche

8.1. Das Referenzsystem

Eine kontaminationsfreie Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche mit einem Volumengehalt an Gallium von 30% stellt das Referenzsystem bezüglich des Absorbers dar. Die Oberfläche weist eine kupferarme Zusammensetzung auf, die der Cu(In,Ga)₃Se₅-Stöchiometrie zuzuordnen ist. Auf diese Oberfläche wurde durch thermisches Verdampfen CdS abgeschieden. Das in Kapitel 3.1 auf Seite 23 beschriebene integrierte UHV-System bietet die Möglichkeit, die Analyse mit Photoelektronenspektroskopie und die Präparation der Grenzfläche zu kombinieren, ohne die Probe aus dem UHV herausnehmen zu müssen. In Abbildung 8.1 sind Übersichtsspektren dargestellt, die nach jedem Präparationsschritt der Grenzfläche aufgenommen wurden. Das unterste Spektrum stellt die Situation der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche dar, nachdem die Selenschutzschicht entfernt wurde, wobei die wesentlichen Emissionslinien und die wichtigsten Augerbanden gekennzeichnet sind. Die weiteren Spektren wurden nach den jeweiligen CdS-Depositionsschritten aufgenommen, wobei die Depositionsrate auf 1 Å/min bestimmt wurde. Die Aufdampftrate wurde mit einem Schwingquarz kontrolliert, der in einer zur Probe vergleichbaren Position in der UHV-Präparationskammer arretiert wurde. Da unterschiedliche Haftkoeffizienten zu einer verfälschten Interpretation der Schichtdicken auf unterschiedlich präparierten Oberflächen führen würde, soll die Aufdampfzeit als bekannte Größe beibehalten werden. Die Quelltemperatur betrug 600 °C und die Probertemperatur 25 °C. Die Übersichtsspektren zeigen eine kontinuierliche Abnahme der Intensität der Emissionslinien des Cu(In,Ga)Se₂-Substrates bei gleichzeitiger Intensitätszunahme der Emissionen, die dem CdS zuzuordnen sind. Ebenso lassen sich zusätzliche Kontaminationen während der Grenzflächenausbildung ausschließen.

Zusätzlich zu den Übersichtsspektren wurden die relevanten Energiebereiche von Cu 2*p*_{3/2}, Ga 2*p*_{3/2}, In 3*d*_{5/2}, Cd 3*d*_{5/2}, S 2*p*, Se 3*d* sowie die Valenzbandregion mit einer kleineren Passenergie von 5,85 eV, bzw. mit höherer energetischer Auflösung spektroskopiert und in Abbildung 8.2 zusammengestellt. Die Emissionslinien der kontaminationsfreien Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche (0 min) zeigt die aus Kapitel 6 auf Seite 59 bekannte Linienform und die bekannte Struktur des Cu(In,Ga)Se₂-Valenzbandes. Die Linienform bleibt bei der Bedeckung durch CdS erhalten. Lediglich eine energetische Verschiebung der Photoemissionslinien zu kleineren Bindungsenergien und eine Abnahme der Intensitäten des Substrats ist dem Spektrensatz zu entnehmen. Das Valenzband verliert an Struktur, die es vor dem Aufbringen von CdS hatte und endet mit der Valenzbandstruktur von CdS, was ebenfalls an der deutlich größeren Bindungsenergie des Valenzbandmaximums zu erkennen ist.

Währenddessen ist bei einer Bindungsenergie von etwa 405 eV die Zunahme der Cd 3*d*_{5/2}-Emissionslinie zu beobachten. Bei Aufdampfzeiten zwischen 0,5 und 8 min ist bei den Emissionslinien des Substrats und der CdS-Schicht eine parallele Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien zu erkennen. Bei höheren Schichtdicken, die einer Aufdampfzeit von mehr als 8,0 min entsprechen, verschiebt sich die energetische Lage der Cd 3*d*_{5/2}-Emissionslinie zu kleineren Bindungsenergien.

Im Bindungsenergiebereich der S 2*p*-Emissionslinie ist bereits vor dem ersten Aufbringen von CdS eine vom Untergrund abweichende Photoemissionsintensität bei etwa 161 eV zu erkennen.

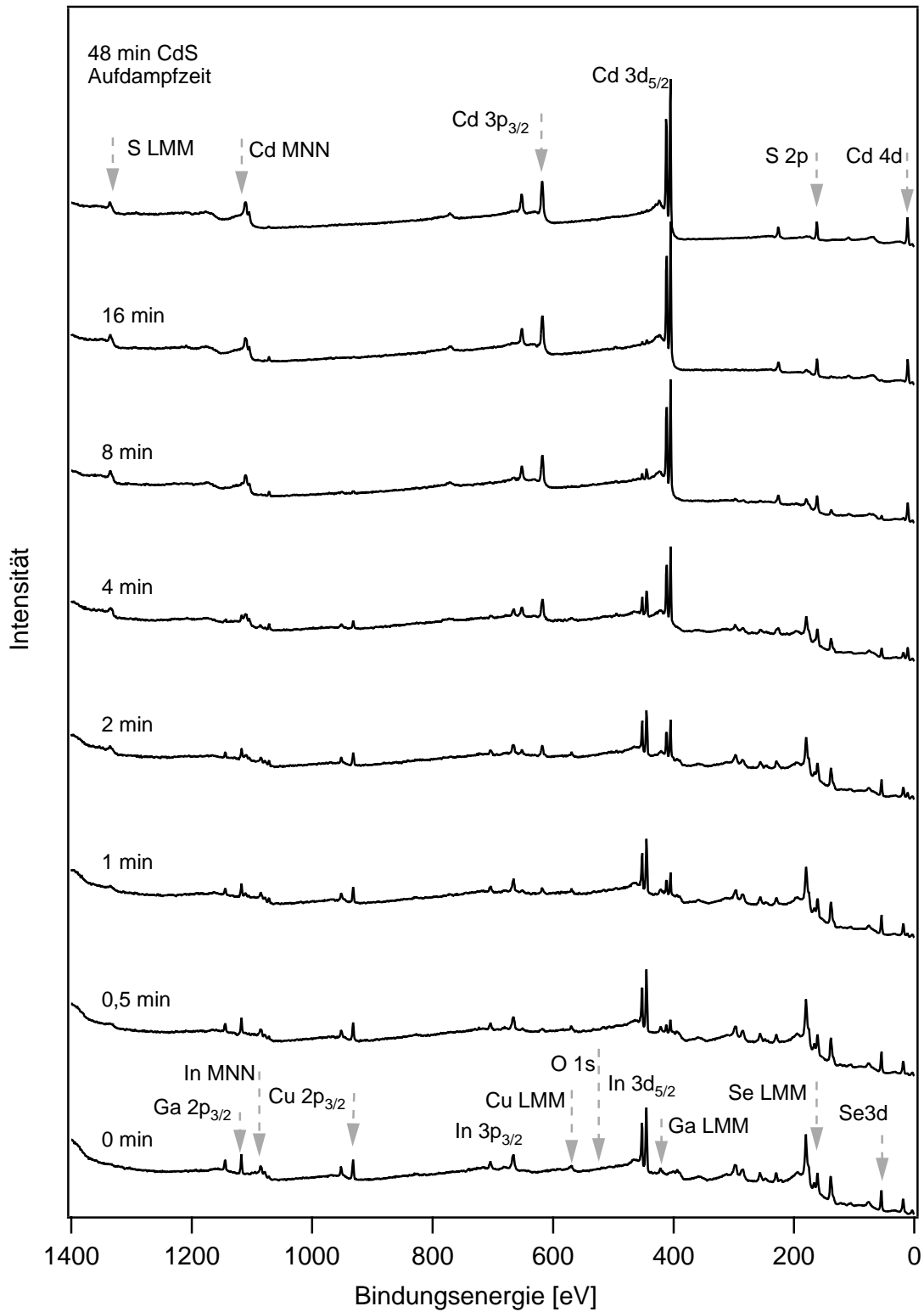


Abbildung 8.1: Übersichtsspektren einer schrittweisen Schichtpräparation von CdS auf eine $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche. Das Spektrum bei 0 min CdS Aufdampfzeit stellt eine kontaminationsfreie $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche dar. Alle relevanten Emissionslinien, sowie die Auger-Emissionsbanden sind in der Abbildung gekennzeichnet. Mit zunehmender CdS-Aufdampfzeit bzw. -Schichtdicke ist eine Verringerung der Intensitäten aller Emissionslinien des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Halbleiters zu erkennen. Gleichzeitig ist eine deutliche Intensitätszunahme der Hauptemissionslinien der CdS-Deckschicht zu erkennen. Nach einer Aufdampfzeit von 48 min, was einer nominellen Schichtdicke von etwa 48 Å entspricht, sind alle Emissionslinien der CdS-Schicht zuzuordnen.

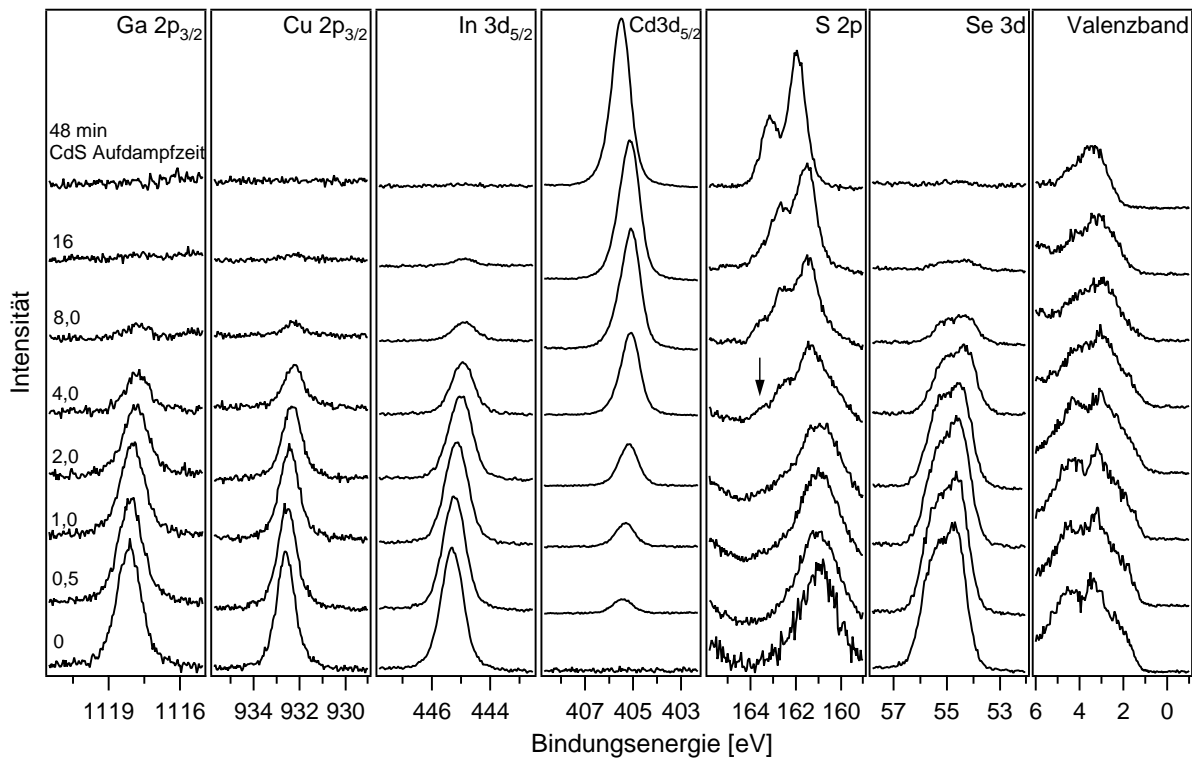
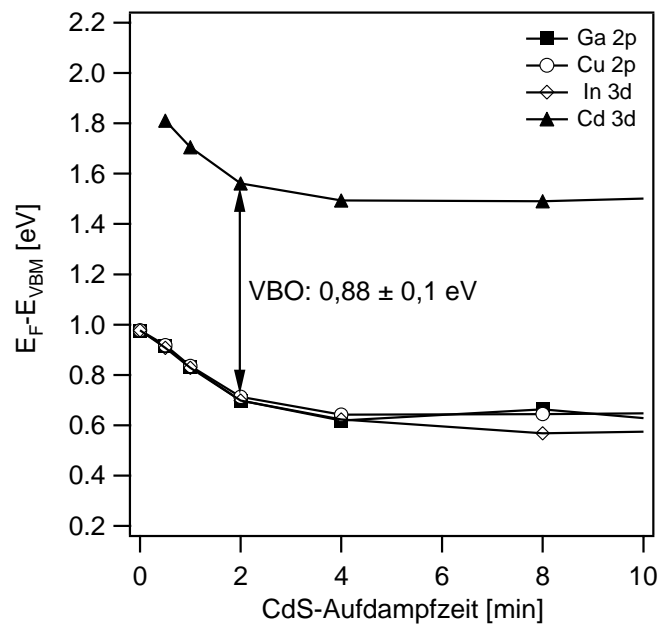


Abbildung 8.2: Zusammenstellung der wichtigsten Emissionslinien des Cu(In,Ga)Se₂-Substrats und der CdS-Schicht. Bei der Deposition von CdS in mehreren Teilschritten ist eine Abnahme der Intensität der Emissionslinien des Substrats bei einer gleichzeitigen Zunahme der Emissionslinienintensität der CdS-Schicht zu erkennen.

Diese ist jedoch nicht der S 2*p*-Linie, sondern der Se 3*p*-Linie des Substrats zuzuordnen. Erst bei einer Aufdampfzeit von 4,0 min wird die Überlagerung der Se 3*p*-Emissionslinie mit der Struktur der S 2*p*-Linie deutlich sichtbar. Dieser Effekt darf jedoch nicht einer fehlenden Intensität des Schwefels zu Beginn der Grenzflächenbildung zugeschrieben werden, sondern dem Photoemissionswirkungsquerschnitt dieser beiden Emissionslinien. Bei einer nicht justierbaren Anregungsenergie kann dieses Problem der Emissionsüberlagerungen nicht gelöst werden, da die zu messende kinetischen Energien beider Emissionslinien in diesem Fall Konstanten des Experiments darstellen. Eine mögliche Lösung dieses Problems wäre das Ausweichen auf eine andere Emissionslinie. Hierbei käme für das Element Schwefel nur die S 2*s*-Emissionslinie in Frage. Diese ist leider ebenfalls von einer Linie des Selen, der Se 3*s*-Emissionslinie, überlagert. Somit kann die Spektroskopie einer Schwefelkomponente bei geringen CdS-Bedeckungen auf einer Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche mit einer monochromatischen Röntgenröhre nicht realisiert werden. Bei einer variablen Anregungsenergie, wie es zum Beispiel ein Synchrotron bietet, kann die Intensität der Selen-Emission durch die Wahl einer geeigneten Anregungsenergie unterdrückt werden. Hierbei wird die Anregungsenergie so gewählt, dass der Photoemissionswirkungsquerschnitt des Selen minimal und der des Schwefels maximal ist. Entsprechende Untersuchungen sind in Kapitel 8.5 zu finden.

Bei einer genaueren Analyse der S 2*p*-Emissionslinienstruktur nach einer CdS-Aufdampfzeit von 4 min ist zusätzlich zu der S 2*p*-Linie der CdS-Verbindung eine weitere Komponente des Schwefels zu erkennen (siehe Pfeil in Abbildung 8.2). Diese ist relativ zu der Schwefelkomponente des CdS um ca. 1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Die Größe und die Richtung dieser Verschiebung könnten auf die Bildung von elementarem Schwefel hindeuten. Allerdings verschwindet diese Komponente bei hinreichend dicken CdS-Schichten, wie dem Spektrum nach

Abbildung 8.3: Verlauf des Valenzbandmaximums des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Substrats und der CdS-Schicht als Funktion der CdS-Aufdampfzeit. Die Valenzbandmaxima wurden aus der energetischen Lage der Emissionslinien und dem Abstand dieser Linien zum Valenzbandmaximum bestimmt. Aus der Differenz dieser beiden Valenzbandmaxima kann der Valenzbandoffset VBO bestimmt werden.



einer Aufdampfzeit von 48 min zu entnehmen ist. In anderen Grenzflächenexperimenten konnte eine solche Schwefelkomponente nicht beobachtet werden (beispielsweise Abbildung 8.18 auf Seite 98 unten). Die Ursache dieser zweiten Schwefelkomponente steht somit noch zur Diskussion.

Entsprechend dem Grundlagenkapitel 3.1 auf Seite 23 kann die Bandanpassung im Valenzband durch eine solche Untersuchung der Grenzfläche bestimmt werden. Der Verlauf der Valenzbandmaxima von Schicht und Substrat ist in Abbildung 8.3 dargestellt. Der energetische Abstand der beiden Valenzbandmaxima entspricht dem Valenzbandoffset dieses Halbleiter-Heterokontaktes. Eine Voraussetzung für die Bestimmung des Valenzbandoffsets ist der parallele Verlauf beider Valenzbandmaxima, denn nur dann kann der Offset innerhalb akzeptabler Fehlergrenzen festgelegt werden. Für das vorgestellte $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ -System mit den beschriebenen Standardparametern konnte ein Valenzbandoffset von $0,88 \pm 0,1 \text{ eV}$ bestimmt werden. Zwei weitere Grenzflächenuntersuchungen, die mit den gleichen Parametern am Synchrotron BESSY II durchgeführt wurden, ergaben ein Valenzbandoffset von $0,85 \pm 0,1 \text{ eV}$ bzw. $0,87 \pm 0,1 \text{ eV}$. Trotz der angegebenen Ungenauigkeit von 100 meV bei der Bestimmung des Valenzbandoffsets zeigen diese sehr gut reproduzierten Ergebnisse, dass die Diskontinuität im Valenzband einer energetischen Variation von weniger als 50 meV unterliegt.

8.2. Einfluss des Cu-Gehaltes an der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche

Ausgehend von den im vorangegangenen Kapitel definierten Parametern des Referenzsystems soll nun der Einfluss des Kupfergehaltes an der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche auf die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche diskutiert werden. Im dritten Teil dieser Arbeit wurden Präparation und Analyse von kupferreichen Oberflächen von polykristallinen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellenabsorbieren bereits vorgestellt. Auf diese kontaminationsfreien Oberflächen wurde CdS abgeschieden, wobei entsprechende Übersichts- und Einzelspektren nach jedem Depositionsschritt aufgenommen wurden. Der Spektrensatz der relevanten Emissionslinien für die kupferreiche Oberfläche ist in Abbildung 8.4 dargestellt. Entsprechend dem Referenzexperiment ist auch hier eine Verringerung

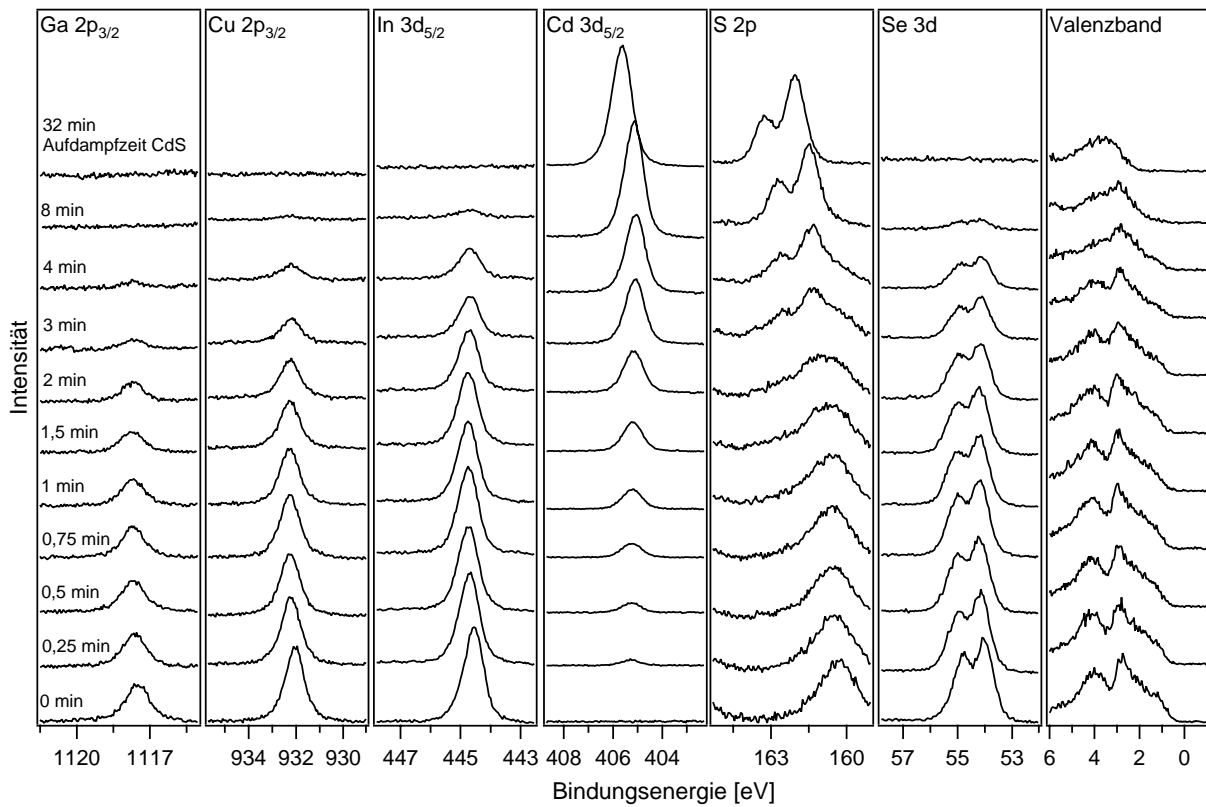


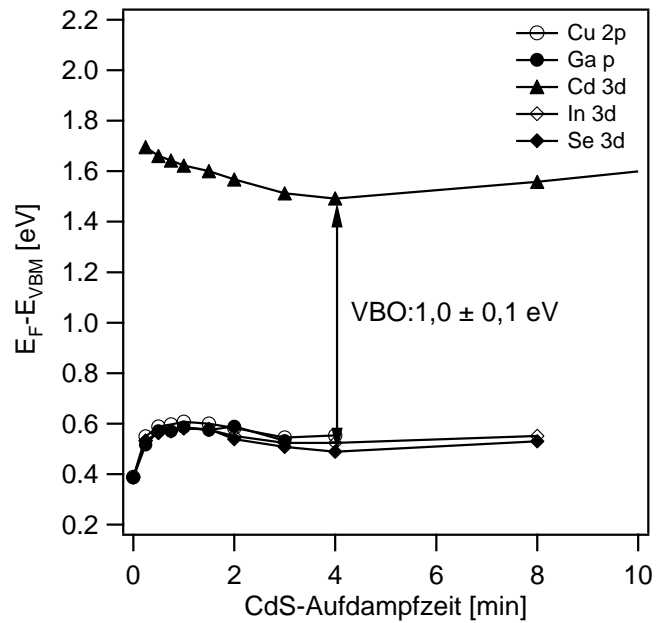
Abbildung 8.4: Emissionslinien des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ -Halbleitersystems während der Deposition von CdS. Der Kupferanteil der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche betrug 22%.

rung der Emissionslinien des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Substrates bei einer gleichzeitigen Erhöhung der Emissionslinien der CdS-Deckschicht zu erkennen. Nach einer Aufdampfzeit von 32 min war die aufgebrauchte CdS-Schicht hinreichend dick, um keine Photoelektronen des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Substrates detektieren zu können. Entsprechend dem Referenzexperiment sind, außer bei der Schwefelemissionslinie, keine zusätzlichen Komponenten zu erkennen, die durch die Grenzflächenbildung induziert wurden. Die S 2*p*-Emissionslinie weist auch hier eine zweite, zu höheren Bindungsenergien verschobene Komponente auf, die allerdings nur sehr schwach bei einer Aufdampfzeit von 3 min hervortritt.

Weiterhin sei auf die energetische Verschiebung der Emissionslinien bereits durch geringe Bedeckungen von CdS hingewiesen. Die Emissionslinien der kupferreichen Oberfläche verschieben zu höheren Bindungsenergien durch das Aufbringen des n-dotierten Halbleiters. Im Vergleich zu der kupferarmen Oberfläche ist der Betrag der Verschiebung geringer und die Richtung der Verschiebung ist entgegengesetzt.

In Abbildung 8.5 ist der Verlauf des Valenzbandmaximums für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Substrat und CdS-Schicht in Abhängigkeit der CdS-Aufdampfzeit aufgetragen. Anhand dieser Auftragung kann ein Valenzbandoffset von $1,0 \pm 0,1$ eV angegeben werden. Dieser Wert ist um 0,12 eV größer als der Wert des kupferarm präparierten Standardsystems.

Abbildung 8.5: Valenzbandmaxima der CdS-Deckschicht und der kupferreich präparierten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche während der Grenzflächenbildung. Der Valenzbandoffset dieses Halbleiter-Heterosystems beträgt $1,0 \pm 0,1 \text{ eV}$ und ist somit vergleichbar mit dem kupferarmen Standardsystem, dessen Valenzbandoffset zu $0,88 \pm 0,1 \text{ eV}$ bestimmt wurde.



8.2.1. Kupferreiche und kupferarme Oberflächen im Vergleich

Die bisherigen Ergebnisse der Bandanpassung $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ und $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5/\text{CdS}$ sollen nun miteinander verglichen werden. Zur Diskussion über den Einfluss der Kupferkonzentration auf die Grenzflächenbildung sei nochmals auf die Zusammenstellung bereits bekannter Literaturwerte in Tabelle 2.1 auf Seite 15 verwiesen. Die dort vorgestellten theoretischen Ergebnisse sind in Abbildung 8.6 zusammen mit den beiden experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit aufgetragen. Wie bereits im Grundlagenkapitel diskutiert und bei der Untersuchung der Zustandsdichte experimentell bestätigt wurde, führt die Reduktion der Kupferkonzentration an der Absorberoberfläche zu einer schwächeren Abstoßung des $\text{Se } 4p$ -Niveaus mit dem $\text{Cu } 3d$ -Niveau im Valenzband. Hieraus sollte eine energetisch tiefer liegende Position des Valenzbandmaximums und somit eine Reduktion des Valenzbandoffsets zu CdS beim Übergang von der kupferreichen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ - zu der kupferarmen $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ -Oberflächenstöchiometrie resultieren. Dieser Verlauf ist für diese theoretische Betrachtung in Abbildung 8.6 gegeben und sollte zu einer Reduktion des Valenzbandoffsets zu CdS von $0,34 \text{ eV}$ führen [8]. Die experimentellen Werte für den Valenzbandoffset zu CdS sind jedoch für kupferarme und kupferreiche Systeme sehr ähnlich und liegen zwischen den theoretisch vorhergesagten Werten für die Bandanpassung. Für das CuInSe_2 -System wurde bereits berichtet, dass der Valenzbandoffset zwischen kupferreicher Einkristalloberfläche [52] und kupferarmem, epitaktischem Dünnschichtsystem [53] nur $0,01 \text{ eV}$ beträgt. Allerdings kann dieser Wert dadurch beeinflusst worden sein, dass zwei sehr unterschiedlich präparierte Systeme verglichen wurden. Ein Vergleich der beiden ähnlich präparierten kupferarmen und kupferreichen Systeme der vorliegenden Arbeit kann derartige Einflüsse reduzieren und bestätigt die Beobachtung, dass die Bandanpassung zwischen einem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorber und einer CdS-Pufferschicht nahezu unabhängig von der Kupferkonzentration an der Absorberoberfläche zu sein scheint.

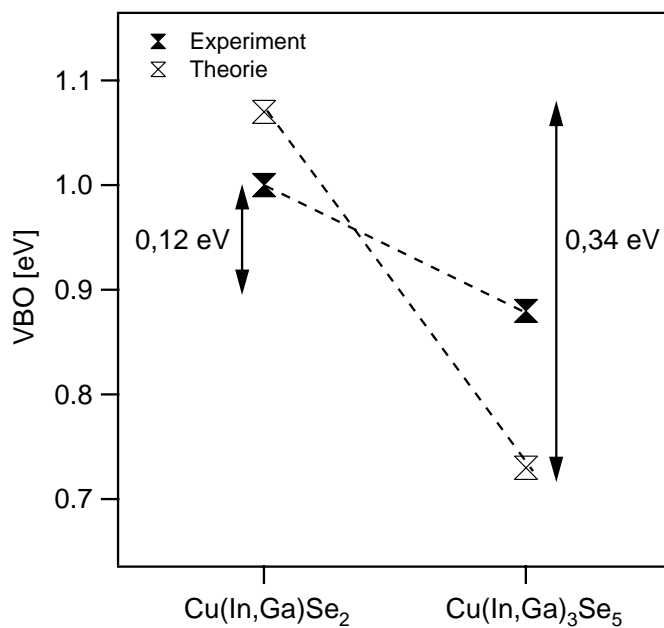


Abbildung 8.6: Vergleich zwischen theoretisch [8] und experimentell bestimmter Bandanpassung des Valenzbandes zu CdS beim Übergang von der kupferreichen Cu(In,Ga)Se₂- zu der kupferarmen Cu(In,Ga)₃Se₅-Oberflächenstöchiometrie. Die theoretisch vorhergesagte Verringerung des Valenzbandoffsets mit geringerem Kupferanteil kann experimentell nicht bestätigt werden.

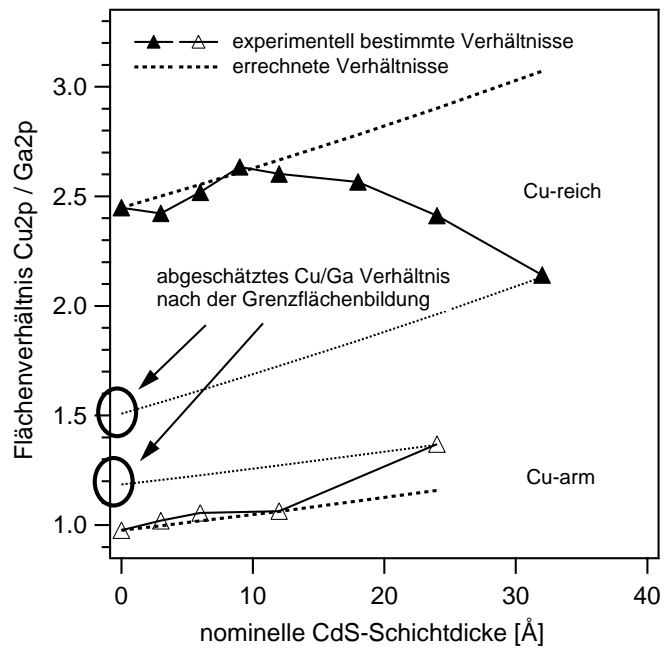
Die Kupferkonzentration während der Grenzflächenausbildung

Die vorangegangene Beobachtung könnte mit einer sich ändernden Kupferkonzentration an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche während der Grenzflächenausbildung mit CdS verknüpft sein. Hierzu kann das theoretische Intensitätsverhältnis der Cu 2p_{3/2}- zu der Ga 2p_{3/2}-Emissionslinie zu jeder Schichtdicke bestimmt und mit dem experimentellen Wert verglichen werden. In Abbildung 8.7 sind die beiden theoretischen Verläufe des Intensitätsverhältnisses von Cu 2p_{3/2} zu Ga 2p_{3/2} gegenüber der CdS-Schichtdicke aufgetragen. Beide theoretischen Berechnungen zeigen eine Zunahme des Intensitätsverhältnisses, bedingt durch die kleinere mittlere freie Weglänge der Photoelektronen der Ga 2p_{3/2}-Emission. Zusätzlich zu dem theoretischen Ergebnis sind die Intensitätsverhältnisse des Experiments gegenüber der CdS-Schichtdicke dargestellt. Bei einer Schichtdicke von etwa 10 Å ist bei der kupferreichen Oberfläche ein starker Abfall des Intensitätsverhältnisses zu erkennen. Bei einer konstanten Galliumkonzentration an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche kann dieser Abfall nur auf eine Reduktion der Kupferkonzentration an der Oberfläche des Substrats zurückzuführen sein. Weiterhin kann das fehlende Kupfer nur von der Oberfläche in das Volumen des Absorbers eindiffundiert sein. Eine Ausdiffusion von Kupfer in die CdS-Schicht würde zu keinem Verlust im Messsignal des Cu 2p_{3/2}-Niveaus führen. Lediglich wenn die Kupferatome soweit von der Grenzfläche ins Substratvolumen diffundieren, dass sie sich außerhalb der XPS-Informationstiefe befinden, kann eine solche Abnahme des Intensitätsverhältnisses beobachtet werden.

Bei der kupferarmen Oberfläche ist bei einer Schichtdicke von über 12 Å ein sehr leichter Anstieg des Intensitätsverhältnisses gegenüber der theoretischen Betrachtung ersichtlich. Nichtsdestoweniger ist eine klare Tendenz beider Grenzflächen zu einer mittleren Kupferkonzentration nach der Grenzflächenausbildung zu erkennen. Die beiden letzten Messpunkte beider Grenzflächen können wieder zu einer Schichtdicke von 0 Å extrapoliert werden, um eine Ober- bzw. Untergrenze für die resultierende Kupferkonzentration nach der Grenzflächenausbildung an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche zu berechnen. Intensitätsverhältnisse zwischen 1,2 und 1,5 deuten auf eine Kupferkonzentration an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche nach der Grenzflächenbildung mit CdS von etwa 14-15% hin.

Für die diskutierte Auswertung wurde der Verlauf von Intensitätsverhältnisse während der

Abbildung 8.7: Theoretisch und experimentell bestimmter Verlauf des Intensitätsverhältnisses von Cu 2p_{3/2} zu Ga 2p_{3/2}. Ab einer CdS-Schichtdicke von etwa 10 Å ist ein Abfall des Intensitätsverhältnisses bei der kupferreichen Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche zu erkennen. Die kupferarme Oberfläche zeigt einen schwachen Anstieg nach 4 min gegenüber dem theoretisch berechneten Verhältnis.



Grenzflächenbildung genutzt. Durch das Aufbringen von CdS wird die Intensität der Emissionslinie des Cu(In,Ga)Se₂-Substrates abgeschwächt. Um eine relevante Aussage über die Kupferkonzentration an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche während des Aufbringens von CdS treffen zu können, muss diese Intensität mit einer weiteren, für den zu untersuchenden Effekt unabhängige Intensität einer anderen Emissionslinie normiert werden. Desweiteren muss bei diesem Konzentrationsverhältnis, die unterschiedliche kinetische Energie dieser Photoelektronen berücksichtigt werden. Die Herangehensweise, die zu dem bereits vorgestellten Ergebnis einer mittleren Kupferkonzentration führt, sei im Folgenden kurz skizziert:

Die Intensitätsabschwächung der Emissionslinie eines Substrates ist von der Anfangsintensität I_0 , von der Dicke d der zusätzlich aufgetragenen Schicht, von der mittleren freien Weglänge λ der Photoelektronen in der aufgetragenen Schicht und von dem Austrittswinkel α gegenüber der Probenoberfläche abhängig:

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{d}{\lambda \sin \alpha}} \quad (8.1)$$

Die Normierung einer Emissionslinie A mit einer weiteren Linie B führt zu folgendem Ausdruck:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{I_{0,A}}{I_{0,B}} \cdot \frac{e^{-\frac{d}{\lambda_A \sin \alpha}}}{e^{-\frac{d}{\lambda_B \sin \alpha}}} \quad (8.2)$$

mit den weiteren Umformungen:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{I_{0,A}}{I_{0,B}} \cdot e^{(-\frac{d}{\lambda_A \sin \alpha}) + (-\frac{d}{\lambda_B \sin \alpha})} \quad (8.3)$$

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{I_{0,A}}{I_{0,B}} \cdot e^{\frac{-d \cdot \lambda_B + d \cdot \lambda_A}{\lambda_A \lambda_B \sin \alpha}} \quad (8.4)$$

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{I_{0,A}}{I_{0,B}} \cdot e^{-d \left(\frac{\lambda_B - \lambda_A}{\lambda_A \lambda_B \sin \alpha} \right)} \quad (8.5)$$

Die Emissionslinie des Cu 2p_{3/2} liegt etwa bei einer Energie von 932 eV. Für die Normierung bietet sich die Emissionslinie des Ga 2p_{3/2} bei einer Bindungsenergie von etwa 1118 eV an,

Emissionslinie	kinetische Energie [eV]	λ [Å]
Ga $2p_{3/2}$	368	38
Cu $2p_{3/2}$	550	47
In $3d_{5/2}$	1041	65

Tabelle 8.1: Mittlere freie Weglänge der Photoelektronen der Emissionslinien des Ga $2p_{3/2}$, Cu $2p_{3/2}$ und des In $3d_{5/2}$ in CdS nach Seah und Dench [84]. Als Anregungsquelle wurde eine Al_{K α} -Röntgenröhre mit einer Anregungsenergie von 1486,6 eV verwendet.

da die kinetische Energien dieser Photoelektronen sehr ähnlich sind. Das Intensitätsverhältnis I_A/I_B lässt sich durch Gleichung 8.5 zu jeder Schichtdicke berechnen. Anhand des Experimentes lässt sich das Anfangsintensitätsverhältnis $I_{0,A}/I_{0,B}$ und das Intensitätsverhältnis I_A/I_B zu jeder Schichtdicke d bestimmen. Sind die theoretischen und die experimentellen Intensitätsverhältnisse identisch, so kann eine Änderung der Kupferkonzentration während der Grenzflächenbildung ausgeschlossen werden. Die mittleren freien Weglängen der Photoelektronen unterschiedlicher kinetischer Energien, die in Gleichung 8.5 einzusetzen sind, können nach Seah und Dench [84] für eine CdS-Schicht berechnet werden und sind in Tabelle 8.1 aufgelistet.

Modell zur Grenzflächenbildung mit CdS

Ein vereinfachtes Modell der bisher erhaltenen Ergebnisse zur Grenzflächenbildung mit CdS ist in Abbildung 8.8 dargestellt. Die Ausgangssituation ist durch eine kupferarme ($\text{Cu(In,Ga)}_3\text{Se}_5$ -Stöchiometrie) und eine kupferreiche (Cu(In,Ga)Se_2 -Stöchiometrie) Absorberoberfläche gegeben. Im zweiten Schritt wird CdS auf beide Oberflächen abgeschieden. Hierbei wurde experimentell nachgewiesen, dass sich die kupferarme Oberfläche während der Grenzflächenbildung mit Kupfer anreichert und die kupferreiche Oberfläche an Kupfer verarmt. Die Endsituation stellt eine mittlere Kupferkonzentration dar, wie sie im dritten Schritt der Abbildung zur modellhaften Grenzflächenbildung zu entnehmen ist. Somit wird nun auch ersichtlich, warum der Valenzbandoffset unabhängig von der Ausgangssituation der Kupferkonzentration ist. Der für den Valenzbandoffset relevante Kupferanteil ist für beide Grenzflächen nach ihrer Ausbildung nahezu identisch und induziert einen sehr ähnlichen Valenzbandoffset.

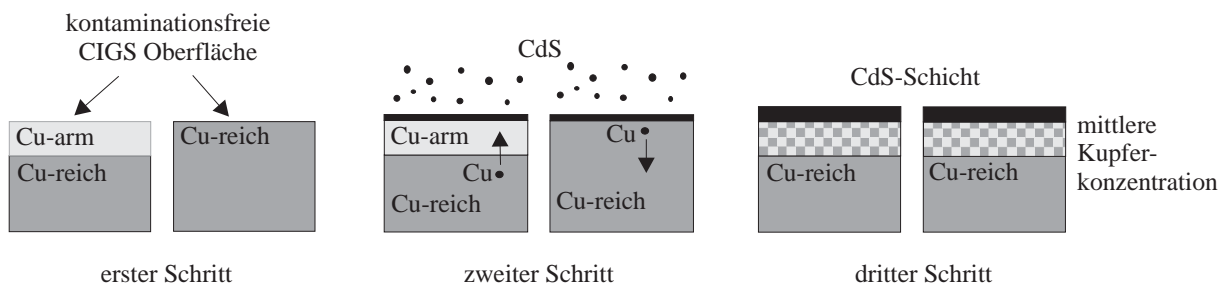
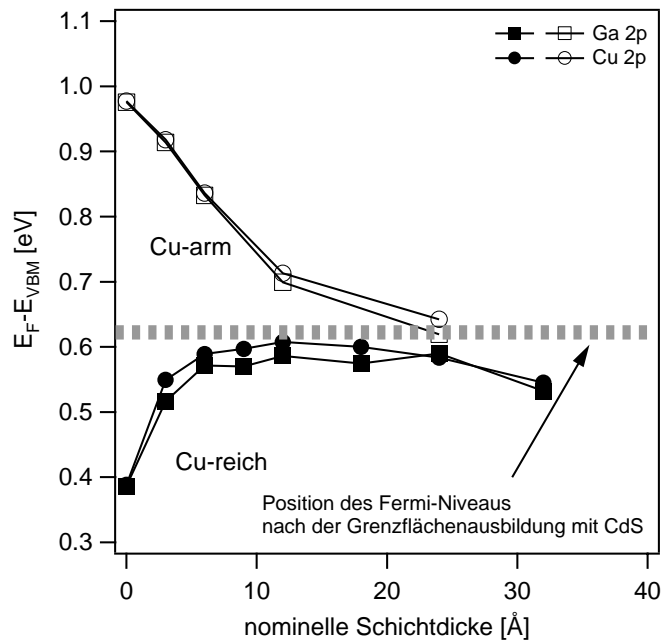


Abbildung 8.8: Bei der Grenzflächenbildung des Cu(In,Ga)Se₂/CdS-Systems stellt sich eine mittlere Kupferkonzentration an der Absorberoberfläche ein, die unabhängig von der Ausgangskupferkonzentration ist.

Abbildung 8.9: Position des Fermi-Niveaus in Bezug auf das Valenzbandmaximum des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbers während der Grenzflächenausbildung mit CdS. Kupferarme Oberflächen mit einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ -Stöchiometrie zeigen eine Verschiebung der Position des Fermi-Niveaus von etwa 1,0 auf 0,6 eV. Die deutlich p-dotierten kupferreichen Oberflächen mit einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Stöchiometrie weisen eine ursprüngliche Position von etwa 0,4 eV auf, enden jedoch ebenfalls bei einer Position des Fermi-Niveaus von etwa 0,6 eV



Die Position des Fermi-Niveaus während der Grenzflächenausbildung

In Abbildung 8.9 ist der Verlauf des Fermi-Niveaus des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Halbleiters relativ zum Valenzbandmaximum während der Grenzflächenausbildung mit CdS dargestellt. Während des Aufbringens des n-dotierten CdS-Halbleiters verkleinert sich der Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum für die kupferarme Oberfläche um 0,34 eV auf etwa 0,6 eV. Diese Reduktion des Abstandes ist in erster Linie auf eine Reduktion der Bandverbiegung an der Oberfläche zurückzuführen. Dies konnte mittels Oberflächenphotospannungsmessungen gezeigt werden, die jedoch erst Gegenstand des Kapitels 10.2 sein werden. Die schwache Zunahme der Kupferkonzentration während der Grenzflächenausbildung mit CdS lässt ebenfalls darauf schließen, dass die Reduktion des Abstandes zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum im wesentlichen durch eine Reduktion der Bandverbiegung und nicht auf eine Zunahme der p-d-Abstoßung zurückzuführen ist.

Die kupferreich präparierte $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche weist hingegen eine Position des Fermi-Niveaus von etwa 0,39 eV auf. Durch Kapazitäts-Spannungs-Messungen an diesen Solarzellenabsorbern (siehe Kapitel 5 auf Seite 45) konnte die Position des Fermi-Niveaus im Volumen des Halbleiters zu 0,19 eV bestimmt werden. Somit kann hieraus eine Bandverbiegung an der Oberfläche zu etwa 0,2 eV abgeschätzt werden. Während der Grenzflächenausbildung vergrößert sich bei dem kupferreichen System der Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum auf etwa 0,6 eV. Dies entspricht der Position des Fermi-Niveaus der kupferarm präparierten Oberfläche nach der CdS-Bedeckung. Wie bereits gezeigt wurde, ist die Bandverbiegung als Einflussgröße beider Systeme nach der Grenzflächenausbildung zu vernachlässigen. Die Position des Fermi-Niveaus sollte demnach durch den Kupferanteil im Valenzband bzw. durch die repulsive Wechselwirkung des Kupfer d-Charakters mit dem Selen p-Charakter bestimmt sein. Offensichtlich ist die Position des Fermi-Niveaus und der Kupferanteil an der Absorberoberfläche für beide Systeme nach der Grenzflächenausbildung vergleichbar.

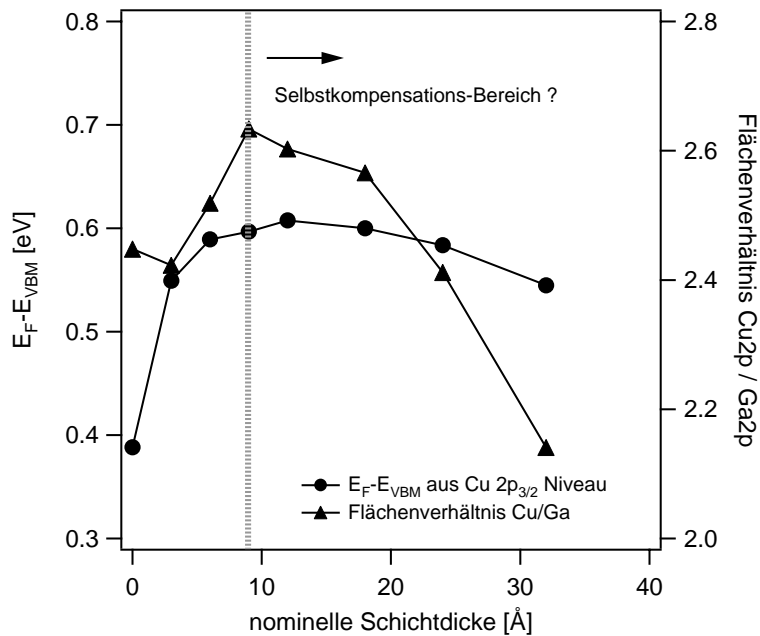


Abbildung 8.10: Position des Fermi-Niveaus sowie der Verlauf des Intensitätsverhältnisses gegenüber der CdS-Schichtdicke. Nach einer Schichtdicke von etwa 10 Å nimmt die Kupferkonzentration an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche ab. Gleichzeitig bleibt die Position des Fermi-Niveaus an der Oberfläche unverändert. Die Kombination dieser beiden Verläufe lässt auf eine Kompensation des Cu(In,Ga)Se₂-Halbleiters, induziert durch eine veränderte Position des Fermi-Niveaus, schließen. Offensichtlich verhindert die Bildung von Kupferleerstellen eine weitere Reduktion des Abstandes zwischen Leitungsbandkante und Fermi-Niveau.

8.2.2. Selbstkompensation der kupferreichen Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche?

Im Grundlagenkapitel 2.5 auf Seite 16 wurden bereits die bisherigen theoretischen und experimentellen Beobachtungen des Selbstkompensationsverhaltens des Cu(In,Ga)Se₂-Systems dargestellt. Die theoretischen Ergebnisse beinhalten eine negative Bildungsenthalpie für Kupferleerstellen, bedingt durch eine erhöhte Position des Fermi-Niveaus in der Bandlücke [42]. Experimentell konnte jedoch nur eine verringerte Emission in der Valenzbandregion von CuGaSe₂ beim Aufbringen von Natrium nachgewiesen werden, die auf eine Reduktion des Kupfergehaltes an der Oberfläche zurückgeführt wurde [70]. Die in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Ergebnisse können ebenfalls zur Untersuchung des Selbstkompensationsverhaltens des Cu(In,Ga)Se₂-Systems herangezogen werden, da die Informationen über die Position des Fermi-Niveaus und die Kupferkonzentration gleichzeitig aus dem Experiment hervorgehen. In Abbildung 8.10 sind diese beiden Verläufe gegenüber der CdS-Schichtdicke dargestellt. Die gleichzeitige Betrachtung beider Informationen bestätigt das Modell der Selbstkompensation des Cu(In,Ga)Se₂-Halbleiters. Durch das Aufbringen von CdS erhöht sich die energetische Position des Fermi-Niveaus in der Bandlücke. Bei einem bestimmten Energiewert müssten sich laut theoretischen Berechnungen Kupferleerstellen spontan bilden. Solche Kupferleerstellen sind, energetisch betrachtet, flache Akzeptorzustände in der Cu(In,Ga)Se₂-Bandlücke. Die Ausbildung solcher Akzeptorzustände wirkt dem Bestreben des Fermi-Niveaus, bedingt durch die Grenzflächenausbildung, den Abstand zum Leitungsbandminimum zu verkleinern, entgegen. Bei diesem Energiewert müsste somit eine konstante Position des Fermi-Niveaus bei einer gleichzeitigen Abnahme der Kupferkonzentration, was eine Ausbildung von Kupferleerstellen beinhaltet, zu erkennen sein. In Abbildung 8.10 ist dieser Effekt bei einer CdS-Schichtdicke von etwa 10 Å zu erkennen. Die Kupferkonzentration nimmt bei einer konstanten Position des Fermi-Niveaus in der Bandlücke stetig ab.

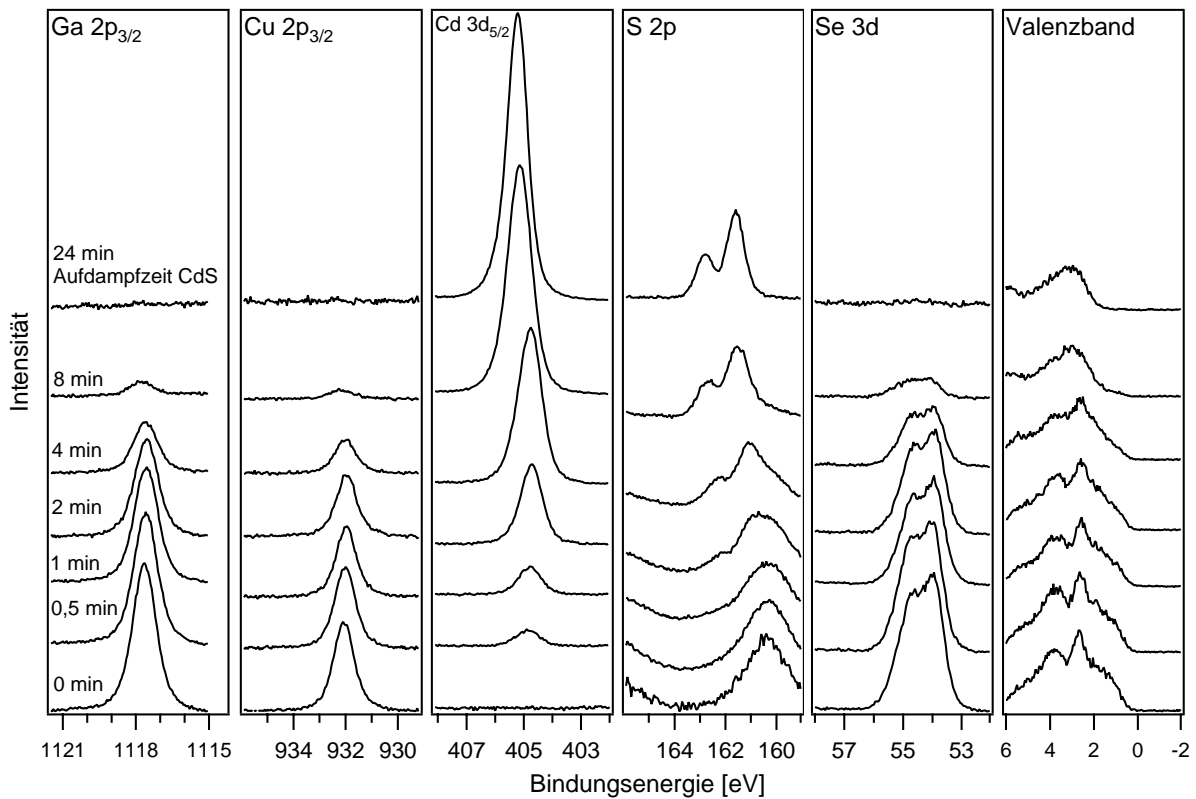


Abbildung 8.11: Emissionsspektren während dem schrittweisen Aufdampfen von CdS auf eine kontaminationsfreie CuGaSe_2 -Oberfläche. Im Gegensatz zu einer Chalkopyrit-Oberfläche mit einem Galliumgehalt von etwa 30% induziert das Aufbringen von CdS keine wesentliche Verschiebung der Bindungsenergien in der Substratschicht.

8.3. Einfluss des Ga-Gehaltes des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbers

Die bisher vorgestellten Grenzflächen basierten auf einem Solarzellenabsorber mit einem Galliumgehalt von 30%. Eine Änderung in der Bandanpassung des Leitungsbandes, bedingt durch die vergrößerte Bandlücke aufgrund des Anstiegs in der Galliumkonzentration, könnte ein Grund für die Sättigung der Leerlaufspannung sein. Ebenso ist eine konstante Dotiergrenze und somit eine im voraus festgelegte maximale Bandverbiegung denkbar [8]. Eine qualitative Aussage über die Ursache der schlechten elektrischen Eigenschaften bei einem höheren Galliumgehalt ist anhand der Literatur nicht möglich. Wie bereits im Grundlagenkapitel beschrieben wurde, können der Literatur nur zwei Grenzflächenexperimente zwischen CdS und CuGaSe_2 entnommen werden [59, 60]. Da diese beiden Experimente aufgrund der unterschiedlichen Rahmenbedingungen nur sehr schwer miteinander vergleichbar sind, soll in diesem Kapitel der Einfluss des Galliumgehaltes auf die Grenzflächeneigenschaften systematisch untersucht werden. Hieraus wird sich ebenfalls ein Grenzflächenmechanismus abzeichnen, der durch Untersuchung der Oberflächenphotospannung (Kapitel 10.2) nochmal bestätigt werden konnte und zu einem grundlegenden Verständnis führt, das im fünften Teil dieser Arbeit diskutiert wird.

Neben dem Standardgalliumgehalt von etwa 30% wurde auch ein Galliumgehalt von 70 und 100% untersucht. Entsprechend den Standardbedingungen wurden auf beide kupferarm präparierte Oberflächen schrittweise CdS aufgebracht. Die Emissionsspektren der Präparationsreihe mit 100% Gallium sind in Abbildung 8.11 dargestellt. Bei der Aufdampfsreihe von CdS auf

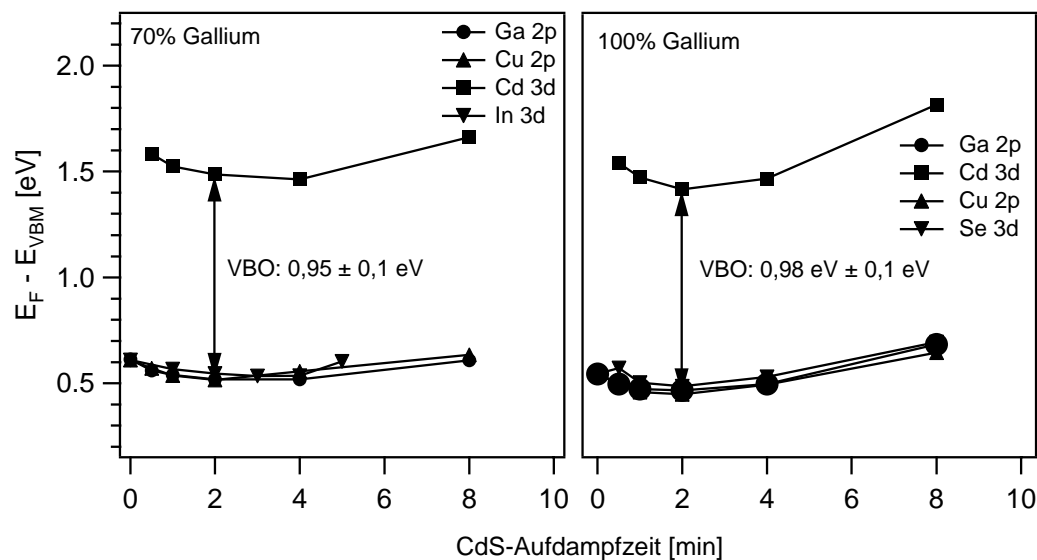


Abbildung 8.12: Verlauf der energetischen Lage der Valenzbandmaxima von Substrat und CdS-Schicht für Absorberschichten mit einem Galliumgehalt von 70 und 100% in Abhängigkeit von der CdS-Aufdampfzeit. Eine Erhöhung des Galliumanteils führt zu einer sehr kleinen Erhöhung des Valenzbandoffsets von 0,95 eV auf 0,98 eV. Das Aufbringen der CdS-Schicht hat keinen wesentlichen Einfluss auf eine Verschiebung der Bindungsenergien im Substrat.

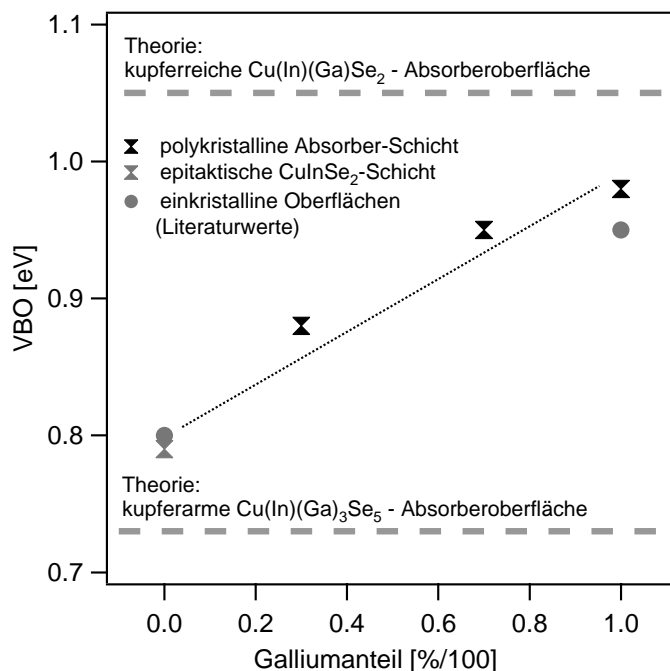
$\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ mit einem Galliumgehalt von 30% (Abbildung 8.2 auf Seite 81) induzierte die aufgebrauchte Schicht eine deutliche Verschiebung aller Rumpfniveaus zu kleineren Bindungsenergien. Bei der vorliegenden Aufdampferie ist keine wesentliche Verschiebung der Bindungsenergien bezüglich des Substrats zu erkennen. Hinweise auf chemische Reaktionen während der Grenzflächenausbildung sind auch dem Spektrensatz dieses Experiments nicht zu entnehmen. Die Emissionsspektren der Probenserie mit einem Galliumgehalt von 70% weisen keine weiterführenden Informationen auf und sind aus diesem Grund der vorliegenden Arbeit nicht beigefügt worden.

Entsprechend den vorangegangenen Auswertungen soll auch hier der Verlauf der Valenzbandmaxima gegenüber der CdS-Aufdampfzeit dargestellt und analysiert werden. Für einen Galliumgehalt von 70 und 100% sind die Verläufe der Valenzbandmaxima für Substrat und CdS-Schicht in Abbildung 8.12 dargestellt. Die Position des Fermi-Niveaus vor dem Aufbringen der CdS-Schicht liegt bei einem Energiewert von 0,61 eV für die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht mit einem Gallium-Anteil von 70%, bzw. bei 0,53 eV bei der CuGaSe_2 -Schicht. Durch das Aufbringen von CdS auf diese Oberfläche wird die Position des Fermi-Niveaus nur unwesentlich verändert. Eine starke Reduktion des Abstandes zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum, wie es bei der Absorberschicht mit einem Galliumgehalt von 30% zu erkennen ist, ist bei den galliumreichen Systemen nicht zu erkennen. Der aus dieser Auftragung zu bestimmende Valenzbandoffset des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ -Systems mit 70%-Gallium ergibt sich zu 0,95 eV. Die weitere Erhöhung der Gallium-Konzentration hat nur eine unwesentliche Erhöhung des Valenzbandoffsets zu 0,98 eV zur Folge.

8.3.1. Valenzbandoffsets bei unterschiedlichem Gallium-Gehalt

Die unterschiedlichen Valenzbandoffsets zwischen dem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ - und dem $\text{CuGaSe}_2/\text{CdS}$ -System lassen sich nun zusammenfassen und miteinander vergleichen. Im Rahmen dieser

Abbildung 8.13: Valenzbandoffsets zwischen dem Chalkopyrit-System und der CdS-Pufferschicht unter Variation des Galliumgehaltes. Ausgehend von dem CuInSe_2 -System mit einem Valenzbandoffset von 0,79 eV steigt der VBO mit zunehmendem Gallium-Gehalt auf einen Wert von 0,98 eV an. Die Bestimmung des VBO des CuInSe_2 -Systems, die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, ist der Literatur zu entnehmen [53]. Zusätzlich sind Literaturwerte mit aufgenommen, die anhand von Einkristallen bestimmt wurden [52, 60]. Die beiden waagrechten Linien markieren den theoretisch erwarteten Valenzbandoffset für eine kupferreiche $\text{Cu}(\text{In})(\text{Ga})\text{Se}_2$ bzw. eine kupferarme $\text{Cu}(\text{In})(\text{Ga})_3\text{Se}_5$ -Absorberoberfläche, der unabhängig vom Galliumgehalt sein sollte [8].



Arbeit wurde auch das CuInSe_2 untersucht. Da es sich hierbei um eine epitaktische Schicht handelt, deren Präparation von der bisher beschriebenen Präparation der Absorberschichten abweicht, sollen diese Untersuchungen an dieser Stelle nicht dargestellt werden. Es sei auf die entsprechende Publikation verwiesen [53]. Da jedoch für diese kontaminations- und galliumfreie Oberfläche ebenfalls die Bandanpassung zu CdS bestimmt wurde, soll sie für die Diskussion des Valenzbandoffsets bei unterschiedlichen Gallium-Konzentrationen mit aufgenommen werden. Eine vergleichende Darstellung aller erhaltenen Werte für die Bandanpassung ist in Abbildung 8.13 zu finden. Die horizontalen Linien kennzeichnen die theoretisch bestimmten Valenzbandoffsets [8] für eine kupferarme und eine kupferreiche $\text{Cu}(\text{In})(\text{Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche. In dieser Auftragung wird der Zusammenhang deutlich, dass ein höherer Gehalt an Gallium im $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -System zu einem höheren Valenzbandoffset bezüglich des CdS-Systems führt. Der Wechsel von dem CuInSe_2 - zu dem CuGaSe_2 -System führt zu einer Zunahme des Valenzbandoffsets von nahezu 200 meV. Der in der Literatur beschriebene konstante Valenzbandoffset für die Systeme mit unterschiedlichem Galliumgehalt [8, 118] kann experimentell nicht beobachtet werden. Hierbei handelt es sich zum einen um theoretisch bestimmte Werte für die Bandanpassung zwischen Absorber- und Pufferschicht. Zum anderen wurde die energetische Lage von Defektniveaus in Abhängigkeit vom Valenzbandmaximum bei variierendem Galliumgehalt bestimmt. Diese Defektniveaus wurden auf einer absoluten Energieskala angeglichen, wodurch sich die Lage des Valenzbandmaximums in Abhängigkeit vom Galliumanteil ergibt.

Bei der Betrachtung der Valenzbandoffsets der Chalkopyrit-Einkristalle, die der Literatur zu entnehmen sind, sind zwei wesentliche Dinge auffällig. Zum einen ist ein sehr ähnlicher Anstieg des Valenzbandoffsets mit zunehmender Gallium-Konzentration zu erkennen [52, 60]. Weiterhin ist der absolute Energiewert mit den polykristallinen bzw. epitaktischen Systemen vergleichbar [53]. Diese Systeme weisen jedoch eine kupferarme Oberfläche im Gegensatz zu den Einkristallen auf. Somit kann erneut (entsprechend dem Kapitel über die Kupferkonzentration) vermutet werden, dass die anfängliche Kupferkonzentration an der Oberfläche keinen Einfluss auf die Grenzflächenausbildung der Valenzbandanpassung hat. Der Galliumgehalt hat jedoch bei den kupferarmen Dünnschichtsystemen, wie auch bei den kupferreichen Einkristallen, einen wesentlichen Einfluss auf die Bandanpassung zu CdS. Beim Vergleich dieser Untersuchung mit

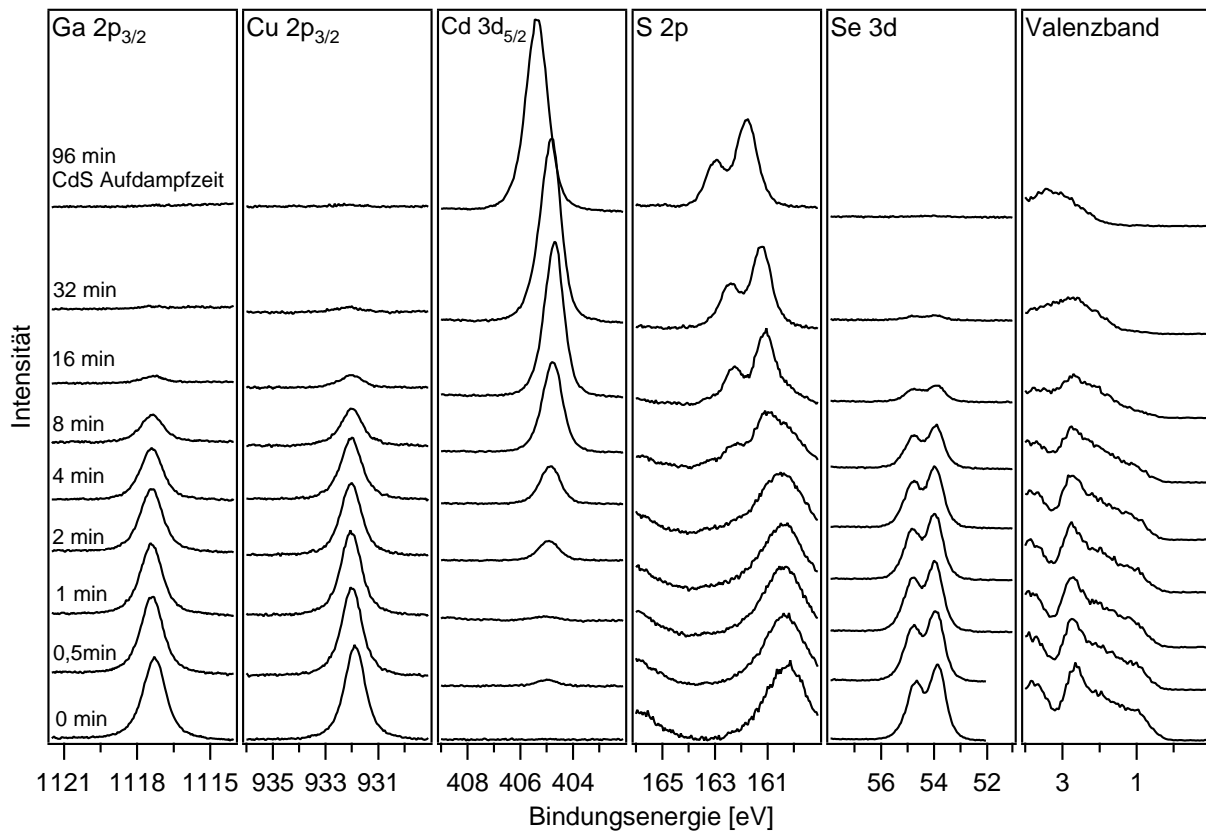


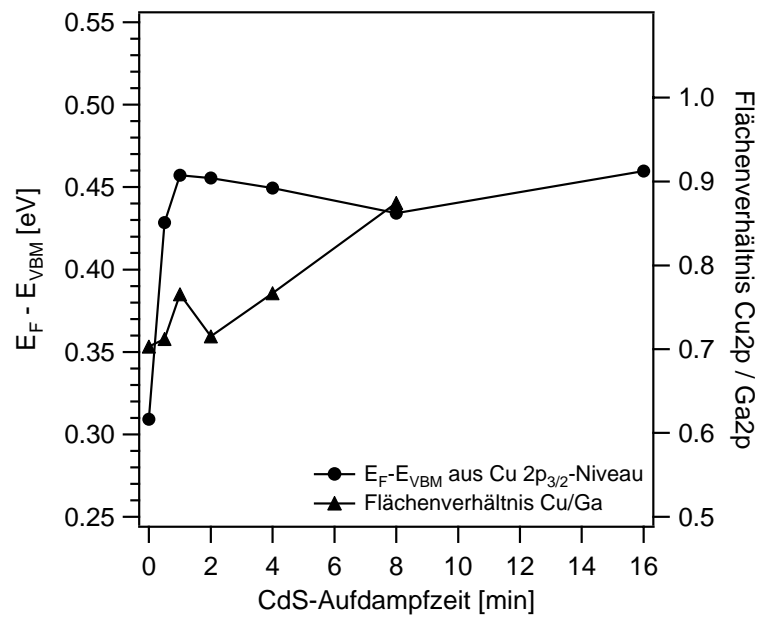
Abbildung 8.14: Deposition von CdS auf eine kupferreiche CuGaSe_2 -Oberfläche. Die Oberfläche des Absorbers, der eine 27%-ige Volumenkupferkonzentration aufweist, wurde nasschemisch mit einer 1%-igen KCN-Lösung behandelt.

theoretischen Berechnungen entspricht die Bandanpassung des $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ -Systems der einer kupferarmen Chalkopyrit-Oberfläche mit CdS [8]. Das $\text{CuGaSe}_2/\text{CdS}$ -System entspricht jedoch der Bandanpassung einer kupferreichen Chalkopyrit-Oberfläche mit der CdS-Pufferschicht. Somit kann die Vermutung geäußert werden, dass galliumarme Oberflächen eine geringe Kupferkonzentration nach der Grenzflächenausbildung anstreben. Galliumreiche Oberflächen hingegen eine höhere Kupferkonzentration. Um dieser Vermutung nachzugehen, wurden auch kupferreiche CuGaSe_2 -Oberflächen präpariert, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

8.3.2. Das kupferreiche $\text{CuGaSe}_2/\text{CdS}$ -System

Kupferreiche $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Systeme mit einem Galliumgehalt von etwa 30% zeigen eine Kupferverarmung an der Absorberoberfläche durch die Grenzflächenausbildung mit CdS auf. Entsprechend der Diskussion über die Bandanpassung in Abhängigkeit vom Galliumgehalt, wird bei galliumreichen Absorberschichten keine Kupferverarmung während der Grenzflächenausbildung mit CdS erwartet. Die Präparation kupferreicher CuGaSe_2 -Oberflächen entspricht dem nasschemischen Ätzverfahren, das bereits in Kapitel 6.2 vorgestellt wurde. Ebenso wie bei den galliumarmen Schichten wurden CuGaSe_2 -Oberflächen mit einem durchschnittlichen Kupfergehalt von 21% präpariert. In Abbildung 8.14 sind die relevanten Energiebereiche bei der Deposition von CdS unter Standardbedingungen dargestellt. Entsprechend dem vorgestellten Experiment der kupferreichen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht ist auch hier eine leichte Verschiebung aller

Abbildung 8.15: Verlauf der Position des Fermi-Niveaus mit zunehmender CdS-Bedeckung. Zusätzlich ist das Flächenverhältnis der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ bezüglich der $\text{Ga } 2p_{3/2}$ -Emissionslinie aufgetragen. Im Gegensatz zu den kupferreich präparierten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächen mit einem Galliumgehalt von 30% zeigt das kupferreiche CuGaSe_2 -System keine Kupferverarmung während der Grenzflächenausbildung.



Emissionslinien des Substrates zu höheren Bindungsenergien mit zunehmender CdS-Bedeckung zu erkennen. Wie die anderen Spektrensätze, wurde auch dieser bezüglich der Bandanpassung zu CdS ausgewertet. Hierbei ergab sich ein Valenzbandoffset von $0,95 \pm 0,1$ eV. Ebenso wurde auch der Verlauf des Fermi-Niveaus in der Bandlücke und das Flächenverhältnis der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ - / $\text{Ga } 2p_{3/2}$ -Emissionslinien näher untersucht. Beide Größen sind als Funktion der CdS-Aufdampfzeit in Abbildung 8.15 aufgetragen. Die durch das CdS induzierte Verschiebung des Fermi-Niveaus beträgt bei dem CuGaSe_2 -System etwa 150 meV. Das $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -System zeigte eine vergleichbare Verschiebung von etwa 200 meV. Bei einem Abstand von 0,45 eV bleibt dieser während der weiteren Grenzflächenausbildung konstant. Hätte der Galliumgehalt keinen Einfluss auf die Kupferverarmung an der Grenzfläche, so müsste auch hier die Kupferkonzentration ab einer bestimmten CdS-Schichtdicke absinken. Das Flächenverhältnis von der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ - zu der $\text{Ga } 2p_{3/2}$ -Emissionslinie, das Aufschluss über die Variation der Kupferkonzentration an der Grenzfläche gibt, ist ebenfalls Abbildung 8.15 zu entnehmen. Bei diesem Verlauf wird nun ersichtlich, dass die Kupferkonzentration der kupferreichen CuGaSe_2 -Oberfläche während dem Deponieren von CdS nahezu konstant bleibt, bzw. leicht ansteigt. Somit ist bei diesem System keine spontan eintretende Kupferverarmung nachzuweisen. Die Valenzbandoffsets des $\text{CuGaSe}_2/\text{CdS}$ -Systems, die in Abbildung 8.13 auf Seite 92 dargestellt waren, führten bereits zu der Vermutung, dass ein hoher Galliumgehalt auch zu einem hohen Kupfergehalt an der Grenzfläche führt. Die vorgestellte Untersuchung einer kupferreichen CuGaSe_2 -Oberfläche bestätigt diese Annahme. Der hohe Galliumgehalt führt zu keiner Reduktion der Kupferkonzentration an der Oberfläche des Absorbers.

8.4. Einfluss des Natriums im $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorber

In Abbildung 8.16 sind die Emissionslinien des natriumfreien $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Substrates und der CdS-Schicht mit zunehmender Schichtdicke dargestellt. Der Einfluss des Natriums auf die Grenzflächeneigenschaften kann, entsprechend den vorangegangenen Experimenten, anhand des Verlaufs des Valenzbandmaximums der CdS- und der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht bestimmt werden, der in Abbildung 8.17 dargestellt ist. Die resultierende Differenz ergibt einen Valenzbandoff-

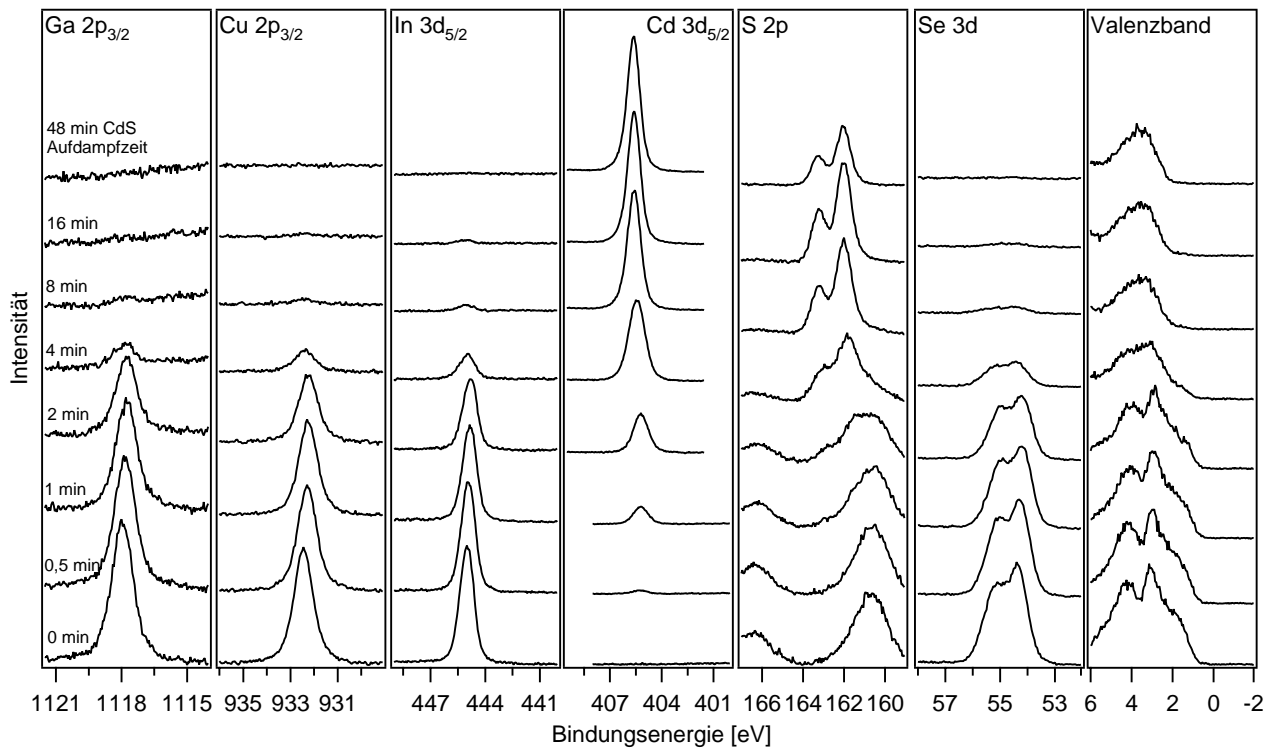


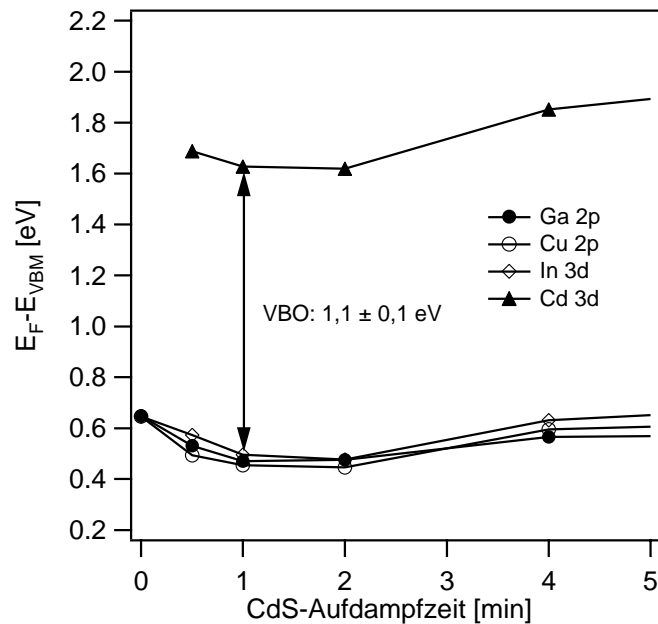
Abbildung 8.16: Natriumfrei präparierte $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche und anschließende CdS-Deposition.

set von 1,1 eV. Dieser Wert der Bandanpassung ist 0,22 eV größer als der durchschnittliche Valenzbandoffset des natriumhaltigen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ -Systems. Im Vergleich hierzu wurde der Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum der kontaminationsfreien $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche durch das Entfernen von Natrium aus der Absorberschicht um etwa 0,2 eV reduziert. Somit könnte der geringere Abstand auf eine erhöhte Lage des Valenzbandmaximums, bedingt durch die erhöhte Kupferkonzentration an der Oberfläche sein. Allerdings betrug die Kupferkonzentration an der Oberfläche dieser Probe lediglich 14%, was einen derart großen Valenzbandoffset, wenn nur die Kupferkonzentration berücksichtigt wird, nicht rechtfertigen würde. Somit stellt sich auch hier die Frage, ob sich natriumfreie Oberflächen bei der Grenzflächenausbildung stärker mit Kupfer anreichern als natriumhaltige Oberflächen. Im Hinblick auf den Einfluss von Gallium wäre dieser Grenzflächenmechanismus durchaus denkbar. Diese Überlegungen über die unterschiedlichen Bestrebungen einer Kupferanreicherung bzw. einer Kupferverarmung an $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächen soll im letzten Teil der vorliegenden Arbeit diskutiert werden und zu einem Modell zur Grenzflächenausbildung von Chalkopyrit-Halbleitern führen.

8.5. Die Chemie der Grenzfläche

Die Diskussion über die Kupferverarmung an der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche und der daraus resultierenden Kupferdiffusion in das Volumen des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Halbleiters führen zu zwei weiteren Fragestellungen. Zum einen gilt es zu untersuchen, ob die Diffusion nur auf die Elemente der Absorberschicht beschränkt ist. Eine Diffusion der Elemente der CdS-Schicht in den $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorber, was eine Interdiffusion der Grenzfläche bedeuten würde, soll im nächsten Abschnitt untersucht werden. Ein Austausch von Schwefel-, Selen- und Indiumatomen bei der Ausbildung einer $\text{CuIn}_x\text{S}_x\text{Se}_{2-x}$ bzw. einer $\text{Cd}_v\text{In}_w\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ -Zwischenschicht wurde bereits

Abbildung 8.17: Verlauf der Valenzbandmaxima des CdS und des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Substrates einer natriumfreien Absorberschicht mit zunehmender CdS-Schichtdicke. Der Valenzbandoffset von etwa $1,1 \pm 0,1 \text{ eV}$ deutet auf eine kupferreiche Oberfläche hin.



in einer Arbeit von Heske *et al.* gezeigt [119]. Die CdS-Pufferschicht wurde bei dieser Untersuchung allerdings bei erhöhten Substrattemperaturen und im chemischen Bad abgeschieden. Somit ist dieses Ergebnis nicht mit den Ergebnissen dieser Arbeit unmittelbar vergleichbar. Desweiteren könnte eine temperaturinduzierte Diffusion nach der Grenzflächenbildung Anschluss über die Beweglichkeit des Kupfers und über mögliche chemische Reaktionen geben. In einer Arbeit von Löher *et al.* wurden Diffusionsprozesse nach einer Temperaturbehandlung einer bereits abgeschiedenen CdS-Schicht auf einem CuInSe_2 -Einkristall beobachtet [52]. Dort wurden nach einem zwölfstündigen Heizzyklus eine drastische Intensitätsabnahme des Cd 4d-Signals beobachtet, die von einer deutlichen Intensitätszunahme bei einer Bindungsenergie von etwa 3 eV begleitet wurde. Dieser Bindungsenergiebereich ist der Cu 3d-Emission zuzuordnen [71]. Diese Effekte und der sehr geringe energetische Abstand des Fermi-Niveaus zum Valenzbandmaximum wurden in diesem Zusammenhang mit der Ausbildung von Cu_xS diskutiert. Um die bisherigen Ergebnisse in größerem Rahmen vergleichen zu können, soll in diesem Kapitel die Untersuchung der Interdiffusion während der Grenzflächenbildung und im zweiten Teil die temperaturinduzierte Diffusion nach der Grenzflächenbildung und damit verbundene chemische Veränderungen der Grenzfläche vorgestellt werden.

8.5.1. Untersuchungen zur Interdiffusion

Mittels Photoelektronenspektroskopie kann eine Aussage getroffen werden, ob während der Grenzflächenbildung ein Element der Pufferschicht in den Absorber hineindiffundiert. Hierzu müssen beide Emissionslinien mit gleicher kinetischer Energie gemessen werden, um eine vergleichbare Oberflächenempfindlichkeit zu gewährleisten. Dies setzt jedoch eine variable Photonenenergie voraus, wie sie an einem Synchrotron zur Verfügung steht. Weiterhin besteht das Problem, wie den vorangegangenen Kapiteln zu entnehmen ist, dass sich die S 2p- mit der Se 3p-Emissionslinie überlagert. Die Schwefelemission sollte jedoch bei diesem Experiment schon bei geringen CdS-Bedeckungen zu analysieren sein. Da es sich bei beiden Emissionen nicht um Augerbanden handelt, kann die Bindungsenergie der beiden Emissionslinien nicht durch die Anregungsenergie verändert werden. Die einzige Möglichkeit besteht darin, den Wirkungsquer-

schnitt der unerwünschten Emissionslinie zu verkleinern, bei einem maximalen Wirkungsquerschnitt der erwünschten Emissionslinie. Nach tabellierten Werten von Yeh und Lindau [116] ist dies bei einer Anregungsenergie von 230 eV gewährleistet.

In Abbildung 8.18 wird das Problem der Überlagerung von S 2*p* und Se 3*d*_{3/2} nochmals aufgegriffen. Im oberen Teil der Abbildung sind die Cd 3*d*_{5/2}- und die S 2*p*-Emissionslinie während dem schrittweisen Aufdampfen von CdS dargestellt. Die Photoelektronen wurden mit einer Anregungsenergie von 1486,6 eV angeregt. Bei dieser Anregungsenergie ist eine Analyse der Zusammensetzung erst ab dem drittletzten Aufdampfschritt möglich. Der untere Teil der Abbildung zeigt hingegen die gleiche Situation bei einer Anregungsenergie von 230 eV. Wie dem vergrößerten Spektrum des ersten CdS-Aufdampfschrittes zu entnehmen ist, kann eine Analyse der S 2*p*-Emission bereits bei sehr geringen Bedeckungsgraden vorgenommen werden. Mit dieser Anregungsenergie ist die kinetische Energie der Photoelektronen der S 2*p*-Emission festgelegt. Da die Emissionslinie des Cd 3*d*_{5/2} nicht von einer weiteren Linie überlagert wird und einen genügend großen Wirkungsquerschnitt besitzt, muss die Anregungsenergie dieser Linie so angepasst werden, dass die kinetische Energie der Photoelektronen beider Emissionslinien identisch ist. Dies kann bei einer Anregungsenergie von 473 eV für das Cd 3*d*_{5/2}-Niveau erreicht werden. Die Stöchiometrie der CdS-Schicht kann nun während dem Aufbringen bzw. während der Grenzflächenausbildung beobachtet werden. Hierzu ist es sinnvoll das Flächenverhältnis der Emissionslinie des Cd 3*d*_{5/2} und des S 2*p* zu bilden und gegenüber der CdS-Schichtdicke aufzutragen. Somit wurde nach jedem CdS-Depositionsschritt das S 2*p*-Niveau mit einer Anregungsenergie von 230 eV und das Cd 3*d*_{5/2}-Niveau mit einer Photonenenergie von 473 eV spektroskopiert. Die beiden überlagerten Schwefel/Selen-Komponenten wurden durch Bildung von Differenzspektren separiert. Die Auftragung des normierten Cd 3*d*_{5/2}/S 2*p*-Flächenverhältnisses ist für drei unterschiedliche Substrate in Abbildung 8.19 dargestellt. Der oberste Verlauf zeigt das Flächenverhältnis während der Deposition von CdS auf einer kontaminationsfreien Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche mit einem Galliumgehalt von 30%. Es wurde bei kleinen CdS-Schichtdicken ein Verhältnis von Cadmium zu Schwefel von etwa 0,6 bestimmt. Diese Verhältnis steigt mit zunehmender Schichtdicke stark an und nähert sich einem konstante Verhältnis erst bei einer CdS-Schichtdicke von etwa 20 Å. Dieses Verhalten könnte mehrere Ursachen zur Folge haben ¹:

- Eine naheliegende Erklärung stellt die Eindiffusion von Cd dar. Bei einem Verhältnis kleiner als 1,0 müsste ein Schwefelüberschuss vorhanden sein. Das fehlende Cadmium könnte so weit in den Absorber hineindiffundiert sein, dass es nicht mehr mit der Photoelektronenemission detektiert werden kann. Dieses Erklärungsmodell für den beobachteten Verlauf des Cadmium zu Schwefel Verhältnisses kann auch durch eine Arbeit von Nakada *et al.* bestätigt werden [122], wo ebenfalls eine Eindiffusion von Cd aus einem im chemischen Bad abgeschiedenen CdS-Puffer in einen Cu(In,Ga)Se₂-Absorber diskutiert wird. Das überbleibende Cadmium an der Absorberoberfläche bildet mit Schwefel CdS. Der aufgrund der Eindiffusion verbleibende, überschüssige Schwefel könnte als molekularer oder elementarer Schwefel auf der Oberfläche zurückbleiben. In Abbildung 8.18 (rechts oben) ist eine solche zu höheren Bindungsenergien verschobene Komponente zu erkennen, was eine solche Vermutung ebenfalls bestätigen würde.
- Ebenso könnte die Haftung von Schwefel auf der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche besser sein als die Haftung von Cadmium, was zu einem erneuten Abdampfen des Cadmiums von der Halbleiteroberfläche führen würde. Jedoch kann der Literatur entnommen werden,

¹Die CdS-Verbindung zersetzt sich beim Verdampfen im UHV in elementares Cadmium und molekularem Schwefel (S₂). Diese beiden Komponenten reagieren auf der Substratoberfläche wieder zu CdS [121].

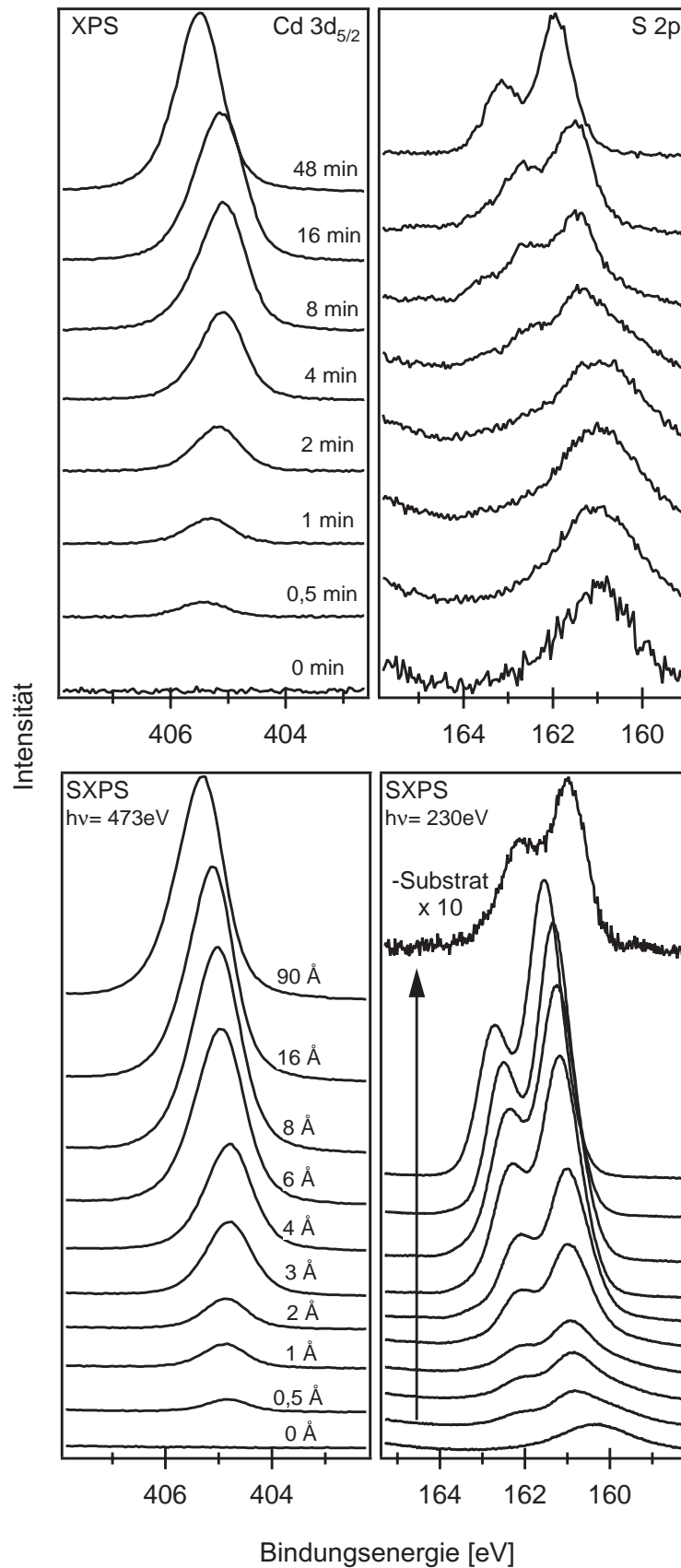


Abbildung 8.18: Vergleich der $\text{Cd } 3d_{5/2}$ - und der $\text{S } 2p$ -Emissionslinien beim Aufbringen von CdS. Der obere Spektrensatz wurde mit einer Anregungsenergie von 1486,6 eV (XPS) aufgenommen, wobei die beiden unteren Emissionslinien mit einer Anregungsenergie von 473 eV bzw. 230 eV analysiert wurden.

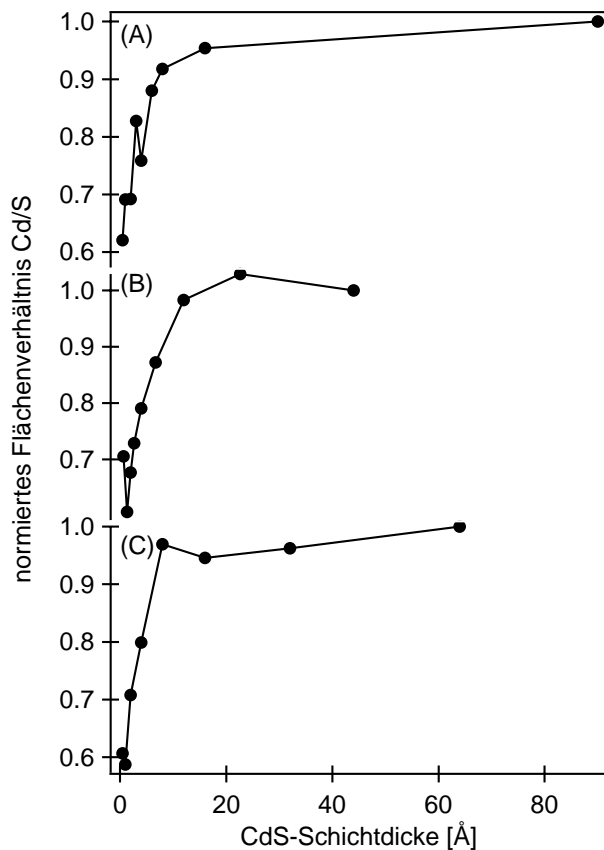


Abbildung 8.19: Verlauf des $\text{Cd } 3d_{5/2}/\text{S } 2p$ -Flächenverhältnisses während der Deposition von CdS auf einer kontaminationsfreien (A) und auf einer 16h oxidierten (B) Cu(In,Ga)Se_2 -Oberfläche. Als zusätzliches Referenzexperiment ist der Verlauf des Flächenverhältnisses beim Aufbringen von CdS auf einer GaSe halblagerterminierten Si(111)-Oberfläche [120] dargestellt (C). Der Verlauf des Flächenverhältnisses ist für alle drei Oberflächen nahezu identisch.

dass der Dampfdruck von Schwefel höher ist als der von Cadmium [121]. Somit ist dieses Szenario nicht sehr glaubhaft.

- Eine weitere Möglichkeit die Ergebnisse zu interpretieren, wäre eine chemische Bindung des Schwefels an der Absorberoberfläche, bzw. eine Eindiffusion in die obersten Atomlagen dieser Schicht. Das überschüssige Cadmium würde die Oberfläche wieder verlassen. Diese Erklärung würde von der bereits vorgestellten Publikation über den Schwefel-Selen-Austausch unterstützt werden [119]. An der Cu(In,Ga)Se_2 -Oberfläche befinden sich vermutlich Selenleerstellen [123–125], die mit Schwefelatomen besetzt werden könnten.

Diese Zusammenstellung unterschiedlicher Szenarien für eine Messserie verdeutlicht die schwierige Interpretation dieser Messergebnisse. Um eine oder mehrere Möglichkeiten auszuschließen, wurde das gleiche Experiment wiederholt, indem das kontaminationsfreie durch ein 16 Stunden oxidiertes Substrat ausgetauscht wurde. Das Ergebnis dieses Experiments ist in Abbildung 8.19 (B) zu finden. Die Oxidation der Cu(In,Ga)Se_2 -Oberfläche induziert eine Verschiebung des Fermi-Niveaus, die dadurch erklärt werden kann, dass die vorhandenen Selenleerstellen während der Oxidation mit Sauerstoff aufgefüllt werden [123]. Diese Leerstellen stehen den Schwefelatomen der CdS-Schicht nicht mehr zur Einlagerung in den Cu(In,Ga)Se_2 -Absorber zur Verfügung. Der Verlauf des Flächenverhältnisses ist jedoch durchaus mit dem Verlauf des Verhältnisses der kontaminationsfreien Oberfläche vergleichbar. Anhand von diesem Ergebnis kann der letzte Punkt der möglichen Erklärungen ausgeschlossen werden.

Jedoch ist es immer noch unklar, welcher Mechanismus zu dem experimentell bestimmten Verlauf geführt hat. Deshalb soll nun auch das dritte Experiment zur Diskussion herangezogen werden. Bei diesem Experiment wurde CdS einer GaSe halblagerterminierten Si(111)-Oberfläche

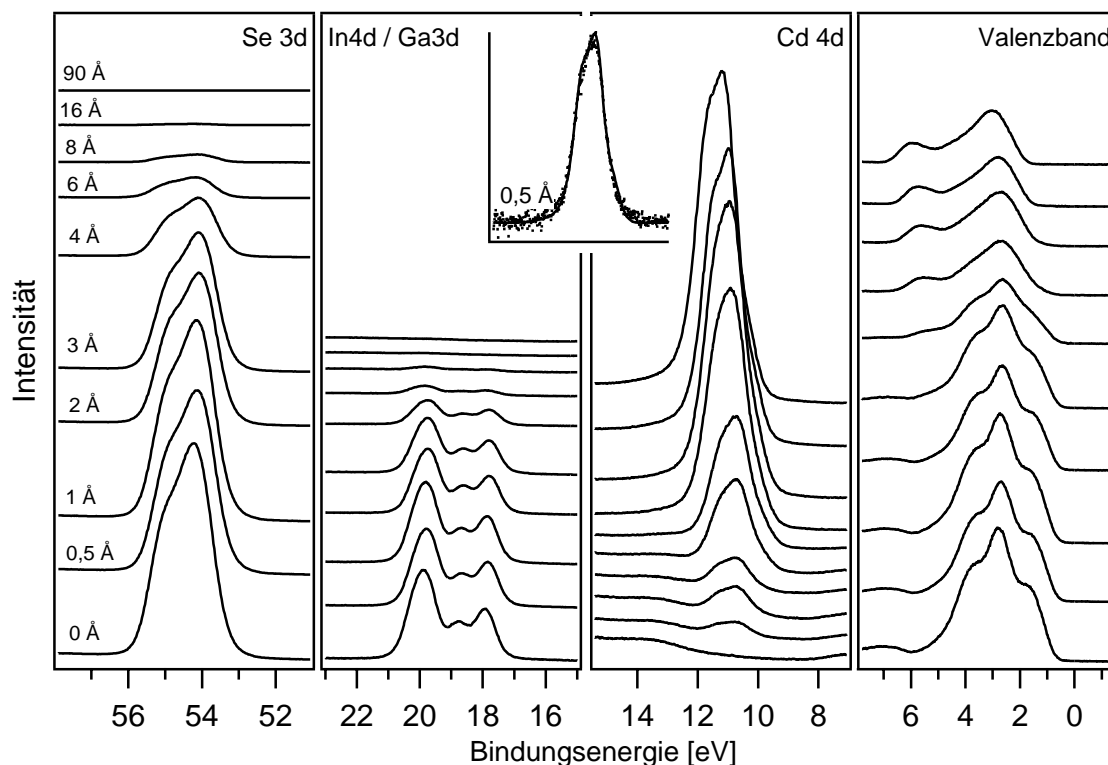


Abbildung 8.20: Emissionslinien eines $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Substrates während dem Aufbringen von CdS bei einer Anregungsenergie von 230 eV. Während der Grenzflächenausbildung ist kein metallisches Cadmium anhand der fehlenden charakteristischen Spin-Bahn-Aufspaltung der Cd 4d-Linie zu erkennen.

angeboten. Diese terminierte Siliziumoberfläche konnte ebenfalls vor der Deposition von CdS in der gleichen Vakuumkammer präpariert werden. Eine detailliertere Beschreibung dieser Oberflächenpräparation soll nicht Gegenstand dieser Arbeit sein und sei der Literatur zu entnehmen (beispielsweise [120]). Diese spezielle Siliziumoberfläche weist eine Oberfläche auf, die sich sehr unreaktiv gegenüber anderen Halbleitern verhält. Deshalb bietet das Referenzsystem eine atomar scharfe Grenzfläche zwischen dem aufgedampften CdS und der halblagenterminierten Si(111)-Oberfläche. Jedoch ist der Verlauf des Flächenverhältnisses wiederum nicht von dem Verlauf bei der kontaminationsfreien $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche zu unterscheiden. Dies führt zu dem Schluss, dass das Modell über die Eindiffusion des Cadmiums in das Volumen des Chalkopyrit-Absorbers ebenfalls keine Relevanz hat, da eine Eindiffusion des Cadmiums in das Volumen des Siliziumwafers ausgeschlossen werden kann.

Letztendlich bliebe als einzige Möglichkeit die Eindiffusion von Schwefel, ohne die Existenz von Selenleerstellen übrig. Bei dieser Modellvorstellung müsste sich das übrige Cadmium metallisch an der Oberfläche anlagern. Leider ist die chemische Verschiebung zwischen elementarem Cadmium und Cadmium in der CdS-Umgebung für das $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Niveau sehr gering und spektroskopisch nicht auflösbar [83]. Um diesen Effekt trotzdem untersuchen zu können, kann ein anderes Niveau, das Cd 4d-Niveau herangezogen werden. Dort kann metallisches Cadmium von Cadmium der CdS-Verbindung, aufgrund der prägnanten Spin-Bahn-Aufspaltung der metallischen Komponente, unterschieden werden [126]. In Abbildung 8.20 sind die relevanten Energiebereiche während des Aufbringens von CdS auf die kontaminationsfreie $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche aufgetragen. Alle Emissionslinien wurden mit einer Anregungsenergie von 230 eV spektroskopiert. Die charakteristische Linienform der Cd 4d-Emission im CdS ist bereits bei ge-

ringen CdS-Bedeckungen zu erkennen. Eine Ausbildung von metallischem Cadmium in einem frühen Stadium der Grenzflächenausbildung kann somit ebenfalls ausgeschlossen werden. Da nun eine Eindiffusion von Schwefel sowie von Cadmium in den Cu(In,Ga)Se₂-Absorber ausgeschlossen werden kann, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Cu(In,Ga)Se₂/PVD-CdS-Grenzfläche um eine reale atomar scharfe Grenzfläche ohne Interdiffusionsbereich handelt. Eine Erklärung für den ansteigenden Verlauf des Cadmium zu Schwefel Verhältnisses für diese atomar scharfe Grenzfläche kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Vergleichbare Untersuchungen sind auch aus der Literatur nicht bekannt.

8.5.2. Temperaturinduzierte Grenzflächenreaktionen

In diesem Abschnitt soll nun die Diffusion von Elementen aus dem Absorber in die Pufferschicht untersucht und in Zusammenhang mit möglichen Grenzflächenreaktionen diskutiert werden. Hierzu wurden vier verschiedene Systeme präpariert, jeweils eine kupferarme, kontaminationsfreie Cu(In,Ga)Se₂ bzw. CuGaSe₂-Oberfläche und zwei kupferreiche Oberflächen mit den gleichen Gallium-Konzentrationen. Auf alle vier Oberflächen wurde schrittweise CdS in einem PVD-Prozess aufgebracht, bis diese Schichten Dicken aufwiesen, bei der keine Emissionslinien des Substrates mehr zu erkennen waren. In Abbildung 8.21 sind diese Experimentreihen dargestellt. Die obere Hälfte der Abbildung ist den kupferreichen, die untere Hälfte den kupferarmen Oberflächen zuzuordnen. Weiterhin stammen die jeweiligen oberen Spektrensätze vom CuGaSe₂- und die jeweiligen unteren Spektrensätze vom Cu(In,Ga)Se₂-System. Der beschriebene Zustand mit der hinreichend dicken CdS-Schicht ist jeweils mit A gekennzeichnet. Nach der Präparation dieser Cu(In,Ga)Se₂/CdS bzw. CuGaSe₂/CdS-Schichtsysteme wurden diese einer einstündigen Temperaturbehandlung bei 150 °C unterzogen. Die analysierten Energiebereiche sind ebenfalls Abbildung 8.21 zu entnehmen und sind mit dem Buchstaben B gekennzeichnet. Im Hinblick auf das Cu(In,Ga)Se₂-System ist keine wesentliche Veränderung bedingt durch diese Temperaturbehandlung zu erkennen. Ebenso weist das kupferarme CuGaSe₂-System keine spektroskopischen Unterschiede zu der Ausgangssituation nach der CdS-Deposition auf. Der einzige Unterschied ist bei der kupferreich präparierten CuGaSe₂-Oberfläche festzustellen. Dort ist eine bedeutende Zunahme der Cu 2p_{3/2}-Intensität zu erkennen. Diese kann nicht auf ein Abdampfen, was bei Temperaturen unterhalb 550 °C auch nicht möglich wäre, oder auf eine Reorganisation der CdS-Schicht zurückzuführen sein. Falls es sich um einen dieser Prozesse handeln würde, dann sollte es zuerst an einer Intensitätszunahme der Se 3d-Emissionslinie zu erkennen sein, da diese Photoelektronen die größte mittlere freie Weglänge besitzen. Somit kann eine fehlende Selen-Intensität als Hinweis für eine hinreichend dicke CdS-Schicht herangezogen werden. Da auch bei der kupferreich präparierten Oberfläche keine Selen-Intensität zu erkennen ist, könnte der Anstieg in der Kupferemission auf eine Diffusion des Kupfers aus dem CuGaSe₂-Absorber in die CdS-Schicht oder auf die CdS-Oberfläche zurückzuführen sein. Nach einer einstündigen Temperaturbehandlung bei 250 °C zeigen auch die kupferarm und die kupferreich präparierten Cu(In,Ga)Se₂-Systeme eine leichte Zunahme in der Cu 2p_{3/2}-Intensität. Diese ist bei dem kupferarm präparierten Cu(In,Ga)Se₂-System von einer Zunahme der In 3d_{5/2}-Intensität begleitet. Einen vergleichbaren Anstieg zeigt das kupferreich präparierte CuGaSe₂-System bezüglich der Ga 2p_{3/2}-Intensität. Die Emissionslinien des Cd 3d_{5/2} und des S 2p weisen lediglich eine leichte Variation der Bindungsenergie auf. Zusätzliche chemisch verschobene Komponenten sind nicht zu erkennen.

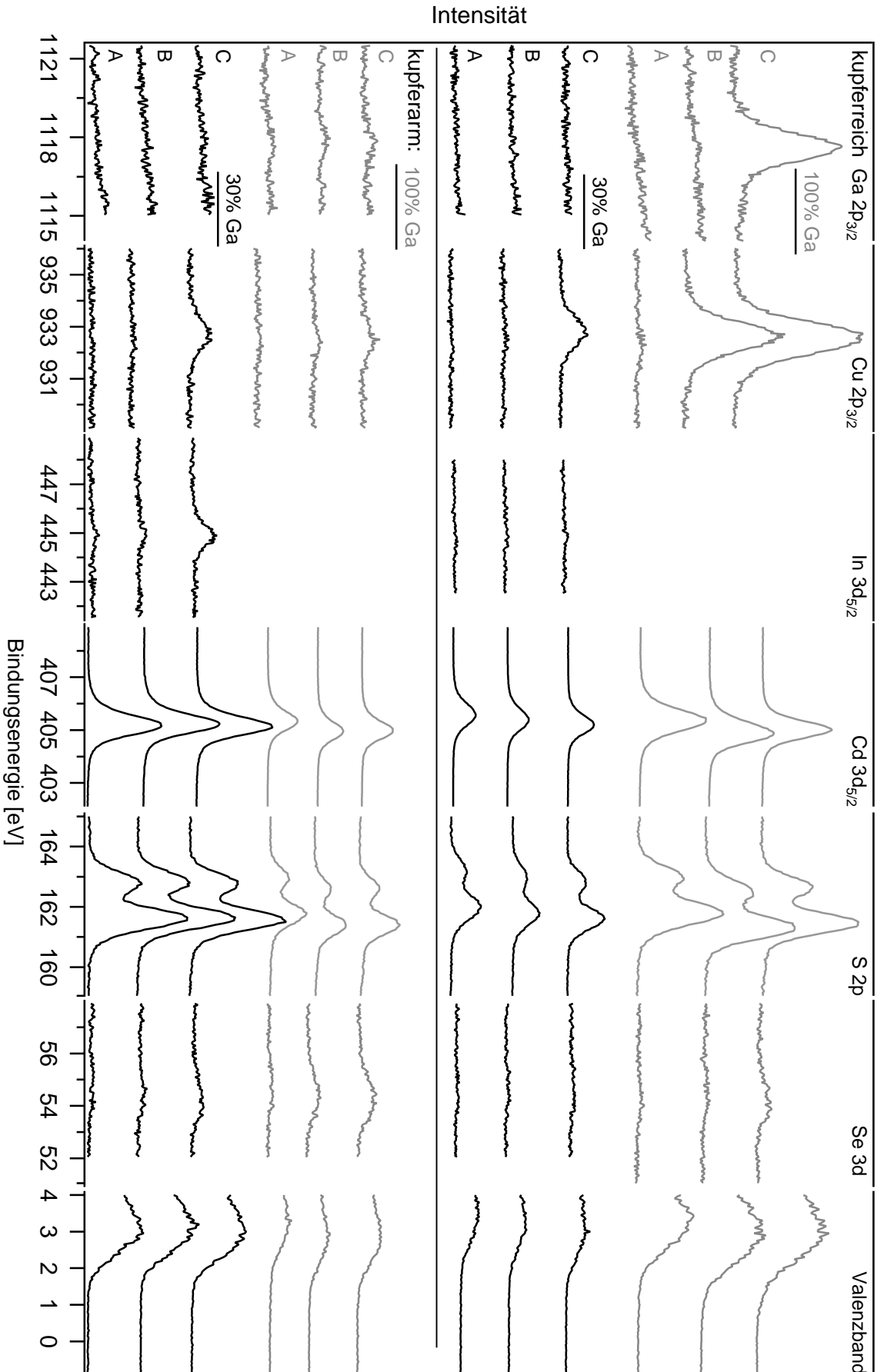


Abbildung 8.21: Untersuchung der temperaturinduzierten Diffusion des Chalkopyrit-Absorbers nach der Grenzflächenbildung mit CdS. Die Emissionslinien eines kupferreichen (oben) und eines kupferarmen (unten) $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ bzw. CuGaSe_2 -Absorbers wurden nach der Bildung einer geschlossenen CdS-Schicht (A), nach einer einstündigen Temperaturbehandlung bei 150°C (B) und nach einer zusätzlichen einstündigen Temperaturbehandlung bei 250°C (C) aufgenommen.

	Edukte	Produkte	ΔG [kJ/mol]
CuInSe ₂ :	2 CuInSe ₂ + 4 CdS	\rightleftharpoons Cu ₂ S + 4 CdSe + In ₂ S ₃	-113
	2 CuInSe ₂ + CdS	\rightleftharpoons Cu ₂ S + CdSe + In ₂ Se ₃	-98
	2 CuInSe ₂ + 4 CdS	\rightleftharpoons Cu ⁰ + CuS + 4 CdSe + In ₂ S ₃	-66
	2 CuInSe ₂ + CdS	\rightleftharpoons Cu ⁰ + CuS + CdSe + In ₂ Se ₃	-51
CuGaSe ₂ :	2 CuGaSe ₂ + 4 CdS	\rightleftharpoons Cu ₂ S + 4 CdSe + Ga ₂ S ₃	-40
	2 CuGaSe ₂ + CdS	\rightleftharpoons Cu ₂ S + CdSe + Ga ₂ Se ₃	+48
	2 CuGaSe ₂ + 4 CdS	\rightleftharpoons Cu ⁰ + CuS + 4 CdSe + Ga ₂ S ₃	+7
	2 CuGaSe ₂ + CdS	\rightleftharpoons Cu ⁰ + CuS + CdSe + Ga ₂ Se ₃	+95

Tabelle 8.2: Mögliche chemische Reaktionen zwischen Chalkopyrit-Absorber und CdS-Pufferschicht. Die freien Bildungsenthalpien der unterschiedlichen Spezies wurden der Literatur entnommen [127, 128]. Eine negative freie Enthalpie weist auf eine spontan ablaufende chemische Reaktion hin.

Thermodynamische Betrachtung der Grenzflächenchemie

Um mögliche chemische Reaktionen zwischen der CdS-Schicht und dem Absorber diskutieren zu können, muss die freie Enthalpie G zur Betrachtung herangezogen werden. Chemische Reaktionen können nur dann spontan ablaufen, wenn die freie Enthalpie G abnimmt. Die Änderung der freien Enthalpie ist definiert durch:

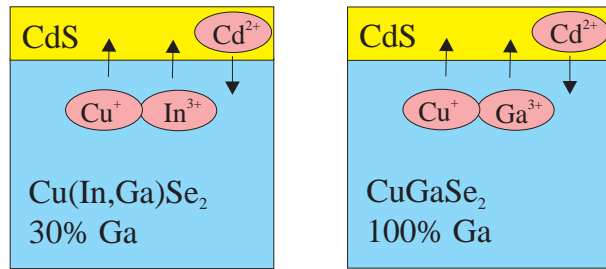
$$\Delta G = \sum \nu_j \Delta_B G_j$$

wobei ν_j die stöchiometrischen Koeffizienten und $\Delta_B G_j$ die freie Bildungsenthalpie der Spezies j ist. Bei mehreren möglichen Reaktionen ($\Delta G < 0$) ist die Reaktion mit der negativsten freien Enthalpie am wahrscheinlichsten.

In Tabelle 8.2 sind mögliche chemische Reaktionen zwischen der CdS-Pufferschicht und dem CuInSe₂- bzw. CuGaSe₂-Absorber aufgelistet. Die freien Bildungsenthalpien der unterschiedlichen Spezies wurden der Literatur entnommen [127, 128]. Alle Reaktionsgleichungen des CuInSe₂-Systems weisen negative freie Enthalpien auf. Für das CuGaSe₂-System konnte nur eine chemische Reaktion gefunden werden, die eine negative freie Enthalpie von -40 kJ/mol aufweist. Die entsprechende Reaktion des CuInSe₂-Systems weist hingegen eine freie Enthalpie von -113 kJ/mol auf. Das CuInSe₂-System zeigt somit ein deutlich größeres Bestreben mit dem CdS-Puffer zu reagieren.

Diese Betrachtung der Reaktionsgleichungen und der freien Enthalpien können nun mit den Ergebnissen der Temperaturbehandlung bei 250 °C von kupferarmen Chalkopyrit-Systemen korreliert werden. In Abbildung 8.22 sind die möglichen ablaufenden Prozesse in einer Skizze zusammengefasst. Das indiumreiche System zeigte eine Zunahme der Cu $2p_{3/2}$ - und der In $3d_{5/2}$ -Intensität nach einer Temperaturbehandlung von 250 °C, die einer Bildung von Cu₂S und In₂S₃ zugesprochen werden kann. Das galliumreiche System zeigte hingegen nur eine sehr schwache

Abbildung 8.22: Skizzenhafte Modellvorstellung der ablaufenden Prozesse bei der Temperaturbehandlung von indium- und galliumreichen Absorber/Puffer-Systemen. Durch den Austausch der Kationen Kupfer, Indium (bzw. Gallium) und Cadmium kann die Bildung von Cu_2S , In_2S_3 (bzw. Ga_2S_3) und CdSe erklärt werden. Die chemischen Reaktionen laufen bevorzugt bei indiumreichen Systemen ab.



Zunahme der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ - und der $\text{Ga } 2p_{3/2}$ -Intensität, die auf die Ausbildung von Cu_2S und Ga_2S_3 hindeutet. Die Intensitäten dieser Emissionslinien sind jedoch sehr schwach oder fast gar nicht zu detektieren, was in Einklang mit den höheren freien Reaktionsenthalpien des CuGaSe_2 -Systems steht. Weiterhin ist bei galliumreichen Systemen eine leichte Zunahme der Selen-Intensität nach der Temperaturbehandlung zu erkennen. Dies könnte auf die Bildung von CdSe hindeuten. CdSe sollte sich auch bei indiumreichen Systemen ausbilden, die allerdings nur eine viel schwächere Zunahme der Selen-Intensität aufzeigen. Die größere Gitterkonstante des indiumreichen Systems könnte die Eindiffusion von Cd^{2+} erleichtern. Das Reaktionsprodukt des Cadmiums könnte sich dadurch der Tiefeninformation der Photoelektronenspektroskopie entziehen.

Die Zunahme der Kupferintensität der kupferreichen Systeme deutet auf die Ausbildung von Cu_2S hin. Einen Hinweis auf In_2S_3 ist dem Spektrensatz der kupfer- und indiumreichen Systeme nicht zu entnehmen. Kupfer- und galliumreiche Systeme zeigen jedoch eine deutliche Ausbildung von Ga_2S_3 . Eine vollständigen Aufschlüsselung der ablaufenden Reaktionen der kupferreichen Systeme kann an dieser Stelle nicht gegeben werden.

9. Grenzflächenausbildung zu verschiedenen II-VI-Halbleitern

In dem vorangegangenen Kapitel wurde der Einfluss von unterschiedlichen Präparationsbedingungen des Cu(In,Ga)Se₂-Systems auf die CdS-Grenzfläche vorgestellt. Der Einfluss unterschiedlicher Pufferschichten auf die Grenzfläche soll Gegenstand dieses Kapitels sein. Hierfür wurde zum einen das Kation Cd durch das Kation Zn ausgetauscht. Zinkatome weisen zwar eine sehr ähnliche Elektronenaffinität, jedoch einen um etwa 13% kleineren Atomradius auf. Weiterhin wurde das Anion Schwefel systematisch durch die Anionen Selen und Tellur ersetzt. Letztendlich wurden für diese Untersuchungen CdX und ZnX (X = S, Se, Te) Verbindungen in einem PVD Prozess auf kontaminationsfreie kupferarme Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen mit einem Galliumgehalt von 30% aufgebracht. Die jeweiligen Spektrenreihen sind dem Anhang zu entnehmen. Für alle Verbindungen wurden die Bindungsenergien in Bezug auf das Valenzbandmaximum bestimmt und in Tabelle 9.1 zusammengestellt. Mit Hilfe dieser Bindungsenergien konnte entsprechend den vorangegangenen Kapiteln der Valenzbandoffset bestimmt werden. In Abbildung 9.1 sind alle Bandanpassungen der verschiedenen Cu(In,Ga)Se₂/Pufferschicht-Systeme aufgetragen. Zusätzlich sind die theoretisch bestimmten Bandanpassungen für eine kupferreiche Cu(In,Ga)Se₂- (112) und zwei kupferarme Cu(In,Ga)₃Se₅- bzw. Cu(In,Ga)₅Se₈-Oberflächen (135, 158) den experimentellen Werten gegenübergestellt. Da nicht alle Bandanpassungen theoretisch bestimmt wurden, wurden die fehlenden theoretischen Werte der Valenzbandoffsets mit der Transitivitätsregel für Halbleitersysteme bestimmt [129]. Beim Vergleich zwischen Theorie und Experiment, kann die durch die Theorie vorhergesagte Verringerung des Valenzbandoffsets durch den Austausch des Anions Schwefel durch Selen und Tellur experimentell bestätigt werden. Ebenso deuten die zusätzlich eingezeichneten Resultate von Experimenten, die unter den gleichen Bedingungen wiederholt wurden, auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit hin.

Die Betrachtung des Valenzbandoffsets des Cu(In,Ga)Se₂/CdS-Systems wurde bereits in Kapitel 8 auf Seite 79 vorgestellt. Bei diesem System konnte keine exakte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bestätigt werden, was in diesem Zusammenhang mit einer Änderung der Kupferkonzentration während der Grenzflächenausbildung diskutiert wurde.

Ebenso finden auch die experimentell bestimmten Bandanpassungen anderer Grenzflächen keine exakte Übereinstimmung mit der Theorie. Somit ist es nahe liegend, dass bei der Variation der Pufferschicht ebenso chemisch modifizierte Grenzflächen vorliegen. Mit Ausnahme des Cu(In,Ga)Se₂/ZnS-Systems, liegt der Valenzbandoffset im Vergleich zu den Theoriewerten zwischen der 112 und der 135-Oberflächenstöchiometrie. Das Cu(In,Ga)Se₂/ZnS-System

	CdS	CdSe	CdTe	ZnS	ZnSe	ZnTe
Cd 3d _{5/2}	403,48	403,86	404,39	-	-	-
Zn 2p _{3/2}	-	-	-	1020,17	1020,75	1021,11
S 2p	159,90	-	-	160,20	-	-
Se 3d	-	52,59	-	-	52,86	-
Te 3d _{5/2}	-	-	571,76	-	-	571,88

Tabelle 9.1: Bindungsenergien aller relevanten Emissionslinien in Bezug auf das jeweilige Valenzbandmaximum. Alle Werte sind in Elektronenvolt gegeben.

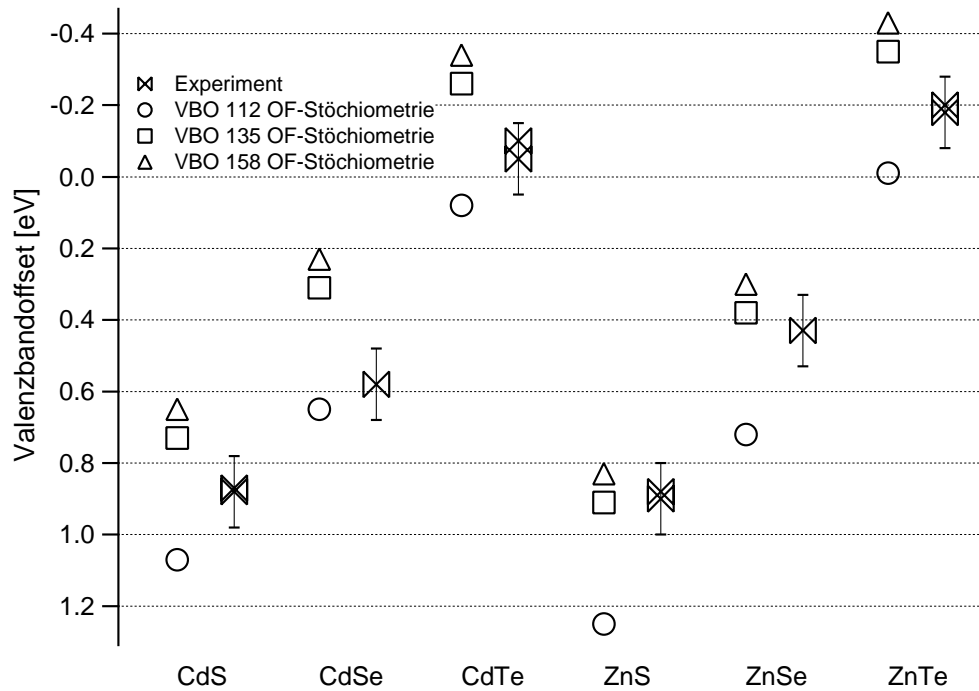


Abbildung 9.1: Valenzbandoffsets von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Systemen mit unterschiedlichen Pufferschichten. Neben den experimentellen Werten sind die Werte der theoretisch bestimmten Bandanpassungen aufgetragen [42, 58].

tendiert jedoch zu einem Valenzbandoffset, der einer kupferarmen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche zugeordnet werden kann. Im Hinblick auf die Kupferanreicherung der Absorberoberfläche des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ -Systems könnte der Austausch von Cadmium durch Zink in der Pufferschicht die grenzflächenbedingte Anreicherung von Kupfer verhindern. Jedoch ist dieses Verhalten für das ZnSe und das ZnTe -System nicht zu erkennen. Über eine mögliche Ursache kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Weitere Experimente wären sinnvoll, um den Einfluss der Pufferschicht eingehender zu untersuchen. Zink könnte durch Eindiffusion in die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche eine Grenzflächenreaktion zwischen Puffer- und Absorberschicht unterstützen. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass Zink einen kleineren Ionenradius als Cadmium besitzt. Einen möglichen Zusammenhang zwischen chemischen Grenzflächenreaktionen und einer Kupferanreicherung bzw. Kupferverarmung an der Absorberoberfläche soll im abschließenden Diskussionskapitel untersucht werden.

Die experimentell bestimmten Valenzbandoffsets der ZnSe - und ZnTe -Systeme zeigen jedoch keinen deutlichen Bezug zu den theoretisch bestimmten Valenzbandoffsets der kupferarmen $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5/\text{ZnSe}$ - bzw. $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5/\text{ZnTe}$ -Systeme. Vielleicht könnte hier die Grenzflächenreaktion zwischen Absorber und Puffer durch eine höhere Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kation und Anion in der Pufferschicht unterdrückt worden sein. Die höhere Differenz würde zu einer stärkeren chemischen Bindung in der Pufferschicht führen, was die Eindiffusion von Zink nur im Falle des ZnS erlauben würde.

10. Temperaturabhängige Oberflächenphotospannung

In diesem Kapitel wird eine modifizierte Methode zur Messung der Oberflächenphotospannung vorgestellt. Mit dieser Herangehensweise wird ein erweiterter Einblick in die elektronische Struktur der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche und der Cu(In,Ga)Se₂/CdS-Grenzfläche ermöglicht.

Der Vorteil dieser Untersuchung liegt in der vollständigen Reduktion der Bandverbiegung des Cu(In,Ga)Se₂-Halbleitersystems. In Abbildung 10.1 ist dieser Effekt verdeutlicht. Auf der linken Seite ist ein Halbleiter mit einer Bandverbiegung an der Oberfläche dargestellt. Wird dieser Halbleiter abgekühlt und mit einer Strahlungsenergie von $h\nu > E_G$ beleuchtet (rechte Seite), dann reduziert sich die Bandverbiegung um den Betrag der Oberflächenphotospannung. Wird eine Flachbandsituation erreicht, dann entspricht die Oberflächenphotospannung der Bandverbiegung des Halbleiters an der Oberfläche im Ausgangszustand. Die Notwendigkeit das Halbleitersystem während der Beleuchtung zu kühlen, kann an den in Kapitel 3.2.1 auf Seite 28 hergeleiteten Abhängigkeiten verdeutlicht werden. Hierzu muss lediglich die Oberflächenphotospannung der Leerlaufspannung V_{oc} gleichgesetzt werden. Die Leerlaufspannung ist über die Sperrsättigungsstromdichte j_0 von der Temperatur abhängig. Die Oberflächenphotospannung bzw. die Leerlaufspannung lässt sich durch eine Temperaturerniedrigung, die zu einem Abfall der Sperrsättigungsstromdichte führt, erhöhen.

Mittels Photoemissionsmessungen kann die Differenz der Bindungsenergie einer Emissionslinie des Cu(In,Ga)Se₂-Substrates bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen bestimmt werden. Wird bei tiefen Temperaturen eine Flachbandsituation erreicht, dann entspricht die Bindungsenergie-Differenz der Bandverbiegung der Halbleiteroberfläche bei Raumtemperatur. Die Beleuchtung des Halbleiters erfolgt durch die Messung selbst. Die Synchrotronstrahlung dient hierbei nicht nur zur Erzeugung von Photoelektronen. Vielmehr werden hierbei Elektronen-Loch-Paare erzeugt, da die Anregungsenergie deutlich oberhalb der Energielücke liegt.

10.1. Experimentelle Herangehensweise

Für diese Untersuchung ist eine Kühlung der Probe bei gleichzeitiger Photoemissionsmessung mit hoher Oberflächenempfindlichkeit notwendig. Diese Voraussetzungen können mit dem integrierten UHV-System SOLIAS am Synchrotron BESSY II erfüllt werden. Einen kühl- und heizbarer Probenmanipulator bietet die Möglichkeit von SXPS-Untersuchungen in einem Temperaturbereich von -170 bis +100 °C. Hierfür wurden kontaminationsfreie Cu(In,Ga)Se₂- und CuGaSe₂-Oberflächen präpariert. Die Bindungsenergien in Bezug auf das Valenzbandmaximum der In 4*d*-Linie (Cu(In,Ga)Se₂) wurden zu 17,23 eV bzw. der Ga 3*d*-Linie (CuGaSe₂) zu 19,19 eV bestimmt. Beide Proben wurden auf eine Temperatur von ca. -170 °C mit einem mit Stickstoff gefüllten Probenmanipulator abgekühlt. Nach 30 Minuten wurde die Emissionslinie des Ga 3*d*/In 4*d*-Paares bzw. die der Ga 3*d*-Emissionslinie gemessen. Der Durchfluss des Stickstoffes wurde reduziert und die Probe erwärmte sich mit einer Rate von etwa 1 K/min. Diese sehr geringe Temperaturrate gewährleistet ein thermisches Gleichgewicht zwischen Probenoberfläche und Thermoelement. Im Temperaturbereich nahe Raumtemperatur ermöglicht ein zusätzliches Heizen der Probe den Temperaturbereich auf 100 °C auszudehnen. Bei jeder Tem-

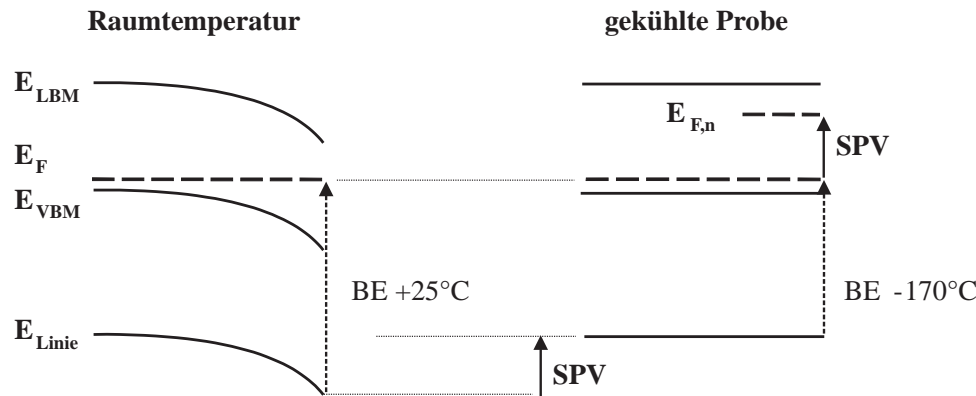


Abbildung 10.1: Vereinfachte Darstellung des Temperatureinflusses auf ein Halbleiterbanddiagramm. Liegt an der Halbleiteroberfläche eine Bandverbiegung vor (links) kann diese durch Abkühlen und Beleuchten des Halbleiters vollständig reduziert werden (rechts). Die existierende Bandverbiegung kann aus der Differenz der Bindungsenergien vor und nach dem Abkühlen ermittelt werden.

peraturerhöhung von 2 K wurden die Emissionslinien des Ga 3d/In 4d-Paares bzw. die Emissionslinie des Ga 3d spektroskopiert. Anhand der Verschiebung der Emissionslinie kann nun die bei Raumtemperatur vorliegende Bandverbiegung und die Lage des Fermi-Niveaus mit (Raumtemperatur) und ohne (-170 °C) Bandverbiegung bestimmt werden. In Abbildung 10.2 ist eine solche Messung an einer Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche dargestellt. Hierbei wurden die Ga 3d/In 4d-Emissionslinien ausgehend von -170 (unten) - bis zu +100 °C (oben) über der kinetischen Energie dargestellt. Je dunkler die Farbschattierung, desto höher die Intensität der Photoelektronenemission. Die Anregungsenergie betrug 80 eV. Das Erwärmen der Probenoberfläche führt zu einer Verschiebung der energetischen Lage der Emissionslinien, da die Bandverbiegung an der Probenoberfläche während der Erwärmung zunimmt. Anschließend wurden beide Proben jeweils mit einer CdS-Schicht bedeckt. Die Aufdampfzeit betrug 2 min. Ab dieser CdS-Aufdampfzeit konnte bei Grenzflächenexperimenten keine weitere Verschiebung der Bindungsenergien im Substrat beobachtet werden. Hinsichtlich der Bandverbiegung im Cu(In,Ga)Se₂-Absorber sollten die Grenzflächen in dieser Versuchsreihe möglichst vollständig ausgebildet sein. Zudem bietet diese geringe Bedeckung, selbst bei einer Anregungsenergie von 80 eV, die Möglichkeit der Substratspektroskopie. Beide Absorber/Puffer-Systeme wurden nun der gleichen Mess-, Kühl-, und Aufwärmprozedur unterzogen. Die Resultate dieser Untersuchung werden im folgenden Kapitel eingehend vorgestellt und diskutiert.

10.2. Die Bestimmung der Bandanpassung zwischen Volumen und Oberfläche des Cu(In,Ga)Se₂-Systems

Auf der linken (rechten) Seite in Abbildung 10.3 ist der Verlauf der Position des Valenzbandes einer Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche (CuGaSe₂-Oberfläche) vor und nach dem Aufbringen einer CdS-Schicht dargestellt. Die Position des Valenzbandes der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche bei Raumtemperatur beträgt 1,0 eV. Dies unterstreicht die sehr gute Reproduzierbarkeit, bei einem Vergleich dieser Messung ($h\nu=80$ eV) mit der bereits dargestellten UPS-Messung ($h\nu=21$ eV), in Kapitel 6.2 auf Seite 61 (1,05 eV). Das Abkühlen des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers führt zu einer Reduktion des Abstandes zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum auf einen Wert von 0,57 eV. Dieser Wert entspricht der Position des Fermi-Niveaus an der Halbleiteroberfläche, die

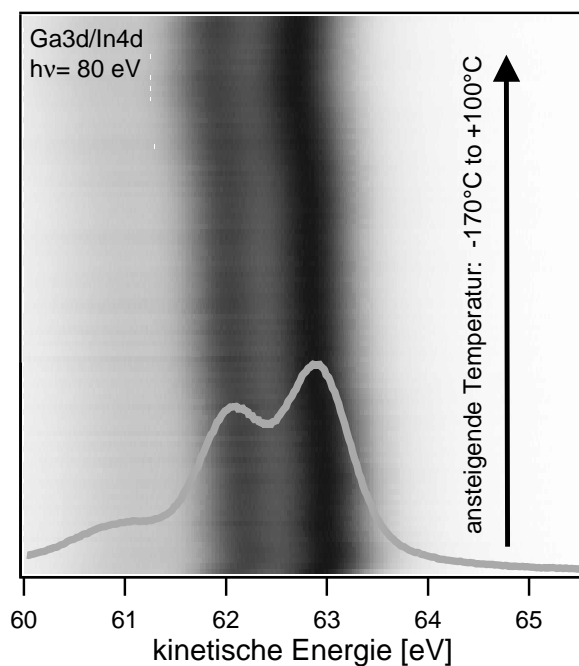


Abbildung 10.2: Ga 3d/In 4d Emission einer Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche in einem Temperaturbereich von -170 (unten) bis +100 °C (oben). Je höher die Intensität des aufgenommenen Photoemissionsspektrums ist, desto dunkler erscheint die Farbe in dieser Darstellung. Der energetische Verlauf der Emissionslinie in Abhängigkeit von der Temperatur kann somit anhand des dunklen senkrechten Farbstreifens nachvollzogen werden. Beim Aufwärmen der Probe ist eine Verschiebung der kinetischen Energie zu kleineren Werten zu erkennen.

keine Bandverbiegung aufweist. Bei zusätzlicher Beleuchtung der Probenoberfläche konnte bei dieser Temperatur keine Verschiebung der Bindungsenergie registriert werden, was das Vorliegen einer Flachbandsituation bestätigt. Der temperaturabhängige Verlauf der Bindungsenergie zeigt bei Temperaturen kleiner als -150 °C einen unerwarteten Anstieg. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Probenoberfläche zu Beginn der Messung noch nicht vollständig abgekühlt war. Die Situation eines flachen Bandes wurde somit am Minimum der Kurve erreicht, bei der die tatsächliche Oberflächentemperatur auf den Minimalwert gesunken war. Bei einer CdS-Bedeckung wurde die Position des Fermi-Niveaus des gekühlten Systems auf 0,49 eV bestimmt. Somit hat die CdS-Schicht lediglich einen Einfluss auf die Bandverbiegung der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche, aber nur einen geringen Einfluss auf die Position des Valenzbandmaximums relativ zum Fermi-Niveau in der kupferarmen Oberflächenphase. Desweiteren könnte die aufgebraute CdS-Schicht die Oberflächenrekombination erniedrigen, was zu einer höheren Oberflächenphotospannung führen würde. Der Temperaturbereich zwischen 50 und 100 °C zeigt jedoch bei allen Untersuchungen einen konstanten Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum. Würde das aufgebraute CdS die Oberflächenphotospannung erhöhen, dann sollte der Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum in diesem Temperaturbereich zunehmen.

Kapazität-Spannungs-Messungen ergaben eine Position des Fermi-Niveaus im Volumen des Cu(In,Ga)Se₂-Halbleiters von 0,2 eV. Diese beiden experimentellen Ergebnisse erlauben eine Bestimmung des Bandenergiendiagramms zwischen der kupferarmen Oberflächenphase und dem kupferreicheren Volumen des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers mit und ohne CdS-Pufferschicht. Dieses Banddiagramm ist in Abbildung 10.4 dargestellt. Die Bandanpassung zwischen einer kontaminationsfreien Cu(In,Ga)₃Se₅-Oberfläche und des Cu(In,Ga)Se₂-Volumens ist der linken Seite dieser Abbildung zu entnehmen. Aus den beiden experimentell bestimmten Werten für das Fermi-Niveau an der Oberfläche unter Flachbandbedingungen und im Volumen des Halbleiters ergibt sich ein Valenzbandoffset von 0,37 eV. Dies ist eine sehr gute Übereinstimmung mit dem theoretisch bestimmten Wert von 0,34 eV [42]. Das Aufbringen einer CdS-Schicht führt zu einer geringfügig höheren Position des Valenzbandes in der kupferarmen Oberflächenphase und demnach zu einem um 80 meV verringerten Valenzbandoffset zwischen Oberfläche und Volumen von 0,29 eV.

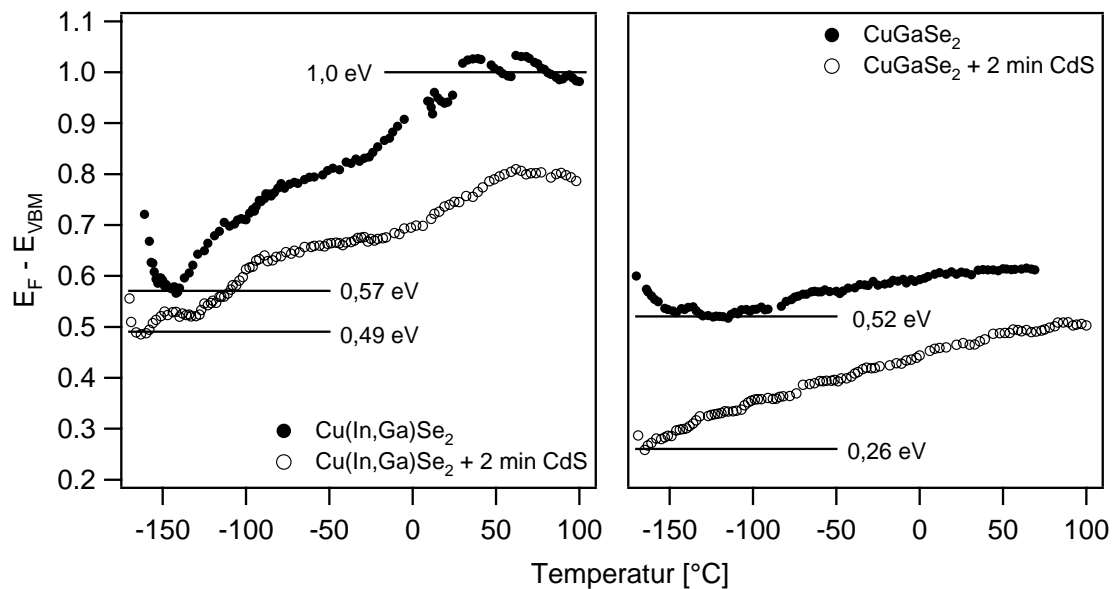


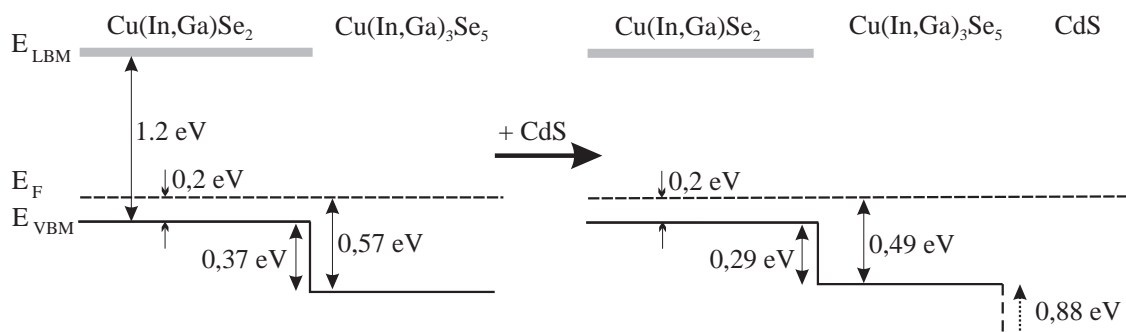
Abbildung 10.3:

links: Verlauf des Valenzbandes einer Cu(In,Ga)Se_2 -Oberfläche vor und nach dem Aufbringen einer CdS-Schicht. Bei tiefen Temperaturen konnte die Position des Fermi-Niveaus in der Bandlücke unter Flachbandbedingungen bestimmt werden.

rechts: Das Aufbringen der CdS-Schicht bewirkt bei der CuGaSe_2 -Oberfläche eine deutliche Verringerung des Abstandes zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum.

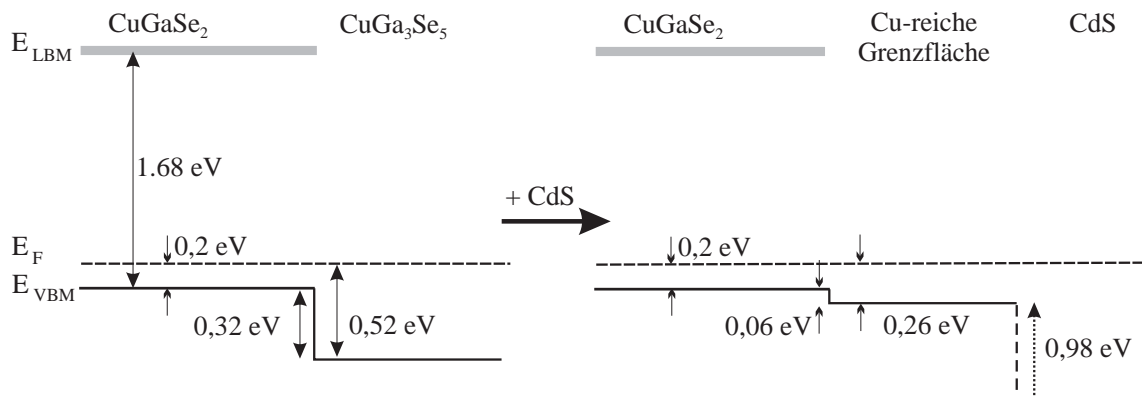
Die experimentellen Ergebnisse für das CuGaSe_2 -System sind in Abbildung 10.5 zusammengefasst. Der Valenzbandoffset zwischen der kupferarmen CuGa_3Se_5 -Oberfläche und der Volumenphase konnte zu $0,32\text{ eV}$ bestimmt werden. Im Vergleich zu dem Cu(In,Ga)Se_2 -System bestätigen sich die theoretischen Ergebnisse von Zhang *et al.*, die gezeigt hatten, dass der Galliumanteil keinen Einfluss auf die Position des Valenzbandes des Cu(In,Ga)Se_2 -Systems haben sollte. Nachdem die CuGa_3Se_5 -Oberfläche mit einer dünnen CdS-Schicht belegt wurde, konnte, im Gegensatz zu dem Cu(In,Ga)Se_2 -System mit 30% Gallium, eine deutlich höhere energetische Lage des Valenzbandmaximums der kupferarmen CuGa_3Se_5 -Oberflächenphase nachgewiesen werden. Diese große Verschiebung führt zu einem fast vollständig reduzierten Valenzbandoffset zu der CuGaSe_2 -Volumenphase.

Ebenso bestätigt nun auch diese Untersuchung, dass ein höherer Galliumgehalt einen höheren Valenzbandoffset zu CdS zur Folge haben muss. Der Grund hierfür kann nun in einer durch die Grenzflächenausbildung induzierten höheren Position des Valenzbandes der CuGaSe_2 -Oberfläche genannt werden. Die in vorangegangenen Kapiteln oft diskutierte Kupferanreicherung der galliumreichen Systeme, die zu einer stärkeren p-d-Abstoßung im Valenzband führt, kann anhand der höheren energetischen Lage des Valenzbandes des CuGaSe_2 -Systems bestätigt werden.

**Abbildung 10.4:**

links: Bandanpassung zwischen einer kontaminationsfreien $\text{Cu(In,Ga)}_3\text{Se}_5$ -Oberfläche und dem Cu(In,Ga)Se_2 -Halbleitervolumen. Der experimentell bestimmte Valenzbandoffset stimmt sehr gut mit dem theoretisch bestimmten Wert von 0,34 eV überein.

rechts: Modifizierte Bandanpassung durch das Aufbringen von einer CdS-Schicht. Die aufgebrauchte CdS-Schicht führt zu einer kleinen Reduktion des Valenzbandoffsets zwischen Absorberoberfläche und Absorbervolumen von 80 meV.

**Abbildung 10.5:**

links: Bandanpassung zwischen einer kontaminationsfreien CuGa_3Se_5 -Oberfläche und dem CuGaSe_2 -Halbleitervolumen. Wie auch bereits theoretische Arbeiten gezeigt hatten, hat der Anteil an Gallium keinen nennenswerten Einfluss auf die Position des Valenzbandmaximums.

rechts: Das Aufbringen von CdS führt jedoch bei dem CuGaSe_2 -System zu einer fast vollständigen Reduktion des Valenzbandoffsets zwischen Oberfläche und Volumen. Neben dem Valenzbandoffset zwischen CuGaSe_2 und CdS ist die vorliegende drastische Erhöhung des Valenzbandmaximums ein weiterer Hinweis auf die Ausbildung einer kupferreichen Grenzfläche.

Teil V.

Abschließende Diskussion

11. Die Grenzflächenausbildung zwischen Absorber- und Pufferschicht

Im letzten Teil der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der Grenzflächenausbildung in Abhängigkeit vom Gallium- und Kupfergehalt des Solarzellenabsorbers zusammengefasst. Diese Zusammenstellung bildet die Überleitung zur Formulierung von Mechanismen der Grenzflächenausbildung, die im zweiten Teil dieses Kapitels vorgestellt werden. Im Anschluss werden mögliche Ursachen für die beobachteten Mechanismen diskutiert, die einerseits chemischer andererseits elektronischer Natur sein könnten.

11.1. Zusammenstellung der Ergebnisse

Die umfangreichsten Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an dem technologisch interessantesten $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ -System mit einem Galliumgehalt von etwa 30% durchgeführt. Bei der Grenzflächenausbildung von kupferreich präparierten Cu(In,Ga)Se_2 -Oberflächen mit CdS konnte eine Kupferverarmung an der Oberfläche nachgewiesen werden. Es wurde eine Verschiebung der Position des Fermi-Niveaus zum Leitungsband an der Absorberoberfläche beobachtet. Die Kupferverarmung setzt ein, wenn die energetische Lage des Fermi-Niveaus in der Bandlücke einen Sättigungswert von etwa 0,6 eV bezüglich des Valenzbandmaximums erreicht. Die Sättigung kann mit der Selbstkompensation erklärt werden. Im Vergleich hierzu zeigen kupferarm präparierte Cu(In,Ga)Se_2 -Oberflächen mit einem Galliumgehalt von 30% eine leichte Tendenz zu einem Anstieg der Kupferkonzentration an der Oberfläche während der Grenzflächenausbildung zu CdS. Diese Oberflächen zeichnen sich durch einen großen Abstand des Fermi-Niveaus zum Valenzbandmaximum von etwa 1,0 eV aus, der sich bei der Grenzflächenausbildung auf etwa 0,6 eV verringert. Beide Systeme zeigen einen vergleichbaren Valenzbandoffset von 0,88 eV (kupferarm) bzw. 1,0 eV (kupferreich) und eine nahezu identische Lage des Fermi-Niveaus. Jedoch geht aus diesen Ergebnissen nicht hervor, was die Triebkraft für dieses Verhalten ist. Aus diesem Grund werden im übernächsten Kapitel über mögliche Ursachen für dieses Verhalten diskutiert.

Die Grenzflächenausbildung des $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ -Systems mit einem Galliumanteil von 30% zeigt, dass eine mittlere Kupferkonzentration an der Grenzfläche mit einem Valenzbandoffset korreliert ist, der zwischen den theoretisch bestimmten Valenzbandoffsets des kupferreichen $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ - und des kupferarmen $\text{Cu(In,Ga)}_3\text{Se}_5/\text{CdS}$ -Systems liegt. Aus diesem Grund ist es naheliegend auch andere experimentell bestimmte Bandanpassungen mit den theoretisch bestimmten Valenzbandoffsets (Tabelle 11.1) zu vergleichen. Dies würde eine qualitative Beurteilung erlauben, ob sich durch die Grenzflächenausbildung eine kupferreiche, eine kupferarme oder eine Chalkopyrit-Oberfläche mittlerer Kupferkonzentration ausgebildet hat.

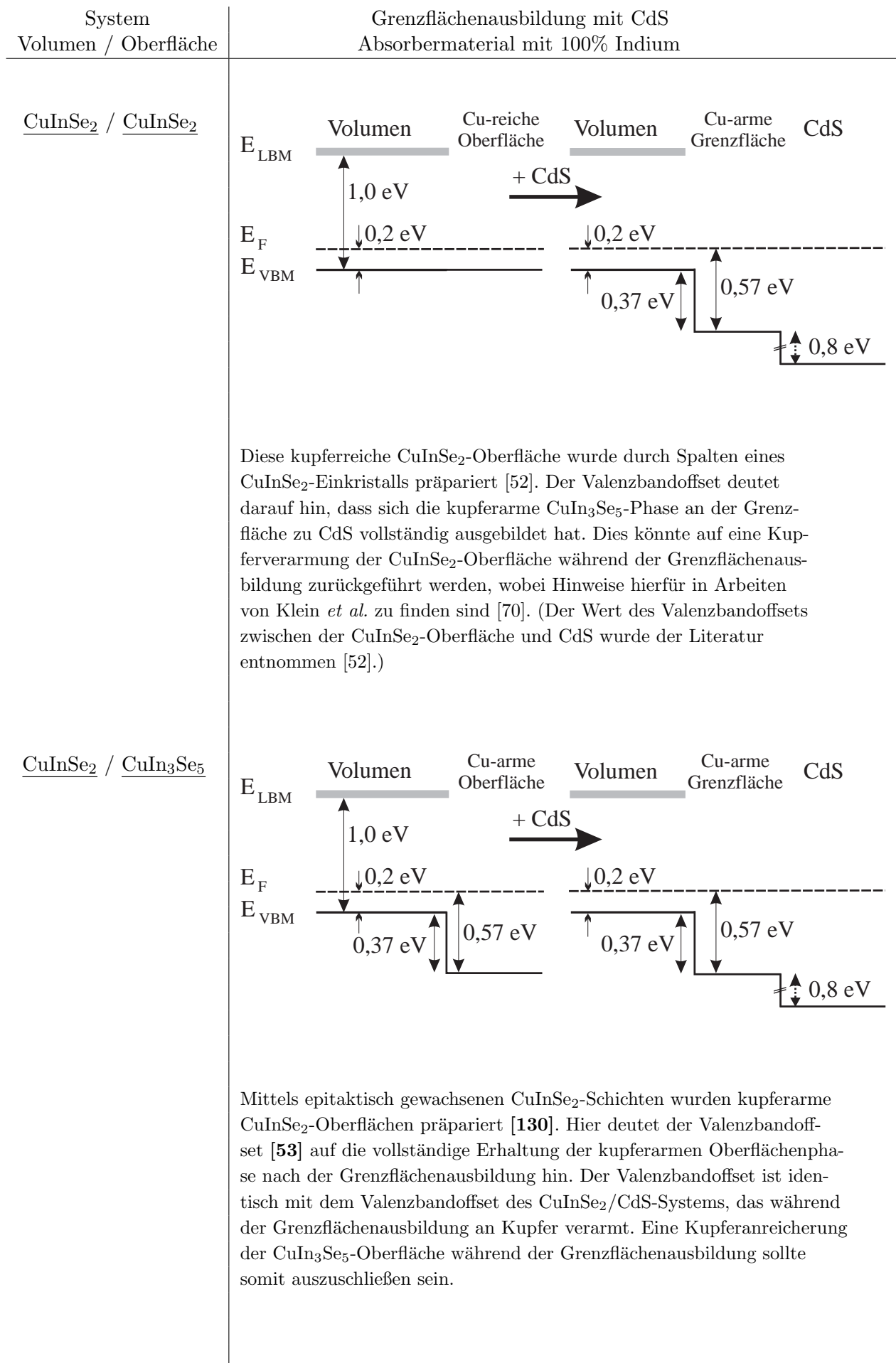
CuGaSe_2 -Absorber, deren Oberfläche kupferreich präpariert wurden, zeigen keine Kupferverarmung während des Aufbringens von CdS. Ein Vergleich der experimentell bestimmten Valenzbandoffsets von 0,98 eV (kupferarme Oberfläche) und 0,95 eV (kupferreiche Oberfläche) mit dem Valenzbandoffset in Tabelle 11.1 deutet darauf hin, dass sich eine kupferreiche CuGaSe_2 -Oberfläche nach der CdS-Deposition ausbildet, bzw. erhalten bleibt.

System	E_{VBO}	Publikation
CuInSe ₂ / CdS	1,07 eV	[57]
CuIn ₃ Se ₅ / CdS	0,73 eV	[42]
CuIn ₅ Se ₈ / CdS	0,65 eV	[58]
CuGaSe ₂ / CdS	1,01 eV	[8]

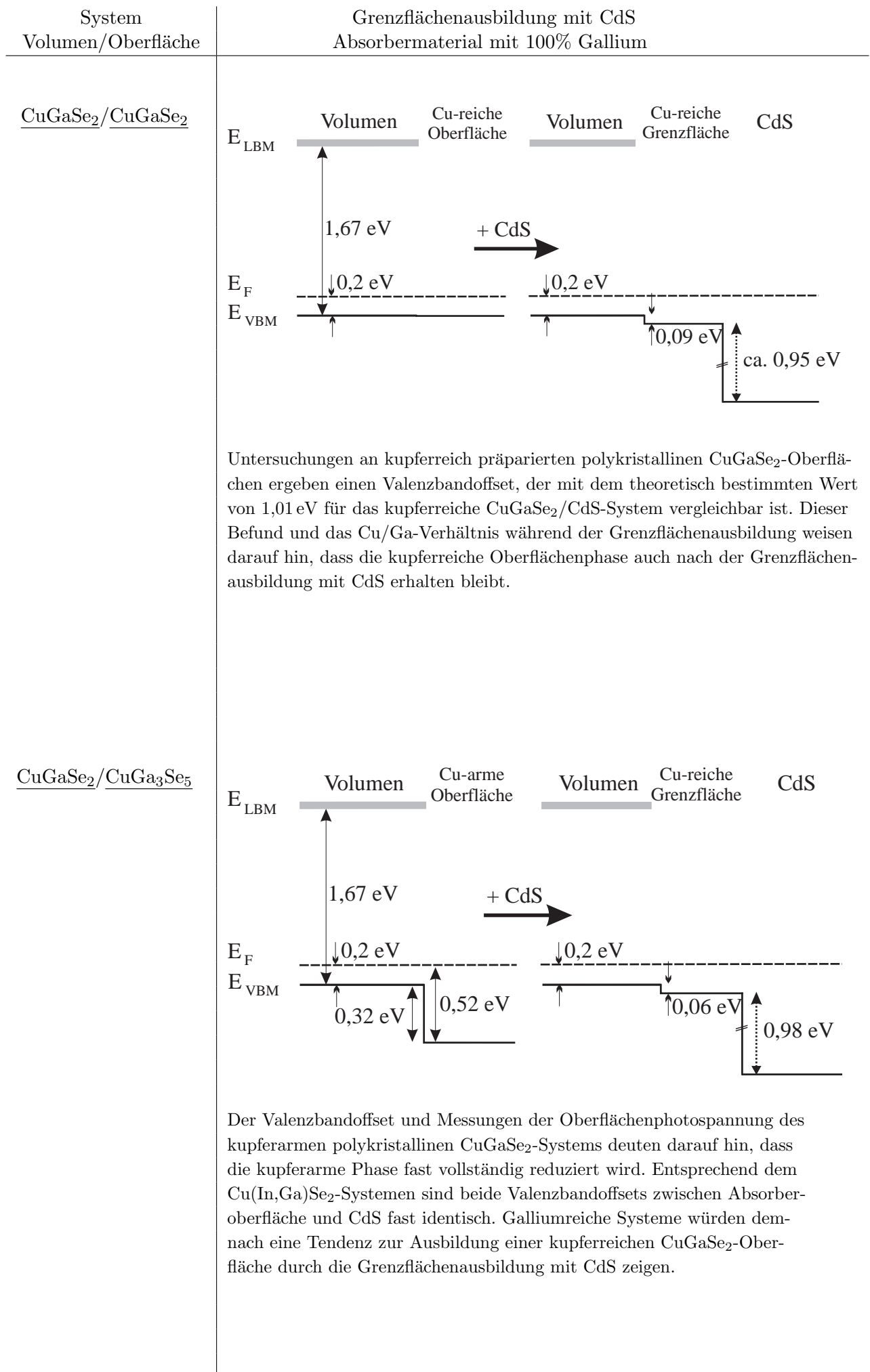
Tabelle 11.1: Zusammenstellung errechneter Valenzbandoffsets (E_{VBO}) zwischen Chalkopyrit-Absorber und CdS-Pufferschicht in Abhängigkeit vom Kupfergehalt des Absorbers. Diese Ergebnisse dienen zur Beurteilung, ob eine kupferreiche oder eine kupferarme Oberfläche nach der Grenzflächenausbildung mit CdS vorliegt.

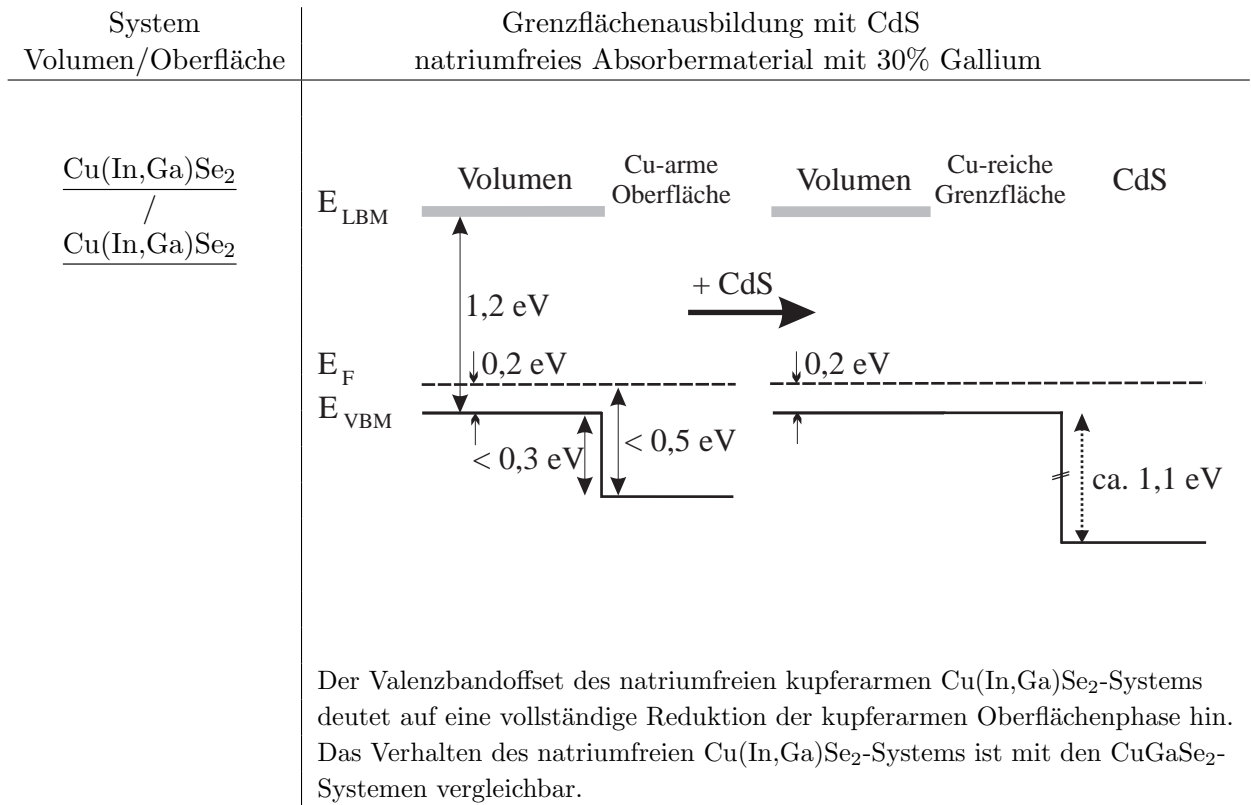
Die Beobachtungen, dass eine kupferarme Oberflächenphase verschwindet oder entsteht, steht in engem Zusammenhang mit der Beweglichkeit des Kupfers im Chalkopyrit-System. Zeitabhängige Messungen der Kapazität weisen ebenfalls auf eine Korrelation zwischen der Position des Fermi-Niveaus und der Dotierkonzentration im Absorber hin. Zeitabhängige Ladungsträgerkonzentrationen konnten mit einem Diffusionsmechanismus von Kupferatomen beschrieben werden. Durch die quantitative Auswertung der Simulation konnte ein Diffusionskoeffizient für Kupfer in Cu(In,Ga)Se₂ bestimmt werden, der im Vergleich mit Literaturwerten mit interstitiell diffundierendem Kupfer im Chalkopyrit-Wirtsgitter übereinstimmt. Somit war es möglich, die Kupferdiffusion zwischen Absorberoberfläche und Absorbervolumen mit zwei unterschiedlichen Methoden zu untersuchen.

Durch die Kombination unterschiedlicher Analysemethoden können Banddiagramme von Chalkopyrit-Valenzbändern, vor und nach der Grenzflächenausbildung zu CdS erstellt werden. Diese Banddiagramme, bestehend aus Volumenphase, Oberflächenphase und Pufferschicht, sind auf den folgenden Seiten für verschiedene Systeme mit unterschiedlichem Kupfer- und Galliumgehalt in tabellarischer Form zusammengestellt. Die Bandanpassung zwischen Oberfläche und Volumen des Absorbers konnte durch Kombination von spannungsabhängigen Messungen der Kapazität und temperaturabhängigen Oberflächenphotospannungsmessungen bestimmt werden. Bei Systemen, die eine kupferreiche Absorberoberfläche oder natriumfreie Absorber beinhalten, wurden keine Oberflächenphotospannungsmessungen durchgeführt. Bei diesen Systemen wurde das Bandenergiediagramm aus der Position des Fermi-Niveaus im Volumen und des Valenzbandoffsets zwischen Puffer- und Absorberschicht bestimmt.



System Volumen / Oberfläche	Grenzflächenausbildung mit CdS Absorbermaterial mit 30% Gallium
$\frac{\text{Cu(In,Ga)Se}_2}{\text{Cu(In,Ga)Se}_2}$	
$\frac{\text{Cu(In,Ga)Se}_2}{\text{Cu(In,Ga)}_3\text{Se}_5}$	
	<p>Bei polykristallinen kupferreichen Cu(In,Ga)Se_2-Oberflächen weisen der Valenzbandoffset und der Verlauf des Cu/Ga-Verhältnis während der Grenzflächenausbildung auf die Ausbildung einer Grenzflächenphase mittlerer Kupferkonzentration während der Grenzflächenausbildung hin. Die Grenzflächenausbildung würde demnach eine Verarmung der Cu(In,Ga)Se_2-Oberfläche an Kupfer induzieren.</p>
	<p>Der Valenzbandoffset, Messungen der Oberflächenphotospannung und das Cu/Ga-Verhältnis deuten darauf hin, dass sich die kupferarme Phase von polykristallinen Cu(In,Ga)Se_2-Schichten während der Grenzflächenausbildung an Kupfer anreichert. Der Valenzbandoffset zwischen Grenzfläche und Volumen und das Cu/Ga-Verhältnis sind nach der Grenzflächenausbildung vergleichbar mit dem kupferreichen Cu(In,Ga)Se_2-System. Somit könnte sich bei beiden Systemen eine mittlere Kupferkonzentration durch die Grenzflächenausbildung mit CdS einstellen.</p>





11.2. Mechanismen der Grenzflächenausbildung

Mit den im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Interpretationen der Ergebnisse können Mechanismen der Grenzflächenausbildung zwischen Absorber und CdS-Pufferschicht definiert werden. Drei Hypothesen sollen diese Mechanismen zusammenfassen:

1. Hypothese der Grenzflächenausbildung

Der Valenzbandoffset zwischen Absorberoberfläche und Pufferschicht ist unabhängig von der Ausgangskupferkonzentration der Absorberoberfläche.

Der Valenzbandoffset zwischen Absorber- und Pufferschicht ist im Allgemeinen abhängig von der Zusammensetzung der Absorberoberfläche. Ein höherer Kupferanteil würde beispielsweise zu einer stärkeren Abstoßung der Kupfer d-Orbitale mit den Selen p-Orbitalen im Valenzband des Absorbers führen. Die veränderte energetische Lage des Valenzbandmaximums des Absorbers würde einen höheren Abstand zwischen den beiden Valenzbandkanten von Absorber- und Pufferschicht induzieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass die Zusammensetzung der Grenzfläche jedoch unabhängig von der initiellen Zusammensetzung der Absorberoberfläche vor der Grenzflächenausbildung ist. Somit ist der Valenzbandoffset abhängig von der Kupferkonzentration, die nach der Grenzflächenausbildung an der Absorberoberfläche vorliegt. Der Valenzbandoffset zeigt keine Abhängigkeit von der Zusammensetzung bzw. von der Kupferkonzentration der Ausgangssituation.

Ob eine kupferarme Oberflächenphase bestehen bleibt, oder sich eine solche Phase während der Grenzflächenausbildung zu CdS bildet, kann mit der zweiten Hypothese der Grenzflächenausbildung beantwortet werden:

2. Hypothese der Grenzflächenausbildung

a) **Galliumreiche Systeme zeigen eine kupferreiche Zusammensetzung der Grenzfläche.**

b) **Indiumreiche Systeme neigen zu einer kupferarmen Zusammensetzung der Grenzfläche.**

Desweiteren wurde der Einfluss von Natrium im Rahmen dieser Arbeit nicht eingehend systematisch in Bezug auf den Gallium- und Kupfergehalt untersucht. Dennoch kann mittels einer 3. Hypothese über den Einfluss des Natriums spekuliert werden:

3. Hypothese der Grenzflächenausbildung

Natriumfreie Systeme zeigen eine Tendenz kupferreiche Grenzflächen auszubilden.

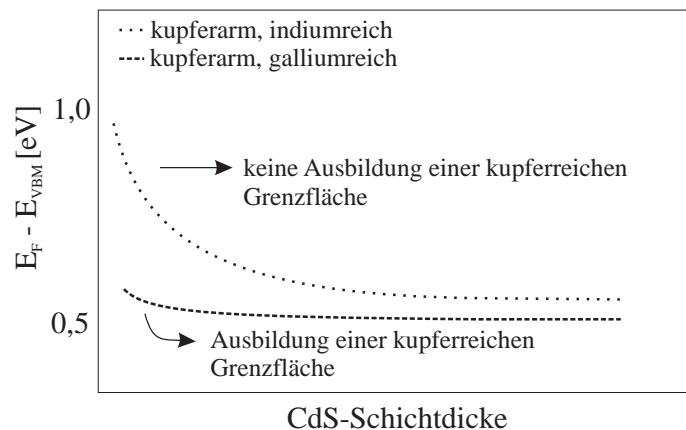
11.3. Mögliche Ursachen für die beobachteten Mechanismen

In diesem abschließenden Kapitel soll über mögliche Ursachen für die Mechanismen der Grenzflächenausbildung diskutiert werden, wobei Lösungsvorschläge chemischer und elektronischer Natur geprüft werden sollen. Da trotz systematischer Untersuchungen die Einflussgrößen immer noch vielfältig sind, sollen die folgenden Lösungsvorschläge lediglich als Ansätze für ein besseres Verständnis der Grenzflächenausbildung des komplexen Chalkopyrit-Systems dienen. Eine vollständige Aufklärung der Triebkräfte für die beobachteten Grenzflächenausbildungen ist nicht möglich.

11.3.1. Chemische Eigenschaften

Entsprechend den vorangestellten Hypothesen gilt es zum einen die Frage zu klären, warum sich kupferarme Oberflächen nur dann mit Kupfer anreichern, wenn sie einen hohen Galliumanteil aufweisen. Messungen der Oberflächenphotospannung zeigen, dass an der Oberfläche von galliumreichen Systemen eine sehr geringe Bandverbiegung von etwa 10 meV im Vergleich zu 300-400 eV bei indiumreichen Systemen existiert. Ebenso konnte bei CuInSe_2 -Systemen eine Bandverbiegung von 300 meV nachgewiesen werden [52]. Die hohe Bandverbiegung an der Oberfläche von indiumreichen Systemen führt zu einem großen Abstand des Fermi-Niveaus zum Valenzbandmaximum von etwa 0,8-1,0 eV. Bei galliumreichen Systemen wurde ein wesentlich kleinerer Abstand von ca. 0,5-0,6 eV bestimmt. In Abbildung 11.1 ist der schematische Verlauf des Valenzbandmaximums beider Systeme während der Grenzflächenausbildung mit CdS dargestellt. Die Bandverbiegung des indiumreichen Systems wird während der Grenzflächenausbildung abgebaut. Eine Ausbildung einer kupferreichen Grenzflächenphase konnte nicht nachgewiesen werden. Galliumreiche Systeme weisen einen konstanten Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum auf. Die Ausbildung einer Raumladungszone, die einen größeren Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum des p-dotierten CuGaSe_2 -Systems induzieren sollte, ist nicht möglich, da die aufgebrachte schwach n-dotierte CdS-Schicht zu dünn ist. Messungen der Oberflächenphotospannung und die Bestimmung der Bandanpassungen deuten auf die Ausbildung einer kupferreichen CuGaSe_2 -Phase an der Grenzfläche hin.

Abbildung 11.1: Verlauf des Valenzbandmaximums für ein kupferarmes, indiumreiches (entsprechend Abbildung 8.3) und ein kupferarmes, galliumreiches (entsprechend Abbildung 8.12) Chalkopyrit-System während der Grenzflächenausbildung mit CdS. Die Bandverbiegung des indiumreichen Systems wird abgebaut, wobei sich an der Grenzfläche keine kupferreiche CuInSe_2 -Phase ausbildet. Das galliumreiche System weist keine Bandverbiegung an der Oberfläche auf. Untersuchungen zur Bandanpassung deuten jedoch auf die Ausbildung einer kupferreichen CuGaSe_2 -Phase an der Grenzfläche hin.



In Abhängigkeit vom Galliumanteil wäre die folgende chemische Reaktion für das kupferarme Chalkopyrit-Systeme denkbar, die die beschriebenen Beobachtungen erklären könnten:

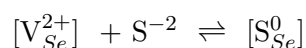
galliumreich, kupferarm



Diese chemische Reaktion stellt das mögliche Szenario der Grenzflächenbildung des galliumreichen Systems dar. CdS könnte unter Bildung von CdSe die Ausbildung einer kupferreichen CuGaSe₂-Grenzfläche begünstigen. Da die freien Bildungsenthalpien der kupferarmen Chalkopyrit-Phasen unbekannt sind, können die freien Reaktionsenthalpien nicht bestimmt werden. Bei Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie konnte jedoch eine Zunahme der relativen Kupferkonzentration nicht beobachtet werden. Trotzdem deuten der Valenzbandoffset und die Ergebnisse der Oberflächenphotospannung auf das Vorliegen der kupferreichen CuGaSe₂-Phase hin. Die vorliegende Reaktionsgleichung könnte auch hierauf eine Antwort geben. Liegt die CuGaSe₂- und die Ga₂S₃-Phase an der Grenzfläche vor, dann entspricht das relative Verhältnis von Kupfer zu Gallium dem einer kupferarmen Oberflächenphase. Mittels Photoelektronenspektroskopie kann somit keine Zunahme der Kupferkonzentration beobachtet werden, da der Kupferanteil bei der Auswertung auf den Galliumanteil der CuGaSe₂- und der Ga₂S₃-Phase bezogen wird.

Eine Bandverbiegung an einer Chalkopyrit-Oberfläche wird in der Literatur auf die Existenz von Selen-Leerstellen zurückgeführt [123–125]. Solche Selen-Leerstellen sind Donatoren, die die Elektronenkonzentration im Leitungsband erhöhen und somit den Abstand zwischen Leitungsbandunterkante und Fermi-Niveau an der Oberfläche verringern sollten. Da indiumreiche Systeme eine solche Bandverbiegung an der Oberfläche aufweisen, könnte die Chemie der Grenzfläche von der Existenz solcher Selen-Leerstellen beeinflusst sein. Bei indiumreichen Systemen könnte der Schwefel die vorhandenen Donatoren kompensieren, was zu einer Reduktion der Bandverbiegung führen sollte:

indiumreich, kupferarm



Die Besetzung der Selen-Leerstellen mit Schwefel könnte die chemische Reaktion, die bei galliumreichen Systemen abläuft unterbinden. Somit würde für das indiumreiche System die Möglichkeit nicht bestehen eine kupferreiche Grenzfläche durch die beschriebene Grenzflächenreaktion auszubilden. Über den Verbleib des Cadmiums können keine detaillierten Aussagen getroffen werden. Möglicherweise könnte das überschüssige Cadmium die Oberfläche wieder verlassen. Diese Überlegung könnte die Beobachtungen des Schwefelüberschusses während des Anfangsstadiums der Grenzflächenbildung erklären (Kapitel 8.5.1 auf Seite 96).

Zusätzlich könnte über den Einfluss von Natrium spekuliert werden, der im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht systematisch untersucht wurde. Natriumfreie Absorberschichten zeigen einen kleinen Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum. Demzufolge dürften solchen Oberflächen keine Bandverbiegung und keine Selen-Leerstellen enthalten. Die Verwendung von natriumhaltigem Substratglas führt zu Na₂Se-Ausscheidungen im Absorbermaterial [10]. Das Fehlen von Natrium sollte zu einem Überschuss an Selen und nicht zu einer Ausbildung von Selen-Leerstellen an der Oberfläche führen. Somit ist die Situation vergleichbar mit

der Situation galliumreicher Systeme. Beide Systeme zeigen keine wesentliche energetische Verschiebung des Fermi-Niveaus während der Grenzflächenausbildung mit CdS. Natriumfreie und indiumreiche Systeme könnten aufgrund der Abwesenheit von Selen-Leerstellen entsprechend dem Reaktionsmechanismus des CuGaSe₂/CdS-Systems zu einer Ausbildung einer kupferreichen CuInSe₂-Phase an der Grenzfläche führen.

Letztendlich stellt sich die Frage, warum eine galliumreiche Oberfläche keine Bandverbiegung bzw. keine Selen-Leerstellen im Gegensatz zu einer indiumreichen Oberfläche aufweist. Ein möglicher Grund könnte auch hier das Natrium sein. Vielleicht ist die Diffusion des Natriums durch die Absorberschicht für das indiumreiche System mit der um etwa 0,2 Å größeren Gitterkonstante begünstigt. Somit könnte nicht der Galliumanteil, sondern der Anteil an Natrium bestimmend für die Ausbildung einer kupferreichen Oberfläche sein. Galliumreiche Oberflächen sind möglicherweise natriumarm, was die Bildung von Selenleerstellen unterbinden würde. Weitere systematische Untersuchungen über den Einfluss des Natriums wären somit notwendig, um diese Überlegungen zu bestätigen.

Weiterhin gilt es das Verhalten von Chalkopyrit-Systemen aufzuklären, deren Oberflächen bereits vor der Grenzflächenausbildung mit CdS kupferreich sind. Indiumreiche Systeme zeigen eine Kupferverarmung und somit das Bestreben eine kupferarme Grenzfläche auszubilden, wobei galliumreiche Systeme keine Kupferverarmung aufweisen. Auch für diese Systeme könnten chemische Reaktionen formuliert werden, die bei der Grenzflächenausbildung von kupferreichen Chalkopyrit-Oberflächen und CdS ablaufen könnten:

indiumreich, kupferreich



galliumreich, kupferreich



Beide kupferreiche Systeme könnten unter Bildung von CdSe und Cu₂S kupferarme Grenzflächen ausbilden. Eine thermodynamische Betrachtung ist auch an dieser Stelle nicht möglich, da die freien Bildungsenthalpien der kupferarmen Phase nicht verfügbar sind. Allerdings könnten die freien Enthalpien von chemischen Reaktionen ohne die Beteiligung einer kupferreichen Phase zwischen CdS und Absorber hilfreich sein. In Kapitel 8.5.2 auf Seite 101 wurden solche Reaktionen im Rahmen der temperaturinduzierten Grenzflächenreaktionen bereits vorgestellt. Indiumreiche Systeme zeigen deutlich niedrigere freie Reaktionsenthalpien als galliumreiche Systeme, wobei die freie Reaktionsenthalpie der galliumreichen Systeme in fast allen untersuchten Reaktionen sogar positive Werte angenommen hat. Somit könnte indirekt eine qualitative Aussage getroffen werden, dass die oben dargestellte Reaktion mit CdS unter Bildung der kupferarmen CuIn₃Se₅-Phase nur für das CuInSe₂-System ablaufen dürfte. In einer Arbeit von Löher *et al.* wurde von einer temperaturinduzierten Ausbildung von Cu_xS_y nach der Grenzflächenausbildung zwischen CuInSe₂ und CdS berichtet, was diese Überlegungen ebenfalls bestätigen könnte.

11.3.2. Elektronische Eigenschaften

Neben den chemischen Eigenschaften der Grenzfläche können auch elektronische Eigenschaften in Betracht gezogen werden. Entsprechend der vorangegangenen Diskussion weisen kupferarme, indiumreiche Oberflächen eine Bandverbiegung auf, wohingegen den kupferarmen, galliumreichen oder natriumfreien Systemen keine Bandverbiegung zugesprochen werden konnte. In Anlehnung an das Modell der Selbstkompensation, könnte die Anreicherung und die Verarmung von Chalkopyrit-Oberflächen an Kupfer auch in Zusammenhang mit der Existenz einer Raumladungszone an der Oberfläche diskutiert werden.

Ein im Kristallverband befindliches Kupferatom kann durch eine Verschiebung des Fermi-Niveaus zur Leitungsbandunterkante von Cu^+ zu Cu^0 umgeladen werden. Auf der linken Seite in Abbildung 11.2 ist die Situation vor und auf der rechten Seite die Situation während der Umladung dargestellt. Die Position des Fermi-Niveaus sei in Abschnitt G (Generation von Cu^0 -Atomen) hoch genug, um das Umladepotential E_{ULP} zu erreichen. Das neutrale Kupfer sollte aufgrund eines Konzentrationsgradienten in das Volumen des Absorbers diffundieren. Wenn das Cu^0 -Atom jedoch die Region R (Rekombination) der Raumladungszone erreicht, so liegt das Fermi-Niveau unterhalb des Umladepotentials. Das Kupfer sollte demnach wieder als Cu^+ -Ion vorliegen. Wird das Cu^+ -Ion nicht auf einen Gitterplatz im Chalkopyrit-Wirtsgitter eingebaut, erfährt das Cu^+ -Ion eine elektrostatische Kraft in Richtung des Volumens des Absorbers. Die zuerst durch Diffusion transportierten neutralen Kupferatome können durch die Existenz des elektrischen Feldes in der Raumladungszone als Kupferionen in Richtung des Volumens des Halbleiters transportiert werden. Würden Kupferionen aus dem Volumen an die Oberfläche transportiert werden, dann würden diese eine elektrostatische Kraft in Richtung des Volumens des Halbleiters erfahren, so lange sie sich im Bereich R befinden. Möglicherweise könnte dieses Bild auf die Grenzflächenausbildung von Chalkopyrit-Absorbern mit CdS übertragen werden. Eine Anreicherung oder eine Verarmung der Absorberoberfläche kann nur in Zusam-

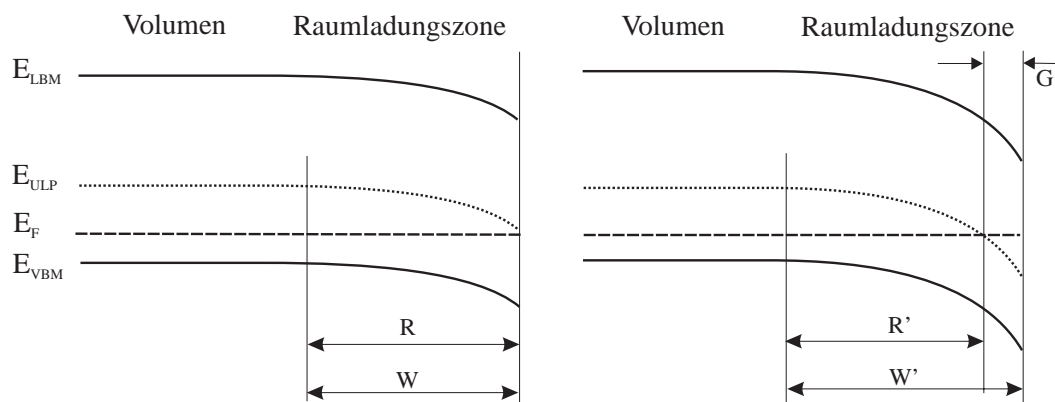


Abbildung 11.2:

links: Leitungs- und Valenzbandkante einer Absorberoberfläche mit einer Raumladungszone der Weite W . Das Fermi-Niveau liegt im Bereich der Raumladungszone unterhalb des Umladepotential E_{ULP} . Kupferatome können nicht umgeladen werden.

rechts: Im Bereich G befindet sich das Fermi-Niveau oberhalb des Umladepotentials E_{ULP} . Kupferatome des Kristallverbands können im Bereich G zu neutralen Kupferatomen umgeladen werden. Diese diffundieren über Zwischengitterplätze in Bereich R' . Dort liegt das Fermi-Niveau jedoch unterhalb des Umladepotentials, was eine erneute Umladung des neutralen Kupferatoms in ein positiv geladenes Kupferion beinhaltet. Da sich diese Ionen jedoch noch innerhalb der Raumladungszone befinden, erfahren diese eine elektrostatische Kraft in Richtung des Volumens des Halbleiters.

menhang mit positiv geladenen Kupferionen betrachtet werden, da das Fermi-Niveau sowohl in der Raumladungszone an der Oberfläche, als auch im Volumen des Halbleiters unterhalb des Umladepotentials liegen sollte. Der Transport von Kupferionen vom Volumen zur Oberfläche ist begünstigt, wenn die Bandverbiegung an der Absorberoberfläche klein ist. Diese Aussage würde mit der Grenzflächenausbildung von galliumreichen oder natriumfreien Systemen übereinstimmen. Die Kupferionen erfahren eine kleinere elektrostatische Kraft in Richtung des Volumens als bei Systemen mit einer großen Bandverbiegung an der Oberfläche. Liegt eine große Bandverbiegung vor, so sollte der Transport von Kupferionen von der Oberfläche in das Volumen des Absorbers begünstigt sein, was auf indiumreiche Systeme übertragen werden könnte. Leider kann mit diesem Modell nur über die Qualität des Kupfer-Transportes spekuliert werden. Eine Ursache für das Einsetzen eines Kupfer-Transportes kann lediglich für die kupferreichen Systeme gegeben werden, da hier das bereits bekannte Modell der Selbstkompensation, das bereits im Grundlagenkapitel beschrieben wurde, als Erklärungsmodell herangezogen werden könnte. Die Ursache für einen einsetzenden Kupfertransport vom Volumen des Absorbers an die Oberfläche geht aus diesem Modell nicht hervor.

Aufgrund der Komplexität des untersuchten Materialsystems können nur Modellvorschläge diskutiert werden. Eine Entscheidung, ob der Grenzflächenmechanismus rein chemischer oder rein elektronischer Natur ist, kann nicht getroffen werden. Ebenso könnten auch beide diskutierte Effekte das Grenzflächenverhalten des Chalkopyrit/CdS-Systems beeinflussen.

11.3.3. Auswirkungen auf die Eigenschaften der Solarzelle

Auch wenn Ursachen der experimentellen Beobachtungen noch zur Diskussion stehen, können die experimentellen Befunde Hinweise auf die elektrischen Eigenschaften von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen geben. Wie bereits im Grundlagenkapitel 2.3 auf Seite 10 berichtet wurde, ist die Existenz der kupferarmen Oberflächenphase notwendig, um die Grenzflächenrekombination der photogenerierten Ladungsträger zu verringern. Ebenso wurde in der Zielsetzung dieser Arbeit die Sättigung der Leerlaufspannung von galliumreichen Absorbersystemen vorgestellt. Natriumfreie und galliumreiche Solarzellenabsorber weisen schlechtere elektrische Kenngrößen auf. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass genau diese Systeme keine kupferarme Oberflächenphase nach der Grenzflächenausbildung aufweisen. Indiumreiche Systeme zeigen zwar eine sehr große Tendenz kupferarme Oberflächen auszubilden oder zu erhalten, die kleine energetische Bandlücke schränkt jedoch die maximal erreichbare Leerlaufspannung ein. Die Erhöhung der Leerlaufspannung mit steigendem Galliumgehalt bzw. steigendem Bandabstand ist nur soweit möglich, so lange die kupferarme Phase auch nach der Grenzflächenausbildung bestehen bleibt und die Grenzflächenrekombination reduziert werden kann.

12. Schlussfolgerungen und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist, den Einfluss von Grenzflächeneigenschaften auf die beobachtete Sättigung der Leerlaufspannung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen zu untersuchen. Die verwendeten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorberschichten sollen aus einer Produktionslinie für Solarzellen entnommen werden. Die Untersuchungen und die daraus gewonnen Erkenntnisse können somit auf technologisch interessante und praxisrelevante Bauteile übertragen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren auf das $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -System übertragen, das eine Untersuchung von solarzellenrelevanten Absorberoberflächen ermöglicht. Unterschiedlich präparierte $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Halbleiter wurden aus der Produktionslinie entnommen und mit einer Selen-Deckschicht versehen. Diese schützt die Halbleiteroberfläche nicht nur vor Kontaminationen während der Lagerung und des Transportes an Luft, vielmehr konserviert diese Schicht auch die Solarzelleneigenschaften des Absorbers. Nur durch dieses Verfahren war es möglich, eine systematische Untersuchung von Ober- und Grenzflächen im Ultrahochvakuum durchzuführen. Durch eine reproduzierbare $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Präparation und einer gezielten Variation der Parameter dieses Halbleitersystems konnten die Ober- und Grenzflächeneigenschaften untereinander verglichen werden. Dies ermöglichte einen Einblick in die Mechanismen, denen alle Grenzflächenbildungen dieses Systems zugrunde liegen.

Die Untersuchung des Selbstkompensationsverhaltens des Chalkopyrit-Systems stellt einen Teil der vorliegenden Arbeit dar. Die Korrelation zwischen einer Reduktion der Kupferkonzentration an der Oberfläche und einem maximalen Abstand des Fermi-Niveaus zum Valenzbandmaximum in der Bandlücke des Absorbers, konnte im Rahmen dieser Arbeit mittels Photoelektronenspektroskopie experimentell nachgewiesen werden. Zeitabhängige Messungen der Kapazität an Solarzellen mit identisch präparierten Absorberschichten und die Simulation dieser Ergebnisse deuten ebenfalls auf einen Selbstkompensationsmechanismus in Verbindung mit einem Diffusionsprozess von Kupferatomen hin.

Die Beobachtung einer sich ändernden Kupferkonzentration während der Grenzflächenbildung zu der CdS-Pufferschicht führte zu einer weiteren Studie der kupferarmen Phase an der Ober- und Grenzfläche des Absorbers. Es konnte gezeigt werden, dass das $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ -System mit einem Galliumgehalt von 30% zu einer mittleren Kupferkonzentration an der Absorberoberfläche neigt, unabhängig ob die Absorberoberfläche kupferreich oder kupferarm präpariert wurde. Das Bild einer starren Grenzfläche, die lediglich die Summe zweier Oberflächen darstellt, kann somit nicht mehr aufrechterhalten werden. Aussagen, die auf solchen theoretischen Betrachtungen beruhen, spiegeln somit nicht die reale Grenzfläche innerhalb eines Bauteils wieder.

Es ist seit längerer Zeit bekannt, dass Solarzellen, deren Absorber entweder einen hohen Galliumgehalt aufweisen oder natriumfrei präpariert wurden, zu schlechteren elektrischen Eigenschaften führen, als natriumhaltige Absorber mit einem geringen Galliumgehalt. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass galliumreiche Chalkopyrit-Systeme zu einer kupferreichen Grenzfläche neigen, unabhängig ob die Absorberoberflächen zuvor eine kupferreiche oder eine kupferarme Zusammensetzung aufwiesen. Ebenso zeigen natriumfrei präparierte Systeme ebenfalls eine Tendenz zu kupferreichen Grenzflächen.

Die Kombination von grundlagenorientierten Methoden im Ultrahochvakuum mit elektrischer Bauteilanalyse ermöglicht eine Korrelation von physikalischen Effekten von Halbleiter und

Halbleitergrenzflächen mit elektrischen Eigenschaften von Solarzellen. Somit könnten die schlechteren elektrischen Eigenschaften und die Sättigung der Leerlaufspannung von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen mit höherem Galliumgehalt auf die Abwesenheit der kupferarmen Oberfläche zurückgeführt werden. Das Fehlen der kupferarmen Phase an der Grenzfläche zwischen Absorber- und Pufferschicht sollte die Barriere zwischen Absorber- und Pufferschicht für positive Ladungsträger vermindern, was eine verstärkte Rekombination von Ladungsträgern an der Halbleiter-Heterogrenzfläche zur Folge hätte.

Ausblick

Durch die systematische Untersuchung des komplexen Chalkopyrit-Systems konnten die einzelnen Ergebnisse untereinander korreliert und in einem Grenzflächenmodell vereint werden. Dieses Grenzflächenmodell ist allerdings noch an einige Hypothesen geknüpft, die weitergehende Untersuchungen erfordern. Somit gilt es zum Beispiel, den Einfluss des Kations und des Anions der Pufferschicht auf den Chalkopyrit-Absorber getrennt voneinander zu untersuchen. Entsprechend der Modellvorstellung der Grenzflächenchemie könnte die Wechselwirkung zwischen Spezies der Pufferschicht und der Defektverteilung an der Absorberoberfläche einen Einfluss auf die Grenzflächenbildung und auch auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle haben. So könnte elementarer Schwefel einer Absorberoberfläche angeboten werden, um die Besetzung von Selen-Leerstellen näher zu untersuchen. Nur in einer weiteren Reduktion der Komplexität des untersuchten Materialsystems können die bisher gewonnen Erkenntnisse weiter untermauert werden.

Weiterhin enthalten die vorgestellten Untersuchungen erste Anzeichen, dass der Existenz von Natrium eine besondere Bedeutung beigemessen werden müsste. Erste experimentelle Ergebnisse deuten darauf hin, dass nicht der Galliumanteil, sondern möglicherweise die Existenz bzw. Abwesenheit von Natrium verantwortlich für die schlechteren elektrischen Eigenschaften der Solarzelle und die Sättigung der Leerlaufspannung mit zunehmendem Galliumgehalt sein könnte. Studien über den Einfluss von Natrium in Abhängigkeit vom Gallium- und Kupfergehalt des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers wären somit ebenfalls als sehr vielversprechend einzustufen.

Im Rahmen von Kapazitäts-Spannungs-Messungen wurde gezeigt, dass eine fruchtbare Kombination von Bauteilanalyse mittels elektrischer Methoden und grundlagenorientierter Untersuchung von Halbleitergrenzflächen im Ultrahochvakuum durchaus möglich ist. Grenzflächeneigenschaften die mit Photoelektronenspektroskopie analysiert werden, können mit Effekten korreliert werden, die bei der Analyse des ganzen Bauteils auftreten. Voraussetzung hierfür ist die möglichst identische Präparation von Grenzflächen im Grundlagen- und im technologisch interessanten Bauteilbereich. Untersuchungen zur Probenkapazität könnten zum Beispiel auch gänzlich im Vakuum durchgeführt werden. Somit könnten zusätzliche Einflussgrößen noch weiter vermindert werden. Eine Korrelation der beobachteten Effekte oder eine Simulation solcher Messungen wären eindeutiger und deutlich einfacher durchführbar. Eine erfolgreiche Kombination von Grundlagenforschung mittels Photoelektronenspektroskopie und elektrischen Methoden im Ultrahochvakuum wäre nicht nur von großem Interesse in der Photovoltaik. Auch andere Systeme, in denen Halbleiterkontakte die Eigenschaften des Bauteils bestimmen, könnten auf diese Weise untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, and R. Noufi, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **7**, 311 (1999).
- [2] R. Herberholz, V. Nadenau, U. Rühle, C. Köble, H. Schock, and B. Dimmler, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49**, 227 (1997).
- [3] W. Shafarman, R. Klenk, and B. McCandless, *Journal of Applied Physics* **79**, 7324 (1996).
- [4] M. Green, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **12**, 365 (2004).
- [5] K. Ramanathan, M. Contreras, C. Perkins, S. Asher, F. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, et al., *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **11**, 225 (2003).
- [6] M. Contreras, persönliche Mitteilung (2004).
- [7] D. Suri, K. Nagpal, and G. Chadha, *Journal of Applied Crystallography* **22**, 578 (1989).
- [8] S. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Journal of Applied Physics* **83**, 3192 (1998).
- [9] J. Hedström, H. Ohlsen, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, and H. W. Schock, *23th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* **23**, 364 (1993).
- [10] D. Braunger, D. Hariskos, G. Bilger, U. Rau, and H. W. Schock, *Thin Solid Films* **361-362**, 161 (2000).
- [11] V. Probst, J. Rimmasch, W. Riedl, W. Stetter, J. Holz, H. Harms, F. Karg, and H. W. Schock, *24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* pp. 144–147 (1994).
- [12] C. Heske, R. Fink, E. Umbach, W. Riedl, and F. Karg, *Applied Physics Letters* **68**, 3431 (1996).
- [13] C. Heske, G. Richter, Z. Chen, R. Fink, E. Umbach, W. Riedl, and F. Karg, *Journal of Applied Physics* **82**, 2411 (1997).
- [14] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, S. Kakar, T. van Buuren, C. Bostedt, L. Terminello, M. Grush, T. Callcott, et al., *Applied Physics Letters* **75**, 2082 (1999).
- [15] C. Heske, D. Eich, U. Groh, R. Fink, E. Umbach, T. v. Buuren, C. Bostedt, N. Franco, L. Terminello, M. Grush, et al., *Thin Solid Films* **361-362**, 360 (2000).
- [16] A. Klein, T. Löher, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, *14th European Photovoltaic Solar Energy Conference* pp. 2068–2071 (1997).
- [17] A. Klein, T. Löher, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, *Journal of Applied Physics* **80**, 5039 (1996).
- [18] R. Takei and H. Tanino, *Journal of Applied Physics* **79**, 2793 (1995).
- [19] J. Mandelkorn and J. Lamneck Jr., *Journal of Applied Physics* **44**, 4785 (1973).
- [20] M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schäffler, T. Walter, and H. W. Schock, in *1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (IEEE, Hawaii, 1994), pp. 156–159.
- [21] S. Zweigart, T. Walter, C. Köble, S. Sun, U. Rühle, and H. W. Schock, *24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* pp. 60–67 (1994).
- [22] V. Probst, W. Stetter, W. Riedel, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K.-D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva, et al., *Thin Solid Films* **2001**, 262 (2001).

- [23] K. Kushiya, *Thin Solid Films* **387**, 257 (2001).
- [24] N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Canava, and D. Lincot, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **11**, 437 (2003).
- [25] S. Spiering, A. Eicke, D. Hariskos, M. Powalla, N. Naghavi, and D. Lincot, *Thin Solid Films* **451-452**, 562 (2004).
- [26] S. Spiering, D. Hariskos, M. Powalla, N. Naghavi, and D. Lincot, *Thin Solid Films* **431-432**, 359 (2003).
- [27] M. Powalla, D. Hariskos, E. Lotter, M. Oertel, J. Springer, D. Stellbogen, B. Dimmler, and R. Schäffler, *Thin Solid Films* **431-432**, 523 (2003).
- [28] M. Contreras, T. Nakada, M. Hongo, A. Pudov, and J. Sites, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (2003).
- [29] A. Klein, Habilitationsarbeit, Technische Universität Darmstadt (2003).
- [30] H. W. Schock, persönliche Mitteilung (2004).
- [31] V. Srikant and D. R. Clarke, *Journal of Applied Physics* **83**, 5447 (1998).
- [32] M. Ruckh, D. Hariskos, U. Rühle, H. W. Schock, R. Menner, and B. Dimmler, 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference pp. 825–828 (1996).
- [33] D. Schmid, M. Ruckh, and H. Schock, *Applied Surface Science* **103**, 409 (1996).
- [34] I. M. Kötschau and H. W. Schock, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **64**, 1559 (2003).
- [35] I. M. Kötschau, G. Bilger, and H. W. Schock, *Material Research Society Symposium Proceeding* **763**, 1 (2003).
- [36] D. Liao and A. Rockett, *Applied Physics Letters* **82**, 2829 (2003).
- [37] A. Rockett, D. Liao, J. Heath, J. Cohen, Y. Strzhemechny, L. Brillson, K. Ramanathan, and W. Shafarman, *Thin Solid Films* **431.432**, 301 (2003).
- [38] H. Schock, *Solid State Physics* **34**, 147 (1994).
- [39] M. Weber, R. Scheer, H. Lewerenz, H. Jungblut, and U. Störkel, *Journal of the Electrochemical Society* **149**, 77 (2002).
- [40] R. Herberholz, U. Rau, H. W. Schock, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, K. Benz, and D. Cahen, *European Physical Journal Applied Physics* **6**, 131 (1999).
- [41] J. Jaffe and A. Zunger, *Physical Review B* **28**, 5822 (1983).
- [42] S. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Physical Review B* **57**, 9642 (1998).
- [43] R. Klenk, *Thin Solid Films* **387**, 135 (2001).
- [44] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek, and H. W. Schock, *Journal of Applied Physics* **87**, 584 (2000).
- [45] M. Turcu, O. Pakma, and U. Rau, *Applied Physics Letters* **80**, 2598 (2002).
- [46] H. Schock and U. Rau, *Physica B* **308-310**, 1081 (2001).
- [47] W. Schottky, *Zeitschrift für Physik* **113**, 367 (1939).
- [48] R. Anderson, *Solid-State Electronics* **5**, 341 (1962).
- [49] V. Heine, *Physical Review* **138**, 1689 (1965).
- [50] J. Tersoff, *Physical Review B* **30**, 4874 (1984).
- [51] J. Tersoff, *Physical Review Letters* **52**, 465 (1984).
- [52] T. Löher, W. Jaegermann, and C. Pettenkofer, *Journal of Applied Physics* **77**, 731 (1995).
- [53] T. Schulmeyer, R. Hunger, A. Klein, W. Jaegermann, and S. Niki, *Applied Physics Letters* **84**, 3067 (2004).

- [54] M. Morkel, L. Weinhardt, B. Lohmüller, C. Heske, and E. Umbach, *Applied Physics Letters* **79**, 4482 (2001).
- [55] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, and H. Schock, *Journal of Applied Physics* **73**, 2902 (1993).
- [56] A. Nelson, D. Niles, C. Schwerdtfeger, S.-H. Wei, A. Zunger, and H. Höchst, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **68**, 185 (1994).
- [57] S.-H. Wei and A. Zunger, *Applied Physics Letters* **63**, 2549 (1993).
- [58] S.-H. Wei and A. Zunger, *Journal of Applied Physics* **78**, 3846 (1995).
- [59] V. Nadenau, D. Braunger, D. Hariskos, and H. Schock, ICTMC-11 conference pp. 955–958 (1997).
- [60] A. Klein, J. Fritsche, W. Jaegermann, J. Schön, C. Kloc, and E. Bucher, *Applied Surface Science* **166**, 508 (2000).
- [61] T. Schulmeyer, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt (2001).
- [62] J. Fritsche, T. Schulmeyer, D. Kraft, A. Thißen, A. Klein, and W. Jaegermann, *Applied Physics Letters* **81**, 2297 (2002).
- [63] T. Schulmeyer, J. Fritsche, A. Thißen, A. Klein, and W. Jaegermann, *Thin Solid Films* **431-432**, 84 (2003).
- [64] G. Neumark, *Materials Science and Engineering* **R21**, 1 (1997).
- [65] M. Lee, M. Yeh, H. Huang, and C. Hong, *Japanese Journal of Applied Physics* **34(7A)**, 3543 (1995).
- [66] M. Haase, H. Cheng, J. DePuydt, and J. Potts, *Journal of Applied Physics* **67**, 448 (1989).
- [67] C. Van de Walle, D. Laks, G. Neumark, and S. Pentelides, *Physical Review B* **47**, 9425 (1993).
- [68] A. Zunger, S. Zhang, and S.-H. Wei, pp. 1–6 (1997).
- [69] S. Zhang and S.-H. Wei, *Physical Review B* **65**, 1 (2002).
- [70] A. Klein and W. Jaegermann, *Applied Physics Letters* **74**, 2283 (1999).
- [71] T. Löher, A. Klein, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, *Journal of Applied Physics* **81**, 7806 (1997).
- [72] A. Klein and T. Schulmeyer, in *Wide Gap Chalcopyrites*, edited by S. Siebentritt and U. Rau (Springer Verlag, Heidelberg, in press).
- [73] A. Zunger, *Applied Physics Letters* **83**, 57 (2003).
- [74] C. Kilic and A. Zunger, *Applied Physics Letters* **83**, 2007 (2003).
- [75] C. Kilic and A. Zunger, *Physical Review B* **68**, 1 (2003).
- [76] Y.-J. Zhao, C. Persson, S. Lany, and A. Zunger, *Applied Physics Letters* **85**, 5860 (2004).
- [77] K. Otte, T. Chasse, G. Lippold, B. Rauschenbach, and R. Szargan, *Journal of Applied Physics* **91**, 1624 (2002).
- [78] K. Otte, G. Lippold, D. Hirsch, R. Gebhardt, and T. Chasse, *Applied Surface Science* **179**, 203 (2001).
- [79] D. Kraft, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2004).
- [80] J. Fritsche, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2003).
- [81] A. Einstein, *Annalen der Physik* **17**, 132 (1905).
- [82] M. Seah, in *Practical Surface Analysis*, edited by D. Briggs and M. Seah (Wiley, J. and Sons, Chichester, 1990), pp. 201–255, 2nd ed.
- [83] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, and K. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, 1995).

- [84] M. Seah and W. Dench, *Surface and Interface Analysis* **1**, 2 (1979).
- [85] G. Margaritondo, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **3**, 829 (1984).
- [86] J. Waldrop, R. Grant, S. Kowalczyk, and E. Kraut, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **3**, 835 (1985).
- [87] I. Kojima and M. Kurahashi, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **42**, 177 (1987).
- [88] S. Hegedus and W. Shafarman, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **12**, 155 (2004).
- [89] M. Green, *Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications* (Prentice-Hall, 1981).
- [90] K. Emery, in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, edited by W. Chichester, A. Luque, and S. Hegedus (2003), pp. 702–711.
- [91] R. Bube, *Photovoltaic Materials*, vol. 1 of *Series on Properties of Semiconductor Materials* (Imperial College Press, London, 1998).
- [92] J. Parisi, D. Hilburger, M. Schmitt, and U. Rau, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **50**, 79 (1998).
- [93] J. Yang, A. Barnerjee, T. Glatfelter, S. Sugiyama, and S. Guha, *IEEE Photovoltaic Specialists Conference* pp. 563–568 (1997).
- [94] X. Wu, R. Dhere, Y. Yan, M. Romero, S. Zhang, J. Zhou, C. Dehart, A. Duda, C. Perkins, and B. To, *IEEE Photovoltaic Specialists Conference* pp. 531–534 (2002).
- [95] J. Hiltner and J. Sites, *28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* pp. 543–546 (2000).
- [96] J. Hiltner, Ph.D. thesis, Colorado State University (2001).
- [97] P. Blood and J. Orton, *The Electrical Characterisation of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States*, vol. 14 of *Techniques of Physics* (Academic Press, 1992).
- [98] K. Ramanathan, R. Noufi, J. Granata, J. Webb, and J. Keane, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **55**, 15 (1998).
- [99] D. Abou-Ras, *Thin Solid Films* (submitted).
- [100] U. Rau, M. Schmitt, J. Parisi, W. Riedel, and F. Karg, *Applied Physics Letters* **73**, 223 (1998).
- [101] M. Igalson and P. Zabierowski, *Thin Solid Films* **361-362**, 371 (2000).
- [102] M. Igalson, M. Bodegard, L. Stolt, and A. Jasenek, *Thin Solid Films* **431-432**, 153 (2003).
- [103] *AMPS-1D Manual, The Electronic Materials and Processing Research Laboratory at the Pennsylvania State University* (University Park, PA 16802).
- [104] H. Neumann, *Solar Cells* **16**, 317 (1986).
- [105] D. Soltz, G. Dagan, and D. Cahen, *Solid State Ionics* **28-30**, 1105 (2002).
- [106] K. Gartsman, L. Chernyak, V. Lyahovitskaya, and D. Cahen, *Journal of Applied Physics* **82**, 4282 (1997).
- [107] I. Lyubomirsky, M. Rabinal, and D. Cahen, *Journal of Applied Physics* **81**, 6684 (1997).
- [108] H. Föll, *Atomare Betrachtung der Diffusion (Vorlesungsskript Universität Kiel)* pp. 217–245 (2005).
- [109] U. Resch-Esser, N. Esser, D. Wang, M. Kuball, J. Zegenhagen, B. Fimland, and W. Richter, *Surface Science* **352-254**, 71 (1996).
- [110] D. Drews, A. Schneider, D. Zahn, D. Wolfram, and D. Evans, *Applied Surface Science* **104-105**, 485 (1996).
- [111] A. Nelson, G. Berry, A. Rockett, D. Shuh, J. Carlisle, D. Sutherland, and L. Terminello, *Applied Physics Letters* **70**, 1873 (1997).

- [112] M. Beerbom, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2001).
- [113] M. Kuznetsov, E. Shalaeva, M. Yakushev, and R. Tomlinson, *Surface Science* **530**, L297 (2003).
- [114] O. Madelung, ed., *Semiconductors Basic Data (2nd ed.)* (Springer Verlag, Berlin, 1996).
- [115] J. Shay, B. Tell, H. Kasper, and L. Schiavonne, *Physical Review B* **5**, 5003 (1971).
- [116] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 2 (1985).
- [117] W. Braun, A. Goldmann, and M. Cardona, *Physical Review B* **10**, 5069 (1974).
- [118] M. Turcu, I. Kötschau, and U. Rau, *Applied Physics A* **73**, 769 (2001).
- [119] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, T. van Buuren, C. Bostedt, L. Terminello, S. Kakar, M. Grush, T. Callcott, et al., *Applied Physics Letters* **74**, 1451 (1999).
- [120] R. Fritsche, E. Wisotzki, A. Thissen, A. Islam, A. Klein, W. Jaegermann, D. Rudolph, D. Tonti, and C. Pettenkofer, *Surface Science* **515**, 296 (2002).
- [121] R. Glang, in *Handbook of thin film technology*, edited by L. I. Maissel and R. Glang (McGraw-Hill, New York, 1983).
- [122] T. Nakada and A. Kunioka, *Applied Physics Letters* **74**, 2444 (1999).
- [123] D. Cahen and R. Noufi, *Applied Physics Letters* **54**, 558 (1988).
- [124] L. Kronik and D. Cahen, *Thin Film Cells and Technologies* pp. 453–457 (1998).
- [125] U. Rau, D. Braunger, R. Herberholz, H. Schock, J.-F. Guillemoles, L. Kronik, and D. Cahen, *Journal of Applied Physics* **86**, 497 (1999).
- [126] N. Stoffel, *Physical Review B* **28**, 3306 (1983).
- [127] D. Cahen and R. Noufi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **53**, 991 (1992).
- [128] *Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition* (CRC-press, 2003-2004).
- [129] A. Klein, *Halbleitergrenzflächen* (2000).
- [130] R. Hunger, T. Schulmeyer, A. Klein, W. Jaegermann, K. Sakurai, A. Yamada, P. Fons, K. Matsubara, and S. Niki, *Surface Science* **557**, 263 (2004).

Anhang

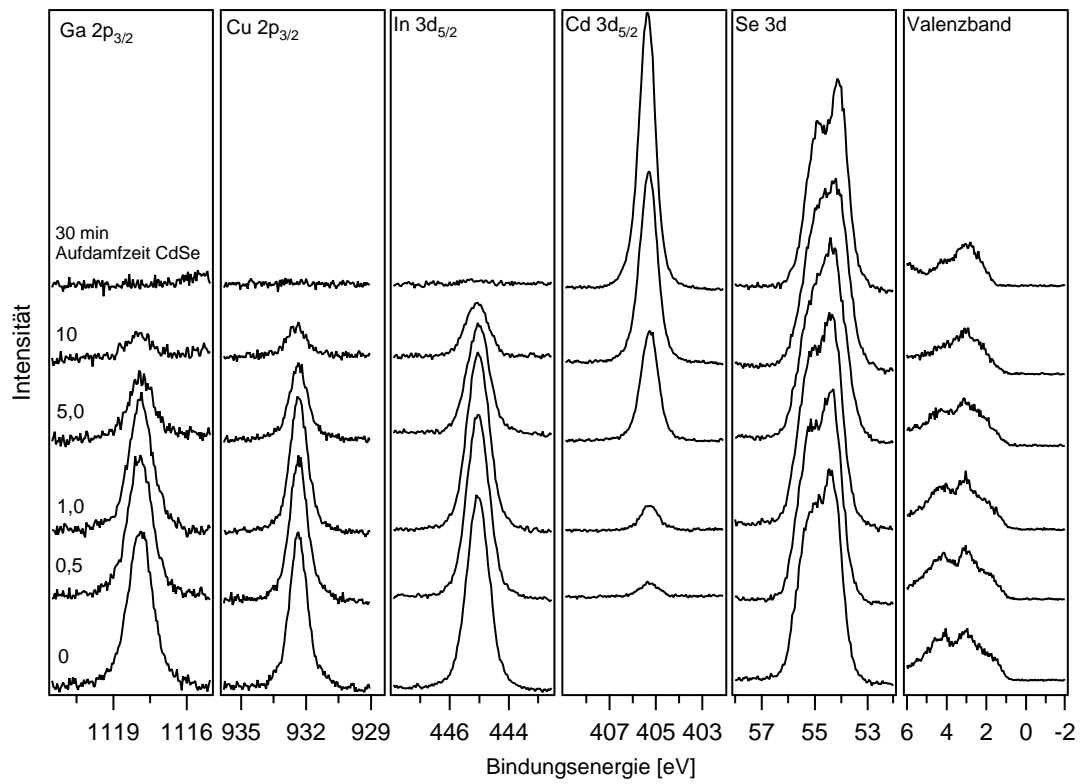


Abbildung 12.1: Grenzflächenbildung zwischen CdSe und Cu(In,Ga)Se₂.

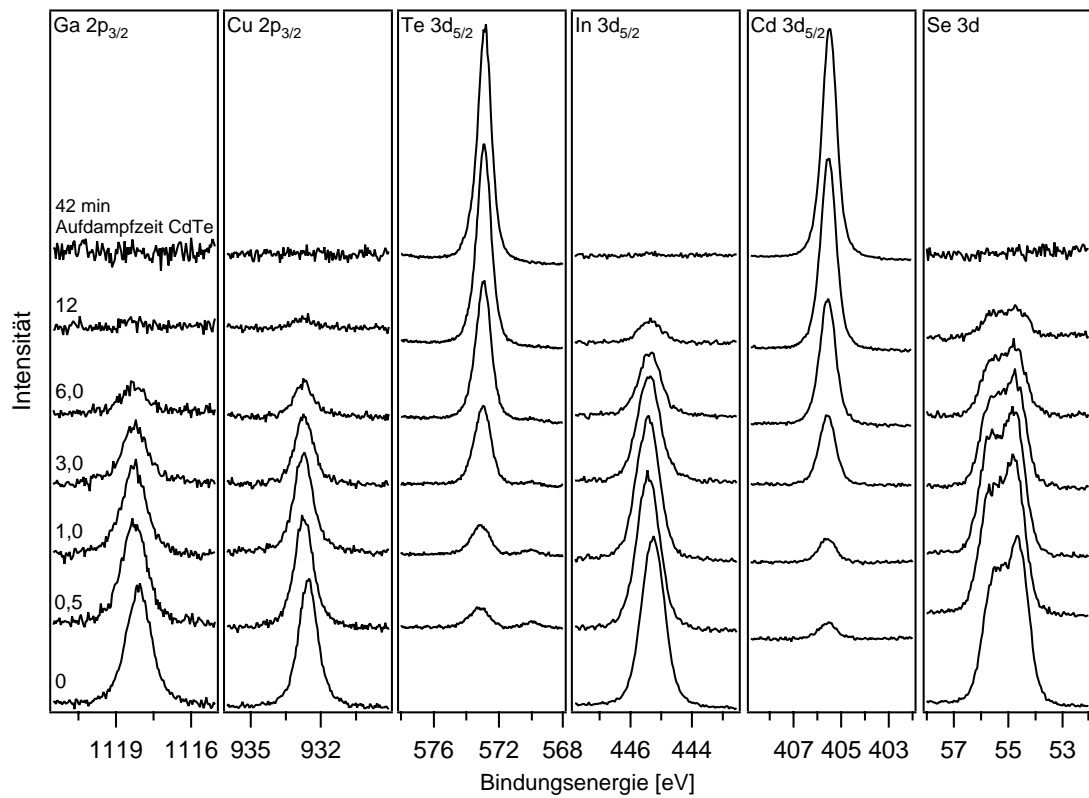


Abbildung 12.2: Grenzflächenbildung zwischen CdTe und Cu(In,Ga)Se₂.

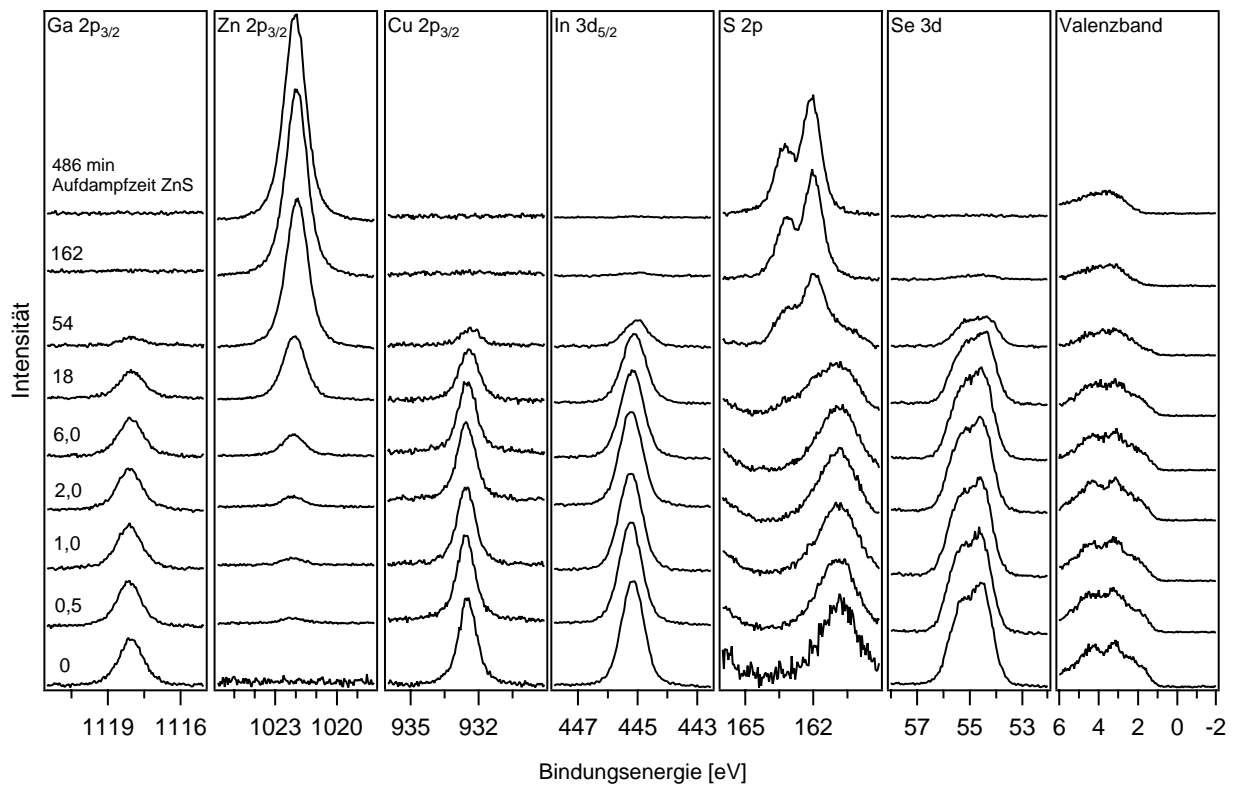


Abbildung 12.3: Grenzflächenbildung zwischen ZnS und Cu(In,Ga)Se₂.

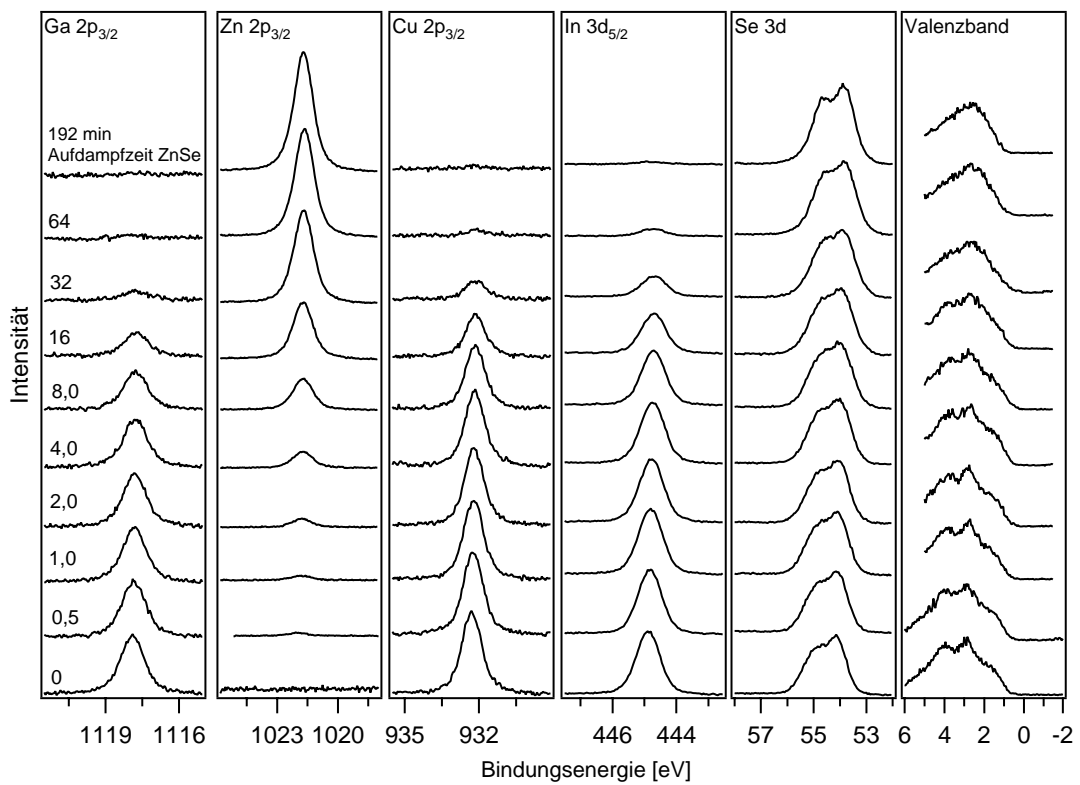


Abbildung 12.4: Grenzflächenbildung zwischen ZnSe und Cu(In,Ga)Se₂.

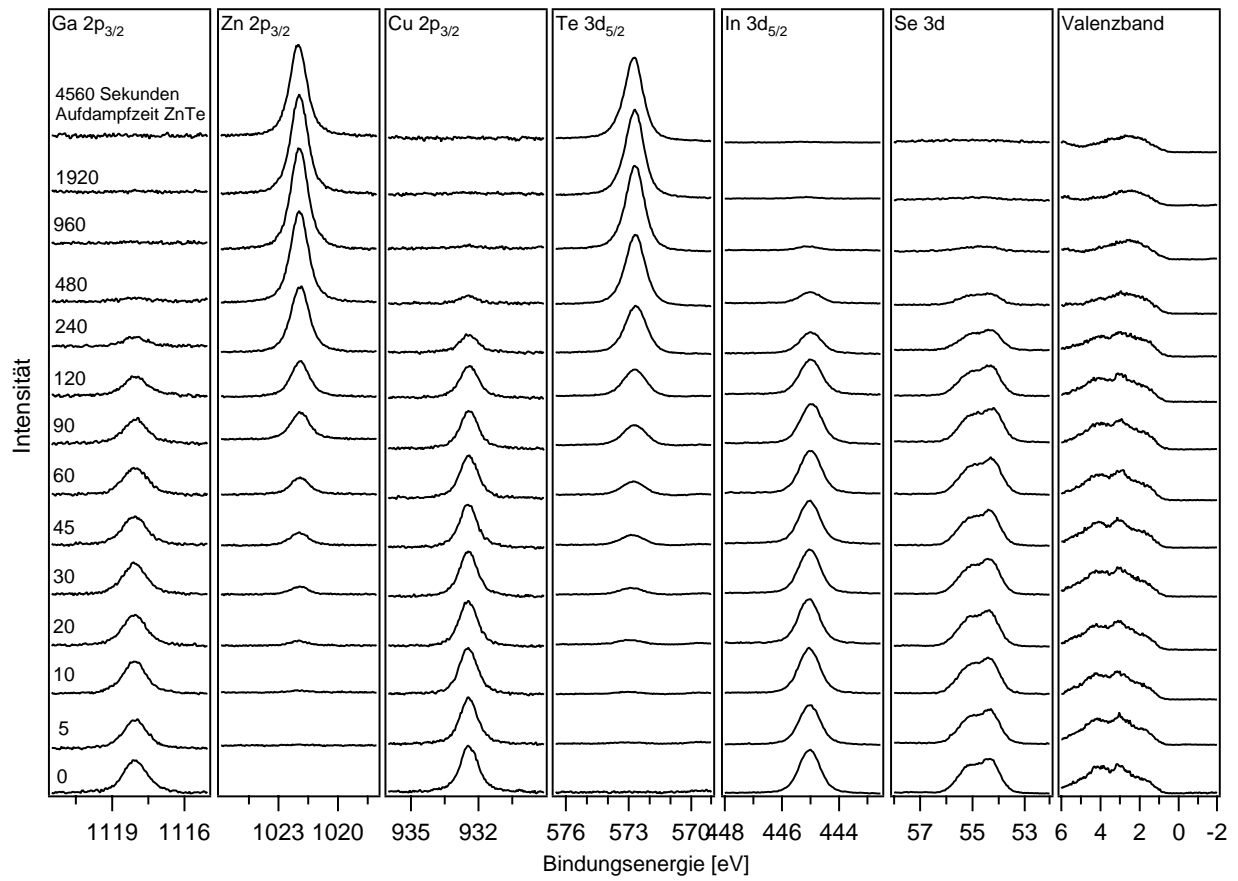


Abbildung 12.5: Grenzflächenbildung zwischen ZnTe und Cu(In,Ga)Se₂.

Worte des Dankes

Die vorliegende Arbeit entstand von Januar 2002 bis April 2005 im Fachgebiet Oberflächenforschung an der Technischen Universität Darmstadt. Meinen Dank möchte ich an die Personen richten, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben und mich auf diesem Weg begleitet haben:

Herrn Priv. Doz. Dr. Andreas Klein für die hervorragende Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Wolfram Jaegermann für die kontinuierliche Unterstützung während der gesamten Promotion.

Herrn Dr. Ralf Hunger für die Unterstützung bei unzähligen anstrengenden Nachtschichten am Synchrotron in Berlin und für eine unvergessliche Konferenz im herbstlichen Paris. Vielen Dank für viele anregende Diskussionen über das Chalkopyrit-System und Dein Verständnis für ein verloren gegangenes Spektrum.

Herrn Robert Kniese, Herrn Wolfram Witte und Herrn Dr. Michael Powalla vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, Stuttgart für die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Hartmut Fieß und Herrn Prof. Dr. Wolfram Jaegermann für ihre Unterstützung bei der Durchführung des Aufenthaltes an der Colorado State University, sowie ihren persönlichen Einsatz, der zur Erteilung eines Auslands-Stipendiums geführt hatte.

Herrn Prof. Dr. Jim Sites von der Colorado State University, für die überaus freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe. Herrn Dr. Alexi Pudov für die Einführung in die elektrische und optische Messmethodik. Ein ganz besonderes Dankeschön möchte ich Herrn Markus Glöckler aussprechen, ohne dessen Hilfsbereitschaft beide Forschungsaufenthalte sicher nicht in diesem Maße möglich gewesen wären. Weiterhin haben die unzähligen gemeinsamen wissenschaftlichen Diskussionen den Aufenthalt unvergesslich gemacht.

Frau Marga Lang, für ihre Hilfe bei den tagtäglichen Dingen im Sekretariat, ohne die die Durchführung einer Dissertation nicht möglich ist.

Meinen netten Kollegen der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung, insbesondere Herrn Ulrich Weiler, der trotz des gemeinsamen Besuchs der Sommerschule für Photovoltaik seine Hilfe bei den Korrekturen angeboten hatte. Herrn Frank Säuberlich, Herrn Dr. Rainer Fritsche, Herrn Dr. Jochen Fritsche und Herrn Dr. Andreas Thißen für die Hilfe bei so vielen Dingen. Weiterhin ein großes Dankeschön an Euch und an den Rest der Truppe für eine schöne Zeit, für die Stunden in der *Familien-Einkehr* und für die nächtliche Errettung aus der französischen *Zanzibar*.

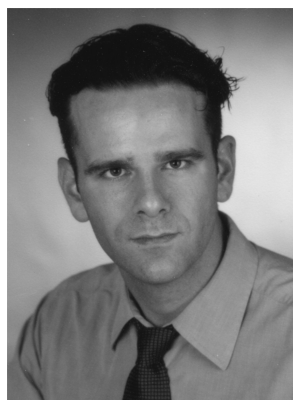
Abschließend möchte ich meinen besonderen Dank meinen Eltern aussprechen, denen diese Arbeit gewidmet ist. Erst durch die grenzenlose Unterstützung meiner Eltern waren Studium und Promotion zu realisieren und manch schwere Zeit zu überstehen. Danke!

Curriculum Vitae

Thomas Schulmeyer

geboren am:
15.10.1975 in Bensheim

Familienstand:
ledig, keine Kinder



schulische Ausbildung

1982 - 1986	Wingertsbergschule in Lorsch, Kreis Bergstraße
1986 - 1995	Goethe-Gymnasium an der Bergstraße in Bensheim
06/1995	Allgemeine Hochschulreife

akademische Ausbildung

10/1996 - 10/2001	Studium der Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt
08/1999 - 09/1999	Industriepraktikum bei Daimler-Chrysler-Aerospace, MTU München <i>Vorhersage der Ermüdungslebensdauer von Nickel-Basis Superlegierungen</i>
	Diplom im Nebenfach Physik: Festkörperphysik und Kernphysik
04/2001	Hauptdiplomprüfung Materialwissenschaft
05/2001 - 10/2001	Diplomarbeit im Fachgebiet Oberflächenforschung des Fachbereichs Materialwissenschaft <i>Charakterisierung der CdCl₂-Aktivierung des CdS/CdTe-Heterokontaktes</i>
10/2001	Abschluss: Dipl.-Ing. Materialwissenschaft
06/2002	Absolventenpreis 2001 der Materialwissenschaft
01/2002 - 04/2005	Doktorand im Fachgebiet Oberflächenforschung
01/2004 - 04/2004 & 09/2004 - 10/2004	Forschungsaufenthalt an der Colorado State University, USA Stipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes DAAD <i>Electrical characterization of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with different buffer layers</i>
ab 05/2005	Post-Doctoral Research Associate University of Arizona, USA

Veröffentlichungen, Buchbeiträge und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen zu den Themen:

Cu(In,Ga)Se₂:

Interface formation between Cu(In,Ga)Se₂ and CdS: Cu-rich and Cu-poor surface conditions

T. Schulmeyer, A. Klein, R. Kniese, M. Powalla
in preparation

Interfaces of Chalcogenide Solar Cells: A study of the composition at the Cu(In,Ga)Se₂/CdS contact

T. Schulmeyer, R. Hunger, R. Fritsche, B. Jäckel, W. Jaegermann, A. Klein, R. Kniese, M. Powalla
Thin Solid Films 480-481, 110-117 (2005)

SXPS investigation of the Cd partial electrolyte treatment of CuInSe₂ absorbers

R. Hunger, T. Schulmeyer, A. Klein, W. Jaegermann, M. Lebedev, K. Sakurai, S. Niki
Thin Solid Films 480-481, 218-223 (2005)

Band offset at the CuGaSe₂/In₂S₃ heterointerface

T. Schulmeyer, A. Klein, R. Kniese, M. Powalla
Applied Physics Letters 85, 961-963 (2004)

An option for the surface science on Cu chalcopyrites: the selenium capping and decapping process

R. Hunger, T. Schulmeyer, A. Klein, W. Jaegermann, K. Sakurai, A. Yamada, P. Fons, K. Matsubara, S. Niki
Surface Science 557, 263-268 (2004)

Photoemission study and band alignment of the CuInSe₂(001)/CdS heterojunction

T. Schulmeyer, R. Hunger, A. Klein, W. Jaegermann, S. Niki
Applied Physics Letters 84, 3067-3069 (2004)

Influence of Cu(In,Ga)Se₂ band gap on the valence band offset with CdS

T. Schulmeyer, R. Kniese, R. Hunger, W. Jaegermann, M. Powalla and A. Klein
Thin Solid Films 451-452, 420-423 (2004)

Interface formation between polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and II-VI compounds

T. Schulmeyer, R. Hunger, W. Jaegermann, A. Klein, R. Kniese and M. Powalla
3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (2003)

Removal of the surface inversion of CuInSe₂ absorbers by NH₃ etching

R. Hunger, T. Schulmeyer, M. Lebedev, A. Klein, W. Jaegermann, R. Kniese, M. Powalla, K. Sakurai and S. Niki
3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (2003)

Cu₂S:

Interface properties and band alignment of Cu₂S/CdS thin film solar cells

Guangming Liu, T. Schulmeyer, J. Brötz, A. Klein and W. Jaegermann
Thin Solid Films 431-432, 477-482 (2003)

In situ preparation and interface characterization of TiO₂/Cu₂S Heterointerface

Guangming Liu, T. Schulmeyer, A. Thissen, A. Klein and W. Jaegermann
Applied Physics Letters 82, 2269-2271 (2003)

CdTe:

Interfaces in thin film solar cells

A. Klein, W. Jaegermann, J. Fritsche, R. Hunger, D. Kraft, F. Säuberlich, T. Schulmeyer, B. Späth
IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2005)

Effect of CdCl₂-activation on the electronic properties of CdTe thin film solar cells

T. Schulmeyer, J. Fritsche, A. Thißen, A. Klein and W. Jaegermann
Thin Solid Films 431-432, 84-89 (2003)

Interface modifications of CdTe thin film solar cells by CdCl₂-activation

J. Fritsche, T. Schulmeyer, A. Thißen, A. Klein and W. Jaegermann
Thin Solid Films 431-432, 267-271 (2003)

Utilization of sputter depth-profiling for the determination of band alignment at polycrystalline CdTe/CdS heterointerfaces

J. Fritsche, T. Schulmeyer, D. Kraft, A. Thißen, A. Klein and W. Jaegermann
Applied Physics Letters 81, 2297-2299 (2002)

Buchbeiträge:

Interfaces of Cu-Chalcopyrites

A. Klein and T. Schulmeyer
in Wide-Gap Chalcopyrites, edited by S. Siebentritt and U. Rau
publishing house 'Springer', Heidelberg
ISBN: 3-540-24497-2

Konferenzbeiträge**20th European Photovoltaic Solar Energy Conference
Barcelona (Spain), 2005**

Capacitance spectroscopy of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells

T. Schulmeyer, M. Glöckler, R. Kniese, W. Witte, M. Powalla, J. Sites, A. Klein

**Frühjahrstagung der DPG, AK Festkörperphysik
Berlin (Germany), 2005**

A study on the surface structure of CuInSe₂ (001)

T. Deniozou, N. Esser, T. Schulmeyer, R. Hunger

**31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference
Florida (USA), 2005**

Interfaces in thin film solar cells

*A. Klein, W. Jaegermann, J. Fritsche, R. Hunger, D. Kraft, F. Säuberlich,
T. Schulmeyer, B. Späth*

**22th BESSY - User Meeting
Berlin (Germany), 2004**

Surface structure of CuGaSe₂ and CuInSe₂ studied by LEED and synchrotron-XPS

*T. Deniozou, N. Esser, S. Siebentritt, M. Lux-Steiner, P. Vogt, K. Sakurai, S. Niki,
T. Schulmeyer, W. Jaegermann, and R. Hunger*

**14th International Conference on Ternary and Multinary Compounds
Denver (USA), 2004**

Cu-concentration at Cu(In,Ga)Se₂/CdS interfaces

T. Schulmeyer, R. Hunger, R. Kniese, M. Powalla, and W. Jaegermann and A. Klein

**21th European Materials Research Society
Strasbourg (France), 2004**

Interface formation between Cu(In,Ga)Se₂ and CdS: Comparison between Cu-rich and Cu-poor surface conditions

T. Schulmeyer, R. Hunger, R. Kniese, M. Powalla, W. Jaegermann, and A. Klein

SXPS investigation of the Cd partial electrolyte treatment of CuInSe₂ absorbers

R. Hunger, T. Schulmeyer, A. Klein, W. Jaegermann, M. Lebedev, K. Sakurai, S. Niki

**Frühjahrstagung der DPG, AK Festkörperphysik
Regensburg (Germany), 2004**

Temperature-dependent surface photovoltage of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ from photoemission studies using synchrotron radiation

T. Schulmeyer, R. Hunger, A. Klein

**22th BESSY - User Meeting
Berlin (Germany), 2003**

Solid Liquid Interface Analysis System (SoLiAS): Emersion and Frozen Electrolyte
T. Mayer, M. Lebedev, T. Schulmeyer, R. Hunger and W. Jaegermann

**9th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces
Madrid (Spain), 2003**

Surface and interface properties of GaSe half-sheet terminated Si(111)
R. Fritsche, B. Jaeckel, T. Schulmeyer, A. Klein and W. Jaegermann

**20th European Materials Research Society
Strasbourg (France), 2003**

Interface formation between polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and II-VI-compounds
T. Schulmeyer, A. Klein, R. Hunger, W. Jaegermann, R. Kniese and M. Powalla

**Materials Research Society, Spring Meeting
San Francisco (USA), 2003**

Interface formation between polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and II-VI-compounds
T. Schulmeyer, W. Jaegermann, A. Klein, R. Kniese und M. Powalla

**Frühjahrstagung der DPG, AK Festkörperphysik
Dresden (Germany), 2003**

Einfluss von Oberflächendefektphasen auf die Grenzflächeneigenschaften
von Chalkopyrithalbleitern
T. Schulmeyer, A. Klein, R. Kniese und M. Powalla

Variation der Oberflächenzusammensetzung von Cu(In,Ga)Se₂ Dünnschichten
durch Oxidation und naßchemischer Ätze

R. Hunger, T. Schulmeyer, M. Lebedev, A. Klein und W. Jaegermann

Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften von GaSe terminiertem Si(111)

R. Fritsche, B. Jaeckel, T. Schulmeyer, A. Klein and W. Jaegermann

**3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion
Osaka (Japan), 2003**

Interface formation between polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and II-VI-compounds
T. Schulmeyer, A. Klein, R. Hunger, W. Jaegermann, R. Kniese and M. Powalla

Removal of the Surface Inversion of CuInSe₂ by NH₃ Etching

R. Hunger, M. Lebedev, T. Schulmeyer, A. Klein, W. Jaegermann and R. Sakurai

**21th BESSY - User Meeting
Berlin (Germany), 2002**

Processing steps in CuInSe₂ solar cell technology: characterization perspectives by SXPS
T. Schulmeyer, R. Hunger, A. Klein and W. Jaegermann

**13th International Conference on Ternary and Multinary Compounds
Paris (France), 2002**

Surfaces and interfaces of decapped CuInSe₂

R. Hunger, T. Schulmeyer, A. Klein and W. Jaegermann

**19th European Materials Research Society
Strasbourg (France), 2002**

Effect of CdCl₂-activation on the electronic properties of CdTe thin film solar cells

T. Schulmeyer, J. Fritsche, A. Thißen, A. Klein and W. Jaegermann

Interface modifications of CdTe thin film solar cells by CdCl₂-activation

J. Fritsche, T. Schulmeyer, A. Thißen, A. Klein and W. Jaegermann

In situ interface characterization and band alignment of Cu₂S thin films
for solar cells application

Guangming Liu, T. Schulmeyer, A. Klein, A. Thissen, W. Jaegermann

**17th European Photovoltaic Solar Energy Conference
Munich (Germany), 2001**

Interfaces of CdTe thin film solar cells

J. Fritsche, D. Kraft, T. Schulmeyer, A. Thißen, T. Mayer, A. Klein, W. Jaegermann

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 21. September 2005

