

# **Oberflächenspektroskopische Charakterisierung von CuInS<sub>2</sub>- Dünnschichten**

**Dissertation**

**von**

**Ingo Österreichler**

**Mai 2003**



# **Oberflächenspektroskopische Charakterisierung von CuInS<sub>2</sub>- Dünnschichten**

**Dissertation zur Erlangung  
des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
von  
Ingo Österreicher**

**Mai 2003**

**Betreuer: Prof. Dr. B. K. Meyer**

I. Physikalisches Institut  
Justus-Liebig-Universität Gießen

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Grundlegende Eigenschaften von CuInS<sub>2</sub></b> .....	<b>7</b>
2.1	Vorteile von Chalkopyrit-basierten Solarzellen.....	7
2.2	Die elektronische Struktur der Chalkopyrite .....	8
2.2.1	Kristallgitter .....	8
2.2.2	Ladungsverteilung und Bandstruktur.....	9
2.2.3	Bandlücke und Leitungsband.....	13
2.3	Herstellung der Solarzelle.....	14
2.4	Segregationsmodell.....	17
2.5	CuInS <sub>2</sub> im Vergleich zu anderen Chalkopyriten.....	18
<b>3</b>	<b>Meßmethoden und Grundlagen</b> .....	<b>23</b>
3.1	ESCA-Anlage .....	23
3.2	Photoelektronenspektroskopie.....	23
3.3	XPS .....	25
3.4	UPS, SXPS.....	28
3.5	Quantitative Auswertung von XPS-Spektren .....	30
3.6	Probenvorbehandlung .....	30
<b>4</b>	<b>Elektronenspektroskopische Charakterisierung von CuInS<sub>2</sub></b> .....	<b>33</b>
4.1	Herstellung der Dünnschichten.....	33
4.2	Photoelektronenspektroskopie.....	35
4.3	Rumpfniveaus .....	37
4.4	Elektronische Struktur des Valenzbandes.....	40
4.5	Kupferarme Schichten .....	44
4.6	Kupferreiche Schichten.....	47
4.6.1	Valenzband .....	47
4.6.2	Rumpfniveaus .....	50
4.7	Einfluß des Schwefelgehalts.....	52
4.7.1	Valenzband .....	52

4.7.2	Rumpfniveaus .....	55
4.8	Vergleich zwischen Kupferindiumsulfid und -selenid .....	57
<b>5</b>	<b>Schichtaufbau und sekundäre Phasen .....</b>	<b>59</b>
5.1	Oberflächenzusammensetzung .....	59
5.2	Tiefenprofil .....	65
5.2.1	XPS und SIMS .....	65
5.2.2	Interdiffusion am CIS/Mo-Übergang .....	69
5.2.3	Schottky-Kontakt .....	70
5.2.4	Inhomogenitäten .....	72
5.3	REM- und SIMS-Images, EDX-Messungen .....	73
5.4	Oxidation .....	77
5.4.1	Chemisorption von Sauerstoff .....	77
5.4.2	Tempern an Luft .....	81
5.5	Elektrische Eigenschaften luftgelagerter Proben .....	84
5.5.1	XPS .....	85
5.5.2	Hall-Effekt-Messungen .....	87
5.6	Ätzen mit KCN, Tempern im Vakuum .....	88
5.6.1	XPS .....	88
5.6.2	Leitfähigkeit .....	91
5.7	Identifikation der Oberflächenphase .....	92
	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>95</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>99</b>

# 1 Einleitung

Eines der drängendsten Probleme unserer Zeit ist die Energieversorgung der schnell anwachsenden Weltbevölkerung. In 50 Jahren werden nach groben Schätzungen im Vergleich zu heute doppelt so viele Menschen ca. 50 bis 80 % mehr Energie verbrauchen.

Die heutige Energieversorgung beruht zum größten Teil auf fossilen Energieträgern, deren Verfügbarkeit begrenzt ist. Einerseits gefährdet die Versorgung durch Kohle, Gas und Öl das globale Ökosystem. Auf der anderen Seite genießt die emissionsarme Kernenergie wegen des Restrisikos im Kraftwerksbetrieb und der noch nicht zufriedenstellend gelösten Endlagerungsproblematik in der Öffentlichkeit keinen guten Ruf. Neue Möglichkeiten der Energiegewinnung wie die Kernfusion stecken noch in den Kinderschuhen und sind erst in ferner Zukunft einsatzbereit. Eine Umstrukturierung der weltweiten Versorgung mit Energie wird damit zu einer zentralen Herausforderung für Politik, Wirtschaft und Gesellschaft. Eine zukunftsverträgliche, nachhaltige Entwicklung beinhaltet neben dem sparsameren Umgang mit Energie vor allem die Erforschung und Förderung von alternativen Energiequellen. Windkraft und Wasserkraft werden heute erfolgreich und wirtschaftlich eingesetzt, ihr ausbaufähiges Potential ist in Deutschland aber begrenzt. Hier bietet sich die Photovoltaik an, verspricht sie doch, die unbegrenzt verfügbare Sonnenenergie direkt in den Universalenergieträger Elektrizität umzuwandeln. Die Photovoltaik ist während des Betriebes emissionsfrei und zeichnet sich durch eine starke Modularität aus, die sie gleichermaßen für Taschenrechner wie für solare Großkraftwerke nutzbar macht. Allein von solargeeigneten Hausdächern und Fassaden könnten Photovoltaik-Anlagen langfristig 15 % des gesamten derzeitigen Elektrizitätsbedarfs gewinnen. Das technisch nutzbare Potential der Solarenergie ist damit größer als das anderer erneuerbarer Energiequellen. Der gravierendste Nachteil der Solarenergie sind ihre außerordentlich hohen Kosten, die sie heute in Randbereiche abdrängen. Die stark im Tages- und Jahresrhythmus schwankende Verfügbarkeit reduziert außerdem ihren wirtschaftlichen Wert, so daß sie kurzfristig keine anderen Energieformen wird ersetzen können. In einer langfristigen Planung jedoch kann sie im Verbund mit anderen alternativen Energien durchaus eine Rolle spielen.

Als Material für Solarzellen dominiert heute der Halbleiter Silizium, obwohl dessen optoelektronische Eigenschaften für die Photovoltaik eher ungünstig sind. Trotz der in der Halbleiter-Mikroelektronik entwickelten Prozeßtechnologien ist die Produktion von kristallinen Silizium-Modulen so aufwendig und teuer, daß zunehmend andere Materialien in Betracht kommen. Dies gilt insbesondere für Dünnschicht solarzellen, bei denen mit relativ einfachen, kostengünstigen Herstellungsverfahren und niedrigem Materialeinsatz bei kurzen Prozeßzeiten gute Wirkungsgrade erreichbar sind. Vor allem die auf dem Materialsystem  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (CIGS) basierende Technologie gilt als aussichtsreich und steht an der Schwelle zur Kommerzialisierung. CIGS-Absorber können, ähnlich wie schon beim amorphen Silizium praktiziert, auf ein billiges Glassubstrat aufgebracht werden, zeigen aber im Gegensatz zu diesem keine materialbedingten Degradationseffekte. Bei CIGS sind im Labormaßstab Wirkungsgrade von fast 19 % erzielt worden. Damit kann die Dünnschichttechnologie mit der Siliziumtechnik konkurrieren, hat aber noch einen deutlichen Wissens- und Erfahrungsvorsprung aufzuholen. Die Entwicklung von CIGS zum Ausgangsmaterial einer effektiven Solarzelle erfolgte im wesentlichen auf empirischer Basis. Viele Eigenschaften sind noch unzureichend erforscht. Dies gilt insbesondere für  $\text{CuInS}_2$ , das gegenüber den Selenid-Verbindungen weniger gut untersucht ist und auch im bisher erreichten Wirkungsgrad noch zurückliegt. Wegen der größeren Bandlücke und der unproblematischeren Konstituenten erscheint eine weitere Erforschung dieses Materials jedoch lohnenswert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden  $\text{CuInS}_2$ -Schichten untersucht, die in einem Ein-Schritt-Sputter-Verfahren hergestellt wurden. Dieses Verfahren ist technologisch einfacher zu handhaben als die etablierten Herstellungsmethoden, weil es die Deposition auf großen Flächen in herkömmlichen Glasbeschichtungsanlagen ohne zusätzliche Prozeßschritte ermöglicht. Die sich daraus ergebenden neuen Fragestellungen im Hinblick auf die Schichtqualität und elektronische Struktur, die einer Charakterisierung durch elektronenspektroskopische Verfahren zugänglich sind, will die vorliegende Arbeit beleuchten. Die Oberflächeneigenschaften sind von großer Wichtigkeit für die Herstellung und Stabilität der Zellen. Die Leistung der Zellen hängt offensichtlich stark von Oberflächenbehandlung und von Oberflächenreaktionen ab. Ungeschützte Zellen degradieren deutlich nach Exposition an Luft und Feuchtigkeit. Ein tieferes Verständnis der Prozesse kann die Leistungsfähigkeit von kommerziellen Modulen verbessern.

Im folgenden Kapitel werden zunächst die wichtigsten Eigenschaften von  $\text{CuInS}_2$ -Dünnschichten beschrieben, wobei auf die Unterschiede zwischen  $\text{CuInS}_2$  und Selenidbasierten Solarzellen sowie auf die elektronische Struktur eingegangen wird. Anschließend

werden im dritten Kapitel die angewendeten Meßmethoden vorgestellt. Es folgen im vierten Kapitel die Ergebnisse der Messungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden: die elektronenspektroskopische Analyse von Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung bei verschiedenen Anregungsenergien. Das fünfte Kapitel beschäftigt sich mit den strukturellen und elektrischen Eigenschaften der Schichten, wobei besonderes Augenmerk auf sekundäre Phasen gelegt wurde. Die Möglichkeiten der Photoelektronenspektroskopie werden mit weiteren Analyse-Verfahren ergänzt. Der Einfluß von Sauerstoff, Ätz-Behandlungen und Tempern wird diskutiert.

Zum Schluß erfolgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick.



## 2 Grundlegende Eigenschaften von $\text{CuInS}_2$

### 2.1 Vorteile von Chalkopyrit-basierten Solarzellen

Unter den Materialsystemen, die für die großflächige Produktion von Dünnschicht-Solarzellen geeignet sind, ist  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  (CIGSSe) der favorisierte Kandidat [Bir01]. Hohe Solarzellenwirkungsgrade von bis zu 18,8 % [Con99] im Labormaßstab und 13 – 15 % bei Modulen sind bisher erreicht worden, kombiniert mit der Aussicht auf kostengünstige Herstellung durch geringen Materialverbrauch (die Schichtdicke des Absorbers liegt typischerweise bei 2  $\mu\text{m}$ ) und standardisierte industriellen Beschichtungsverfahren. Die Herstellungstechniken für CIGS-Solarzellen sind sehr einfach und auf großflächige Glassubstrate bei Temperaturen unter 600 °C anwendbar.

Chalkopyrite werden ebenfalls erforscht im Hinblick auf optoelektronische Anwendungen wie lichtemittierende Dioden und Laser [Yam94].

Das CIGSSe-Materialsystem vereint einige herausragende Materialeigenschaften:

Zuallererst führt die direkte Bandlücke zu einem signifikant höheren Absorptionskoeffizienten als bei Silizium. Er liegt in der Größenordnung von  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  im nahen infraroten und sichtbaren Bereich. Dies hat zur Folge, daß der größte Teil des Sonnenlichts in einem Bereich nahe der Oberfläche der Schicht absorbiert wird, d.h. die meisten Ladungsträger in der Nähe der Oberfläche generiert werden. Dadurch wird die Zelle empfindlich gegenüber Oberflächen- und Interface-Effekten. Diese spielen daher eine wichtige Rolle für die Rekombination von Minoritätsladungsträgern und für die Effizienz der Solarzelle. Gerade bei polykristallinen Halbleitern, bei denen das Verhältnis zwischen Oberfläche (einschließlich der Korngrenzen) und Kristallvolumen gegenüber monokristallinen Schichten erhöht ist, haben Oberflächeneffekte eine große Bedeutung; dies macht die Photoelektronenspektroskopie zur geeigneten Analyseverfahren.

Nach dem heutigen Forschungsstand kommen nur die Chalkopyrite sowie CdTe für polykristalline Dünnschicht-Solarzellen in Frage, weil hier die Rekombination an Korngrenzen

unkritisch zu sein scheint. Damit sind diese Materialien für die Massenproduktion prädestiniert.

Zum zweiten ist die Bandlücke mit 1,5 eV dem solaren Spektrum gut angepaßt und kann durch Veränderungen am S/Se- oder In/Ga-Verhältnis noch weiter optimiert werden.

Drittens zeigt CIGS eine Art Selbststabilisierung in seinen Defekteigenschaften, die zu einer hohen Strahlenverträglichkeit führt, was für extraterrestrische Anwendungen wichtig ist.

Grundlage für die besondere Eignung des Materialsystems für optoelektronische Anwendungen ist die ungewöhnliche Defektphysik der Chalkopyrite [Zha98]: Sie tolerieren eine relativ große Abweichung von der Anionen-/Kationen-Stöchiometrie (Abweichungen von einigen Prozent beeinflussen nicht die Stabilität), sie sind über intrinsische Defekte dotierbar (allein durch Kontrolle der Komposition), und sie zeigen sich unkritisch gegenüber der Natur der Defekte (polykristalline Dünnschichten haben ebenso gute elektrische Eigenschaften wie Einkristalle).

## 2.2 Die elektronische Struktur der Chalkopyrite

### 2.2.1 Kristallgitter

Die ternären Chalkogenide  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  sind isoelektronische Analoga zu den binären Halbleitern des II-VI-Typs. Die Kristallstruktur (Abb. 2-1) besitzt eine tetragonale Einheitszelle mit 8 Atomen. Das Chalkopyrit-Kristallgitter kann als Übergitter einer Zinkblende-Struktur mit zwei Atomen pro Einheitszelle angesehen werden. Jedes  $\text{C}^{\text{VI}}$ -Anion ist koordiniert zu zwei  $\text{A}^{\text{I}}$ -Kationen und zwei  $\text{B}^{\text{III}}$ -Kationen, und jedes Kation ist tetraedrisch koordiniert mit vier Anionen.

Im Unterschied zur Zinkblende-Struktur hat der Chalkopyrit-Kristall zwei kationische Untergitter, die zu zwei vorherrschenden chemischen Bindungen zwischen den nächsten Nachbarn führen: A-C und B-C. Die beiden Bindungen unterscheiden sich in ihrer Stärke, so daß die Bindungsabstände nicht gleich sind. Außerdem ist die Einheitszelle tetragonal verzerrt mit einem Verzerrungsparameter  $\eta = c/2a$ , der um bis zu 12 % von  $\eta = 1$  abweicht. Die C-Anionen sind aufgrund der beiden unterschiedlichen Bindungspartner gegenüber ihrer idealen tetraedrischen Anordnung verschoben ( $u \neq 1/4$ ). Aus diesen strukturellen ( $\eta$ ,  $u$ ) und chemischen ( $\text{A} \neq \text{B}$ ) Freiheitsgraden resultieren physikalische und chemi-

sche Eigenschaften, die CIS und die anderen Chalkopyrite gegenüber den binären Analogverbindungen hervorheben.

Die relativ komplexe Anordnung erschwert jedoch den theoretischen Zugang zur elektronischen Struktur. Frühe Berechnungen ignorierten die Anionen-Verschiebung und führten zu einer indirekten Bandlücke [Pop71], neuere Versuche berücksichtigten auch die Rolle des Cu 3d-Orbitals, das mit den anionischen sp-Zuständen hybridisiert [Jaf83].

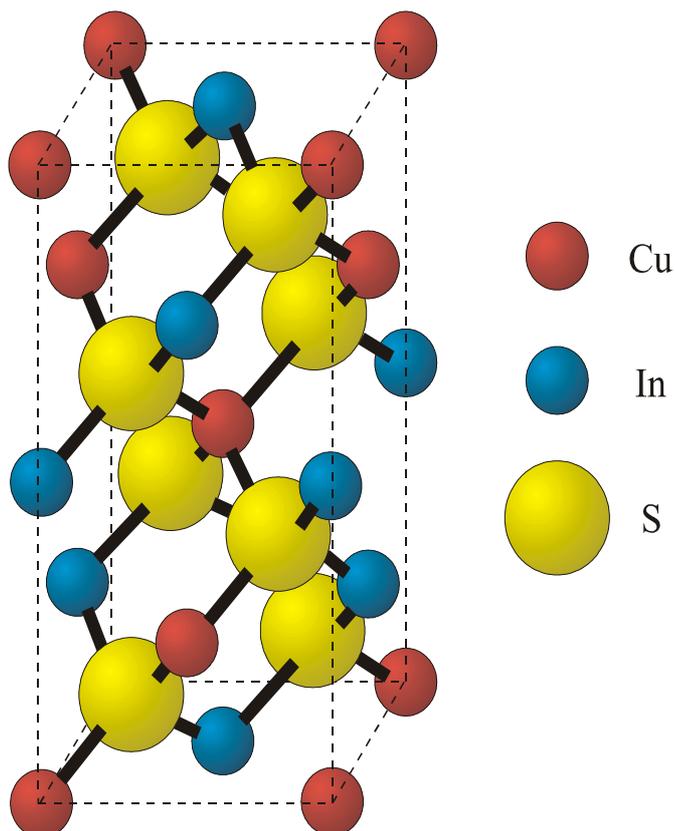
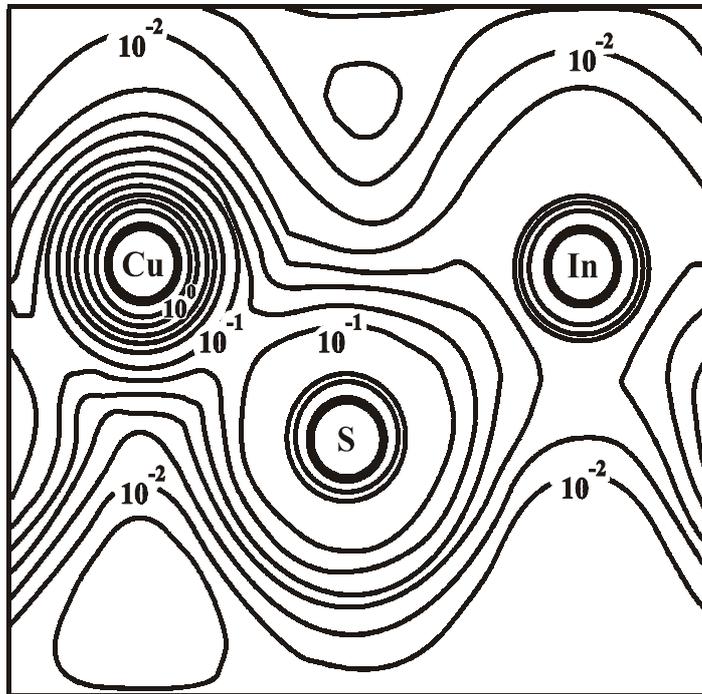


Abb. 2-1: Einheitszelle des Kristallgitters von  $\text{CuInS}_2$  (nach [Jaf83])

## 2.2.2 Ladungsverteilung und Bandstruktur

Abb. 2-2 zeigt die Ladungsverteilung von  $\text{CuInS}_2$  im Valenzband in logarithmischen Konturen nach theoretischen Berechnungen [Jaf83]. Die Abbildung verdeutlicht die starke Bindung zwischen Kupfer und Schwefel. Unübersehbar ist auch der ionische Charakter der Cu-S-Bindung, denn die Ladungsverteilung ist beträchtlich in Richtung Cu verschoben. Dagegen ist die Bindung zwischen Indium und Schwefel sehr schwach ausgeprägt und nur

gering polarisiert. In der Praxis macht sich diese Asymmetrie dadurch bemerkbar, daß sich das In-Atom sehr gut substituieren läßt (Ga, Al).



**Abb. 2-2: Ladungsverteilung im Valenzband von  $\text{CuInS}_2$  nach theoretischen Berechnungen [Jaf83]. Die Konturen sind logarithmisch skaliert.**

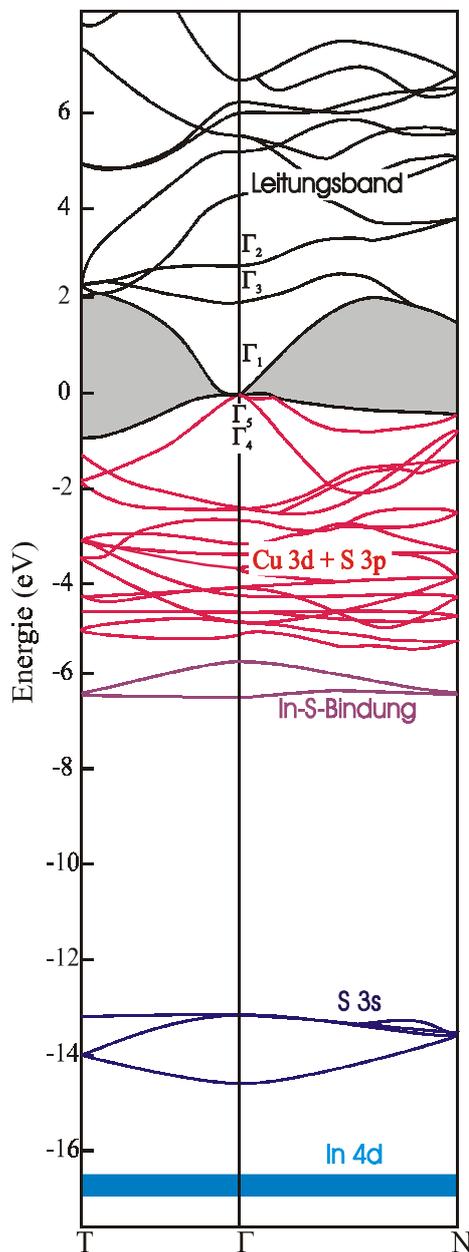
Zusätzlich zu den strukturellen Besonderheiten besitzen die ternären Chalkopyrite einige elektronische Anomalien verglichen mit den analogen Binärverbindungen. Bei allen Verbindungen dieser Art besteht die Valenzbandregion aus vier Bereichen, die von drei Lücken getrennt sind. In Abb. 2-3 ist beispielhaft die Bandstruktur von  $\text{CuInS}_2$  dargestellt. Die verschiedenen Bänder sollen kurz diskutiert werden.

### Oberes Valenzband

Das Maximum des oberen Valenzbandes und das Leitungsbandminimum liegen am  $\Gamma$ -Punkt, alle  $\text{CuBC}_2$ -Verbindungen haben eine direkte Bandlücke. Sekundäre Valenzbandmaxima liegen ca. 1eV unter dem Valenzbandmaximum (VBM) am N- und am T-Punkt. In der Mitte der Brillouin-Zone findet sich das Paar  $\Gamma_4$  und  $\Gamma_5$ . Der Energieabstand  $\Delta_{\text{CF}} = E(\Gamma_4) - E(\Gamma_5)$  zwischen diesen beiden Punkten wird als crystal-field (CF) splitting bezeichnet. Die vier Chalkopyrite im System  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$  unterscheiden sich hier:  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuInSe}_2$  haben im Vergleich zu den beiden verwandten Verbindungen nur eine sehr kleine Aufspaltung  $\Delta_{\text{CF}}$ , was mit dem ebenfalls sehr niedrigen Ver-

zerrungswert  $\eta$  korreliert, der hier ausschlaggebend zu sein scheint. Die Gesamtbreite des oberen Valenzbandes ist bei den Sulfiden etwas größer als bei den Seleniden.

Wie schon oben beschrieben, trägt Kupfer stark zur Ladungsdichte im Valenzband bei. Es spielt hier vor allem das Cu 3d-Orbital eine wichtige Rolle [Kil87], während das Cu 4s-



Orbital, wie genauere Analysen ergeben, ins Leitungsband abgestoßen wird. Letzteres hat verglichen mit den s-Orbitalen von Schwefel oder Selen eine zu niedrige Energie (ca. 6 eV gegenüber 17 eV bei Schwefel), um eine Bindung einzugehen. Das Cu 3d-Band ist vollständig auf das Valenzband konzentriert, die Anteile im Leitungsband sind gering. Das Kupfer-Ion erscheint als ein monovalentes Kation ( $\sim d^{10}s^0$ ), anders als in vielen anderen Verbindungen (z.B. CuO), wo es mit divalentem Charakter auftritt ( $\sim d^9s^0$ ).

Die besetzten Cu 3d-Zustände überlappen mit den S 3p-Zuständen im Valenzband und bestimmen die Struktur der Energiebänder.

Die Dominanz des anionischen 3d-Bandes im oberen Valenzband ist der deutlichste Unterschied zwischen den Valenzstrukturen von binären und ternären Halbleitern und hat auch Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften. Die starke Abnahme der Bandlücke um mehr als 50 % bei den  $\text{CuBC}_2$ -Verbindungen im Vergleich zu ihren analogen binären Verwandten (z.B. CdS) wird zum großen Teil den speziellen Eigenschaften des d-Orbitals zugeschrieben [Sha72], und ist damit verantwortlich für den hohen Absorptionskoeffizienten der Chalkopyrite.

**Abb. 2-3: Bandstruktur von  $\text{CuInS}_2$  nach theoretischen Berechnungen [Jaf83]. Die Bandlücke ist grau gefärbt und wird zu niedrig berechnet (0 eV am  $\Gamma$ -Punkt).**

Die Interaktion zwischen dem d-Band und dem anionischen p-Band führt zu einer Abstoßung von p-Anteilen in höherenergetische Regionen und reduziert damit  $E_g$ . Durch die p-d-Wechselwirkung wird das Valenzband nach oben geschoben um  $R \sim M_{p-d}^2 / (e_p^0 - e_d^0)$ , wobei  $M_{p-d}^2$  das Wechselwirkungsmatrixelement ist und  $e_p^0$  bzw.  $e_d^0$  die Anfangsenergie der beteiligten Zustände. Je näher diese Energien beieinander liegen, desto größer ist die Abstoßung. Aus diesem Grund ist die Wechselwirkung bei den Kupfer-basierten Chalkopyriten am größten. Wird Kupfer beispielsweise durch Ag ersetzt, so nimmt der p-d-Abstand zu und die p-d-Hybridisierung wird abgeschwächt. Ebenso liegen bei II-VI- und III-V-Verbindungen die d-Orbitale (Zn, Cd, Ga, In) energetisch beträchtlich tiefer als die p-Orbitale, so daß bei den binären Halbleitern s-p-Bindungen vorherrschen.

Der zweite Faktor, der zur Reduzierung der Bandlücke gegenüber den binären Analog-Verbindungen beiträgt, ist die unterschiedliche Elektronegativität der Kationen. Auch wenn man die d-Elektronen als inaktiv annimmt, ist die Ladungsverteilung zwischen dem Anion und den beiden unterschiedlichen Kationen des Chalkopyriten nicht vergleichbar mit derjenigen Binärverbindung, bei der beide Kationen durch ein einziges Kation ersetzt werden, das im Periodensystem zwischen den A- und B-Atomen liegt. Die hieraus resultierende Reduzierung der Bandlücke bei den ternären Verbindungen ist nach den theoretischen Berechnungen [Jaf84] mit 0,1 eV bis 0,2 eV für Kupfer-Chalkopyrite jedoch geringer als der Einfluß der p-d-Hybridisierung.

Weiterhin spielen strukturelle Effekte eine wichtige Rolle: Die Verschiebung der Anionen ( $u \neq 1/4$ ) liefert einen zusätzlichen Beitrag zur Verengung der Bandlücke. Die Leitungsbandzustände steigen in ihrer Energie, je größer  $u$  wird, während die Valenzbandzustände energetisch fallen. Nach theoretischen Berechnungen ergibt sich durch den strukturellen Effekt eine Verringerung der Bandlücke um 0,7 eV für  $\text{CuInS}_2$  im Vergleich zu  $\text{ZnS}$  bzw.  $\text{CdS}$  [Jaf84]. Für  $\text{CuGaS}_2$  und  $\text{CuAlS}_2$  erhält man dagegen eine Vergrößerung der Bandlücke relativ zu ihren binären Analogverbindungen, da der Parameter  $u$  bei diesen Verbindungen sein Vorzeichen wechselt. Hier wirkt also der strukturelle Effekt dem chemischen entgegen. Die tetragonale Deformation  $\eta$  ist hierbei vernachlässigbar.

### **B<sup>III</sup>-C<sup>VI</sup>-Band**

Das obere Valenzband ist durch eine Lücke von weniger als 1 eV vom unteren Valenzband getrennt. Dieses B<sup>III</sup>-C<sup>VI</sup>-Band ist zwischen In und S (bzw. Se) viel schwächer ausgeprägt als zwischen Ga und (Se, S) und hat eine geringere Breite. Der Grund ist darin zu suchen,

daß der Energieabstand zwischen den Indium-Valenzorbitalen und dem p-Band der Chalkogene größer ist als für das Ga-C-Paar.

Generell ist die B-C-Bindung weniger polarisiert als die A-C-Bindung. Als weiterer Trend ergibt sich aus den Berechnungen, daß die Sulfide eine größere Bindungspolarität haben als die Selenide, und zwar sowohl bei den A-C- als auch bei den B-C-Bindungen.

### **$\text{C}^{\text{VI}}$ s-Band**

Eine weitere Lücke trennt das  $\text{B}^{\text{III}}$ - $\text{C}^{\text{VI}}$ -Band vom  $\text{C}^{\text{VI}}$ s-Band. Am größten ist die Lücke für die Indium-Verbindungen (ca. 6,5 eV, gegenüber ca. 5 eV für die Gallium-Verbindungen). Es zeigt sich wie schon beim  $\text{B}^{\text{III}}$ - $\text{C}^{\text{VI}}$ -Band, daß die Indium-Verbindungen die schärfsten Bänder und die größten Lücken zwischen den Bändern besitzen. Es liegt daher der Schluß nahe, daß diese den stärkeren ionischen Charakter verglichen mit den Galliumverbindungen besitzen. Berechnungen der Elektronegativitäten in den ternären Halbleitern [Gup81] bestätigen diese Vermutung.

Am oberen Ende des  $\text{C}^{\text{VI}}$ s-Bandes tritt eine CF-Aufspaltung wie im oberen Valenzband auf, die allerdings mit nur einigen hundertstel eV sehr gering ausfällt.

### **Das $\text{B}^{\text{III}}$ d-Band**

Separiert von der dritten Lücke folgt das In 4d- bzw. Ga 3d-Band. Es nimmt nicht an der Bindung teil, sondern stellt das erste Rumpfniveau dar. Seine energetische Lage entspricht den atomaren Bindungsenergien, es liegt daher für Ga 3d etwas tiefer als für In 4d.

## **2.2.3 Bandlücke und Leitungsband**

Wie schon aus Abb. 2-3 hervorgeht, unterschätzt das theoretische Modell die optischen Bandlücken deutlich. Für  $\text{CuInS}_2$  ergibt sich gar ein leicht negativer Wert.

Der für diese Berechnungen verwendete Lokale-Dichte-Formalismus wird benutzt, um die elektronischen Wechselwirkungen im System zu beschreiben, er erfaßt aber die Ein-Elektron-Anregungsenergien und –Ionisierungsenergien nur unzureichend. Daher wird die Bandlücke ungefähr um 1,5 eV zu niedrig berechnet, was nur mit einer empirischen ad hoc-Anpassung vermieden werden kann. Trotzdem werden die relativen Unterschiede zwischen den ternären Halbleitern richtig erfaßt. Die Bandlücke nimmt mit steigendem

Molekülgewicht von Gallium nach Indium ab, und die Sulfide haben eine größere Bandlücke als die Selenide.

Die berechnete Ladungsverteilung im Leitungsband kann auch zu Klärung der Frage beitragen, warum die ternären Chalkopyrite einen außergewöhnlich hohen Absorptionskoeffizienten besitzen. In binären Halbleitern mit direkter Bandlücke wie GaAs findet die optische Anregung am Gamma-Punkt zwischen einem anionischen Zustand im Valenzband und einem vorherrschend kationischen Zustand im Leitungsband statt. Diese Anregung verbindet also zwei Zustände in verschiedenen Untergittern. Bei  $\text{CuBC}_2$ -Halbleitern sind durch die Dominanz der Cu 3d-Orbitale im Valenzband größere Teile der anionischen p-Orbitale im Leitungsband lokalisiert. Wie die rechnerische Analyse zeigt, sind am optischen Übergang im Valenz- und im Leitungsband Zustände des gleichen anionischen Untergitters (vor allem Se bzw. S) beteiligt. Der optische Übergang in den  $\text{CuBC}_2$ -Halbleitern hat daher eine "intraatomare" Komponente, die wegen des Überlapps zwischen Anfangs- und Endzustandswellenfunktion stärker ausgeprägt ist als das interatomare Analogon in den binären Halbleitern. Für eine derartige Interpretation spricht auch, daß die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke bei den Chalkopyriten relativ gering ist. Die thermische Expansion des Gitters wirkt sich, obwohl sie in ihrer Stärke mit anderen Halbleitern vergleichbar ist, nur in geringem Umfang auf die Größe der Bandlücke aus.

## 2.3 Herstellung der Solarzelle

Es gibt verschiedene Bestrebungen, CIGS-Module in den Markt einzuführen, die alle noch am Anfang der Lernkurve stehen, besonders im Hinblick auf quadratmetergroße Substrate. Der Prozeß muß hohe Ausbeute und hohen Durchsatz kombinieren mit hoher Qualität der Module bei möglichst geringen Kosten für Material, Arbeitskraft und Investitionen. Modellrechnungen zeigen, daß bei der Herstellung großflächiger Module ca. ein Drittel der Material-Kosten auf die Dünnschichtmaterialien entfällt, ein weiteres Drittel auf das Glassubstrat und der Rest auf die Verpackung und Verkapselung der Module [Pow01a].

Eine Reihe von Depositionstechniken für den Absorber wird weltweit erprobt. Die Methoden reichen von Koverdampfung [Koh95, Sche93] über sequentielle Prozesse mit binären Verbindungen [Kla98, Kle97, Wal96, Zwei96] bis zur Reaktion von Vorläuferschichten der beteiligten Elemente in einem Temperprozeß [Kar01].

Bis zur Marktreife ist der Koverdampfungsprozeß der Firma Würth Solar GmbH entwickelt, die in einem in-line Vakuumsystem komplette Module bis zu einer Größe von  $60 \times 120 \text{ cm}^2$  herstellt. Der Wirkungsgrad großflächiger Module liegt bei bis zu 13 % [Pow01]. Siemens/Shell Solar stellt bei ähnlich hohen Wirkungsgraden  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$ -Module her. Cu, Ga und In werden nacheinander auf das Substrat aufgesputtert, Se wird aufgedampft, bevor im einem schnellen Temper-Schritt (RTP) die CIGS-Schicht gebildet wird. Das Tempern geschieht bei diesem Verfahren unter Schwefel-Atmosphäre, was zu einer geringeren Defektdichte und höherer Effizienz führt [Pro01].

Gemeinsam ist allen Ansätzen die Verwendung eines Mo-beschichteten soda-lime-Glassubstrats, einer CdS-Pufferschicht und eines ZnO-Fensters. Die Pufferschicht wird allgemein in einem chemischen Bad (CBD) aufgebracht. Es gibt Bemühungen, die CdS-Schicht wegen ihrer Toxizität durch alternative Puffer-Materialien zu ersetzen, so z. B. durch  $\text{Zn(S,Se)}$  [Nak02, Sie02a] oder  $\text{In(OH,S)}$  [Hua01].

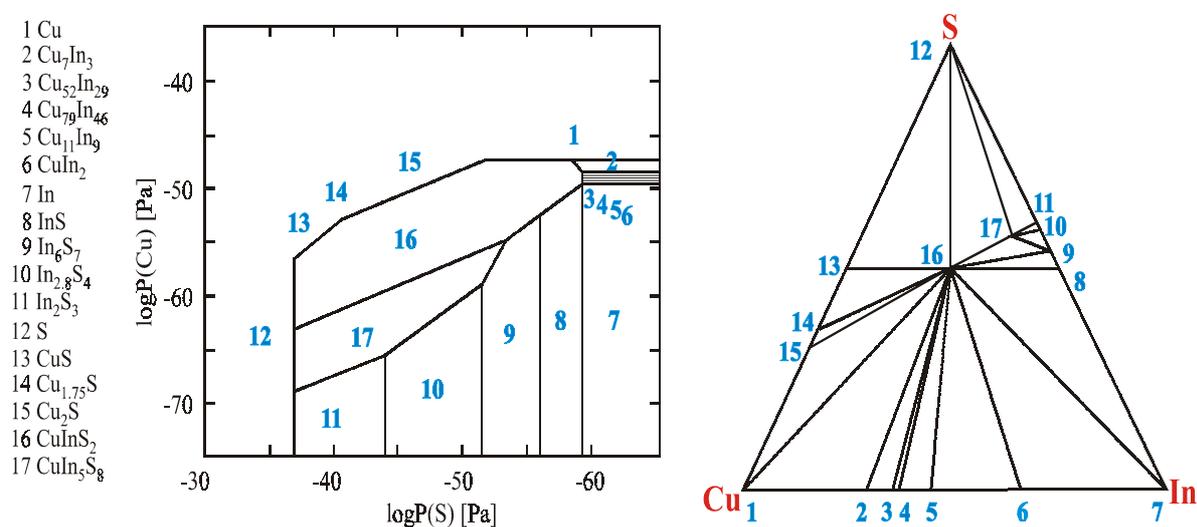
Die ZnO-Fensterschicht wird gesputtert oder aufgedampft.

Die Defektverteilung kann mit Hilfe verschiedener Verfahren nach der Deposition modifiziert werden. Zum Beispiel gibt es ausführliche Studien über Tempern und Sauerstoffeinbau in CIS-Proben [Cah88, Dir00]; ihr Einfluß auf die Defekteigenschaften ist allerdings noch nicht eindeutig geklärt, besonders im Hinblick auf die Wechselwirkung mit Gallium oder Natrium.

Die Komplexität von multinären Systemen macht eine großflächige Schichtherstellung mit einfachen Mitteln schwierig und verlangt eine genaue Kenntnis der auftretenden Sekundärphasen. Die grundlegenden Wachstumsmechanismen lassen sich aus einem Phasendiagramm ablesen, das alle wichtigen Phasenbeziehungen innerhalb des Materialsystems enthält. In Abb. 2-4 (rechtes Bild) ist ein entsprechendes Phasendreieck für  $\text{CuInS}_2$  mit den bekanntesten binären und ternären Verbindungen dargestellt [Grz97]. Die für die Schichtherstellung relevanten Phasen liegen fast alle entlang des quasibinären Schnittes  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$ .

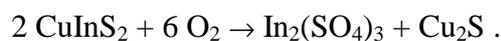
Thermochemische Modelle ([Grz97], experimentell untermauert von [Mil99]) zeigen die stabilen Phasen im ternären System Cu-In-S abhängig von den Drücken von Kupfer und Schwefel im Phasendiagramm (Abb. 2-4 links, bei 298 K). Die  $\alpha$ -Phase (Nr. 16) findet man in einem relativ großen Schwefeldruck-Bereich, ihre Stabilität hängt mehr vom Kupfergehalt ab. Bei zu hohem Kupferanteil dominieren  $\text{CuS}$ - und  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Phasen, bei zu niedrigem bildet sich  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ . In Abweichungen von experimentellen Befunden existiert keine Verbindung  $\text{CuIn}_3\text{S}_5$ .

CuInS<sub>2</sub> wird typischerweise p-leitend hergestellt. Der Leitungstyp scheint jedoch vor allem von Schwefelgehalt abzuhängen: Schwefelarme Wachstumsbedingungen führen zu n-Leitung, wie bei Einkristallen [Loo76] und Dünnschichten [Kaz76] beobachtet wurde.



**Abb. 2-4: Phasendiagramme von CuInS<sub>2</sub>. Im linken Bild sind die Bereiche stabiler Phasen in Abhängigkeit von den Kupfer- und Schwefel-Drücken bei 298 K gezeigt. Das rechte Bild stellt die möglichen Verbindungen im Cu-In-S-System im Phasendreieck dar [Grz97].**

Um das Verhalten von CuInS<sub>2</sub> bei Luftexposition zu erklären, ist es sinnvoll, den Sauerstoff mit in die Betrachtung einzubeziehen. Die Berechnungen für dieses quaternäre System [Grz97] zeigen, daß bei steigendem Sauerstoffdruck die Flächen der Existenz von CuInS<sub>2</sub> immer kleiner werden und die Flächen der stabilen Indiumoxide In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> immer mehr anwachsen. Bei genügend hohem Sauerstoffangebot zerfällt CuInS<sub>2</sub>. Dieser Zustand entspricht dem Gleichgewicht



Der Luft-Sauerstoffdruck ist 54 Größenordnungen höher als diese Grenze der stabilen Existenz von CuInS<sub>2</sub>, so daß CuInS<sub>2</sub> in Luft nicht chemisch stabil sein kann.

## 2.4 Segregationsmodell

Zu den wichtigsten Aspekten bei der Herstellung polykristalliner CIS-Schichten zählt die Steuerung der sekundären Phasen, die durch das Wachstum unter Nichtgleichgewichtsbedingungen auftreten. Es gilt daher, die sekundären Phasen entweder durch Nachbehandlung zu eliminieren oder sie gewinnbringend einzusetzen. Abweichungen von der Stöchiometrie sind oftmals erwünscht, da sich vor allem indiumreiche Schichten als erfolgversprechend für photovoltaische Anwendungen herausgestellt haben. Die unvermeidlichen Defekte in solchen Schichten führen zu einem ausgeprägten Segregationsverhalten an inneren und äußeren Oberflächen. Stöchiometrische Oberflächen findet man nur in seltenen Fällen, beispielsweise bei im Vakuum gespaltenen Einkristallen. Bei polykristallinen Dünnschichten weicht jedoch die Oberflächenzusammensetzung im Regelfall von der Volumenzusammensetzung ab.

Man findet folgendes Verhalten: Schon ein geringer Indiumüberschuß im Volumen führt zu einem deutlichen Indiumüberschuß an der Oberfläche. Diese Beobachtung gilt sowohl für CuInS<sub>2</sub> [Sche94] als auch für die selenidbasierten Schichten [Dim91]. Erhöht man den Indiumanteil der Probe weiter, so stabilisiert sich das Kationenverhältnis bei  $\text{In}/(\text{In}+\text{Cu}) = 0,75$ . Dieser Wert entspricht der Verbindung CuIn<sub>3</sub>S<sub>5</sub>. Da dieselbe Verbindung auch am Rückkontakt (dem Mo/CIS-Interface) gefunden wurde [Sche95], kann man davon ausgehen, daß CuIn<sub>3</sub>S<sub>5</sub> an jeder Oberfläche, also auch an den Korngrenzen, auftritt. Dies könnte ein Effekt sein, der vom Volumenkristall ausgeht: Die Defekte In<sub>Cu</sub> und In<sub>i</sub> segregieren an die Oberfläche. Der Prozeß könnte entweder während des Wachstums oder beim Abkühlen einsetzen.

Für die Stabilisierung der Oberflächenphase spricht auch, daß die Lage des Fermi-Niveaus in Bezug auf das Valenzbandmaximum für Zusammensetzungen  $\text{In}/(\text{In}+\text{Cu}) > 0,5$  stark ansteigt [Sche94a]. Der große Wert des Abstandes vom Valenzband deutet auf n-Leitung hin, obwohl die Schicht typischerweise p-leitend ist. CIS-Dünnschichten zeigen also eine intrinsische Inversion des Ladungsträgertyps an der Oberfläche, was Auswirkungen auf die Bildung des Heteroübergangs in der Solarzelle hat.

Auf der kupferreichen Seite wurde ein analoges Phänomen nachgewiesen. Die stark kupferreichen Gebiete auf der Oberfläche von kupferreichen Proben sind Folge der Segregation der binären Kupfer-Phasen CuS und Cu<sub>2</sub>S. Bei der Analyse mit XPS kann diese Phase

mit Hilfe der Cu LVV-Auger-Linie identifiziert werden [Sche94b]. Es zeigen sich hier Unterschiede zwischen den Sulfiden und Seleniden: Während bei  $\text{CuInSe}_2$  die CuS-Phase die Oberfläche vollständig bedeckt, segregiert sie bei  $\text{CuInS}_2$  nicht gleichmäßig, sondern bildet Inseln auf der Oberfläche. Die gasförmigen Schwefel-Verbindungen, die bei den meisten Depositionsverfahren angeboten werden, fördern die Bildung der sekundären Phase, da der Kupferüberschuß an der Oberfläche mit Schwefel-Atomen aus der Gasphase reagieren kann.

Generell haben kupferreiche Schichten bessere Wachstumseigenschaften und eine bessere Kristallqualität als kupferarme Schichten. Die sekundären Kupferverbindungen scheinen also das Kristallwachstum positiv zu beeinflussen. Sie bilden jedoch auf der Oberfläche eine quasimetallische Schicht mit hoher Leitfähigkeit, die die photogenerierten Elektronen aus dem Absorber aufnimmt und den Photostrom durch Rekombination am Interface behindert. Ein effektives Solarzellendesign ist daher bei kupferreicher Oberfläche nicht möglich. Will man die verbesserten Wachstumseigenschaften der kupferreichen Schichten dennoch nutzen, so muß mit einem kurzen Ätzen in wäßriger KCN-Lösung die CuS-Phase nachträglich vollständig entfernt werden.

## 2.5 $\text{CuInS}_2$ im Vergleich zu anderen Chalkopyriten

Während der Fokus der industriellen Entwicklung auf Solarzellen der Zusammensetzung  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  liegt, spielt  $\text{CuInS}_2$  ebenso wie  $\text{CuGaS}_2$  nur eine Nebenrolle. Dies liegt vor allem an den bisher erreichten Wirkungsgraden, die mit 11,4 % niedriger sind als bei anderen prominenten Vertretern der Chalkopyrit-Familie (siehe Tab. 2-1), obwohl theoretische Überlegungen sogar einen höheren maximalen Wirkungsgrad versprechen.

	Bandlücke	$\eta_{\text{theoret.}}$	$\eta_{\text{erreicht}}$
$\text{CuInSe}_2$	1,05 eV	25 %	13,5 % [Con94]
$\text{Cu(In,Ga)Se}_2$	1,2 eV	27,5 %	18,8 % [Con99]
$\text{CuInS}_2$	1,5 eV	28,5 %	11,4 % [Sie01]
$\text{CuGaSe}_2$	1,7 eV	26 %	8,7 % [Nad97]

**Tab. 2-1: Verschiedene Chalkopyrit-Verbindungen mit den theoretischen und maximal erreichten Wirkungsgraden  $\eta$  darauf basierender Solarzellen [Sie02].**

Dennoch lohnt die Weiterentwicklung von CuInS<sub>2</sub> aufgrund vielfältiger Vorteile gegenüber Selenid-basierten Schichten: Die Bandlücke von CuInS<sub>2</sub> ( $E_g = 1,5$  eV) ist größer als die von CuInSe<sub>2</sub> ( $E_g = 1,0$  eV) und damit dem Sonnenspektrum optimal angepaßt. Dies resultiert theoretisch in einer höheren Leerlaufspannung, so daß weniger serielle Verbindungen auf dem Modul notwendig sind, um die gleiche Ausgangsspannung zu erreichen. Höhere Spannung bedeutet zudem niedrigerer Strom, wodurch die ohmschen Verluste verringert werden. Auch der thermische Koeffizient ist kleiner, daher fällt die Spannung mit steigender Temperatur weniger stark ab. Beides wird den Effizienzunterschied zwischen den beiden Zell-Typen bei realistischen Betriebsbedingungen verringern. Selen wirft außerdem im Gegensatz zu Schwefel ökologische Fragen auf.

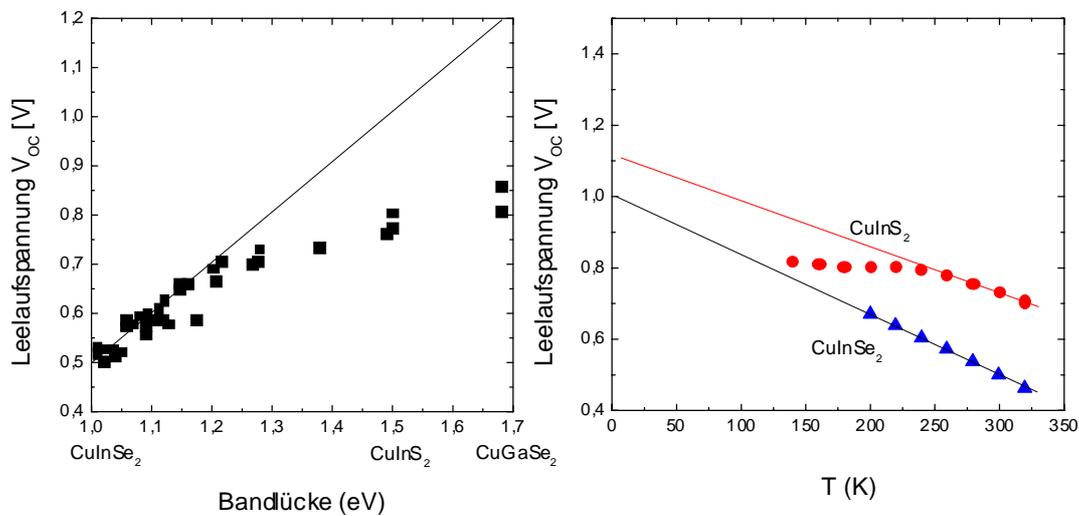
Ein Grund für die vergleichsweise schlechte Performance von CuInS<sub>2</sub>-Zellen ist sicherlich der technologische Entwicklungs-Vorsprung von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, das über einen längeren Zeitraum mit mehr Aufwand und Mitteln erforscht wurde.

Jedoch spielen auch eine Reihe physikalischer Phänomene eine Rolle, die CuInS<sub>2</sub> von den Seleniden unterscheiden und grundlegende Änderungen des etablierten Zelldesigns erfordern [Sie02]:

- **Leerlaufspannung:** Vergleicht man *state of the art*-Zellen der verschiedenen Chalkopyrit-Materialien, so fällt auf, daß CuInS<sub>2</sub>-Zellen eine vergleichsweise niedrige Leerlaufspannung ( $V_{OC}$ ) aufweisen. Sie liegt trotz der höheren Bandlücke niedriger als bei Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Zellen und geht mit einem niedrigen Füllfaktor einher. Graphisch läßt sich dieses Problem darstellen, indem man die Leerlaufspannung unterschiedlicher Proben gegen deren Bandlücke aufträgt (Abb. 2-5 links).

Für Bandlücken unterhalb 1,3 eV nimmt die Leerlaufspannung linear mit der Bandlücke zu, oberhalb davon ist der Anstieg abgeschwächt. Absorber wie CuInS<sub>2</sub> können den Vorteil höherer Bandlücken nicht in höhere Spannung umsetzen.

- **Rekombination:** Im Unterschied zu den Seleniden läßt sich die Leerlaufspannung bei niedrigen Temperaturen nicht zur Bandlücke extrapolieren (Abb. 2-5 rechts). Dies deutet auf eine niedrige Rekombinationsbarriere hin. Weiterhin ist der Rekombinationsmechanismus der Sulfide (anders als bei den Seleniden) mit und ohne Beleuchtung unterschiedlich. Man nimmt an, daß die Rekombination im Dunkeln von Defekten in der Raumladungszone dominiert wird und bei Beleuchtung über Interface-Zustände abläuft [Hen00].



**Abb. 2-5:** links: Leerlaufspannung verschiedener Dünnschichtzellen mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Für Bandlücken  $> 1,3$  eV nimmt  $V_{oc}$  nicht mehr linear mit  $E_g$  zu [Her97]. rechts: Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung. Für  $\text{CuInS}_2$  läßt sich die Leerlaufspannung nicht zur Bandlücke extrapolieren [Sie02].

- **Interface:** Von großer Bedeutung für einen optimalen Heteroübergang in der Solarzelle ist die Bandanpassung. Das favorisierte Material für die Pufferschicht ist CdS. Für den Leitungsbandoffset zwischen Absorber und Pufferschicht sind negative Werte förderlich für den Kurzschlußstrom ( $\Delta E_C < 0$ ), da dann das Leitungsband des Absorbers höher liegt als das der Pufferschicht. Gleichzeitig besteht bei einer solchen Konfiguration jedoch die Gefahr verstärkter Interface-Rekombination, so daß ein geringer oder sogar schwach positiver Offset als ideal gilt. Messungen des  $\text{CuInS}_2/\text{CdS}$ -Leitungsbandoffsets ergeben Werte von ca. 0,5 eV [Sche94c], was mit dem postulierten Rekombinationsmechanismus über Interface-Zustände konsistent ist und die begrenzte Leerlaufspannung erklärt.

Ein weiterer Faktor bei der Bildung des Heteroübergangs ist die Interdiffusion der beteiligten Elemente. Sie wurde für  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuInSe}_2$  nachgewiesen [Luc01]. Die weiteren Depositionsschritte (CdS-CBD und ZnO-Sputtern) haben vor allem bei  $\text{CuInS}_2$  großen Einfluß auf das Defektspektrum.

Die Herstellung von  $\text{CuInS}_2$  als kupferreiche Schicht, deren Oberfläche in KCN-Lösung geätzt wird, führt zu neuen Effekten bei der Interface-Bildung, die bei den Selenid-Zellen unbekannt sind. Bei letzteren übernimmt die indiumreiche, leitungstyp-invertierte Oberflä-

chenphase die Rolle als intrinsische Pufferschicht und eliminiert weitgehend Rekombinationen am Heterübergang.



## 3 Meßmethoden und Grundlagen

### 3.1 ESCA-Anlage

In dieser Arbeit wurden CIS-Schichten mit oberflächenanalytischen Methoden untersucht, um Aussagen über Zusammensetzung und elektronische Struktur zu gewinnen. Dazu steht am 1. Physikalischen Institut eine ESCA-Anlage (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) zur Verfügung. In dieser Anlage sind verschiedene oberflächensensitive Untersuchungsmethoden zusammengefaßt: Neben der Photoelektronenspektroskopie durch Anregung mit Röntgenstrahlen (XPS: X-Ray Photoemission Spectroscopy) und UV-Strahlen (SXPS: Soft X-Ray Photoemission Spectroscopy bzw. UPS: Ultra-Violet Photoemission Spectroscopy) läßt sich Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), Energieverlust-Spektroskopie (ELS) und Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) durchführen. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage und ihrer Komponenten ist in früheren Arbeiten [Grä93, Nie94, Rad90, Rei92, Wie89] zu finden.

### 3.2 Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird die Energieverteilung von Elektronen aufgenommen, die durch Beschuß mit monochromatischen Photonen aus der zu untersuchenden Probe ausgelöst werden (Photoeffekt). Die Elektronen werden aus ihren besetzten Zuständen in leere Zustände (Quasikontinuum) oberhalb des Vakuumniveaus angeregt und verlassen den Festkörper.

XPS, SXPS und UPS unterscheiden sich in den Photonenenergien und den erreichbaren Elektronenzuständen. Die Röntgenröhre der ESCA-Anlage liefert wahlweise Mg  $K_{\alpha}$ -Strahlung der Energie 1253,6 eV (Linienbreite 0,7 eV) oder Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung der Energie 1486,6 eV (Linienbreite 0,85 eV). Mit Strahlen dieser Energien werden Elektronen der inneren Niveaus angeregt, die charakteristisch für das jeweilige Element sind.

Bei UPS- und SXPS-Messungen wird die anregende Strahlung über eine Helium-Plasma-Entladung erzeugt. Der Unterschied zwischen diesen beiden Meßmethoden liegt in den Anregungsenergien: Nach der Konvention liegt der UPS-Bereich unterhalb von 20 eV, und für den SXPS-Bereich gilt  $20 \text{ eV} < h\nu < 200 \text{ eV}$ . Mit Photonen dieser Energien lassen sich schwach gebundene Elektronen aus den äußersten Energieniveaus anregen. UPS liefert daher Informationen über die elektronische Zustandsdichte des Valenzbandes.

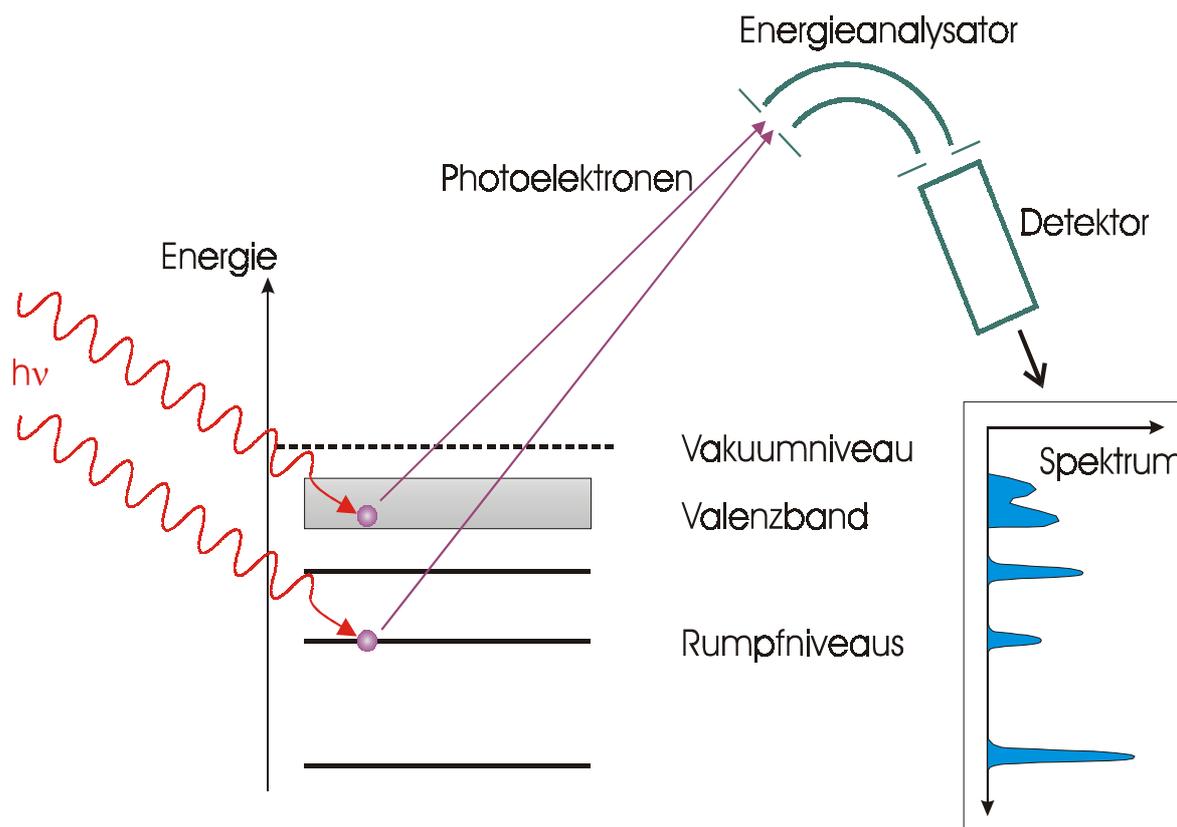
Die Oberflächensensitivität dieser Untersuchungsmethoden gründet sich auf die hohe Streuwahrscheinlichkeit der Photoelektronen, die sich mit Energien von bis zu 1,5 keV durch den Festkörper bewegen. Die inelastischen Streuprozesse, die die Weglänge der Elektronen begrenzen, sind im wesentlichen Plasmonen-Streuung und Ein-Teilchen-Streuung, d. h. Anregung von gebundenen Elektronen sowohl aus dem Valenzband wie auch aus tiefen Zuständen. Die Phononenstreuung kann vernachlässigt werden, da der Energieverlust zu gering ist, um für die Messung eine Rolle zu spielen. Bei UPS und XPS ist die Eindringtiefe der Strahlung groß gegen die mittlere freie Weglänge der Elektronen, so daß letztere die Oberflächensensitivität bestimmt. Die mittlere freie Weglänge liegt über den ganzen energetischen Bereich bei höchstens einigen Nanometern, es können also nur Elektronen aus den obersten Atomlagen ohne Energieverlust die Oberfläche erreichen. Diese Tatsache macht saubere Oberflächen erforderlich, und die Schichten müssen unter Ultrahochvakuum-Bedingungen analysiert werden.

XPS ist mit Anregungsenergien von mehreren hundert eV etwas weniger oberflächensensitiv als Methoden, die geringere Energien einsetzen. Für die bei UPS und SXPS verwendeten Anregungsenergien liegt die freie Weglänge theoretisch gerade am Minimum. Eine sichere Aussage über die freie Weglänge ist hier jedoch nicht möglich; sie ist nach den experimentellen Erfahrungen vergleichbar mit anderen elektronenspektroskopischen Methoden, kann aber stark vom Material abhängen.

Abb. 3-1 zeigt schematisch die Photoemission aus einer Festkörperoberfläche. Im einfachsten Fall läßt sich der Prozeß als Einteilchenanregung verstehen. Ein Photon der Energie  $h\nu$  tritt durch die Oberfläche und wird von einem Elektron mit der Bindungsenergie  $E_B$  absorbiert. Wenn die Strahlungsenergie größer ist als die Summe aus Bindungsenergie  $E_B$  und Austrittsarbeit  $W_A$ , kann das Elektron den Festkörper verlassen. In erster Näherung bestimmt der Energiesatz die kinetische Energie des Elektrons (Einstein-Gleichung):

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - W_A .$$

Die Bindungsenergie wird hierbei vom Fermi-Niveau aus gemessen.



**Abb. 3-1: Schematische Darstellung der Photoemission aus Valenzband und Rumpfniveaus. Die Photoelektronen werden mit Hilfe eines halbkugelförmigen Analysators nach ihrer Energie selektiert.**

Das in der Abbildung dargestellte Beispiel ignoriert die Struktur der unbesetzten Niveaus oberhalb der Fermi-Energie  $E_F$ . Falls diese Struktur keine ausgeprägten Maxima und Minima aufweist, wird das aufgenommene Spektrum im wesentlichen die Struktur der Anfangszustände wiedergeben. Die Energieverteilung der Photoelektronen bildet in diesem Modell die Energieverteilung der gebundenen Elektronen ab.

Dieses einfache Modell weist einige Unzulänglichkeiten auf. Beispielsweise ist die Wahrscheinlichkeit, ein Photon zu absorbieren, nicht für jeden elektronischen Zustand gleich. Sie hängt außerdem noch von der Anregungsenergie ab, so daß ein Valenzbandspektrum in UPS- und XPS-Messungen eine andere Form hat.

### 3.3 XPS

Die größte Bedeutung der Röntgenphotoemissionspektroskopie liegt darin, daß durch Vergleich der experimentell beobachteten Rumpfniveaulinien mit tabellierten Werten für

die Bindungsenergie von Elektronen in Atomen eine Elementanalyse des Moleküls oder des Festkörpers vorgenommen werden kann. Ein typisches XPS-Spektrum einer leicht mit Sauerstoff verunreinigten CIS-Probe ist in Abb. 4-2 gezeigt. Die scharfen Emissionspeaks sind mit den zugehörigen Rumpfniveaus bezeichnet. Das Abbild der Zustandsdichte der besetzten Zustände ist überlagert von einem Hintergrund aus Sekundärelektronen, die durch Streuprozesse beim Austritt aus dem Festkörper Energie verloren haben. Jedem scharfen Anregungspeak folgt ein solcher "inelastischer Schwanz", der bei hohen kinetischen Energien von Plasmonen-Peaks begleitet werden kann.

Weiter finden sich Auger-Elektronen, da der Auger-Effekt als Folgeprozeß der Photoemission auftritt. Dabei wird das durch den Photoeffekt erzeugte Loch durch ein Elektron einer höheren Schale aufgefüllt. Die freiwerdende Energie kann in Konkurrenz zur Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung auf ein weiteres Elektron übertragen werden, das mit einer definierten kinetischen Energie emittiert wird.

Darüber hinaus können sogenannte shake-up- und shake-off-Linien auftreten, die sich in Satellitensignalen mit niedrigerer kinetischer Energie neben dem Primärsignal äußern. Diese Linien resultieren aus Zwei-Elektronen-Prozessen, bei denen mit der Emission eines Photoelektrons gleichzeitig ein anderes gebundenes Elektron angeregt wird, so daß das Photoelektron mit entsprechend geringerer Energie emittiert wird. Bei shake-up-Prozessen bleibt das zweite angeregte Elektron gebunden, während es bei shake-off-Prozessen ebenfalls emittiert wird.

Auch die genaue Lage der Signale entspricht im Einteilchenmodell nicht exakt der Bindungsenergie der Elektronen, da sowohl die Einflüsse der übrigen Elektronen im Atom als auch der Nachbaratome bzw. Moleküle unberücksichtigt bleiben. Generell gilt, daß bei der Photoemissionsspektroskopie nicht Grundzustandseigenschaften gemessen werden, sondern Anregungsspektren. Das Spektrum ist für einen Viel-Elektronen-Zustand repräsentativ, dem ein Elektron fehlt, und nicht für den mit einem Ein-Teilchen-Potential berechneten Grundzustand. Für welche Systeme der Unterschied zwischen Ein-Teilchen-Bändern und Anregungszuständen gering ist, läßt sich nur erfahrungsgemäß sagen. Allgemein findet man alle berechneten Bandzustände auch in den gemessenen Spektren wieder, nur mehr oder weniger verschoben und verbreitert.

Ein Weg, die Form eines Spektrums unter Einbeziehung von Vielteilchen-Effekten zu berechnen, führt über die Darstellung des Endzustandes als lineare Superposition der  $(N-1)$ -Elektronen-Zustände des Ions. Es gilt dann, die Koeffizienten der Superposition zu finden, die zum Minimum der Gesamtenergie führen. Ähnlich funktionieren Standardverfahren, die die hybridisierten Molekülorbitale berechnen.

Im folgenden sollen qualitativ die verschiedenen Terme näher beschrieben werden [Hen91], von denen die tatsächlich ermittelte effektive Bindungsenergie  $E_{B,\text{eff}}$  abhängt:

$$E_{B,\text{eff}} = E_{B(\text{Atom})} + dE_{r,\text{int}} + dE_{r,\text{ext}} + dE_{\text{chem}} + dE_{\text{Mad}}.$$

In obigem Modell wurde implizit angenommen, daß die Bindungsenergie des Zustandes, in dem sich das Photoelektron befindet, vor und nach der Anregung gleich ist, und daß auch alle anderen Elektronen im System unverändert ihren Zustand beibehalten (Koopmannsches Theorem [Koo33]).

In Wirklichkeit ändern dynamische Prozesse die Lage des gemessenen Zustandes. Der Energieunterschied zwischen dem Anfangszustand  $E_i$  des neutralen Atoms und dem Endzustand  $E_f$  des Ions wird durch die Relaxationsterme  $dE_r$  erfaßt. Bei einer schnellen Anregung - diese entspricht am ehesten der Realität - wird nicht das absolute Potentialminimum angeregt. So erfolgt beispielsweise eine schnelle Elektronenanregung in Molekülen bei zunächst konstantem Kernabstand (Franck-Kondon-Prinzip). Anschließend an die schnelle Elektronenemission relaxieren andere Elektronen zu niedrigeren Energien, um das Loch abzuschirmen oder aufzufüllen. Sie spüren eine höhere Bindungsenergie und ordnen sich auch geometrisch neu an.

Bei Festkörpern tritt ein zusätzlicher extraatomarer Relaxationseffekt (bezeichnet mit  $dE_{r,\text{ext}}$ ) dadurch auf, daß das photoemittierende Atom in ein polarisierbares Medium eingebettet ist. Ähnlich wie innerhalb des Atoms zieht ein durch Photoemission erzeugtes Loch Elektronen des Gitters zur Abschirmung an, was eine Erniedrigung der Gesamtenergie des Systems bewirkt. Diese Relaxationsenergien liegen im Bereich von wenigen Elektronenvolt und können teilweise dem Photoelektron mitgegeben werden, so daß sich dessen kinetische Energie vergrößert.

Wichtige Informationen bei der Auswertung eines Spektrums liefert die chemische Verschiebung  $dE_{\text{chem}}$ , die mit der lokalen chemischen und elektronischen Umgebung verknüpft ist. Die vorliegenden Bindungsverhältnisse des Atoms wirken über die Dichte der Valenzelektronen auch auf die Bindungsenergien der Rumpfelektronen zurück. Je nach Anzahl der äußeren Elektronen ändert sich die Energie, die zur Entfernung eines Elektrons aus einem Rump fzustand nötig ist. Ausschlaggebend ist hierbei die Differenz der Elektronegativitäten der beteiligten Atome. Man kann dem Bindungszustand formal eine effektive Paulingsche Ladung zuordnen [Nor72], die ein Maß für die Ionizität der Bindung ist. Je mehr Außenelektronen eines Atoms von seinen Bindungspartnern abgezogen werden, desto größer ist die chemische Verschiebung der Rumpfniveaus gegenüber denjenigen des

freien Atoms. Die Verschiebung, die mehrere Elektronenvolt betragen kann, liefert wertvolle Hinweise auf den Bindungszustand der Atome in der Oberfläche oder auch von adsorbierten Atomen. Für jedes Element lassen sich Verschiebungen in einer Vielzahl von chemischen Umgebungen in Tabellenwerken nachschlagen und mit charakteristischen Bindungszuständen korrelieren.

Die vierte Korrektur  $dE_{\text{Mad}}$  ist der Madelungterm. Er erfaßt in Ionenkristallen zusätzlich das elektrische Potential aller Gitterbausteine am Ort des Zentralatoms und kann manchmal die chemische Verschiebung teilkompensieren.

### 3.4 UPS, SXPS

Valenzzustände haben generell niedrige Anregungsquerschnitte, wenn sie mit XPS-typischen Energien angeregt werden. Um Informationen über die elektronische Zustandsdichte der äußersten Energieniveaus zu erhalten, wird deshalb UPS bzw. SXPS eingesetzt. Die anregende Strahlung wird über eine Helium-Plasma-Entladung erzeugt. Es stehen Energien von 21,21 eV (He I, UPS) oder 40,84 eV (He II, SXPS) mit einer Linienbreite von 0,05 eV zur Verfügung. Wegen dieser scharfen Primärenergieverteilung ermöglichen UPS- und SXPS-Messungen eine Abbildung des Valenzbandes mit einer wesentlich höheren Auflösung, als dies mit XPS möglich ist. Das Spektrum wird sowohl von der Zustandsdichte der Anfangszustände  $D_i$  als auch von der der Endzustände  $D_f$  bestimmt. Diese Überlagerung wird als Joint Density of States (JDOS) bezeichnet. Die Anzahl der photoangeregten Elektronen läßt sich mit Hilfe des Dipolmatrixelementes  $\mu_{fi}$  näherungsweise beschreiben als

$$N(E_f, h\nu) \sim \int D_i D_f(E_i + h\nu) |\mu_{fi}|^2 dE_i .$$

Beim EDC (Energy Distribution Curve)-Verfahren, das in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, wird die Energieverteilung der emittierten Elektronen bei konstant gehaltener Photonenenergie gemessen. In vielen Fällen ist die Struktur der Zustandsdichten im Endzustand wesentlich weniger ausgeprägt als die des Anfangszustandes, so daß sich das Valenzband relativ gut abbilden läßt.

Das Matrixelement hängt von der Ordnungszahl des Elementes und der Quantenzahlen der Orbitale ab, aus denen die Elektronen emittiert werden. Um eine Abschätzung über die im Spektrum summierten Intensitäten der einzelnen partiellen Zustandsdichten zu erhalten, soll die Photoelektronenverteilung hier durch stark vereinfachende Annahmen berechnet werden. Die Struktur des Leitungsbandes und die Abhängigkeit des Dipolmatrixelementes von der Anregungsenergie soll bei dieser Vereinfachung vernachlässigt werden. Die Zustandsdichten der Anfangszustände sind nur modifiziert von den Photoionisationsquerschnitten. Dann wird die Intensität im Prinzip beschrieben durch

$$I(E, h\nu) \sim T(E - h\nu) \sum \rho_i(E - h\nu) \sigma_i(h\nu)/n_i \quad [\text{Loh97}],$$

wobei  $\rho_i$  die partiellen Zustandsdichten sind und  $\sigma_i$  die Wirkungsquerschnitte pro Atom für das Orbital  $i$ , das mit  $n_i$  Elektronen besetzt ist.  $T$  ist die Analysator-Transmissionsfunktion.

Im Fall  $\text{CuInS}_2$  kommen für eine Beteiligung am Valenzband die Zustände S 3p, Cu 3d, Cu 4s und In 5s in Frage. Die  $s$ -Zustände sind verglichen mit den  $p$ - und  $d$ -Zuständen fest gebunden und nehmen kaum am Valenzband teil, so daß sie ohne großen Fehler ignoriert werden können. Integriert man nun obige Formel über das Valenzband, so werden die partiellen Zustandsdichten durch die Zahl der Elektronen pro Atom ersetzt, und man erhält für die im Spektrum summierten Zustandsdichten:

$$n_d + n_p \sim \int I(E, h\nu) dE \sim 2 \sigma_p(h\nu) + \sigma_d(h\nu) \quad [\text{Bra74}].$$

Man beachte hierbei, daß zwei Schwefel-Atome berücksichtigt werden müssen. Mit den entsprechenden Wirkungsquerschnitten können nun die Anteile der verschiedenen Zustände im Spektrum bei unterschiedlichen Anregungsenergien berechnet werden, um die Beiträge der  $p$ - und  $d$ -Orbitale getrennt zu charakterisieren.

### 3.5 Quantitative Auswertung von XPS-Spektren

Neben qualitativen Untersuchungen einer Probe in Hinsicht auf die vorhandenen Elemente und deren Bindungszustände erlaubt es die Röntgenspektroskopie, die quantitative Zusammensetzung nahe der Oberfläche zu bestimmen.

Voraussetzung ist, daß alle Elemente im Bereich der verwendeten Energien ausreichend starke Anregungslinien zeigen. Mit einer Photonenenergie von mehr als 1 keV ist bei jedem Element die Detektion von mehreren Niveaus möglich. Die Intensitäten der einzelnen Signale können sich jedoch um Größenordnungen unterscheiden, was den quantitativen Vergleich erschwert. Die Peak-Höhe bzw. -Fläche ist auch unter Berücksichtigung der Anregungsquerschnitte noch kein geeignetes Maß für die atomare Konzentration des jeweiligen Elements. In eine Berechnung der Photoelektronenverteilung, die der Realität nahe kommen soll, müßten die inelastischen Verluste und Vielteilchen-Effekte wie Elektronen-Streuung oder shake-up- und shake-off-Prozesse einbezogen werden. Diese hängen jedoch wiederum von der chemischen Umgebung des Atoms im Festkörper ab. Eine Berechnung aller Parameter ist schwierig und mit großen Fehlern behaftet und wird daher in der Praxis durch empirische Methoden ersetzt. Mit Hilfe von Proben, deren Oberflächenzusammensetzung bekannt ist, werden Sensitivitätsfaktoren bestimmt, die für die wichtigsten Energieniveaus jedes Elements tabelliert sind [Wag81]. Damit gilt für das Verhältnis zweier Elemente

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2},$$

wobei I die Peakintensität eines spezifischen Rumpfniveaus und S der dazugehörige Sensitivitätsfaktor ist. Mit diesem Verfahren sind quantitative Aussagen über die Elementverteilung mit einem relativen Fehler von weniger als 10 % möglich.

### 3.6 Probenvorbehandlung

Die zu analysierenden Proben sind in der Regel vor dem Einbau längere Zeit der Atmosphäre ausgesetzt. Die Oberfläche ist daher stark durch Adsorption von Wasserdampf, Sauerstoff und Kohlenstoffverbindungen kontaminiert. Dies gilt auch für Proben aus den

hauseigenen Anlagen, da sie nicht in situ analysiert werden können. Vor der Untersuchung muß die Probenoberfläche zuerst in der Vakuumkammer gereinigt werden. Hierfür sind zwei Verfahren anwendbar: die thermische Behandlung und der Beschuß mit Argon-Ionen. Beim Ausheizen der Probe werden Adsorbate wie Kohlenmonoxid oder Wasser desorbiert, andere Verunreinigungen wie Kohlenstoff bleiben zum Teil zurück. Je nach Material kann das Erhitzen auch zur Diffusion von Atomen aus dem Volumen an die Oberfläche führen und so die Oberflächenzusammensetzung ändern.

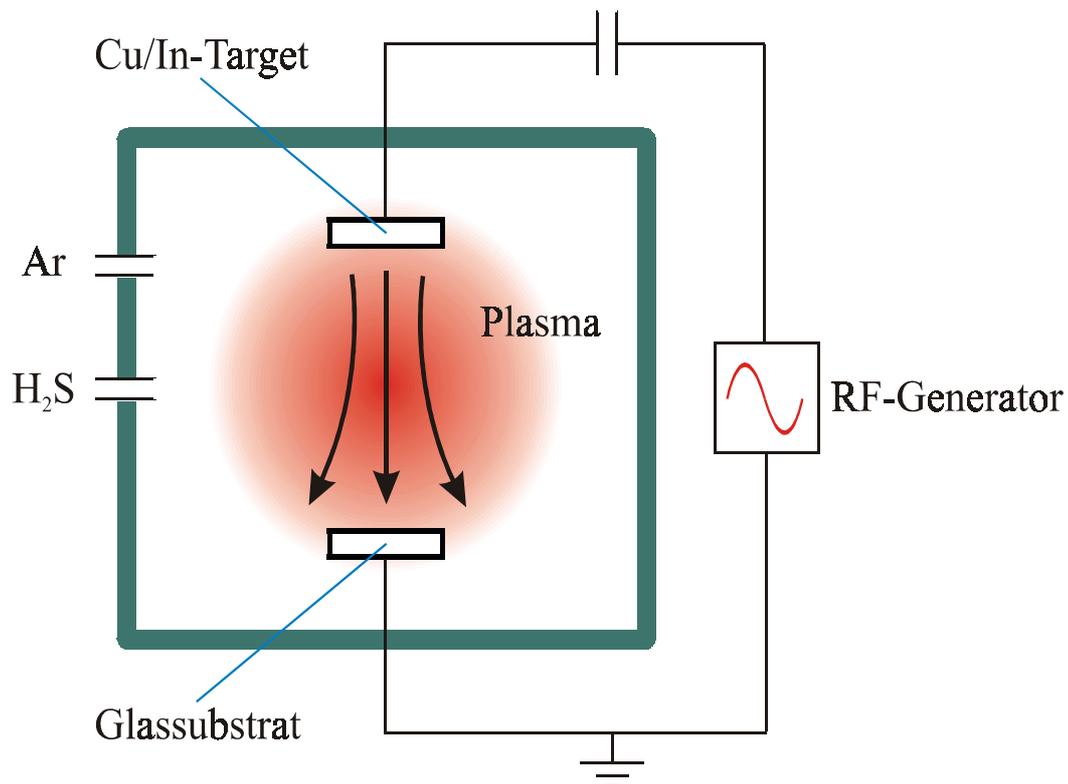
Beim Sputtern mit Argon-Ionen werden die obersten Atomlagen der Probe abgetragen und zuverlässig alle Verunreinigungen inklusive Kohlenstoff beseitigt. Mit Hilfe längerer Sputtervorgänge kann so auch ein Tiefenprofil der Schicht aufgenommen werden. Während die Probe sukzessiv abgetragen wird, liefert eine Sequenz von XPS-Messungen in bestimmten Zeitschritten die Elementverteilung senkrecht zur Probenoberfläche. Leider wird durch Argon-Ionen-Beschuß mit Energien bis zu 5 keV die Oberflächenstruktur der Probe zerstört. Dies macht sich in einer Verbreiterung der Linien in den Meßkurven bemerkbar und ist besonders im Valenzbereich unerwünscht. Zudem muß berücksichtigt werden, daß die Sputterkoeffizienten für jedes Element verschieden sind. Durch unterschiedliche Abtragraten (preferential sputtering) kann sich die Stöchiometrie der Oberfläche verschieben. Gerade CIS muß in dieser Hinsicht mit Vorsicht behandelt werden [Öst98].



# 4 Elektronenspektroskopische Charakterisierung von $\text{CuInS}_2$

## 4.1 Herstellung der Dünnschichten

Zur Deposition der Dünnschichten wurde das Verfahren der Kathodenzerstäubung (Sputtern) angewendet. In einem evakuierten Rezipienten wird das Schichtmaterial zunächst durch Zerstäuben in einen gasförmigen Zustand überführt, dann zum Substrat transportiert und darauf abgeschieden. In Abb. 4-1 ist der Prozeß schematisch dargestellt.



**Abb. 4-1: Schematische Darstellung des Sputterprozesses zur Herstellung der  $\text{CuInS}_2$ -Dünnschichten**

Beim RF-Sputtern wird zwischen Substrat und Target ein Hochfrequenzfeld kapazitiv eingekoppelt, das eine Plasma-Entladung zündet und die zur Aufrechterhaltung der Gasentladung notwendige Energie liefert. Die Elektronen im Plasma können im Gegensatz

entladung notwendige Energie liefert. Die Elektronen im Plasma können im Gegensatz zu den schweren Ionen den schnellen Wechselfeldern folgen. Durch die unterschiedliche Beweglichkeit wird eine Potentialdifferenz ausgebildet, durch die die positiven Ionen in Richtung Target beschleunigt werden. Die Kationen lösen beim Auftreffen Stoßkaskaden im Targetgitter aus, die durch Impuls- und Energieübertragung zur Zerstäubung des Targetmaterials führen. Die ausgelösten Targetatome lagern sich auf dem Substrat an.

Beim reaktiven Sputtern lassen sich durch Zugabe von reaktiven Gasen zum Sputtergas auch Schichten aus Verbindungen herstellen. Hierbei reagieren die Targetatome bei der Abscheidung am Substrat mit Bestandteilen des zugesetzten Gases. Durch Variation des Partialgasdrucks läßt sich die Stöchiometrie des Dünnschichtmaterials beeinflussen.

Für nähere anlagenspezifische Informationen sei auf [Grä93] und [Wer96] verwiesen.

Für die Herstellung der  $\text{CuInS}_2$ -Schichten wurde ein legiertes Target aus Kupfer und Indium verwendet, in das die beiden Elemente im Verhältnis 9 zu 11 und mit einer Reinheit von 99,99 % eingebracht waren. Da die Sputter-Anlage über zwei weitere Plätze für Targets verfügt, war es möglich, mit einem Molybdän-Target vor der  $\text{CuInS}_2$ -Deposition eine Molybdänschicht auf dem Substrat aufzubringen, die als Rückkontakt der Solarzelle fungiert. Als Substratmaterial diente einfaches Fensterglas mit den Abmessungen  $5 \text{ cm} \times 1,2 \text{ cm} \times 0,2 \text{ cm}$ . Die folgenden photoelektronischen Untersuchungen wurden an einem Bruchstück bevorzugt aus der Mitte der Probe durchgeführt. Als Sputtergas kam Argon in einer Reinheit von 99,99 % zum Einsatz, als reaktives Gas wurde Schwefelwasserstoff (Reinheit: 99 %) benutzt. Durch geeignete Wahl der Sputterparameter (Partialdrücke, Leistung, Substrattemperatur) war es nun möglich, stöchiometrische  $\text{CuInS}_2$ -Schichten in einem einzigen Schritt abzuscheiden. Dies stellt einen großen Vorteil gegenüber etablierten Verfahren dar, die mehrere Prozeßschritte benötigen.

Durch Variation der Parameter lassen sich Zusammensetzung und Eigenschaften der Schichten gezielt beeinflussen. Während das Kupfer/Indium-Verhältnis wegen der festen Target-Komposition über den gesamten Parameter-Raum hinweg nahezu konstant blieb, konnten durch Änderung des  $\text{H}_2\text{S}$ -Gasflusses im Bereich zwischen 20 sccm und 45 sccm leicht schwefelarme oder schwefelreiche Zusammensetzungen erzeugt werden. Die in den nachfolgenden Kapiteln ebenfalls untersuchten Schichten mit Kupfer- bzw. Indium-Überschuß wurden unter Verwendung mehrerer Targets mit unterschiedlichem Kupfer-Anteil synthetisiert.

Die Sputterleistung hatte Einfluß auf die Korngröße und die optische Absorptionskante [Krä02]. Sie wurde jedoch bei allen analysierten Proben auf 200 W eingestellt. Höhere Leistungen waren mit einer Temperaturerhöhung des Targets verbunden, was wegen des

niedrigen Schmelzpunktes von Indium ( $156\text{ }^\circ\text{C}$ ) zum Schmelzen des Targets hätte führen können.

Wird das Substrat während der Deposition auf Raumtemperatur gehalten, so hat dies eine sehr schlechte Adhäsion der CIS-Dünnschicht zur Folge. Die für die Analyse ausgewählten Proben wurden daher bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschieden, so daß dieses Problem nicht mehr auftrat. Erhöht man die Substrattemperatur weiter auf  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , so vergrößert sich vor allem die Bandlücke der Schicht. Einen ähnlichen Effekt konnte man mit nachträglicher Temperung erreichen (siehe Kap. 5.6.1).

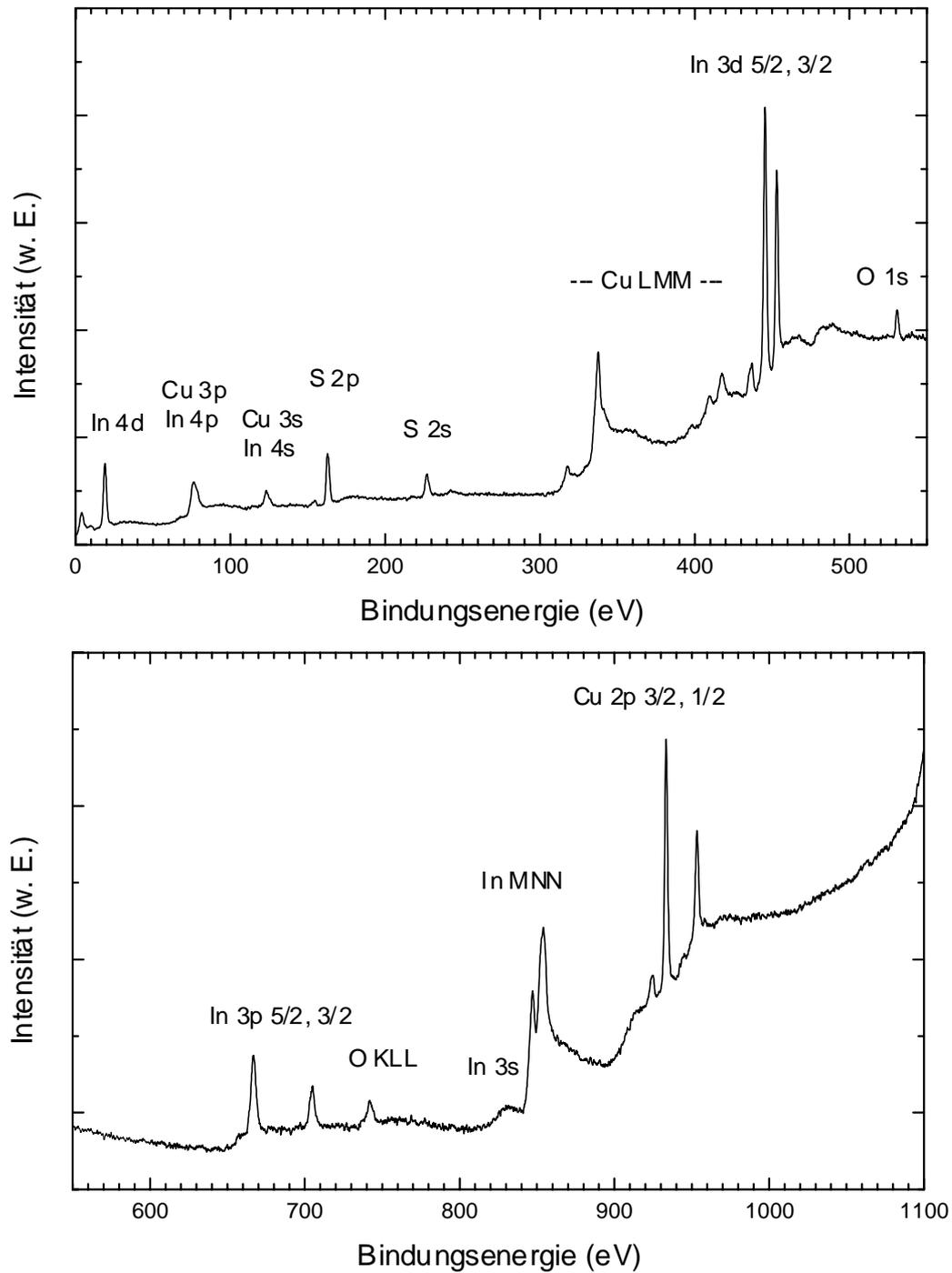
Mit den genannten optimierten Parametern wurde eine Depositionsrate zwischen 30 und 35 nm/min erreicht, wie Messungen der Schichtdicke ergaben.

## 4.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Eigenschaften der CIS-Schichten werden stark von Oberflächeneigenschaften wie sekundären Phasen und Adsorbaten beeinflusst. Als Analysemethode ist die Photoelektronenspektroskopie prädestiniert: Sie kann die Oberflächeneigenschaften der Probe zerstörungsfrei detektieren und auch die Volumenzusammensetzung analysieren, da der Beschuß mit Argon-Ionen ein Vordringen in tiefere Schichten erlaubt. Die Probenoberfläche zeigt charakteristische Merkmale im Photoelektronen-Spektrum, die sich der Chalkopyrit-Verbindung und den auftretenden sekundären Phasen zuordnen lassen.

Die Messungen wurden an polykristallinen, in der Zusammensetzung variierenden CIS-Schichten durchgeführt, die aus dem in Kap. 4.1 beschriebenen Herstellungsprozeß stammen. Bei allen Spektren werden die Bindungsenergien auf das Fermi-Niveau  $E_F$  bezogen, das dem Nullpunkt der Energieskala entspricht.

Die Proben wurden nach der Herstellung luftexponiert, da keine Transfermöglichkeit unter Vakuumbedingungen von der Sputter-Anlage zum Rezipienten der ESCA-Anlage besteht. Die Oberflächenanalysen aller Proben sind daher ex situ-Messungen, die von den üblichen Luftadsorbaten beeinflusst werden; andererseits entspricht diese Situation den Bedingungen, die während der industriellen Herstellung der Schichten auftreten. Bei allen heute favorisierten Depositionsverfahren wird die Absorberschicht vor Aufbringung der Fenster-



**Abb. 4-2: XPS-Übersichtsspektrum einer stöchiometrischen  $\text{CuInS}_2$ -Schicht von 0 eV - 1100 eV Bindungsenergie. Die charakteristischen Emissionslinien wurden den entsprechenden Energie-Niveaus der beteiligten Elemente zugeordnet.**

schicht durch einen naßchemischen Prozeßschritt mit einer CdS-Pufferschicht versehen und kommt dabei sowohl mit Luft als auch mit Wasser in Berührung. Die vorgestellten Messungen spiegeln daher physikalische Effekte wider, die bei realen Solarzellen in gleicher Weise bei der Bildung der Heterostruktur auftreten. Zur Erzeugung von sauberen Oberflächen wurde die Probe gegebenenfalls vor der Messung durch kurzen Argon-Ionen-Beschuß gereinigt.

Die Probenzusammensetzung ist immer auf Basis der Hauptlinien im XPS-Übersichtsspektrum angegeben.

### 4.3 Rumpfniveaus

In diesem Kapitel wird die elektronische und chemische Struktur der polykristallinen  $\text{CuInS}_2$ -Schichten mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie bei verschiedenen Anregungsenergien untersucht. Einen Überblick über die charakteristischen Energie-Niveaus erhält man in Abb. 4-2, die ein XPS-Übersichtsspektrum im Bereich von 0 – 1100 eV zeigt. Für die quantitative Analyse wurden die Hauptsignale der jeweiligen Elemente ausgewertet, das sind Cu 2p 3/2, In 3d 5/2 und S 2p. Das Sauerstoff-Hauptsignal, das als typische Verunreinigung auch im abgebildeten Spektrum auftritt, liegt bei 531 eV (O 1s). Neben Sauerstoff wird aus der Luft auch Kohlenstoff adsorbiert (im abgebildeten Spektrum nicht vorhanden).

Die Signalpositionen der wichtigsten Linien sind in Tab. 4-1 zusammengefaßt.

Weiterhin wurde als Prozeß-Verunreinigung in einigen Proben Zinn gefunden. Wie aus Abb. 4-3 ersichtlich wird, tritt Zinn nicht nur an der Oberfläche auf. Durch Beschuß mit Argon-Ionen (3 min bzw. 60 min) wurde die Oberflächenschicht der Probe abgetragen. Während das Sauerstoffsignal kleiner wird und nach 60 min ganz verschwindet, nimmt das Sn-Signal zunächst zu. Nach sechzigminütigem Argon-Beschuß, was ca. 30 nm Abtrag entspricht, verliert das Signal an Intensität, verbreitert sich aber gleichzeitig mit Ausläufern auf beiden Seiten des 3d-Dubletts. Das Sn 3d<sub>5/2</sub>-Signal nach 60-minütigem Sputtern ist als vergrößerter Ausschnitt gezeigt. Man kann drei verschiedene Sn-Konfigurationen unterscheiden:  $\text{Sn}^{4+}$ , das dem direkt an der Oberfläche vor Beginn des Sputtervorgangs auftretenden Zustand entspricht. Außerdem  $\text{Sn}^{2+}$ , das auch im Spektrum nach 3 Minuten Sputtern schon als niederenergetische Flanke des 3d<sub>5/2</sub>-Signals sichtbar wird und wahrscheinlich als SnS vorliegt; als letztes  $\text{Sn}^0$ , das durch den Ionenbeschuß reduziert wurde.

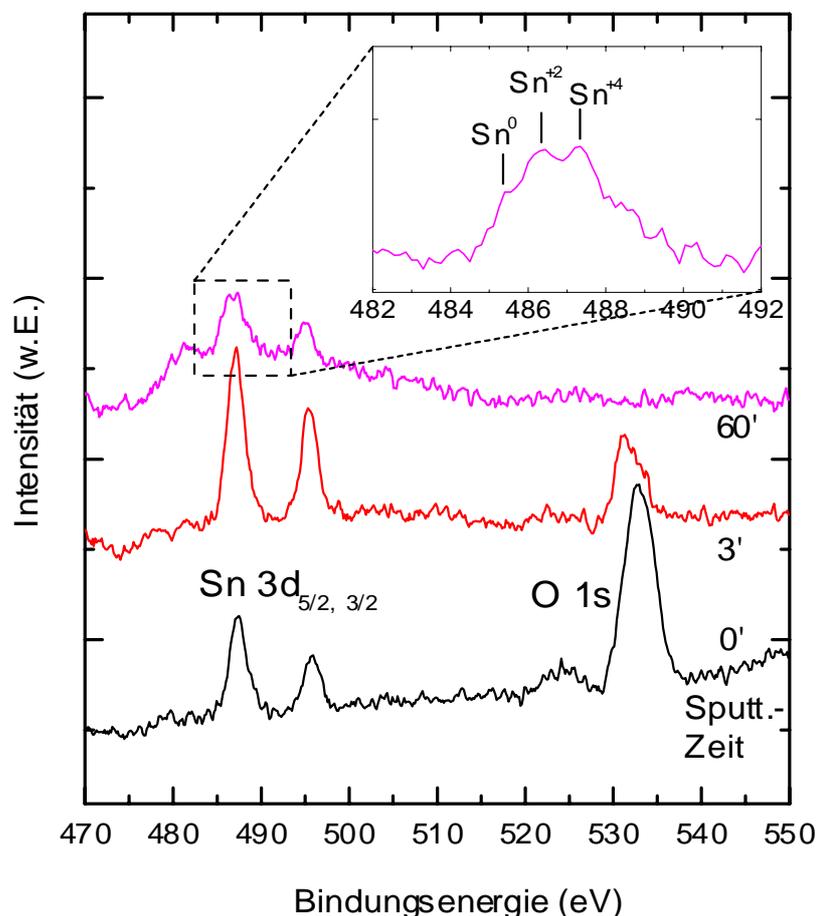
XPS-Signal	Energie (eV) B.E.	Auger-Linien	Energie K.E. (B.E.) (eV)
Cu 2p 1/2, 3/2	952,8 / 933,0	Cu L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub>	760,5 (488,6)
Cu 3s	122,5	Cu L <sub>2</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub>	767,1 (482)
Cu 3p	76	Cu L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub>	831,9 (417,2)
In 3s	831	Cu L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub>	839,8 (409,3)
In 3p 1/2, 3/2	704,0 / 666,2	Cu L <sub>2</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub>	851,3 (397,8)
In 3d 3/2, 5/2	452,6 / 445,0	Cu L <sub>3</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub>	912,1 (337)
In 4s	123	Cu L <sub>2</sub> M <sub>45</sub> M <sub>46</sub>	931,8 (317,3)
In 4p	76	In M <sub>5</sub> N <sub>45</sub> N <sub>45</sub>	395,4 (853,7)
In 4d	19	In M <sub>4</sub> N <sub>45</sub> N <sub>46</sub>	402,5 (846,6)
S 2s	226,7		
S 2p	162,4		

**Tab. 4-1: Energielage der XPS-Rumpfniveaus und der Auger-Linien. Die Position der Auger-Signale wird in kinetischer Energie (K.E.) angegeben, zum besseren Vergleich mit dem Spektrum ist jedoch auch die Bindungsenergie (B.E.) bei Mg K<sub>α</sub>-Anregung in Klammern hinzugefügt. Die Nomenklatur ist folgendermaßen eingeführt: LMM bezeichnet beispielsweise das Auger-Signal, das detektiert wird, wenn ein Loch in der L-Schale von einem M-Elektron aufgefüllt wird, das die freiwerdende Energie an ein weiteres M-Elektron abgibt, welches aus dem Festkörper emittiert wird.**

Herkunft der Verunreinigung ist sicherlich das Glassubstrat, aus dem das Zinn bis zur Oberfläche diffundiert. Es kann eine Konzentration von bis zu 10 % erreichen. Natrium, das oft ebenfalls aus dem Substrat durch Diffusion in die Schicht gelangt, wurde nicht gefunden.

Weitere Verunreinigungen liegen unterhalb der Nachweisgrenze der Photoelektronenspektroskopie, also im Promille-Bereich, können aber trotzdem die elektrischen Schichteigenschaften beeinflussen. Sie lassen sich mit der Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) nachweisen, die den Vorteil einer größeren Nachweisempfindlichkeit hat, so daß eine qualitative Bestimmung von Verunreinigungen möglich ist. In Abb. 4-4 ist ein SIMS-Massenspektrum einer typischen CIS-Probe dargestellt. Es enthält neben den Elementen Cu, In und S Signale von Na, K und Ca, die wegen ihrer extrem hohen Nachweiswahrscheinlichkeit in jedem SIMS-Spektrum auftreten und vernachlässigbar sind. Ihre Konzen-

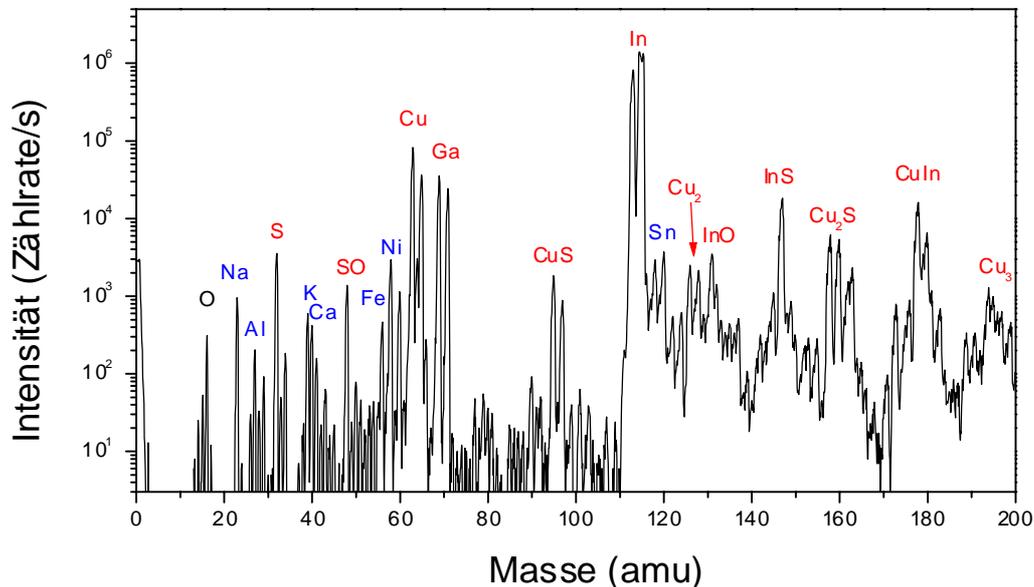
trationen lassen sich unter Berücksichtigung der Sensitivitätsfaktoren und der bekannten Konzentrationen von Kupfer und Indium abschätzen, sie liegen unterhalb 0,01 %.



**Abb. 4-3: Zinn- und Sauerstoffsignal vor und nach 3-minütigem bzw. 60-minütigem Argon-Beschuß der Probe. Beides sind typische Verunreinigungen der hergestellten CIS-Schichten. Der Ausschnitt zeigt die verschiedenen Sn-Konfigurationen nach 60 min Sputtern.**

Die Molybdän-Rückelektrode, die vor der CIS-Deposition auf das Glas aufgesputtert wurde, verhindert wirksam die Diffusion der Alkali-Metalle vom Substrat in die Schicht. Weiterhin finden sich Al und Fe, deren Konzentrationen unter einem Promille liegen und ebenfalls nicht von Bedeutung sind. Einen größeren Anteil mit ca. 1 % hat Nickel, das als Verunreinigung aus dem Sputter-Target in die Schicht eingebracht wird. Gleiches gilt für

Gallium (1 - 2 %), das jedoch Indium aufgrund ähnlicher chemischer Eigenschaften ohne Nachteile ersetzen kann.



**Abb. 4-4:** SIMS-Massenspektrum positiver Ionen einer  $\text{CuInS}_2$ -Probe. Als Verunreinigungen treten Na, K, Al, Fe, Ni und Sn auf (Primärionen:  $6 \text{ keV O}_2^+$ ,  $3 \cdot 10^{-8} \text{ A}$ ).

## 4.4 Elektronische Struktur des Valenzbandes

In Abb. 4-5 werden die Spektren einer Probe verglichen, die stöchiometrische Zusammensetzung hat und durch kurzen Argon-Ionen-Beschuß gereinigt wurde.

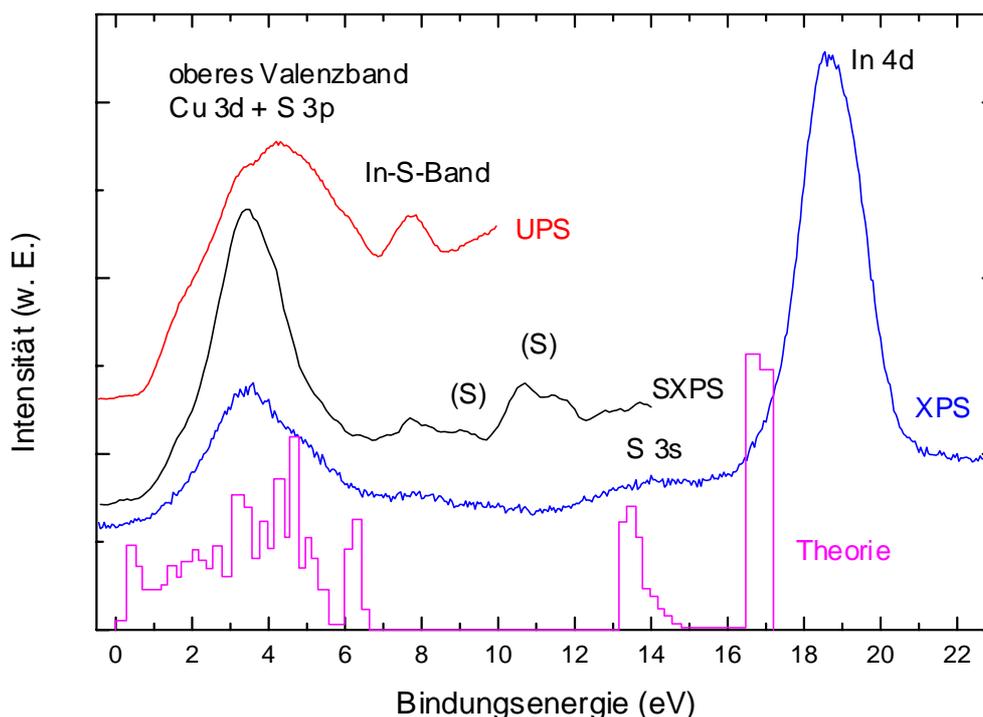
Die Spektren zeigen EDCs (Photoelectron Distribution Curves), aufgenommen bei drei verschiedenen Anregungsenergien von  $h\nu = 21,1 \text{ eV}$  (UPS, He I),  $40,8 \text{ eV}$  (SXPS, He II) und  $1253,6 \text{ eV}$  (XPS, Mg  $K_{\alpha}$ ). Zum Vergleich ist auch die theoretisch berechnete Zustandsdichte nach [Jaf83] dargestellt.

Folgende Energie-Bänder können in Übereinstimmung mit der Theorie identifiziert werden:

Im Bereich zwischen  $1 \text{ eV}$  und  $7 \text{ eV}$  findet sich das obere Valenzband aus Cu 3d- und S 3p-Zuständen. Daran schließt sich das untere Valenzband an (In-S-Band) bei  $8 \text{ eV}$ . Der

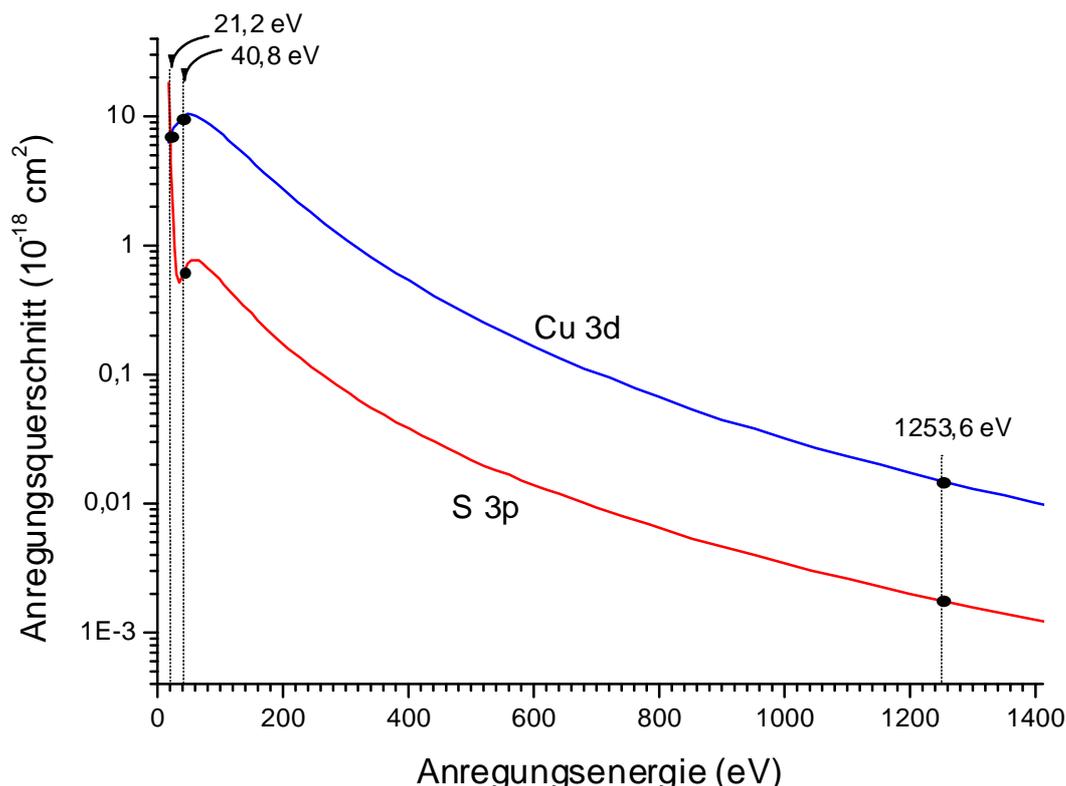
Rumpfniveau-Bereich beginnt bei 14 eV mit dem S 3s-Signal, gefolgt vom In 4d-Band bei 19 eV. Diese beiden Bänder nehmen nicht mehr an der Bindung teil. Bedingt durch die Überlappung der  $4d_{5/2}$ - und  $4d_{3/2}$ -Linien wird die Doppelstruktur des In 4d-Dubletts im XPS-Spektrum nicht aufgelöst, sie ist lediglich an einer leichten Asymmetrie des Signals mit einem schwächeren Abfall auf der höherenergetischen Seite zu erkennen.

Im SXPS-Spektrum treten Satellitensignale auf (mit (S) gekennzeichnet), die von der Anregung des In 4d-Niveaus mit He-II-Satelliten stammen, unter anderem mit der He-II- $\beta$ -Linie ( $h\nu = 48,4$  eV). Ähnliche Satellitensignale der Mg- $K_{\alpha 3}$  und Mg- $K_{\alpha 4}$ -Nebenanregungen überlagern auch die gemessenen XPS-Spektren. Da für Röntgen-Anregung deren Energielage und prozentuale Intensität sowie die Form der zugehörigen Hauptsignale genau bekannt ist, lassen sich die Satelliten hier mit einem mathematischen Verfahren subtrahieren; die Abb. 4-5 enthält das korrigierte XPS-Spektrum.



**Abb. 4-5:** Valenzband-Spektren einer stöchiometrischen  $\text{CuInS}_2$ -Schicht bei verschiedenen Anregungsenergien im Vergleich mit theoretischen Berechnungen. Die mit (S) gekennzeichneten Signale im SXPS-Spektrum sind Satellitanregungen des In 4d-Rumpfniveaus; das XPS-Spektrum wurde auf Satellitenanteile korrigiert.

Alle anderen auftretenden Valenzband-Charakteristika sind zwar in ihrer energetischen Position unabhängig von der Anregungsenergie, allerdings sind relative Intensitätsänderungen zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Photoionisations-Querschnitt der verschiedenen Zustände stark mit der anregenden Wellenlänge variiert. Diese Abhängigkeit läßt sich ausnutzen, um einen Einblick in die Zusammensetzung der Valenzbandstruktur aus den verschiedenen Orbitalen zu gewinnen.



**Abb. 4-6: Energieabhängigkeit der Anregungsquerschnitte für das Cu 3d- und das S 3p-Niveau. Für die He I-Energie sind die Querschnitte ungefähr gleich groß, ab 41 eV sinkt der Querschnitt für S 3p um eine Größenordnung unter den von Cu 3d.**

Interessant ist besonders die Zusammensetzung des oberen Valenzbandes. Dessen Form ähnelt sich im XPS- und SXPS-Spektrum (Abb. 4-5), ändert sich jedoch stark beim Übergang zu niedrigen He-I-Anregungsenergien. Die  $h\nu$ -Abhängigkeit der Anregungsquerschnitte der Cu 3d- und S 3p-Niveaus wurde nach Daten aus [Yeh85] in Abb. 4-6 grafisch dargestellt. Zu erkennen ist die starke Energieabhängigkeit für den p-Zustand im He I/He II-Bereich, während der Querschnitt für den d-Zustand zwischen 21 eV und 41 eV

fast unverändert bleibt. Für He-I-Anregung sind beide Anregungsquerschnitte gleich groß, bei höheren Energien unterscheiden sie sich um eine Größenordnung.

Die genauen Werte der Ionisationsquerschnitte für die hier relevanten Elemente sind in [Yeh85] theoretisch berechnet und in Tab. 4-2 angegeben.

Anregungsenergie	21,2 eV	40,8 eV	1253,6 eV
Atomare Schale			
Cu 4s	0,036	0,041	0,00042
Cu 3d	7,553	9,934	0,021
In 5s	0,072	0,1464	0,0013
S 3p	5,8	0,65	0,0017
$n_d/n_p$ für CuInS <sub>2</sub>	0,65	7,64	6,18

**Tab. 4-2: Ionisationsquerschnitte in  $10^{-18} \text{ cm}^2$  für die am CIS-Valenzband beteiligten atomaren Niveaus nach [Yeh85]. Aus den theoretischen Werten kann das Verhältnis der partiellen Zustandsdichten Cu 3d und S 3p ( $n_d/n_p$ ) berechnet werden.**

Die Beteiligung der s-Zustände am Valenzband ist gering und kann hier vernachlässigt werden. Sie sind bei allen Anregungsenergien nur schwach vertreten und lassen sich im Spektrum nur im In-S-Band wiederfinden.

$n_d$  und  $n_p$  repräsentieren die partiellen Zustandsdichten der Cu 3d- bzw. der S 3p-Elektronen. Unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Gewichtung läßt sich nun für alle drei Anregungsenergien das Verhältnis der partiellen Zustandsdichten  $n_d/n_p$  bestimmen. Es beträgt bei UPS-Energie gemäß obiger Tabelle  $n_d/n_p = 0,65$  und nimmt dann für SXPS- und XPS-Anregung, wie schon in der grafischen Darstellung geschätzt, um eine Größenordnung auf 7,64 bzw. 6,18 zu. Am UPS-Spektrum sind also sowohl p-Orbitale als auch, etwas schwächer, die d-Orbitale beteiligt. Dagegen enthält das SXPS- und das XPS-Valenzband-Spektrum hauptsächlich Informationen über die Cu 3d-Zustandsdichte. Dies erklärt die unterschiedliche spektrale Struktur des oberen Valenzbandes in Abb. 4-5: Der höherenergetische Teil, der im UPS-Spektrum gegenüber dem SXPS-Spektrum stark verbreitert ist, stellt den Beitrag der p-Orbitale dar. Die edelmetallischen d-Orbitale sind im oberen Teil des Valenzbandes konzentriert. Damit gelingt es, unter Ausnutzung verschiedener Anregungsenergien die theoretisch vorhergesagte p-d-Hybridisierung (siehe Kap. 2.2.2) experimentell nachzuweisen.

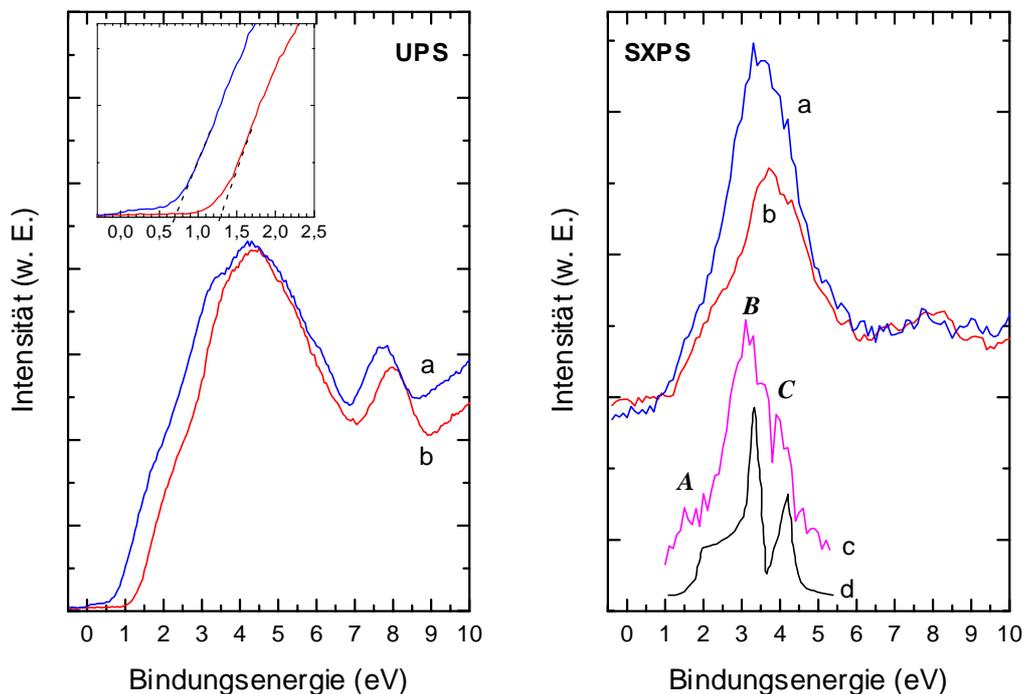
Insgesamt stimmt das gemessene Spektrum in weiten Bereichen mit der Theorie überein. Die kleinen Unterschiede in der Valenzbandstruktur liegen in der Schwierigkeit begründet,

die p-d-Interaktion in den theoretischen Modellen zu fassen. Insbesondere ist die Intensität am oberen Ende des Valenzbandes zu niedrig berechnet. Bei den valenzbandnahen Rumpfniveaus ergibt sich außerdem eine Abweichung in der Energielage von 2 eV zum experimentellen Spektrum.

## 4.5 Kupferarme Schichten

Die Analyse der Struktur des Valenzbandspektrums kann mit Hilfe nicht-stöchiometrischer Schichten auch experimentell überprüft werden. Zu diesem Zweck wurde eine kupferarme CIS-Schicht synthetisiert. Die quantitative Auswertung des XPS-Spektrums ergab ein Cu:In:S-Verhältnis von 1:3:6. Der Schwefel- und der Indium-Gehalt sind also auf Kosten des Kupfer-Gehalts erhöht. Es läßt sich vermuten, daß die Schicht einen hohen Anteil  $\text{CuIn}_3\text{S}_5$  enthält, eine Defektverbindung, die zwar auf der indiumreichen Seite des Phasendiagramms nicht zu finden ist, jedoch auf experimenteller Grundlage postuliert wurde.

Abb. 4-7 zeigt das Spektrum dieses Defekt-Chalkopyriten (Kurve b) im Vergleich mit dem einer stöchiometrischen  $\text{CuInS}_2$ -Schicht (Kurve a). Im linken Bild werden die UPS-Spektren gegenübergestellt. Die Form des Valenzbandes ist bei beiden Schichten gleich, was die enge Verwandtschaft der Verbindungen bezüglich der Natur der chemischen Bindung beweist. Schon geringe Kupferanteile reichen aus, um die typische Chalkopyrit-Bindungsstruktur herzustellen. Der niedrigere Kupfergehalt der Defektverbindung macht sich lediglich in einer etwas geringeren Halbwertsbreite des oberen Valenzbandes bemerkbar. Zusätzlich ist das Spektrum der kupferarmen Schicht erkennbar zu höheren Bindungsenergien verschoben. Dadurch erhöht sich der Abstand des Valenzbandmaximums  $E_{\text{VBM}}$  zum Fermi-Niveau  $E_{\text{F}}$  (siehe Inset in Abb. 4-7). Dieser Wert wird durch lineare Extrapolation der Valenzbandkante bestimmt. Es ergibt sich für  $\text{CuInS}_2$  0,7 eV, bzw. 1,2 eV für die  $\text{CuIn}_3\text{S}_6$ -Probe. Bei undotierten Schichten entspricht die Differenz  $E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}}$  der halben Bandlücke, was konsistent mit dem bei optischen Messungen gefundenen Wert von  $E_{\text{g}} = 1,4$  eV ( $\text{CuInS}_2$ ) ist. Für den Defekt-Chalkopyriten lassen sich Rückschlüsse auf den Leitungstyp ziehen: Diese Phase ist n-leitend, was den vergrößerten Abstand des Valenzbandes zum Fermi-Niveau erklärt.



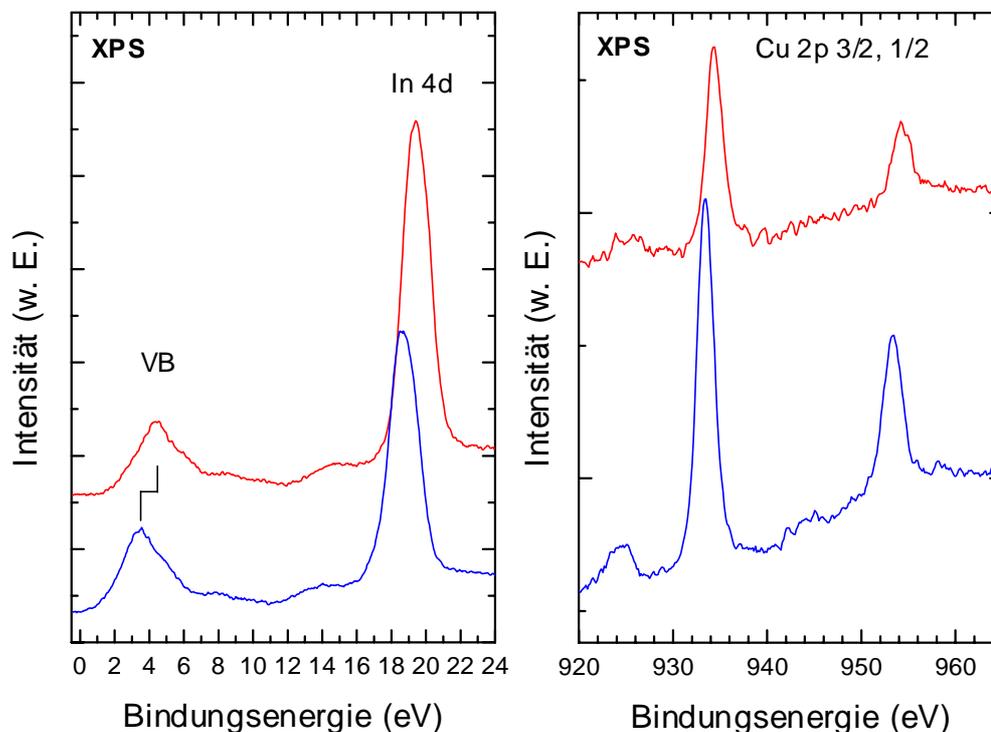
**Abb. 4-7: Valenzband-Messungen einer In-reichen Schicht (b) im Vergleich mit einer stöchiometrischen CIS-Schicht (a). Links UPS-Messungen, rechts SXPS-Spektren. Die Lage des Valenzbandmaximums wird durch lineare Extrapolation der Valenzbandkante bestimmt (Inset). Der zusätzliche Beitrag der d-Elektronen wurde durch Differenzbildung beider SXPS-Spektren sichtbar gemacht (Kurve c). Er stimmt mit theoretischen Berechnungen überein (Kurve d) [Lav00].**

Das rechte Bild in Abb. 4-7 enthält ebenfalls die Valenzbandspektren der kupferarmen und der stöchiometrischen CIS-Schicht (Kurve b bzw. a), gemessen mit He-II-Anregung. Wegen des höheren Wirkungsquerschnitts dominiert in Spektrum (a) wiederum der Anteil der d-Orbitale. Kurve b (kupferarme Schicht) zeigt eine deutlich reduzierte Intensität des oberen Valenzbandes, das Verhältnis  $n_d/n_p$  reduziert sich hier gemäß Tab. 4-2 von 7,6 auf 2,5. Kurve (a) unterscheidet sich von (b) also durch die dreifach erhöhte Beimischung Chalkopyrit-typisch gebundener d-Orbitale. Dieser Beitrag läßt sich in erster Näherung durch Differenzbildung extrahieren; Kurve (c) entstand durch Subtraktion des Spektrums (b) von Spektrum (a), wodurch auch der Anteil der p-Orbitale herausgefiltert wird. Vor der Subtraktion mußten die Spektren geeignet normiert werden, da die Intensitäten der Rohdaten experimentell bedingt nicht exakt vergleichbar sind. Die Normierung erfolgte unter

Berücksichtigung der Untergrundintensität und der Zählrate des Sekundärelektronensignals.

Die resultierende partielle Zustandsdichte (PDOS) der Cu 3d-Elektronen stimmt sehr gut überein mit der theoretisch berechneten Cu 3d-PDOS [Lav00] in Kurve (d).

Wie die Theorie vorhersagt, spaltet sich der Cu 3d-Zustand durch die tetragonale Chalkopyrit-Kristallstruktur und durch die Wechselwirkung mit den p-Orbitalen in drei Anteile auf [Jaf84]. Nach dem Hybridisierungsschema bildet sich ein antibindender, ein nichtbindender und ein bindender Zustand. Die drei Maxima finden sich in der experimentell abgeleiteten Form der partiellen d-Zustandsdichte wie auch in der theoretisch berechneten wieder und sind mit A, B und C bezeichnet. Die beiden Subbänder der d-Zustandsdichte



**Abb. 4-8:** XPS-Spektren einer indiumreichen Probe (obere Kurve) und einer stöchiometrischen CIS-Schicht (untere Kurve), links der Valenzbandbereich und rechts das Cu 2p-Signal. Das unterschiedliche Cu/In-Verhältnis wird an den Intensitäten sichtbar. Die indiumreiche Probe hat außerdem einen größeren Abstand des Valenzbandmaximums vom Fermi-Niveau, wodurch sich das gesamte Spektrum verschiebt.

zwischen 2,4 eV und 3,8 eV (B) und zwischen 3,8 eV und 4,4 eV (C) werden dem nicht-bindenden und dem bindenden Zustand zugeordnet [Tak92]. Die Schulter bei 2 eV (A) am oberen Ende des Valenzbandes soll demnach dem antibindenden Zustand entsprechen.

Die höhere Bandlücke des Defektchalkopyriten spiegelt auch das XPS-Spektrum wider (Abb. 4-8). In der unteren Kurve ist die stöchiometrische Schicht aufgenommen worden, in der oberen die indiumreiche. Deutlich zu erkennen ist die Verschiebung des Valenzbandes zu höheren Bindungsenergien, was auf die höhere Bandlücke hinweist. Dadurch ergeben sich auch für die Rumpfniveaus von Kupfer (rechtes Bild), Indium und Schwefel um etwa 1 eV höhere Bindungsenergien. Die Form der Signale und deren um die Verschiebung korrigierte Lage ist bei beiden Proben identisch, das unterschiedliche Cu/In-Verhältnis läßt sich auch aus den Intensitäten der Kupfer- und Indiumsignale in Abb. 4-8 ablesen.

## 4.6 Kupferreiche Schichten

### 4.6.1 Valenzband

Kupferreiche Schichten spielen für die Herstellung von CuInS<sub>2</sub> eine große Rolle, weil in der Praxis nur bei Kupferüberschuß effiziente Solarzellen erreicht werden konnten. Zur Analyse der kupferreichen Schichten wurden mehrere Proben mit unterschiedlichem Cu/In-Verhältnis hergestellt. Die Oberflächenzusammensetzung der vier unten diskutierten Proben ist in Tab. 4-3 angegeben.

	a	b	c	d
In/(In+Cu)	0,5	0,4	0,15	0

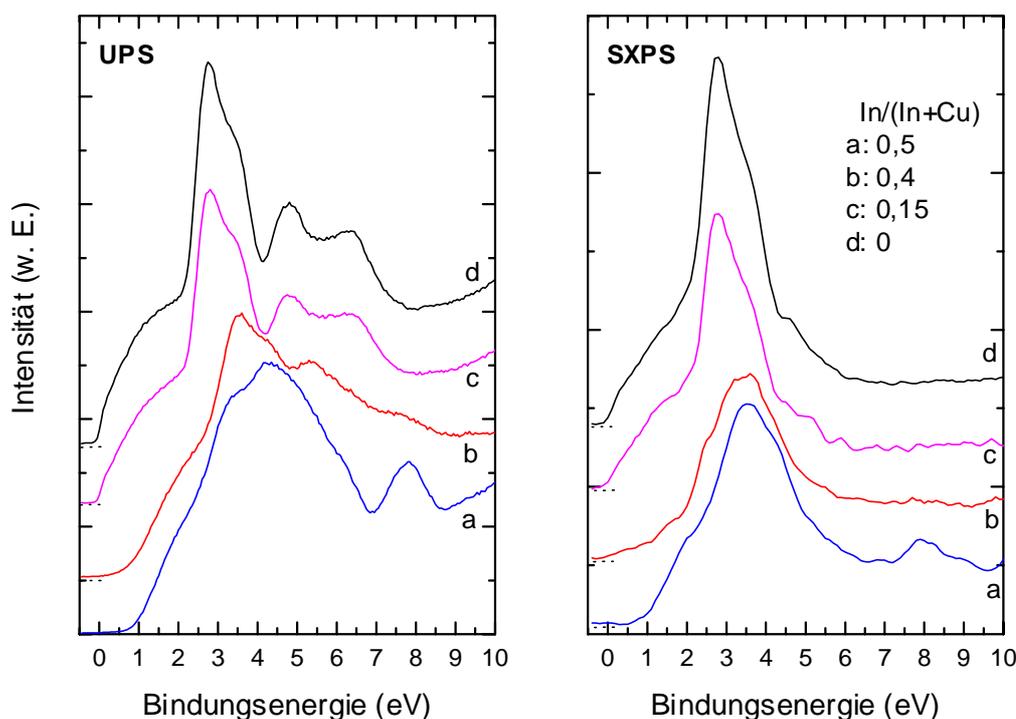
**Tab. 4-3: Indium-Kupfer-Verhältnis der vier analysierten Proben**

Probe a ist stöchiometrisch. Bei den Proben b und c steigt der Kupfergehalt auf das 1,5 fache bzw. 7-fache des Indiumgehaltes an. Probe d schließlich ist eine reine CuS-Schicht. Der Schwefel-Gehalt lag bei allen Proben bei ca. 50%.

Abb. 4-9 zeigt die Valenzbandspektren der vier Schichten bei He-I- und He-II-Anregung. Im UPS-Spektrum macht sich der steigende Kupfergehalt durch deutliche Veränderungen der Valenzbandstruktur bemerkbar. Zunächst löst sich das In-S-Band bei 8 eV auf (b) und das obere Valenzband verschiebt sich nach links unter Ausprägung eines neuen Maximums

bei 3,5 eV. Bei weiterer Erhöhung des Kupfer/Indium-Verhältnisses setzt sich diese Verschiebung fort (c), die Valenzbandkante rückt an das Fermi-Niveau heran. Gleichzeitig wird das obere Valenzband schärfer und konzentriert sich mit erhöhter Intensität zwischen 2 und 4 eV. Zwischen 4 und 7 eV bildet sich eine breite Doppelstruktur heraus. Für die stark kupferreiche Probe (c) ist das Spektrum identisch mit dem der CuS-Schicht (d).

Die höhere Intensität des oberen Valenzbandes kann leicht mit Hilfe des erhöhten Anrengungsquerschnittes für Kupfer bei UPS-Messungen erklärt werden: Für CuS ist das Verhältnis der partiellen Zustandsdichten  $n_d/n_p$  doppelt so groß wie für  $\text{CuInS}_2$ . Die d-Zustandsdichte dominiert daher das Spektrum und ist verantwortlich für das ausgeprägte Signal bei 3 eV. Diese Beobachtung bestätigt die in Abb. 4-7 durch Differenzbildung abgeleitete partielle Zustandsdichte der Cu 3d-Elektronen.

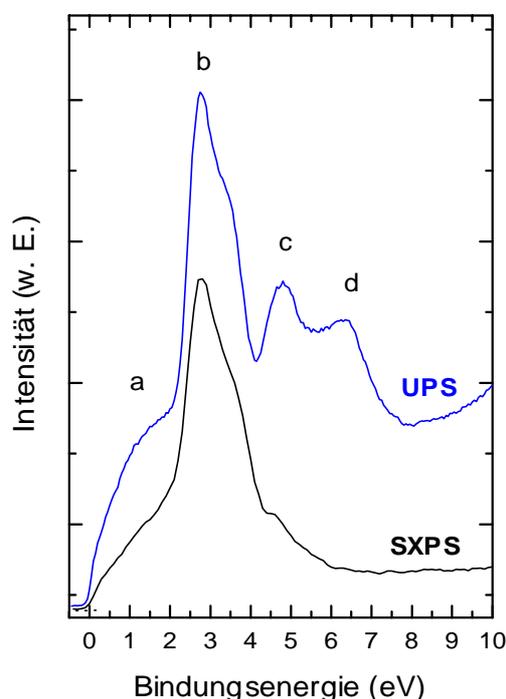


**Abb. 4-9: UPS- und SXPS-Spektren verschiedener Proben mit variiertem Kupfer-Gehalt (siehe Tab. 4-3).**

Ähnliche Veränderungen bei Erhöhung des Kupfer-Gehaltes finden sich auch im SXPS-Spektrum (Abb. 4-9 rechts). Das obere Valenzband verschiebt sich ca. 1 eV zum Fermi-Niveau hin, der Abstand der Valenzbandkante zu  $E_F$  verringert sich von anfänglich 0,8 auf 0 eV. Grund dafür ist die Änderung des Leitungstyps: Die stöchiometrische Schicht ist,

wie mit Hall-Effekt-Messungen festgestellt wurde (siehe Kap. 5.5.2), n-leitend, die CuS-Phase dagegen stark p-leitend, passend zum verschwindenden Abstand  $E_F - E_{VBM}$ . Die Neuordnung der Struktur des oberen Valenzbandes fällt hier weniger deutlich aus als die mit ultravioletter Anregung nachgewiesene, da aufgrund der Anregungsquerschnitte der Schwefel-Anteil am Valenzband schon bei der stöchiometrischen Schicht wenig ins Gewicht fällt und eine Änderung des Cu/S-Verhältnisses die Breite des oberen Valenzbandes nicht mehr stark verändert. Der höhere Kupferanteil äußert sich daher hauptsächlich in einer Intensitätserhöhung des oberen Valenzbandes. Nur im In 4d-Satellitensignal bei 8 eV in Kurve a wird auch ein Indium-Beitrag sichtbar, er verschwindet bei höherem Kupferanteil vollständig.

Der Hauptunterschied zwischen den UPS- und SXPS-Spektren der CuS-Proben ist das Fehlen der Doppelstruktur zwischen 4 und 8 eV im SXPS-Spektrum. Als Erklärung können auch hier wieder die verschiedenen Anregungsquerschnitte herangezogen werden. Zum besseren Vergleich werden in Abb. 4-10 ein He-I- und ein He-II-Spektrum einer CuS-Schicht gegenübergestellt.



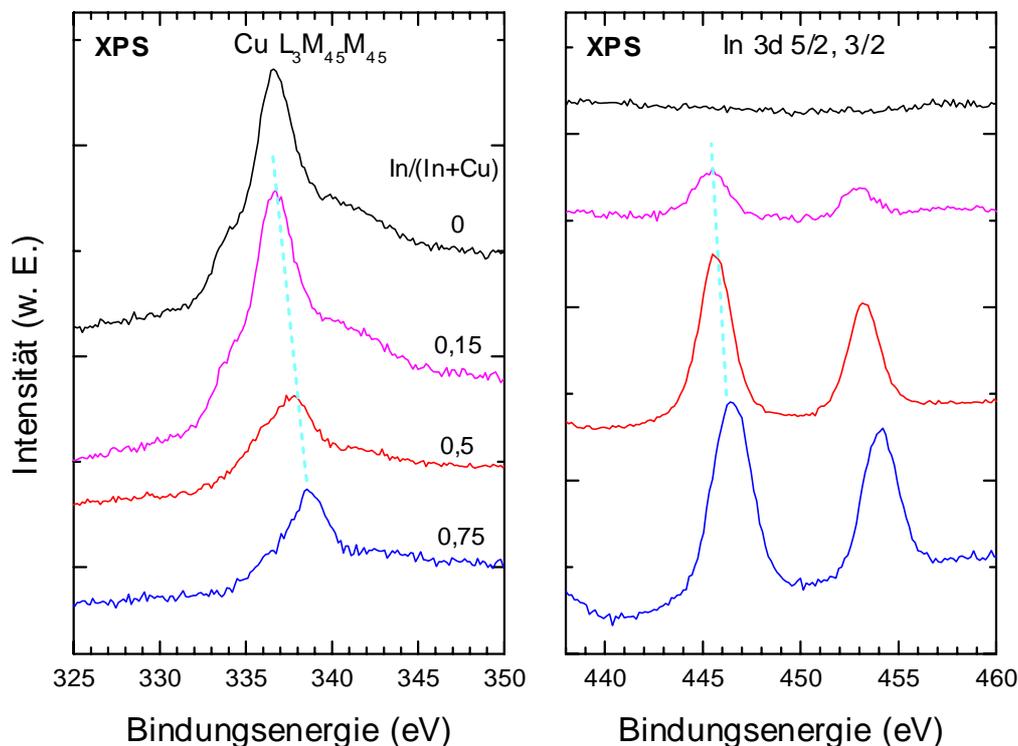
**Abb. 4-10: UPS- und SXPS-Spektrum einer CuS-Schicht. Die Form des Valenzbandes hängt vom Anregungsquerschnitt der S 3p-Orbitale ab, der bei He-II-Anregung um eine Größenordnung unter dem für He-I-Anregung liegt.**

Analog zu  $\text{CuInS}_2$  ist auch bei  $\text{CuS}$  das Valenzband eine Superposition von d- und p-Orbitalen, die miteinander wechselwirken. Das Verhältnis der partiellen Zustandsdichten beträgt  $n_d/n_p = 15$  für  $h\nu = 40,8$  eV bzw.  $n_d/n_p = 1,3$  für  $h\nu = 21,2$  eV. Daraus ergibt sich, daß das SXPS-Spektrum fast nur die Cu 3d-Zustandsdichte wiedergibt. Das in der Abbildung mit (b) gekennzeichnete Maximum wurde oben schon als Kupfer-Beitrag identifiziert. Das Signal (c) ist in abgeschwächter Form auch im He-II-Spektrum enthalten und stellt ähnlich wie bei  $\text{CuInS}_2$  das zweite d-Subband dar. Hierbei soll angemerkt werden, daß SXPS-Messungen wegen Einschränkungen der Meßapparatur eine geringere Auflösung besitzen als UPS-Messungen; Signal (c) wird durch die Linien-Verbreiterung daher im SXPS-Spektrum nur schwach vom Hauptsignal getrennt, ist aber als Ausläufer noch zu erkennen. Die Signale (a) und (d) sind eindeutig Schwefel-Beiträge. Interessant ist das Vorkommen der p-Orbitale an beiden Flanken des Valenzbandspektrums. Hier wird im Gegensatz zu  $\text{CuInS}_2$  der p-Zustand nicht vollständig ans untere Ende des Valenzbandes gedrängt, sondern durch die Wechselwirkung mit den d-Zuständen in vergleichbare Anteile sowohl oberhalb als auch unterhalb der d-Zustandsdichte aufgespalten.

## 4.6.2 Rumpfniveaus

Die Auswirkungen steigenden Kupfergehaltes lassen sich auch im XPS-Spektrum nachvollziehen (Abb. 4-11). Die Probenauswahl ist identisch mit der in Abb. 4-9 analysierten und wurde hier noch um eine Schicht mit Indium-Überschuß erweitert. In der Abbildung ist das  $\text{In}/(\text{In}+\text{Cu})$ -Verhältnis jeweils angegeben, wobei die Spektren nach steigendem Kupfergehalt von unten nach oben angeordnet sind. Dies wird im rechten Bild deutlich, das die Indium-Signale zeigt. Sie nehmen nicht nur an Intensität ab (die obere Kurve ist reines  $\text{CuS}$ ), sondern verschieben sich mit abnehmendem Indium-Gehalt zu niedrigeren Energien. Die gleiche Beobachtung wird am Kupfer-Auger-Signal (linkes Bild) gemacht: Die Verschiebung des Signals von der stöchiometrischen Schicht zu  $\text{CuS}$  beträgt 1 eV, zwischen der indiumreichen Schicht und  $\text{CuS}$  das doppelte. Dies kann zur Unterscheidung zwischen  $\text{CuInS}_2$  und dem als sekundäre Phase auftretenden  $\text{CuS}$  dienen. Das Kupfer-Hauptsignal unterliegt keiner so deutlichen Verschiebung, so daß es günstiger ist, die Auger-Linien heranzuziehen.

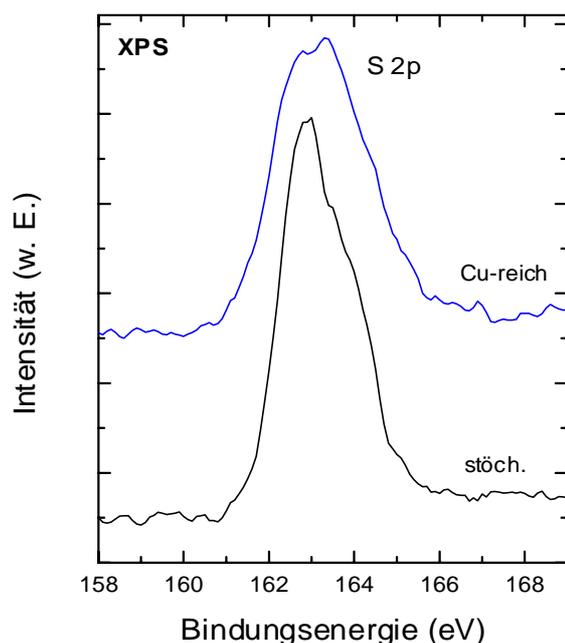
Wie oben schon beim Valenzband läßt sich, abgesehen vom Indium-Signal, kein Unterschied zwischen den Spektren von  $\text{CuS}$  und der kupferreichen Probe ( $\text{Cu}/\text{In} = 0,15$ ) feststellen.



**Abb. 4-11: XPS-Spektren einer Reihe von CIS-Schichten mit steigendem Kupfergehalt. Links die Entwicklung des Cu-Auger-Signals, rechts des In 3d-Signals. Das  $\text{In}/(\text{In}+\text{Cu})$ -Verhältnis der einzelnen Proben ist angegeben.**

Auch beim Schwefel-Signal finden sich Unterschiede zwischen kupferreichen und stöchiometrischen Proben, wie in Abb. 4-12 erkennbar wird. Die untere Kurve einer CIS-Probe mit einem  $\text{In}/(\text{In}+\text{Cu})$ -Verhältnis von 0,5 zeigt das S 2p-Signal eines hochauflösten XPS-Spektrums, das aus einem Dublett mit dicht beieinanderliegenden 3/2- und 1/2-Anteilen besteht. Man kann sich das Signal als Überlagerung zweier Gauß-Kurven vorstellen. Die niederenergetische Seite ist entsprechend stärker ausgeprägt, wobei die Gewichtung der beiden Anteile ungefähr dem üblichen Verhältnis von 3:2 entspricht. Im Vergleich dazu ist das Signal bei der kupferreichen Probe (obere Kurve,  $\text{In}/(\text{In}+\text{Cu}) = 0,4$ ) verschoben, der Schwerpunkt liegt nun auf der höherenergetischen Seite. Weiterhin ist die Kurve deutlich verbreitert. Die gleiche Asymmetrie wurde auch bei Selen in kupferreichen  $\text{CuInSe}_2$ -Proben gefunden [Schm96]. Zurückgeführt werden kann dieses Phänomen auf Endzustandeffekte, bei denen ein unbesetzter Rumpfniveaustand mit dem Leitungsband koppelt. Dieses Verhalten wurde theoretisch studiert [Rou69] und für Metalle nachgewiesen

[She74]. Nach der theoretischen Vorhersage führt nach Entfernung eines Elektrons die Neuanpassung des metallischen Fermi-Sees an den Lochzustand und die folgende Bildung von Elektronen-Loch-Paaren zu asymmetrischen Rumpfniveaulinien. Der Effekt tritt dann besonders in Erscheinung, wenn das Metall eine hohe Zustandsdichte direkt am Fermi-Niveau aufweist. Im vorliegenden Fall ist die Zustandsdichte der S 2p-Elektronen in der quasimetallischen CuS-Phase für die Ausbildung der Asymmetrie verantwortlich.

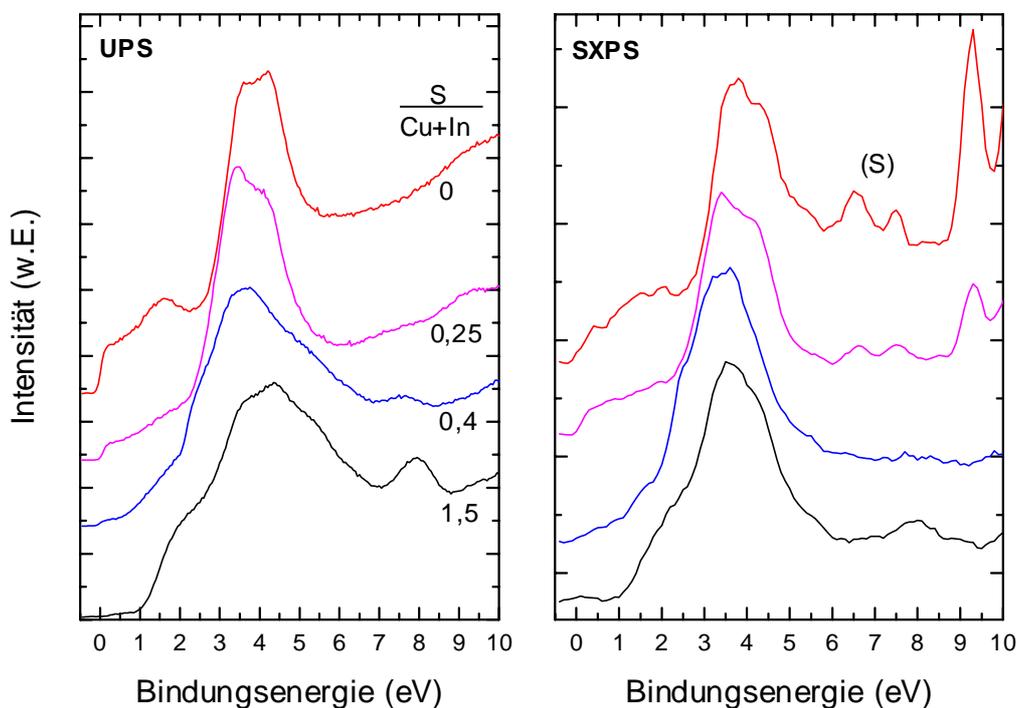


**Abb. 4-12: S 2p-Signal einer kupferreichen und einer indiumreichen Schicht. Die Form der oberen Kurve weicht von der erwarteten Dublett-Struktur ab.**

## 4.7 Einfluß des Schwefelgehalts

### 4.7.1 Valenzband

Zur Untersuchung der Auswirkungen von Schwefelüberschuß und Schwefelmangel standen Proben mit variiertem Schwefelgehalt zur Verfügung. In Abb. 4-13 sind UPS- und SXPS-Spektren der Proben gezeigt. Der Schwefelgehalt im Verhältnis zur Kupfer- und Indiumkonzentration ist für jede Kurve in der Abbildung angegeben, wobei Indium gegenüber Kupfer leicht im Überschuß war.

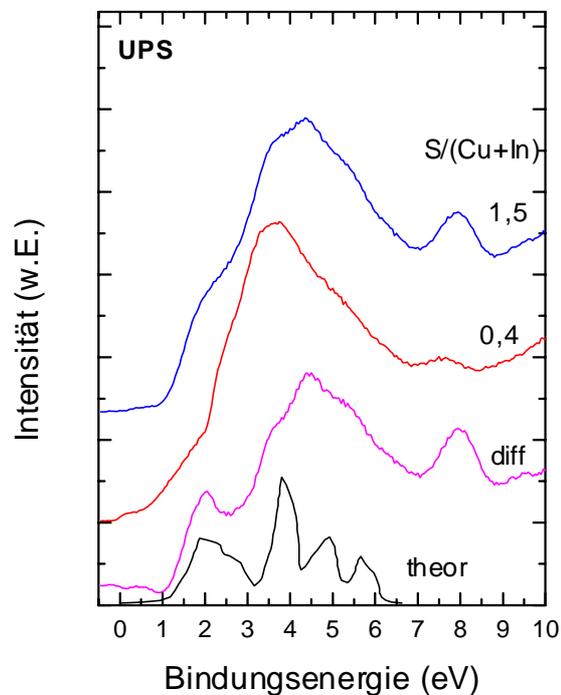


**Abb. 4-13: UPS- und SXPS-Spektren von CIS-Schichten mit variierendem Schwefelgehalt. Der Schwefelanteil ist in der Grafik angegeben und gilt für beide Abbildungen. Die oberste Kurve stammt jeweils von einer reinen CuIn-Schicht. Die Satelliten des In 4d-Signals bei He-II-Anregung sind mit (S) gekennzeichnet.**

Das Spektrum einer stöchiometrischen Schicht mit dem Idealverhältnis  $S/(\text{Cu}+\text{In}) = 1$  (in den vorhergehenden Kapiteln genau analysiert, hier nicht mehr gezeigt) entspricht im wesentlichen der unteren Kurve mit Schwefelüberschuß. Ein erhöhter Schwefelgehalt beeinflusst die Chalkopyrit-Bindung kaum. Auch die Probe mit  $S/(\text{Cu}+\text{In}) = 0,4$  zeigt noch die typische Chalkopyrit-Valenzbandstruktur, allerdings mit kleinen Abweichungen: Das In-S-Band bei 8 eV ist durch den geringeren Schwefelgehalt deutlich abgeschwächt, und die Schultern bei 2 eV sowie zwischen 5 und 6 eV sind verschwunden. Die beiden Schultern im unteren Spektrum können durch diesen Vergleich der partiellen Schwefel-Zustandsdichte zugeordnet werden. Die partielle Kupferzustandsdichte konzentriert sich zwischen 3 und 4,5 eV, in der Mitte zwischen den Schwefelanteilen, was die schon weiter oben gemachten Beobachtungen bestätigt. Durch Subtraktion des schwefelreichen Spektrums vom schwefelarmen läßt sich der Anteil der S 3p-Zustandsdichte sichtbar machen (Abb. 4-14). Das Differenzspektrum ist unter den beiden CIS-Spektren gezeigt und stimmt

bis auf das leicht verschobene Maximum bei 4,5 eV gut mit der theoretisch berechneten Zustandsdichte überein (untere Kurve, nach [Lav00]). Das In-S-Band wurde in der theoretischen Behandlung vernachlässigt und fehlt daher.

Erst unterhalb einer Schwefelkonzentration von  $\text{S}/(\text{Cu}+\text{In}) = 0,4$  löst sich die typische Chalkopyrit-Valenzbandstruktur auf (Abb. 4-13) und geht in ein schmales Band über, das metallischen Charakter hat, wie an der Valenzbandkante bei  $E_F = 0$  erkennbar wird. Die Kurve mit  $\text{S}/(\text{Cu}+\text{In}) = 0,25$  ist fast identisch mit dem Spektrum der reinen  $\text{CuIn}$ -Probe (oberste Kurve in (Abb. 4-13)). Die metallische Fermi-Kante ist hier noch stärker ausgeprägt. Das Valenzband spiegelt nur noch die Cu 3d-Zustandsdichte wider.



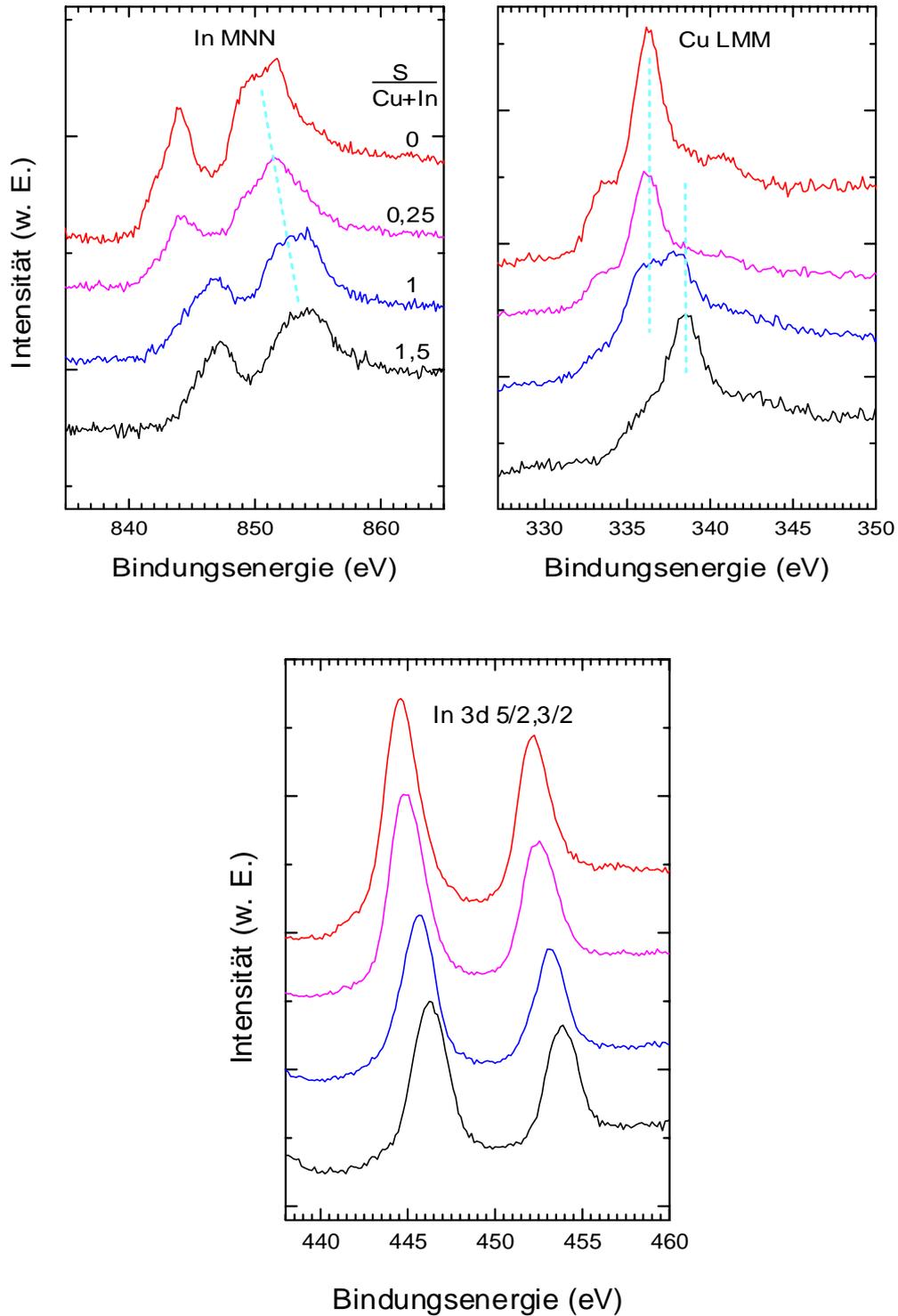
**Abb. 4-14: UPS-Spektrum einer schwefelreichen und einer schwefelarmen Probe. Den Beitrag der S 3d-Zustandsdichte erhält man aus der Differenz beider Spektren. Er stimmt gut mit der theoretisch berechneten Zustandsdichte überein [Lav00].**

Auffällig bei allen Messungen ist die stabile Lage der d-Zustände, unabhängig vom Bindungszustand. Die p-Zustände haben zwar auch ihren Schwerpunkt im gleichen Bereich zwischen 3 eV und 5 eV, spalten sich aber durch die Interaktion mit den d-Elektronen auf (vgl. Abb. 4-7) und gruppieren sich um den gemeinsamen Schwerpunkt herum.

## 4.7.2 Rumpfniveaus

Auch die Rumpfniveaus werden stark vom Schwefelgehalt beeinflusst. Abb. 4-15 enthält eine Folge von Spektren, die die Auger-Signale und das In 3d-Signal bei variiertem Schwefel-Gehalt zeigen. Das Verhältnis  $S/(\text{Cu}+\text{In})$  ist jeweils angegeben und gilt für alle drei Teilspektren. Das Schwefel-Hauptsignal unterliegt bis auf Intensitätsunterschiede keinen Veränderungen, so daß es hier nicht präsentiert wird. Im linken oberen Bild läßt sich eine deutliche Verschiebung des Indium-Auger-Signals ausmachen, wenn die Schwefelkonzentration ansteigt. Die obere Kurve repräsentiert die reine  $\text{CuIn}$ -Schicht mit ausgeprägten Auger-Signalen. Die Struktur wird bei Schwefelzugabe etwas unschärfer, bleibt aber bei  $S/(\text{Cu}+\text{In}) = 0,25$  noch in ihrer Energielage konstant. Bei stöchiometrischen Verhältnissen verschiebt sich das Signal um ca. 2,5 eV zu höheren Bindungsenergien, bei Schwefelüberschuß ( $S/(\text{Cu}+\text{In}) = 1,5$ ) sogar um 3 eV. Das gleiche Verhalten wird beim In 3d-Signal sichtbar (unteres Bild in Abb. 4-15). Die Verschiebung beträgt hier nur 2 eV, verläuft aber linear mit steigendem Schwefelgehalt. Auch das Kupfer-Auger-Signal (oberes rechtes Bild) unterliegt der gleichen Verschiebung. Die Energielage bei der schwefelarmen Schicht mit  $S/(\text{Cu}+\text{In}) = 0,25$  ist noch identisch mit der von  $\text{CuIn}$  und ändert sich erst bei der stark schwefelreichen Probe in der unteren Kurve. Das Cu LMM-Spektrum der stöchiometrischen Schicht ist stark verbreitert mit zwei Maxima, die genau der Signallage der  $\text{CuIn}$ -Schicht und der der schwefelreichen Schicht entsprechen. Offensichtlich koexistieren in der Schicht beide Phasen trotz der insgesamt idealen Stöchiometrie. Die Probe wurde trotzdem in die Abbildung aufgenommen, um die Auswirkungen der Inhomogenität zu demonstrieren. Sie enthält sowohl schwefelarme als auch schwefelreiche Regionen, die sich im Spektrum überlagern.

Die gefundene Energie-Differenz der Auger-Signale wird zum Teil von der Verschiebung des Valenzbandes in Bezug auf das Fermi-Niveau verursacht. Bei den metallischen  $\text{CuIn}$ -Schichten verringert sich der Abstand  $E_{\text{VBM}}-E_{\text{F}}$  (siehe Abb. 4-13), was sich auch auf die Rumpfniveaus auswirkt. Allerdings ist dieser Effekt zu gering, um die vollständige Verschiebung von 3 eV erklären zu können. Die Signallage ist daher ein sicheres Indiz für die schwefelarmen und schwefelreichen Phasen.



**Abb. 4-15:** XPS-Spektren einer Probenreihe mit steigendem Schwefelanteil. Die Kupfer- und Indium-Auger-Signale sowie das In 3d-Signal zeigen signifikante Lageverschiebungen, die durch unterschiedliche Bindungszustände hervorgerufen werden.

## 4.8 Vergleich zwischen Kupferindiumsulfid und -selenid

Zur Erklärung der unterschiedlichen Eigenschaften von  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  bzw.  $\text{CuInSe}_2$  ist ein Vergleich der Valenzbandspektren lohnend. Abb. 4-16 präsentiert jeweils ein UPS-Spektrum sowie ein XPS-Spektrum der drei Verbindungen. Die Form des Valenzbandes ist bei den Chalkopyriten sehr ähnlich, auch die obere Valenzbandkante liegt auf der gleichen Höhe. Zu erwarten wäre bei  $\text{CuInS}_2$  und bei  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ein größerer Abstand zwischen Valenzband und Fermi-Niveau im Vergleich zu  $\text{CuInSe}_2$ , entsprechend der größeren Bandlücke. Daß sich der Unterschied in der Bandlücke dennoch nicht auf die Lage des Valenzbandmaximums auswirkt, könnte an einer unterschiedlichen Dotierung der Schichten liegen. Die  $\text{CuInS}_2$ -Schicht hat nur sehr geringe Leitfähigkeit, während die Selenid-Schichten p-leitend sind. Letztere stammen aus der Pilotfertigung von Siemens-

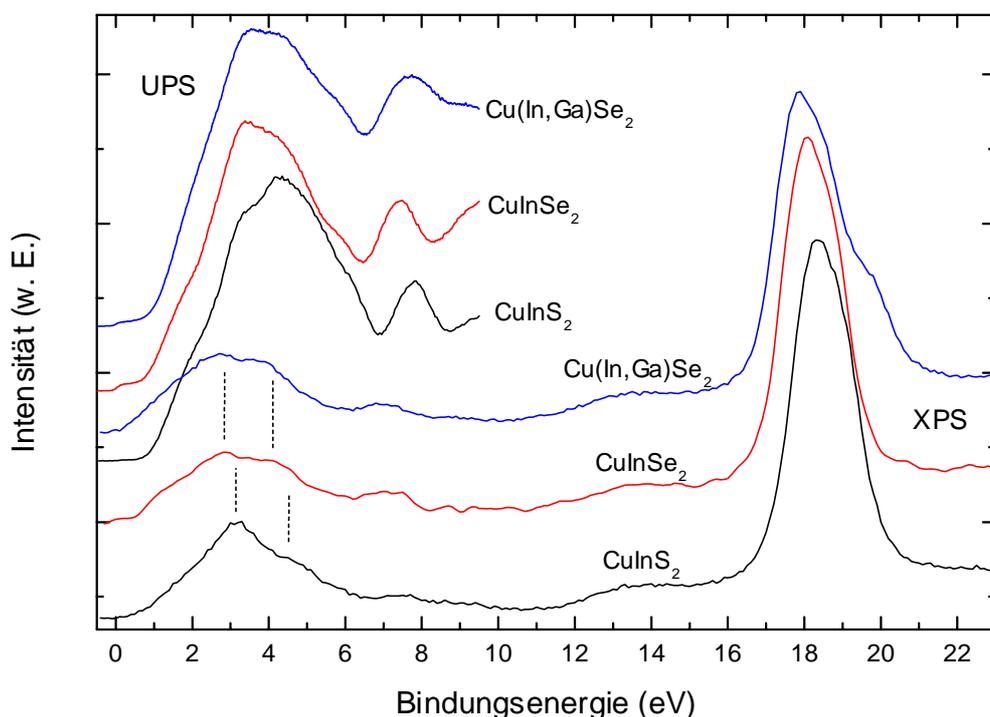


Abb. 4-16: Vergleich der UPS- und XPS-Emissionen von  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . Das obere Valenzband von  $\text{CuInSe}_2$  hat gegenüber  $\text{CuInS}_2$  eine geringere Breite, was für eine weniger ausgeprägte Aufspaltung der p-Niveaus spricht.

Solar und wurden nach dem RTP-Verfahren hergestellt, so daß sie nicht die gleichen elektrischen Eigenschaften aufweisen wie die im Zuge dieser Arbeit produzierten Sputterschichten.

Trotz der nahen Verwandtschaft der Verbindungen lassen sich einige Unterschiede in den Bindungsverhältnissen ausmachen. Man erkennt im UPS-Spektrum eine deutlich höhere Halbwertsbreite des oberen Valenzbandes von  $\text{CuInS}_2$  als von  $\text{CuInSe}_2$ . Dies spricht für eine stärkere Aufspaltung der p-Niveaus unter dem Einfluß der Cu-3d-Elektronen. Die Valenzbandverbreiterung führt zu einer Verschiebung des In-Se-Bandes gegenüber dem In-S-Band von  $\text{CuInSe}_2$ . Außerdem zeigt das  $\text{CuInS}_2$ -Valenzband ein verschobenes Maximum auf der höherenergetischen Seite bei 4,5 eV, während der Schwerpunkt des  $\text{CuInSe}_2$ -Valenzbandes auf der niederenergetischen Seite liegt. Neben der Verschiebung der p-Orbitale ist hierfür auch der leicht erhöhte Wirkungsquerschnitt von Selen verantwortlich (Se 4p:  $8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ , S 3p:  $5,8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ ). Durch Beimischung von Gallium, im Fall der vorliegenden Probe im Verhältnis  $\text{Ga/In} = 0,4$ , verbreitert sich die Struktur des oberen Valenzbandes wieder etwas (obere Kurve), das Gallium wirkt sich auf die Valenzbandform jedoch nur schwach aus, da es an der Cu-Se-Bindung nicht beteiligt ist. Das untere Valenzband verschiebt sich zu höheren Bindungsenergien und erfährt eine deutliche Verbreiterung durch die unterschiedliche Bindungsstärke der In-Se- und Ga-Se-Bindungen.

Im XPS-Spektrum, das hauptsächlich die Zustandsdichte der Cu 3d-Elektronen wiedergibt, ist das obere Valenzband der Sulfid- und der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht wie im UPS-Spektrum etwas verbreitert, das  $\text{CuInS}_2$ -Spektrum hat jedoch gleichzeitig ein schärferes Maximum bei ca. 3 eV. Die schwache Doppelstruktur der drei Valenzbänder entspricht der in Abb. 4-7 hergeleiteten partiellen d-Zustandsdichte des sulfidischen Chalkopyriten. Es zeigt sich beim Vergleich lediglich, daß die Maxima der an Schwefel gebundenen Cu 3d-Elektronendichte neben ihrer Verschiebung zu höheren Bindungsenergien auch weiter auseinanderliegen (um 0,2 eV) als bei  $\text{CuInSe}_2$ . Die entsprechenden Maxima sind in der Abbildung mit gestrichelten Linien markiert. Diese Verschiebungen sind auf die unterschiedlichen Bindungsenergien der S 3p- und Se 4p-Niveaus zurückzuführen und decken sich mit den theoretischen Berechnungen [Jaf83].

Das In 4d-Rumpfniveau liegt bei allen drei Verbindungen an der gleichen Position, bei der galliumhaltigen Schicht ist zusätzlich auf der höherenergetischen Seite noch das überlappende Ga 3d-Signal als Schulter zu erkennen.

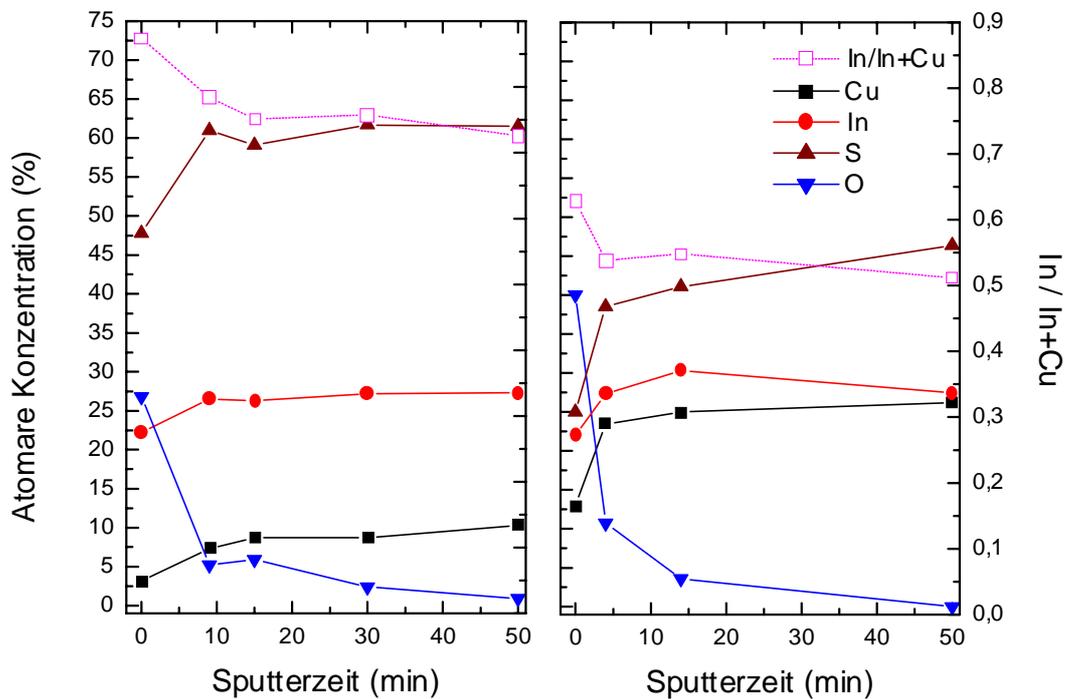
# 5 Schichtaufbau und sekundäre Phasen

## 5.1 Oberflächenzusammensetzung

Die Chalkopyrit-Schichten sind bekannt für an der Oberfläche auftretende Segregationsphasen. In verschiedenen Untersuchungen [Sche94] wurde die Oberflächenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Volumenzusammensetzung studiert. Generell hat eine Abweichung von der idealen Stöchiometrie der Probe eine ebensolche Abweichung in der Oberfläche zur Folge, jedoch in viel stärkerem Ausmaß: Schwach kupferarme Schichten haben eine stark indiumreiche Oberfläche, deren Elementverhältnis dem Defekt-Chalkopyriten  $\text{CuIn}_3\text{S}_5$  entspricht. Auf der kupferreichen Seite findet man stark kupferreiche Oberflächen, wobei das Kupfer/Indium-Verhältnis an der Oberfläche auch hier das Verhältnis in der Volumenzusammensetzung überschreitet. Diese Beobachtung wird mit der Segregation von  $\text{CuS}$  erklärt. Während die sekundäre kupferreiche Phase wegen ihres quasimetallischen Charakters die Eigenschaften der CIS-Schicht als Absorber verschlechtert und daher vermieden werden sollte, gilt die indiumreiche Oberfläche als vorteilhaft für die Bildung eines effizienten Heteroübergangs in der Solarzelle.

Zur Überprüfung des Segregationsverhaltens der Sputter-Schichten wurden die Proben mit der Photoelektronenspektroskopie untersucht. In Abb. 5-1 werden zwei Schichten miteinander verglichen: Eine kupferarme (linkes Bild) und eine stöchiometrische Probe, die unter optimierten Parametern hergestellt wurde. Beide Schichten wurden sukzessive mit 4 keV-Argon-Ionen gesputtert und so schichtweise abgetragen. Zu verschiedenen Zeitpunkten wurde ein XPS-Spektrum aufgenommen und daraus die Zusammensetzung ermittelt.

Beide Proben sind mit Adsorbaten verunreinigt. Der Sauerstoffanteil einer luftgelagerten Probe beträgt an der Oberfläche 30 - 40 % und verschwindet nach Abtrag der obersten Schicht. Gleiches gilt für Kohlenstoff; zur besseren Übersicht wurde er nicht in die Grafik mit einbezogen. Die Konzentration der anderen Elemente ist an der Oberfläche entsprechend reduziert und steigt im Verlauf des Sputtervorgangs auf den Wert der jeweiligen Volumenzusammensetzung an.

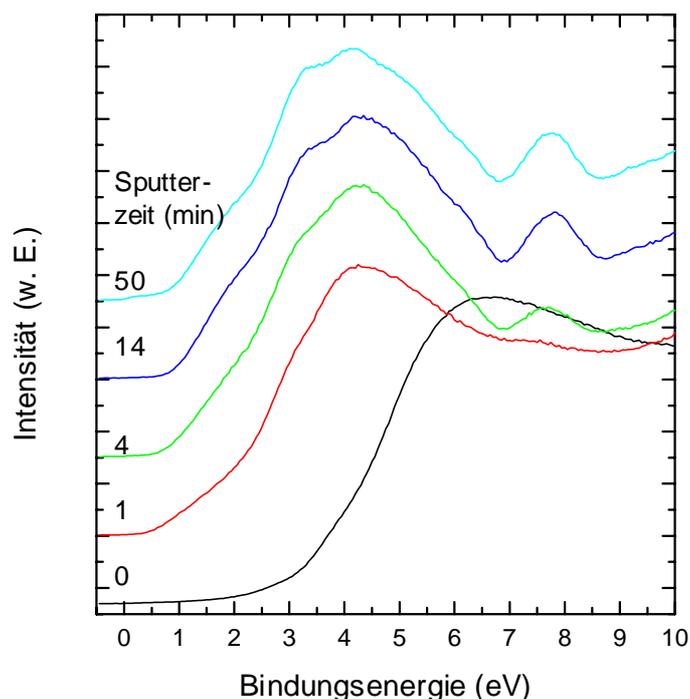


**Abb. 5-1: Sputterprofil einer kupferarmen (linkes Bild) und einer stöchiometrischen  $\text{CuInS}_2$ -Schicht (rechts). Zusätzlich zum Verlauf der elementaren Zusammensetzung ist das Verhältnis der Elementkonzentrationen  $\text{In}/(\text{In}+\text{Cu})$  aufgetragen (punktierte Linie).**

Bei der Probe im linken Bild ist der Schwefel-Anteil auf Kosten des Kupfer-Anteils erhöht, die rechte Probe hat eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung, die auch nach 50 min Sputtern, entsprechend ca. 25 nm Tiefe, erreicht wird. Um das Verhältnis zwischen Kupfer und Indium ohne Adsorbat-Einfluß zu betrachten, wurde der Kationen-Quotient  $\text{In}/(\text{In}+\text{Cu})$  für beide Tiefenprofile aufgetragen (gestrichelte Linie). Er ist bei der indiumreichen Probenoberfläche auf 0,88 erhöht (Skala am rechten Rand) und liegt im Volumen bei 0,65. Die stöchiometrische Probe zeigt ebenfalls eine indiumreiche Oberflächenschicht mit  $\text{In}/(\text{In}+\text{Cu}) = 0,63$  und nähert sich im weiteren Verlauf des Sputterns dem Wert 0,5 an. Bei beiden Proben geben die Tiefenprofile Hinweise auf eine leichte Kupferverarmung an der Oberfläche.

Die Entwicklung der Valenzbandemissionen der stöchiometrischen Probe bei He-I-Anregung ist in Abb. 5-2 dargestellt. Das unterste Spektrum wurde ohne Vorbehandlung der Probe aufgenommen, es gibt die Emission der Adsorbate (im wesentlichen Sauerstoff)

wieder. Nach einer Minute Sputtern wird die CIS-Valenzbandstruktur sichtbar, die nach 4 Minuten Sputtern (entsprechend ca. 2 nm Abtrag) vollständig ausgeprägt ist. Sekundäre Phasen werden nicht beobachtet, auch der Abstand des Valenzbandmaximums vom Fermi-Niveau liegt, abgesehen vom Adsorbatspektrum, relativ konstant bei 0,7 eV.

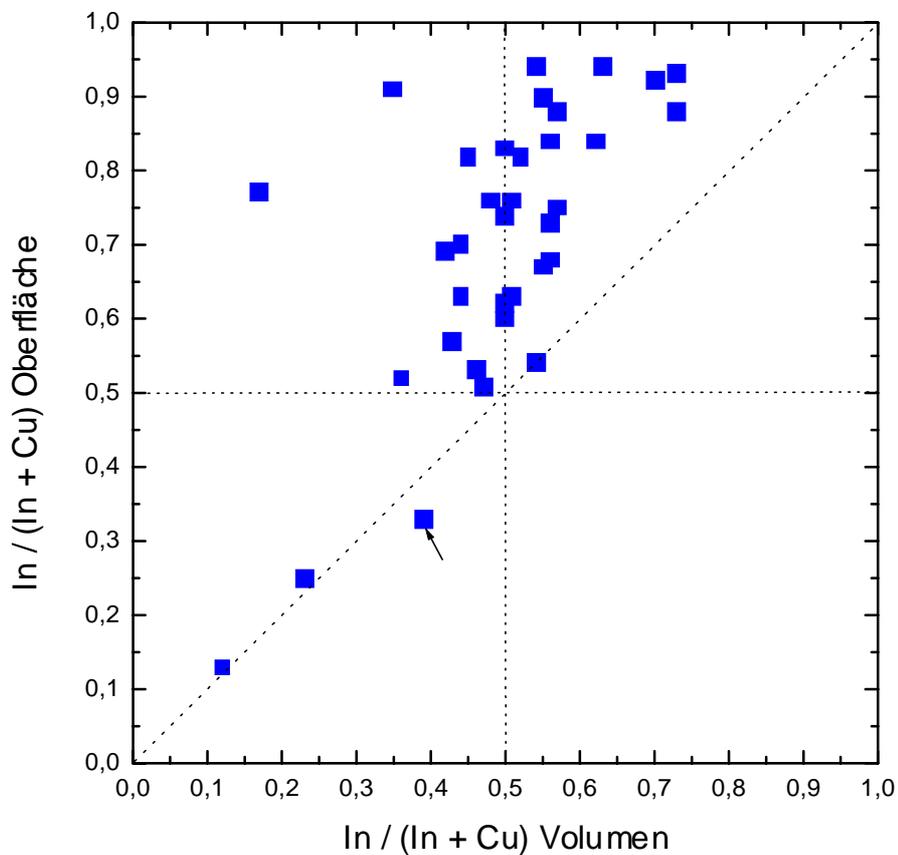


**Abb. 5-2: Serie von UPS-Spektren einer stöchiometrischen CuInS<sub>2</sub>-Probe nach verschiedenen langem Argon-Ionen-Beschuß. Nach Abtrag der Oberflächenadsorbate bildet sich die typische Chalkopyrit-Struktur heraus.**

Ein ähnlicher Verlauf ergibt sich auch im Fall der indiumreichen Probe. Das Spektrum (hier nicht gezeigt) entspricht dem schon weiter oben gezeigten Spektrum indiumreicher Schichten (Abb. 4-7) und hat die dort beschriebenen Eigenschaften. Eine Veränderung beim Übergang aus dem Oberflächenbereich ins Volumen hinein ist nicht zu erkennen, da sich nur graduelle Verschiebungen in der Zusammensetzung ergeben, das In/Cu-Verhältnis jedoch immer größer als eins bleibt. Sekundäre Phasen können auch hier nicht nachgewiesen werden.

Bei kupferreichen Proben interessiert die Detektion der CuS-Phase an der Oberfläche. Bei den für diese Arbeit analysierten Proben, die einen großen Bereich an unterschiedlichen

Zusammensetzungen abdecken, wurde jedoch eine kupferreiche Oberfläche nur bei sehr wenigen Schichten nachgewiesen, deren Volumengehalt an Kupfer zudem über 40 % lag. Die generelle Nichtexistenz kupferreicher Oberflächen ist in Abb. 5-3 illustriert. Die Grafik enthält eine Übersicht über 35 im Rahmen dieser Arbeit analysierte Proben. Aufgetragen ist das Kationen-Verhältnis  $\text{In}/(\text{In}+\text{Cu})$  an der Oberfläche gegen den gleichen Quotienten in einer Tiefe von 20 - 30 nm. Die Kompositionsdaten wurden aus XPS-Spektren gewonnen, die für jede Probe an der Oberfläche und nach Abtrag der obersten Schicht durch Sputtern mit Ar-Ionen aufgenommen wurden.



**Abb. 5-3: Oberflächenzusammensetzung verglichen mit der Volumenzusammensetzung für 35 Proben. Fast alle Werte liegen oberhalb der Diagonalen, d. h. die Oberfläche zeigt typischerweise einen Indiumüberschuß gegenüber der Volumenzusammensetzung.**

Es wurden alle diejenigen Proben berücksichtigt, die einen Kupfer- und Indiumanteil von jeweils mindestens 10 % hatten. Die Schwefelkonzentration ist nicht bei allen Proben gleich, sie beträgt zwischen 30 und 60 %, so daß die Proben nicht in jeder Hinsicht vergleichbar sind; für die Untersuchung des Segregationsverhaltens ist eine Auswahl innerhalb dieses großen Kompositionsbereiches jedoch gerechtfertigt, zumal alle Schichten einem eindeutigen Trend unterliegen.

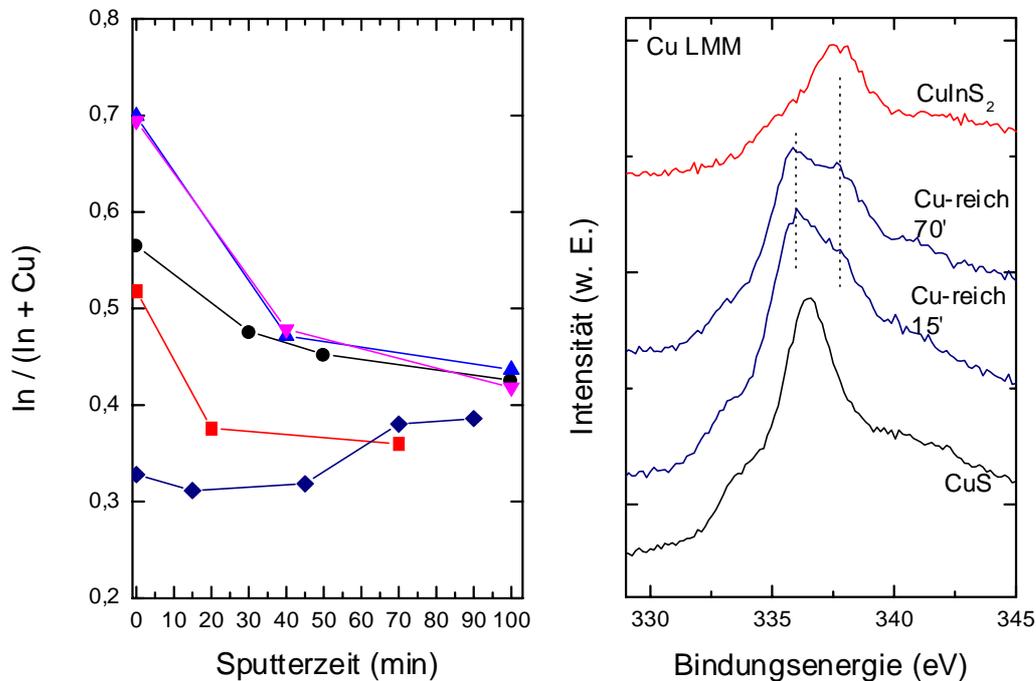
Bezogen auf die Volumenzusammensetzung verteilen sich die Proben in ungefähr gleicher Anzahl auf die indiumreiche und die kupferreiche Seite (rechte und linke Hälfte der Grafik in Abb. 5-3). Wäre die Komposition der Oberfläche die gleiche wie die des Volumens, so lägen alle Werte auf der eingezeichneten Diagonalen. Das Gegenteil ist jedoch der Fall: Die überwiegende Mehrheit der Werte befindet sich auf der indiumreichen Seite der Oberflächenzusammensetzung (obere Hälfte) mit stark vergrößertem Indium-Anteil. Das Oberflächen-Kationen-Verhältnis beträgt bei der Hälfte der indiumreichen Proben über 0,8, was der Zusammensetzung von  $\text{CuIn}_3\text{S}_5$  entspricht, während der entsprechende Wert im Volumen der Schicht viel niedriger liegt. Für Sputter-Schichten mit Indium-Überschuß kann daher die Beobachtung bestätigt werden, die an Aufdampf-Proben [Schm93] gemacht wurde: Indiumreiche Segregationsphasen sind der bevorzugte Oberflächenzustand.

Betrachtet man die Oberflächenzusammensetzung kupferreicher Proben in der linken Hälfte der Grafik, so ist die Abweichung gegenüber der Volumenkomposition noch deutlicher ausgeprägt. Bei der Mehrheit der Schichten ist das Kationen-Verhältnis invertiert: Die Oberfläche ist indiumreich, trotz kupferreicher Gesamtzusammensetzung. Insgesamt ist eine hohe Kupferkonzentration also noch nicht hinreichend für die Ausbildung einer kupferreichen Oberflächenphase, auch hier wird Indiumreichtum an der Oberfläche bevorzugt. Der Nachweis von kupferreichen Oberflächen gelang nur bei sehr wenigen Proben (im linken unteren Quadranten der Grafik), die weit von der idealen Stöchiometrie entfernt waren.

Nur eine einzige Probe hatte einen höheren Kupferanteil an der Oberfläche als im Volumen (in Abb. 5-3 mit einem Pfeil markiert). Da die Herstellungsparameter dieser Probe keinen Hinweis auf ungewöhnliche Eigenschaften gaben, wurde die Schicht mit der Photoelektronenspektroskopie genauer untersucht. Das Tiefenprofil in der oberflächennahen Region ist in Abb. 5-4 gezeigt (linkes Bild, unterste Kurve). Das Indium/Kupfer-Verhältnis nimmt ins Volumen hinein zu. Um die Oberflächenphase zu identifizieren, wurde das Cu LMM-Auger-Signal während des Sputtervorgangs aufgenommen (Abb. 5-4, rechtes Bild). Nach 15 minütigem Abtrag ähnelt das Spektrum dem von  $\text{CuS}$ , das in der untersten Kurve dargestellt ist. Nach 70 minütigem Sputtern verbreitert sich das Signal und

bildet ein zweites Maximum heraus, das mit der Emission von stöchiometrischem  $\text{CuInS}_2$  übereinstimmt (oberste Kurve). Die Probe besteht aus einem Gemisch von zwei Phasen: Die Chalkopyrit-Phase koexistiert neben der  $\text{CuS}$ -Phase, die den Kupferüberschuß aufnimmt. Eine Bestätigung dieser Beobachtung mit Hilfe von XRD-Messungen war nicht möglich, da sich die  $\text{CuS}$ - und die  $\text{CuInS}_2$ -Signale überlagern und nicht unterscheidbar sind [He01].

Ebenfalls in Abb. 5-4 gezeigt sind die Tiefenprofile mehrerer typischer kupferreicher Schichten, die eine indiumreiche Oberflächenphase ausbilden. Hier kehrt sich das Kationen-Verhältnis im Verlauf des Sputterns um, es sinkt von über 0,5 auf ca. 0,4.



**Abb. 5-4: Oberflächennahe Tiefenprofile mehrerer kupferreicher Schichten (linkes Bild). Nur bei einer Probe ist auch die Oberfläche kupferreich. Die Auger-Linien dieser Probe sind im rechten Bild für Sputterzeiten von 15 und 70 min gezeigt, im Vergleich zu den Auger-Emissionen einer  $\text{CuS}$ - und einer stöchiometrischen CIS-Schicht.**

Insgesamt wurde eine ähnliche Indiumanreicherung der Oberfläche, wie sie bei Aufdampfschichten in der Literatur beobachtet wurde, nur bei indiumreichen Sputterschichten nachgewiesen. Auf der kupferreichen Seite wurde die  $\text{CuS}$ -Phase nur bei extremen Abweichungen von der Stöchiometrie in wenigen Fällen gefunden, im allgemeinen war auch hier

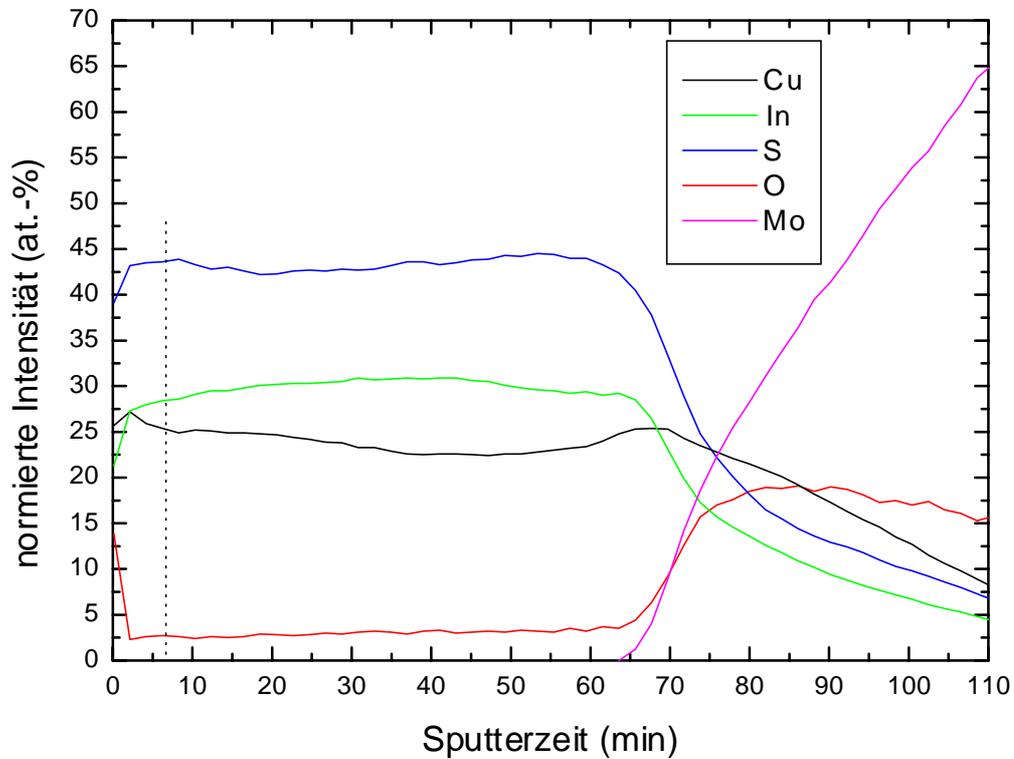
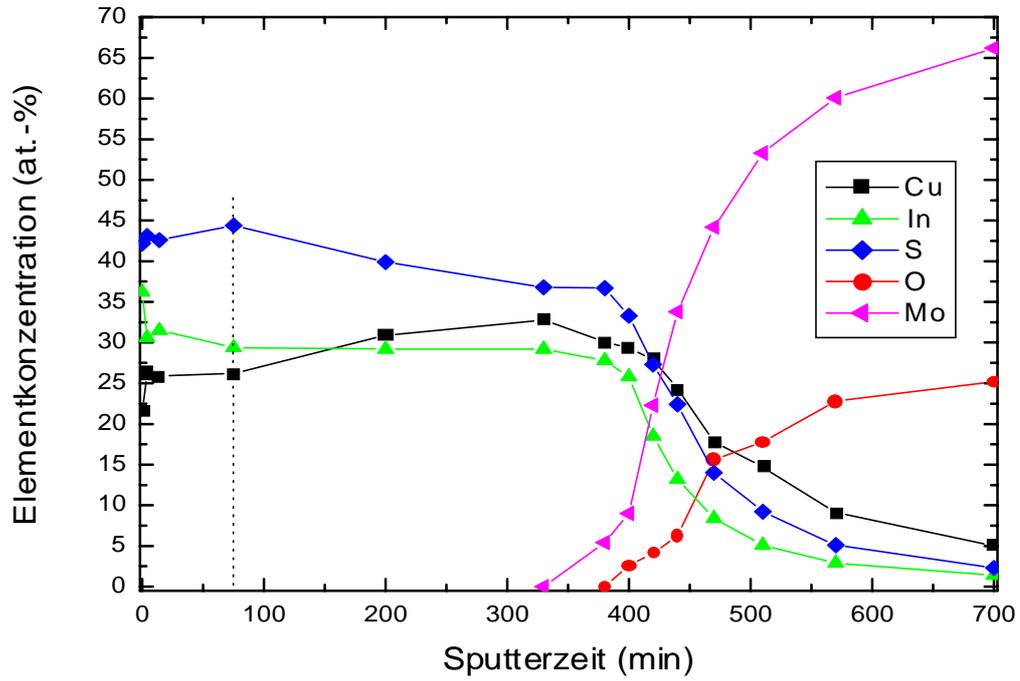
die Oberfläche indiumreich. Über die Identität der segregierten Phase kann keine eindeutige Aussage getroffen werden, da die Oberflächenzusammensetzung über einen großen Bereich verteilt ist. Eine Stabilisierung bei einem bestimmten Verhältnis  $\text{In}/(\text{In}+\text{Cu})$  kann nicht beobachtet werden. Die im Selen-System auftretende Phase  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  [Schm93] findet hier keine analoge Entsprechung, da es keine sicheren Hinweise auf die Existenz einer Gleichgewichtsphase  $\text{CuIn}_3\text{S}_5$  gibt [Met91]. Im Phasendiagramm nachgewiesen wurde nur  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  mit  $\text{In}/(\text{In}+\text{Cu}) = 0,85$  (siehe Kap. 2.3). Es liegt nahe, wegen der breitgefächerten Zusammensetzungen von einem Gemisch aus  $\text{CuInS}_2$  und verschiedenen In-S-Phasen auszugehen.

Ein weiterer Unterschied betrifft die Dicke der Kupfer-Verarmungsregion: Sie betrug bei den untersuchten Proben nicht mehr als 20 nm, während die in der Literatur angegebene Dicke [Sche94] bei ca. 100 nm liegt. Beide Erkenntnisse stellen das etablierte Segregationsmodell für die bei niedriger Temperatur und in einem Schritt synthetisierten  $\text{CuInS}_2$ -Schichten in Frage. Zur Identifikation möglicher sekundärer Phasen kann eine genauere Analyse der Photoelektronenspektren dienen. Diese können aber nur im Zusammenhang mit dem hohen Sauerstoffanteil an der Oberfläche interpretiert werden, der bisher vernachlässigt wurde, und werden daher in Kap. 5.4 über Oxidation vorgestellt.

## 5.2 Tiefenprofil

### 5.2.1 XPS und SIMS

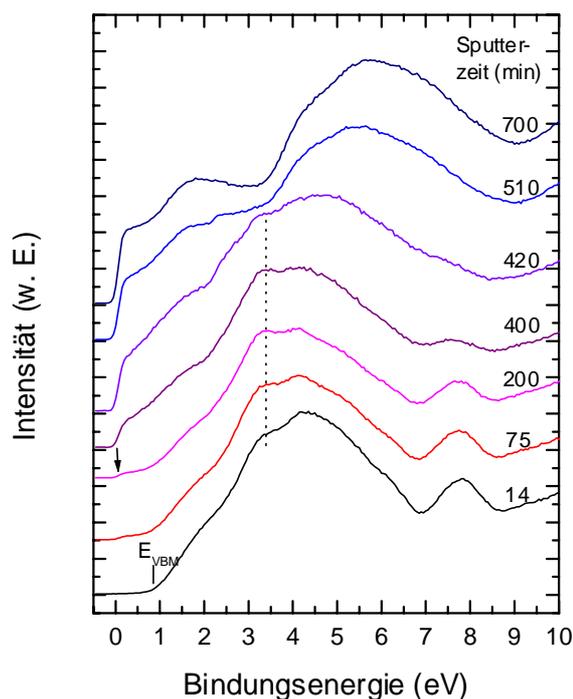
Die Analyse des Schichtaufbaus erfolgte mit Hilfe einer XPS/Sputter-Meßreihe und mit SIMS (Sekundärionenmassenspektroskopie). Beide Messungen wurden an Proben durchgeführt, die unter den gleichen Herstellungsparametern deponiert wurden und sich nur durch die Schichtdicke unterschieden. Da die Sputter-Meßreihe unter Verwendung der in die ESCA-Anlage integrierten Argon-Kanone sehr zeitaufwendig ist, wurde eine Schicht mit einer geringen Dicke von ca. 100 nm verwendet; das SIMS-Profil stammt von einer ca. 500 nm dicken Probe.



**Abb. 5-5 (links): Tiefenprofile einer CuInS<sub>2</sub>-Schicht mit Mo-Rückelektrode. Das obere Profil wurde mit Hilfe einer XPS/Sputter-Meßreihe aufgenommen, das untere mit Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) (Primärionen: 6 keV O<sub>2</sub><sup>+</sup>, 3·10<sup>-8</sup> A). Die im SIMS-Spektrum angegebenen Elementkonzentrationen wurden mit Hilfe der quantitativen XPS-Daten normiert. An den gestrichelten Linien wurde das SIMS-Profil mit den XPS-Werten abgeglichen.**

Abb. 5-5 zeigt die Tiefenprofile einer unter optimierten Parametern hergestellten CuInS<sub>2</sub>-Schicht auf Glas mit Molybdän-Rückelektrode. In der oberen Grafik ist das aus den XPS-Messungen gewonnene Tiefenprofil dargestellt, wobei sukzessive mit 4 keV Ar-Ionen gesputtert wurde. Die untere Grafik gibt das SIMS-Tiefenprofil wieder; hier wurde mit 6 keV O<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen gesputtert. Der Nachteil der SIMS-Analyse ist, daß ein Tiefenprofil zunächst nur qualitative Aussagen über den Verlauf der Elementkonzentrationen in die Tiefe zuläßt. Der Grund dafür sind die in die Messungen eingehenden Sensitivitätsfaktoren, die sich je nach Element um Größenordnungen unterscheiden, so daß ohne Vergleichsmessungen mit anderen Analysemethoden keine quantitative Auswertung möglich ist. Um dieses Problem zu umgehen und das Tiefenprofil mit dem XPS/Sputterprofil korrelieren zu können, wurden die SIMS-Intensitäten auf die Ergebnisse der XPS-Untersuchung normiert. Für die Normierung wurde nicht der Anfang des Spektrums verwendet, sondern ein Zeitpunkt auf der Abszisse ausgewählt, bei dem zuverlässige Informationen über die Volumenzusammensetzung erwartet werden konnten: Die Element-Konzentrationen bei 7 min Sputterzeit im SIMS-Spektrum wurden mit den Werten bei 75 min im XPS-Profil abgeglichen (jeweils mit gestrichelten Linien markiert). Dadurch werden Oberflächeneffekte nicht berücksichtigt, die Sauerstoff-Kontamination hat keinen Einfluß auf den Verlauf des Profils. Auch die unsicheren Werte zu Beginn des SIMS-Spektrums, bei denen sich der Prozeß noch nicht im Sputtergleichgewicht befindet, werden somit eliminiert. Zusätzlich mußte die Summe der Konzentrationen aller Elemente im SIMS-Profil zu jedem Zeitpunkt auf einem konstanten Wert gehalten werden. Dies war im unbearbeiteten Spektrum nicht der Fall, da durch Veränderungen im Probenpotential trotz gleich bleibenden Sauerstoff-Primärionenstroms die Gesamtzählrate während der Messung abgesunken ist. Zum Ausgleich dieses Effektes wurden die einzelnen Konzentrationskurven mit einer Funktion multipliziert, die die Summe der Konzentrationen über das gesamte Profil hinweg auf 100 % normiert. Bei den Auswertungen der XPS-Spektren ist eine solche Normierung prinzipbedingt immer gegeben.

Nach diesen Vorarbeiten sind die beiden Tiefenprofile direkt miteinander vergleichbar. Das SIMS-Tiefenprofil zeigt eine sehr homogene Verteilung der Elemente über die Tiefe. Die einzelnen Konzentrationen schwanken um weniger als 2 %. Indium ist gegenüber Kupfer im Überschuß, mit einem Unterschied von ca. 5 % in der Probenmitte. Im XPS-Spektrum dagegen ist der oberflächennahe Bereich ebenfalls indiumreich, in der tieferen Schichthälfte steigt der Kupferanteil jedoch an und das Verhältnis In/Cu kehrt sich um. Gleichzeitig sinkt der Schwefelanteil. Diese Veränderung der Zusammensetzung hängt mit den durch den Ionenbeschuß induzierten Beschädigungen der Probenoberfläche zusammen. Sehr langes Sputtern führt zu einer Oberflächenkomposition, die nicht nur von der chemischen Zusammensetzung, sondern auch von den Sputterquerschnitten der beteiligten Elemente bestimmt wird. Durch preferential sputtering wird die Zusammensetzung zugunsten desjenigen Elementes verschoben, das den niedrigsten Sputterquerschnitt besitzt. Dies scheint im vorliegenden Fall Kupfer zu sein.



**Abb. 5-6: Verlauf der UPS-Spektren nach verschieden langem Beschuß der Probe mit Argon-Ionen bis hin zum CIS/Mo-Interface. Im oberen Spektrum ist nur noch metallisches Molybdän zu sehen. Die Fermi-Kante in der Kurve bei 200 min (Pfeil) ist auf die Kupferanreicherung der Oberfläche zurückzuführen.**

Auch im UPS-Spektrum läßt sich die Kupferanreicherung nachweisen. Abb. 5-6 enthält die Spektren einer Meßreihe, die von der Oberfläche bis zur Molybdänschicht reicht. Es sollen zunächst nur die unteren Messungen bis zu einer Sputterzeit von 200 min betrachtet werden, der CIS/Mo-Übergang wird weiter unten behandelt.

Die untere Kurve entspricht dem reinen CIS-Spektrum nach Abtrag der Oberflächenschicht. Durch längeres Sputtern über einen Zeitraum von 75 und 200 min verstärkt sich das vordere Maximum bei 3 eV in der Doppelstruktur des oberen Valenzbandes, das in Kap. 4.7 auf den Kupferbeitrag zurückgeführt wurde. Außerdem wird eine leichte Fermi-Kante sichtbar (mit einem Pfeil markiert), die auf eine metallische Phase hindeutet. Diese Beobachtungen belegen die Kupferanreicherung an der Oberfläche und erklären den Anstieg des Kupferanteils von 26 % auf 33 %. Sputtern hat irreversible Modifikationen der Probe zur Folge, die bei der Interpretation von auf diese Weise erlangten Tiefenprofilen mit einzubeziehen sind. Im SIMS-Profil tritt dieser Effekt weniger stark auf, da die Probe dicker war und sich nach längerem Sputtern ein Gleichgewicht einstellt. Dieser Gleichgewichtszustand wird im Tiefenprofil schon nach ca. 5 min Sputterzeit erreicht.

Im SIMS-Profil fällt auf, daß die Kupferkonzentration mit der Tiefe langsam abfällt, um dann kurz vor Erreichen der Molybdänschicht jedoch wieder anzusteigen. Dieser Anstieg könnte mit einer Kupfer-Anreicherung am Substrat zusammenhängen. Da jedoch gleichzeitig auch der Sauerstoff ansteigt, spielen auch Matrixeffekte durch die veränderte chemische Umgebung eine Rolle, die die Sensitivitätsfaktoren verschieben. Eine sichere Interpretation des Anstiegs der Kupfer-Kurve ist daher nicht möglich; gegen das Auftreten von Matrixeffekten spricht allerdings, daß die Indium-Konzentration konstant bleibt.

## 5.2.2 Interdiffusion am CIS/Mo-Übergang

Innerhalb des Molybdänpuffers fallen die Kurven von Cu, In und S sowohl im XPS- als auch im SIMS-Profil nur sehr langsam ab. Eine scharfe Grenze zwischen CIS-Schicht und Substrat ist nicht zu erkennen. Für die XPS-Meßreihe ist diese Form des Profils typisch, da der Argon-Ionen-Strahl die Probe nicht gleichmäßig abträgt, sondern in der Mitte mit höherer Intensität auftrifft als am Probenrand. Der Kratereffekt verhindert eine scharfe Abbildung von Heterostrukturen. Bei SIMS-Messungen sind ähnliche Effekte jedoch eliminiert, der sehr langsame Anstieg der Mo-Linie und der hohe CIS-Anteil in der Molybdänschicht sind daher nicht als Meßartefakt erklärbar. Die CIS/Mo-Interdiffusion ist dadurch sicher nachgewiesen.

Die Diffusion wird durch die Verwendung von Molybdän als Substratmaterial gefördert und findet bei anderen Materialien nicht statt: Zum Vergleich wurde eine CIS-Schicht auf ZnO-Substrat analysiert, deren SIMS-Spektren eine scharfe Trennung zwischen Chalkopyrit und Substrat zeigten.

Sowohl aus dem XPS- als auch aus dem SIMS-Profil ist ersichtlich, daß Kupfer am stärksten ins Substrat diffundiert, da seine Konzentration dort höher liegt als die von Schwefel und Indium. Der flache Abfall der Cu-, In- und S-Linien ist jedoch nicht ausschließlich auf eine gleichmäßige Durchmischung am CIS/Mo-Interface zurückzuführen. Er kann zum Teil auch auf lateralen Inhomogenitäten beruhen, die bei Standard-SIMS-Messungen nicht aufzulösen sind, da die Zählrate über eine quadratische Fläche mit einer Kantenlänge von ca. 300  $\mu\text{m}$  integriert wird.

### 5.2.3 Schottky-Kontakt

Die Ausbildung der elektronischen Struktur des Mo/CIS-Kontaktes läßt sich an der Entwicklung der Valenzbandstruktur verfolgen.

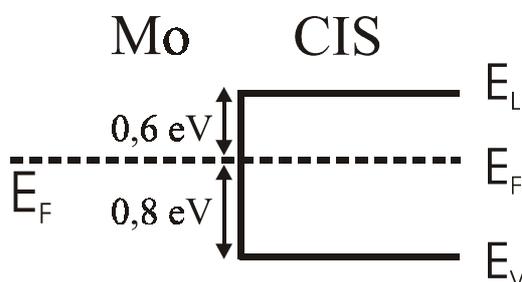
Die Kurven in Abb. 5-6 zeigen die UPS-Valenzbandspektren des Mo/CuInS<sub>2</sub>-Übergangs als Funktion der Sputterzeit bei fortschreitender Freilegung der Molybdän-Schicht. Die Position des Valenzbandmaximums  $E_{\text{VBM}}$  wird durch lineare Extrapolation der Valenzbandkante bestimmt und liegt im reinen CuInS<sub>2</sub> bei 0,8 eV. Ab einem Molybdän-Anteil von 9 % (Sputterzeit 400 min) entwickelt sich die metallische Kante am Fermi-Niveau, bei weiterem Sputtern verbreitert sich das obere Valenzband, und im Bereich zwischen 1 eV und 2 eV bildet sich eine zusätzliche Struktur. Im oberen Spektrum, das nur noch einen CuInS<sub>2</sub>-Anteil von 34 % enthält, erkennt man das zweigeteilte Valenzband von Molybdän, wobei der höherenergetische Teil zwischen 4 eV und 8 eV vom Signal der Sauerstoffverunreinigung überlagert wird.

Die wichtigste Größe bei einem Metall-Halbleiter-Übergang ist die Schottky-Barriere. Zur Bestimmung der Barrieren-Höhe werden üblicherweise die Bindungsenergie eines Rumpfniveaus in Bezug auf das Fermi-Niveau und die Differenz der Energielage des Valenzbandmaximums mit und ohne Bedeckung durch die zweite Schicht verwendet. Das Rumpfniveau dient dabei als Referenzsignal, um Verfälschungen durch eventuelle Bandverbiegungen auszuschließen. Voraussetzung ist allerdings, daß das Rumpfniveau nicht von chemischen Verschiebungen beeinflusst wird. In Fall des Mo/CIS-Übergangs wäre vor allem das In 4d-Niveau als Referenz geeignet, da es nahe am Übergang liegt. Gerade die-

ses Signal kann jedoch, wie man vom  $\text{CuInSe}_2/\text{Mo}$ -Übergang weiß [Nel92], durch die Durchmischung der Elemente am Übergang und den verschiedenen Bindungszuständen großen Schwankungen unterliegen.

In Abb. 5-6 ist zu erkennen, daß das Valenzband von  $\text{CuInS}_2$  bei steigendem Mo-Anteil seine Energielage nicht verändert. Das mittlere Maximum des oberen Valenzbandes ist mit einer gestrichelten Linie markiert und bleibt in seiner Position konstant. Daher kann die Höhe der Schottky-Barriere hier direkt aus der Verschiebung des Valenzbandmaximums von der CIS-Oberfläche bis zum Molybdänspektrum abgeleitet werden, ohne Einbeziehung von Rumpfniveaus. Die Differenz  $E_C - E_F = E_V + E_g - E_F$  beträgt ca. 0,6 eV, wenn man von einer Bandlücke von  $E_g = 1,4$  eV ausgeht. Die genaue Bestimmung der Bandlücke ist bei der verwendeten Probe wegen der Molybdänbeschichtung nicht mit Transmissionsmessungen möglich; Messungen an ähnlichen Schichten ohne Rückelektrode ergaben jedoch immer eine Bandlücke zwischen 1,3 und 1,5 eV.

Die nicht vorhandene Verschiebung des Valenzbandes am Übergang deutet auf flat band-Bedingungen hin, da die CIS-Bänder ohne Bandverbiegung bis zum Schottky-Kontakt verlaufen.

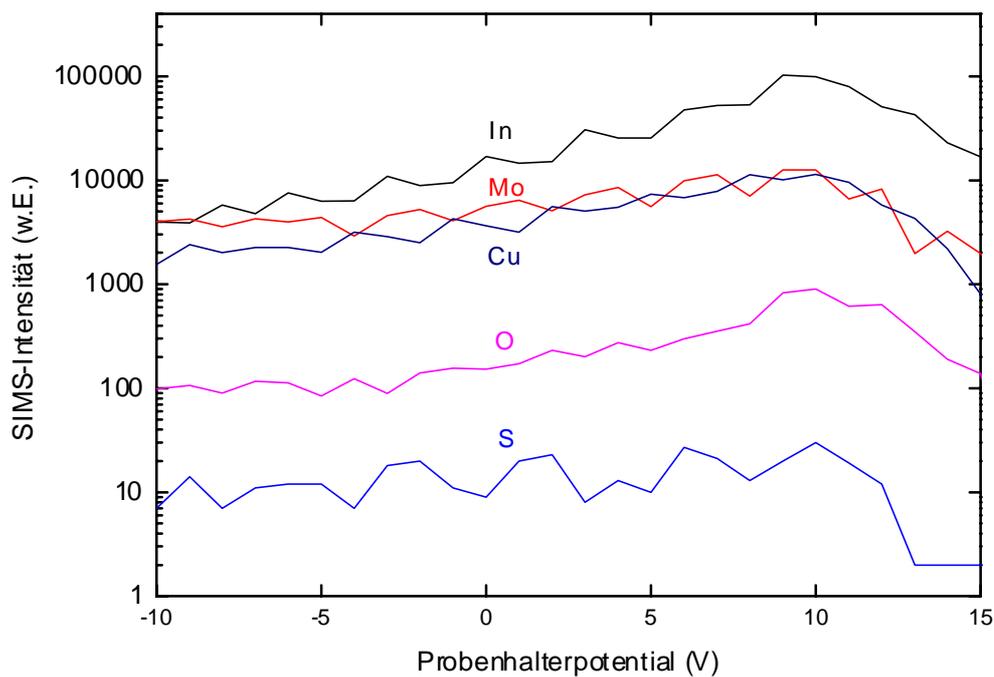


**Abb. 5-7: Verlauf der Bandkanten am Mo/CIS-Übergang. Die Schottky-Barriere beträgt 0,6 eV (für angenommene n-Leitung) bei flat band-Bedingungen.**

In Abb. 5-7 ist der Verlauf des Fermi-Niveaus und der Bandkanten skizziert.  $E_F$  liegt ungefähr in der Mitte der Bandlücke, woraus folgt, daß die CIS-Schicht nur sehr schwach dotiert ist und nahezu intrinsischen Charakter hat. Die Schottky-Barriere beträgt demnach 0,6 eV für Elektronen (bzw. 0,8 eV für Löcher, wenn man von schwacher p-Leitung ausgeht, siehe Kap. 5.5).

## 5.2.4 Inhomogenitäten

Zur Kontrolle des SIMS-Tiefenprofils diente eine Messung des Probenpotentials im Bereich der Molybdänschicht (Abb. 5-8). Die Abhängigkeit der Zählrate vom Probenpotential wird zum Einstellen der Meßparameter verwendet und ist in diesem Zusammenhang nicht von Bedeutung. Der interessante Aspekt dieser Kontrollmessung ist vielmehr, daß sie mit nur einem Fünfzigstel der Integrationszeit pro Meßpunkt verglichen mit dem Tiefenprofil durchgeführt wurde. Da die Fläche konstant blieb, über die der Primärionenstrahl rasterte, wurden aufeinanderfolgende Punkte im Spektrum an unterschiedlichen Stellen der Probe aufgenommen. Man erhält so Informationen über laterale Konzentrationsunterschiede der einzelnen Elemente. Im Spektrum ergaben sich periodische Schwankungen der CIS-Signale abhängig von der Meßposition um den Faktor zwei im Bereich einiger zehn Mikrometer (Abb. 5-8).



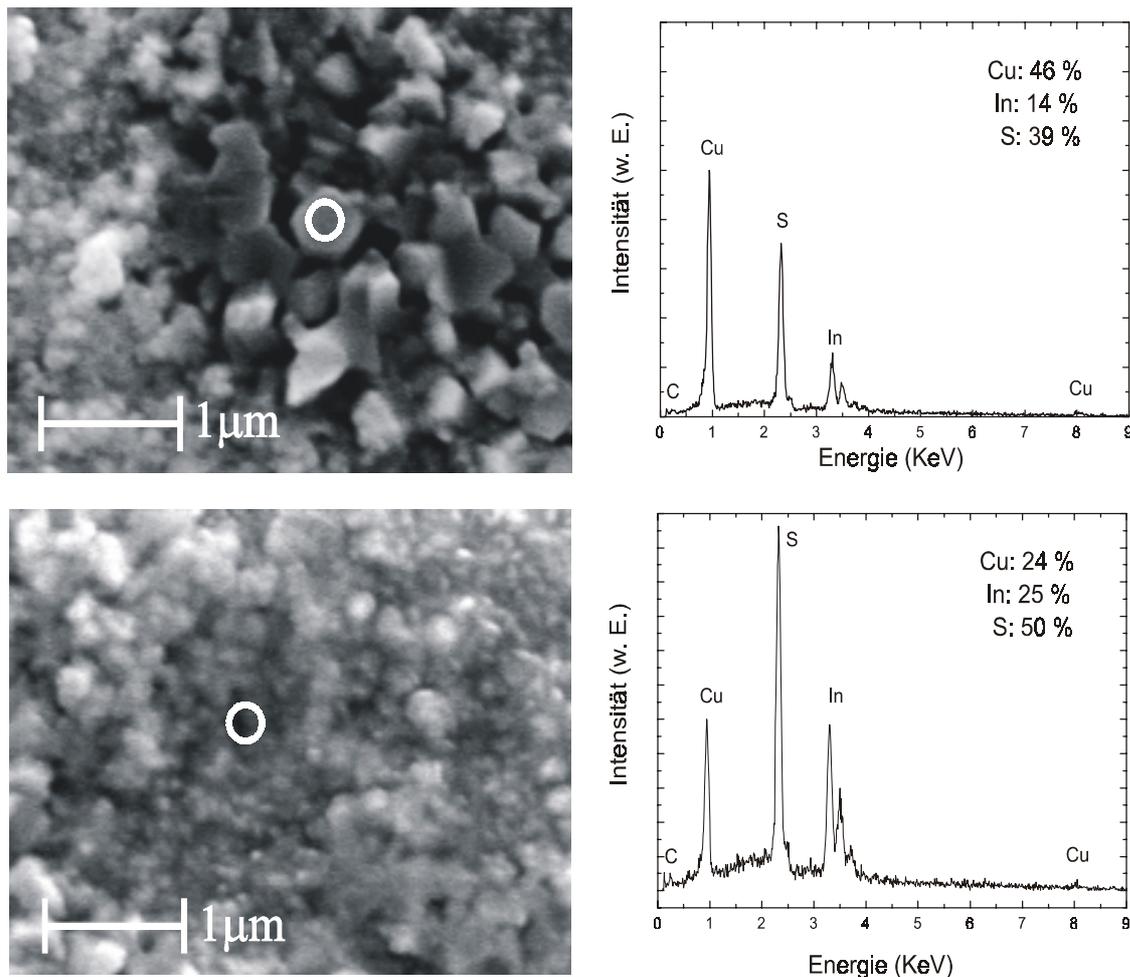
**Abb. 5-8:** SIMS-Zählrate in Bereich des Molybdänsubstrats nach Abtrag der CIS-Schicht. Interessant ist nicht die Abhängigkeit vom Probenpotential, sondern die periodische Schwankung der Linien, die durch laterale Inhomogenitäten bedingt ist.

Solche starken Inhomogenitäten weisen auf eine hohe Rauigkeit der Molybdänschicht hin. Es bilden sich Inseln mit geringer CIS/Mo-Durchmischung und Regionen, in denen das CIS-Material weit ins Molybdän hineindiffundiert. Die Intensitätsschwankungen bleiben nicht auf die Molybdänregion beschränkt, sondern setzen sich in abgeschwächter Form auch innerhalb der CIS-Schicht fort, wie ähnliche Messungen in anderen Tiefen der Probe belegen.

Auffällig ist der gleichzeitig mit dem Molybdän ansteigende Sauerstoffgehalt, den man in beiden Tiefenprofilen findet. Er hat einen Anteil von ca. 25 % an der Rückelektrode. Als Prozeßverunreinigung kommt Sauerstoff in dieser Größenordnung nicht in Frage, da er in der CIS-Schicht nicht vorhanden ist und die Molybdän-Schicht in der gleichen experimentellen Umgebung ohne Luftexposition aufgebracht wurde. Der Sauerstoff kann daher nur von einer Verunreinigung im Material des Sputter-Targets stammen und könnte unerwünschten Einfluß auf den Schottky-Übergang ausüben. Im SIMS-Profil ist zu beachten, daß  $O_2^+$ -Ionen als Primärstrahl verwendet wurden. Der Sauerstoffgehalt von 2 %, der sich durch das ganze Profil der CIS-Schicht zieht, gibt hier nur die reflektierten Primär-Ionen wieder und dient als Kontrolle darüber, ob die Intensität des anregenden Strahls konstant bleibt. Der Anstieg des Sauerstoffgehalts in der Molybdänschicht entspricht jedoch der tatsächlichen Zusammensetzung der Proben, wie auch der Vergleich mit dem XPS-Spektrum zeigt.

### 5.3 REM- und SIMS-Images, EDX-Messungen

Um den durch die SIMS-Analyse hervorgerufenen Verdacht auf laterale Inhomogenitäten zu begründen, wurden an verschiedenen Stellen einer stöchiometrischen Probe REM-Bilder aufgenommen. Es zeigte sich zunächst, daß die Schicht große laterale Unterschiede in Rauigkeit und Korngröße aufwies (Abb. 5-9). Vorherrschend war die im unteren Bild gezeigte morphologische Struktur mit geringen Korngrößen unterhalb von 100 nm. Einige Regionen wiesen ein verbessertes Kristallwachstum auf (im oberen Bild), bei dem die Korngrößen Werte bis zu 0,5  $\mu m$  erreichten. Es wurde nun an zwei verschiedenen Stellen jeweils ein EDX-Spektrum aufgenommen, einmal an einem großen Kristallit und einmal in einem Bereich mit sehr kleinen Korngrößen.



**Abb. 5-9: REM-Aufnahmen einer stöchiometrischen Probe in zwei verschiedenen Regionen. An zwei Punkten mit unterschiedlicher Morphologie (mit einem Kreis markiert) wurde ein EDX-Spektrum aufgenommen. Es belegt deutliche laterale Unterschiede in der Zusammensetzung.**

Die Stellen, an denen die Zusammensetzung bestimmt wurde, sind im REM-Bild in Abb. 5-9 mit einem Kreis markiert. Die EDX-Spektren rechts daneben geben die Komposition an der entsprechenden Stelle an. Auffällig ist der große Unterschied im Cu/In-Verhältnis. Während die Probe in den Regionen mit geringer Korngröße stöchiometrische Zusammensetzung aufweist, bestehen die größeren Partikel aus einer kupferreichen Phase.

Diese Sekundärphase nimmt nur einen kleinen Teil der Probe ein und kann daher im XPS-Spektrum nicht vom stöchiometrischen  $\text{CuInS}_2$  unterschieden werden.

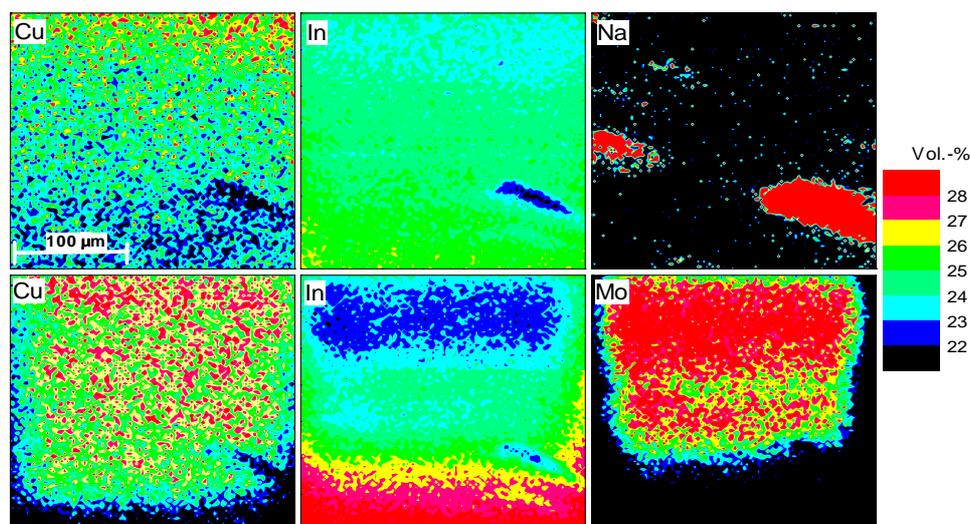
Von einer Oberflächensegregation kann hier nicht die Rede sein, da nur ein geringer Teil der Probe aus kupferreichen Kristalliten besteht. Außerdem beträgt die Informationstiefe der EDX-Messungen bei der verwendeten Anregungsenergie von 10 keV mehrere hundert Nanometer, was auch am verschwindend geringen Anteil der detektierten Oberflächenkon-

tamination (O, C) deutlich wird. Vielmehr muß von lateralen Inhomogenitäten innerhalb der gesamten Schichtdicke ausgegangen werden, was auch von den SIMS-Messungen bestätigt wird. Eine nachträgliche Oberflächenbehandlung durch Ätzen, wie sie bei anderen Herstellungsverfahren zum Abtrag von kupferreichen Segregationsphasen üblich ist [Kla98, Nak97], wird im vorliegenden Fall fragwürdig (näheres dazu in Kap. 5.6).

Das verbesserte Kristallwachstum bei Kupferreichtum stimmt mit der etablierten Meinung überein, daß nur kupferreich hergestellte Schichten eine gute Schichtqualität aufweisen. Offensichtlich bilden sich während des Schichtwachstums kupferreiche Gebiete heraus, die zu den lateralen Kompositionsunterschieden führen.

Mit SIMS ist es möglich, lateral aufgelöste Massenspektren aufzunehmen. Der Primärionenstrahl wird dazu in einem Quadrat mit ca. 250 µm Kantenlänge über die Probenoberfläche gerastert. Kontinuierlich wird Punkt für Punkt die Zählrate für eine festgesetzte Masse aufgenommen, so daß man nacheinander die Verteilung mehrerer Elemente ersehen kann. Die Ortsauflösung beträgt ca. 2 - 5 µm; die Methode erfaßt also die laterale Elementverteilung in einem größeren Maßstab als die REM- und EDX-Messungen. In Abb. 5-10 sind zwei Meßreihen in verschiedener Tiefe der Probe dargestellt. Die Bilder in der oberen Zeile wurden etwa in der Mitte der CIS-Schicht für Cu, In und Na aufgenommen, die untere Reihe zeigt die Verteilung von Cu, In und Mo am Übergang zwischen CIS und Mo. Zur übersichtlichen Interpretation der Daten wurde die Zählrate für Cu und In im Flächenmittel auf die Stöchiometrie-Werte von jeweils 25 % normiert und in Falschfarben dargestellt. Die Intensität von Na und Mo ist willkürlich.

Die analysierte Region zeigt einen Gradienten in Cu/In-Verhältnis in senkrechter Richtung. Im oberen linken Bild ist zu erkennen, daß der Kupferanteil im unteren Bilddrittel um mehrere Prozent reduziert ist gegenüber dem oberen Bilddrittel. Der maximale Konzentrationsunterschied beträgt 7 %. Diese Inhomogenität ist im Indium-Spektrum nur abgeschwächt vorhanden: Der Konzentrationsunterschied zwischen der oberen und der unteren Region des Bildes beträgt nur 2 - 3 %. Zu bemerken ist jedoch, daß der Gradient in der umgekehrten Richtung verläuft wie bei Cu, so daß die kupferreichen Gebiete erwartungsgemäß mit indiumarmen Stellen korrelieren.



**Abb. 5-10: SIMS-Images einer stöchiometrischen  $\text{CuInS}_2$ -Probe. Die obere Reihe zeigt die laterale Verteilung der Elemente Cu, In und Na in einer zufällig ausgewählten Region der Probe nach Absputtern von ungefähr der halben Schichtdicke. Die Serie der unteren Reihe entstand nach weiterem Sputtern am Übergang zur Mo-Schicht.**

Zusätzlich fällt in der unteren rechten Bildecke des In-Spektrums eine Stelle mit stark verringertem Indium-Anteil auf, die auch im Cu-Spektrum vorhanden ist. Sie kann mit Hilfe der Natrium-Verteilung (Abbildung rechts oben) interpretiert werden: Der Natriumgehalt ist an dieser Stelle zehnfach erhöht. Es ist davon auszugehen, daß die CIS- und die Mo-Schicht dort so dünn sind, daß Natrium aus dem Glassubstrat weit nach oben diffundieren kann oder möglicherweise das Substrat sogar lokal freiliegt.

Die zweite Bildreihe, aufgenommen am CIS/Mo-Übergang, leidet am unteren Bildrand unter Krater-Effekten durch den schrägen Einfallswinkel der Primär-Ionen. Neben dem Cu/In-Gradienten erkennt man Inhomogenitäten in der Molybdänschicht. Im Bereich mit der höchsten Mo-Konzentration ist die Indiumverarmung weiter fortgeschritten als in der Mitte der CIS-Schicht bei gleichzeitiger Erhöhung des Kupferanteils. Dies wird als weitere Bestätigung dafür gewertet, daß eine gewisse Durchmischung an der Grenze zwischen CIS und Mo stattfindet und Kupfer bevorzugt ins Molybdän hineindiffundiert.

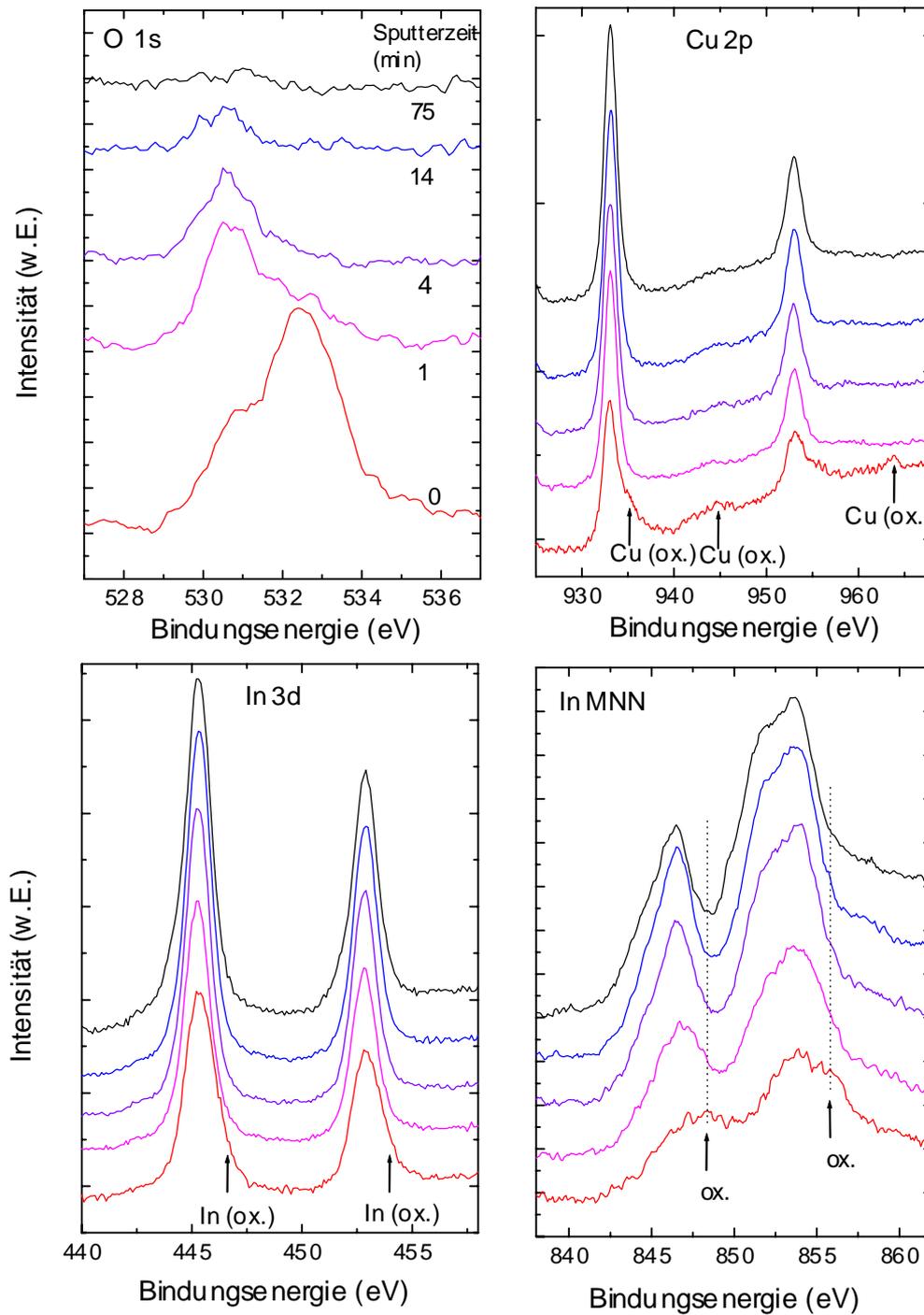
Insgesamt belegen die REM- und SIMS-Bilder ein nicht homogenes Schichtwachstum, das Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften vermuten läßt.

## 5.4 Oxidation

Oberflächenbehandlungen von Chalkopyrit-Schichten nach der Herstellung des Absorbers können ausgenutzt werden, um die elektronischen Eigenschaften der Zelle zu beeinflussen. Eine solche Nachbehandlung wirkt sich auf das Verhalten der Oberfläche und der Korngrenzen oder auf die Defektkonzentration aus. Gerade die Einlagerung von Sauerstoff spielt eine wichtige Rolle beim Verbessern der Leistungsfähigkeit der Solarzelle. Das Tempern in Luft verbessert deutlich den Photostrom, den Füllfaktor und den Wirkungsgrad der Zelle. Durch die Einbringung von Natrium wird der Effekt verstärkt und der Tempernschritt überflüssig gemacht. Der positive Effekt von Sauerstoff wurde [Rau99] mit der Passivierung von Chalkogen-Leerstellen erklärt, die sich an der Oberfläche und an den Korngrenzen bilden. Diese Leerstellen wirken als Donatoren und kompensieren ionisierte Akzeptoren in der Schicht. Der Sauerstoff passiviert nun die Donatoren und erhöht so die Konzentration freier Löcher in einer p-leitenden Probe.

### 5.4.1 Chemisorption von Sauerstoff

Zur Untersuchung der Auswirkungen der Sauerstoffexposition wurde die gleiche Probe spektroskopiert, deren Tiefenprofil und Oberflächenzusammensetzung in Kap. 5.2 analysiert wurden. Die Spektren in Abb. 5-11 zeigen die chemischen und stöchiometrischen Veränderungen in verschiedener Tiefe der Oberflächenschicht der Probe, und zwar die Signale O 1s, Cu 2p, In 3d und In MNN. Die Spektren wurden mit hoher Auflösung direkt an der Oberfläche und nach 1, 4, 14 bzw. 75 min Ar-Sputtern (4 keV) aufgenommen. Die Probe wurde vor der Messung eine Woche an Luft gelagert, so daß mit Adsorbaten zu rechnen war. In der linken oberen Grafik ist das Sauerstoffsignal gezeigt. Es entspricht an der Oberfläche einem Anteil von 30 %. Schon nach einer Minute Sputtern reduziert sich das Signal drastisch und die Konzentration fällt auf 19 %. Der höherenergetische Anteil des Signals zwischen 532 eV und 534 eV verschwindet, er repräsentiert den adsorbierten und gebundenen Sauerstoff. Ein Unterschied zwischen physisorbiertem und chemisorbiertem Anteil kann hier nicht gemacht werden. Übrig bleibt die Flanke auf der schwächer gebundenen Seite, die von in die Schicht diffundierten Sauerstoffatomen stammt, die sich



**Abb. 5-11: Entwicklung der CIS-Hauptsignale während einer Sputterreihe in der Oberflächenschicht einer stöchiometrischen Probe. Die Oberflächen-Oxide, die anhand der Kupfer- und Indiumsignale identifiziert werden, verschwinden mit dem Sauerstoffanteil.**

möglicherweise an Korngrenzen befinden. Nach 14-minütigem Sputtern hat sich die Sauerstoffkonzentration auf 4 % verringert, nach 75 min ist sie nicht mehr nachweisbar. Bei einer aus Erfahrungswerten abgeschätzten Sputterratenrate von 20 nm/h ergibt sich für die sauerstoff-kontaminierte Oberflächenschicht eine Dicke von 10 nm – 15 nm.

In der Grafik nicht gezeigt ist das Kohlenstoffsignal mit einem Anteil von 40 %, das sehr schnell durch Sputtern verschwindet, da es sich im wesentlichen um adsorbierte Kohlenstoffverbindungen handelt.

Der Einfluß des hohen Sauerstoffanteils macht sich in Form von Oxiden bemerkbar, die man vor allem durch Vergleich der Emissionen bei 0 min und bei 1 min Sputtern erkennt. Das Cu 2p-Dublett, in Abb. 5-11 oben rechts, zeigt im Spektrum der unbehandelten Probe auf der höherenergetischen Seite beider Linien eine zusätzliche Struktur, die typisch für Kupferoxide ist. Es handelt sich um shake-up-Linien, die bei Emission aus angeregten Niveaus auftreten. Sie zeigen an, daß Kupfer im +2-Valenzzustand vorliegt. Damit läßt sich die Existenz von CuO sicher nachweisen. Zusätzlich findet man bei beiden p-Signalen eine höherenergetische Komponente (wie die shake-up-Linien mit einem Pfeil markiert), die ebenfalls CuO oder Cu<sub>2</sub>O zugeschrieben werden kann. Nach einminütigem Ar-Sputtern sind die Oxide verschwunden, bei weiterem Sputtern bleiben die Linienpositionen konstant.

Auch die Indiumlinien zeigen Anzeichen von Oxidation. Das In 3d-Signal ist vor dem Sputtervorgang verbreitert mit einer Flanke auf der höherenergetischen Seite, die das Signal asymmetrisch macht. Wie bei Kupfer ist dieser Anteil auf Oxide zurückzuführen. Das oxidisch gebundene Indium hat eine ca. 0,4 eV höhere Bindungsenergie als das im CIS-Kristall gebundene. Noch deutlicher ist die Oxidation an den In-Auger-Linien erkennbar. Im untersten Spektrum enthalten die Signale einen mit dem Pfeil markierten Anteil, der von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stammt. Nach Sputtern fällt dieser Anteil weg und die Auger-Linienstruktur wird schärfer.

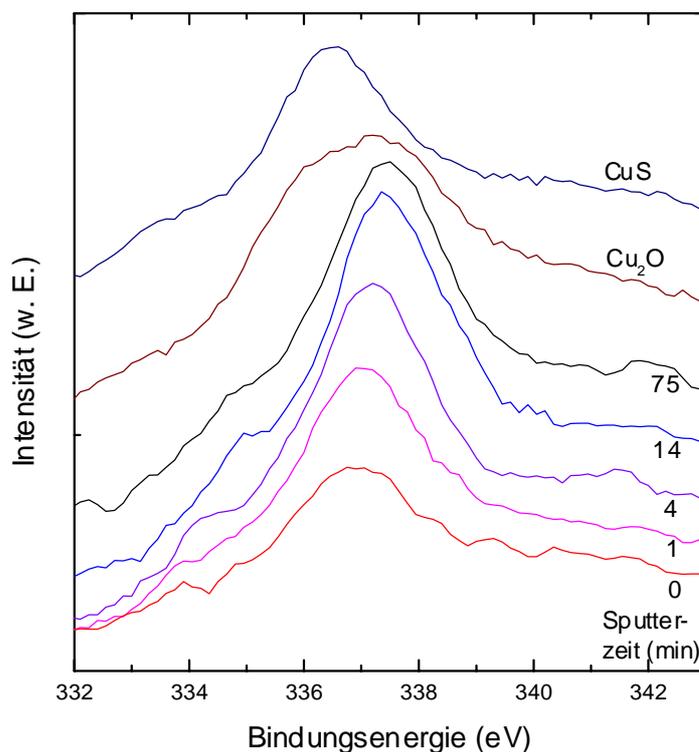
Bei den Schwefel-Linien werden keine oxidischen Anteile gefunden, sie sind deshalb hier nicht abgebildet.

Am instabilsten gegenüber Luftexposition zeigt sich das Indium, dessen Oxid sich an der Oberfläche anreichert. Die Indiumkonzentration beträgt an der Oberfläche 36 % gegenüber 27 % im gesamten Volumen. Kupfer hingegen ist an der Oberfläche mit 22 % verarmt. Sein Anteil steigt während des Sputterns auf 26 % in der Schichtmitte.

Sowohl bei den Kupfer- als auch bei den Indium-Signalen läßt sich feststellen, daß die Oxidation nur im Bereich weniger Nanometer stattfindet. Die Oxide werden schon durch

einminütiges Sputtern zum großen Teil entfernt. Nach deren Abtrag beträgt der in die Probe eindiffundierte Sauerstoff-Anteil noch ca. 10 %.

Die Messungen belegen die Existenz von CuO bzw. Cu<sub>2</sub>O und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als nativen Oxiden auf der Oberfläche der CIS-Schichten. Dies schließt andere segregierte Phasen nicht aus, die von den Oxiden überlagert werden können. Da vor allem Cu<sub>x</sub>S bei der Herstellung von CuInS<sub>2</sub> als Segregationsphase auftritt, wurde dieser Verbindung besonders nachgegangen.



**Abb. 5-12: Cu LMM-Signal einer stöchiometrischen CuInS<sub>2</sub>-Schicht nach verschiedenen langem Sputtern. Zum Vergleich ist zusätzlich das Spektrum von Cu<sub>2</sub>O und CuS gezeigt.**

Die chemische Verschiebung des sulfidisch gebundenen Kupfers im Vergleich zum Bindungszustand im CuInS<sub>2</sub>-Kristall kann mit Hilfe der Auger-Linien nachgewiesen werden (siehe Kap. 5.1). In Abb. 5-12 ist das Cu LMM-Signal während der oben beschriebenen Sputter-Meßreihe aufgetragen. Das Kupfer-Signal ist an der Oberfläche um ca. 0,6 eV gegenüber der Linienposition nach 14 min Sputtern verschoben. Die Energielage wird im Zusammenhang mit den in Abb. 5-11 identifizierten Oxiden ebenfalls dem Kupferoxid zugeschrieben. Zum Vergleich wurde eine Cu<sub>2</sub>O-Probe herangezogen, deren Emission in

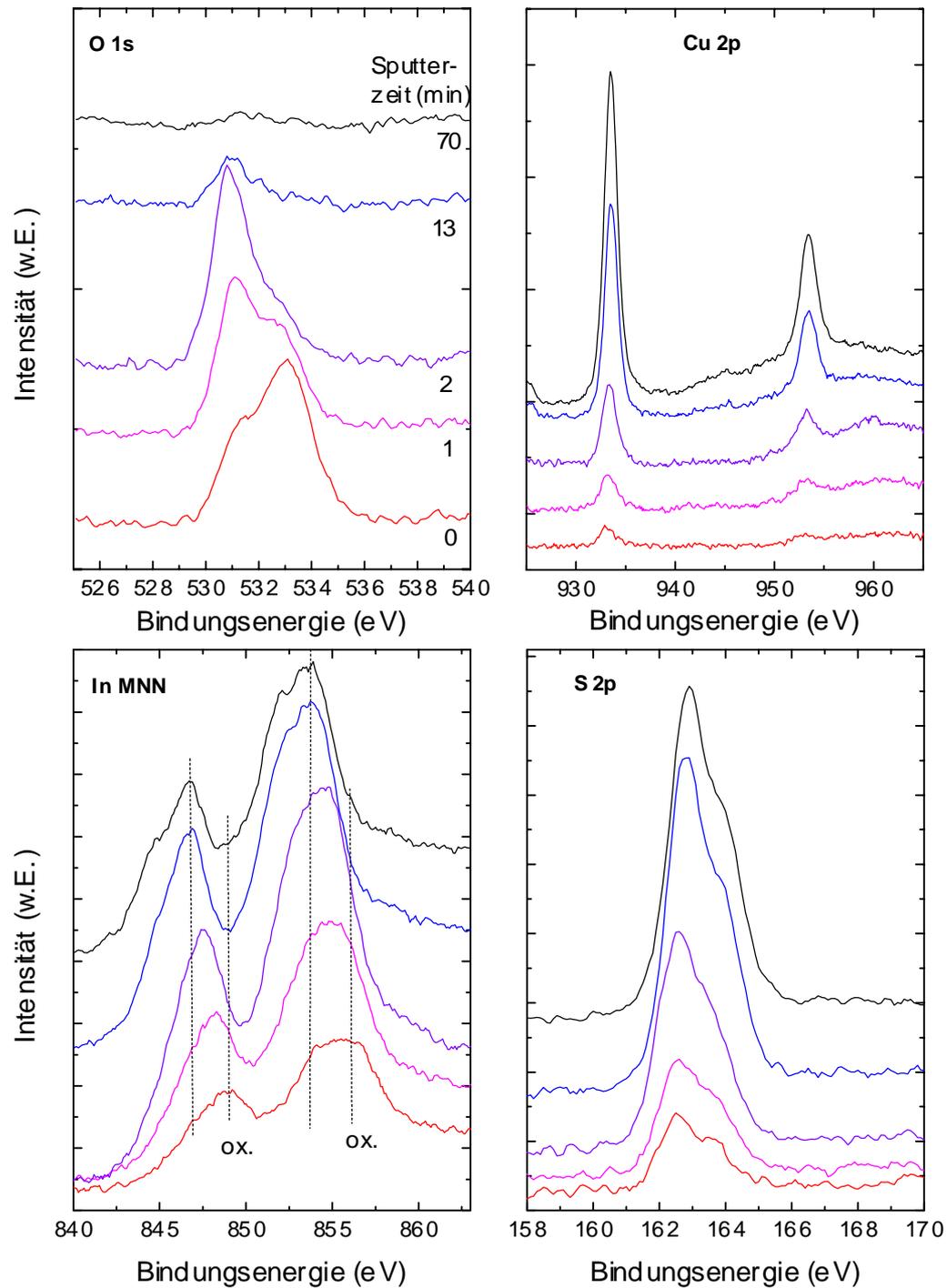
der Abbildung mit dargestellt ist. Diese Probe hatte eine Zusammensetzungsverhältnis von  $\text{Cu}/\text{O} = 3$ , so daß kein reines  $\text{Cu}_2\text{O}$  vorliegt, sondern ein Gemisch aus metallisch und oxidisch gebundenem Kupfer. Dies erklärt die große Halbwertsbreite des Signals gegenüber dem der CIS-Schicht. Die Energielage der Kurve stimmt jedoch gut mit der des CIS-Oberflächensignals überein, was als weiteres Indiz für die Oberflächenoxidation gewertet wird.

Um eventuelle kupferreiche Segregationsphasen zu detektieren, wurde eine stöchiometrische CuS-Schicht hergestellt und deren Kupfer-Auger-Region in Abb. 5-12 mit aufgenommen. Der Schwerpunkt des Signals ist verglichen mit dem  $\text{CuInS}_2$ -Oberflächenspektrum etwas verschoben, das Signal überlappt aber noch zu einem großen Teil, so daß die Existenz einer Kupfersulfidphase hiermit nicht zu widerlegen ist. Die Unterscheidung zwischen Kupferoxid und Kupfersulfid ist im Emissionsspektrum schwierig, da Kupfer in einem ähnlichen Bindungszustand vorliegt. Bei  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  hat das Kupferatom jeweils den Valenzzustand +1 bzw. bei CuS und CuO den Valenzzustand +2. Sowohl die Lage der Kupfer-Rumpfniveaus als auch die der Auger-Linien ist daher fast identisch und nicht voneinander zu trennen. Eine segregierte kupferreiche Phase kann daher nicht sicher ausgeschlossen werden, sie ist aber angesichts der Kupferverarmung der Oberfläche unwahrscheinlich. Das Auftreten von Kupfer- und Indiumoxid dagegen ist eindeutig und erklärt allein alle Eigenschaften der analysierten Spektren.

## 5.4.2 Tempern an Luft

Um die Effekte durch Sauerstoffeinfluß näher zu studieren, wurde eine mit der oben analysierten Probe vergleichbare Schicht für eine Stunde bei 200 °C in Luft getempert. Die Spektren wurden nach 1, 2, 13 und 70 min Sputtern aufgenommen und zeigen einige Veränderungen gegenüber den Spektren der luftgelagerten Probe (Abb. 5-13).

Der Sauerstoffgehalt an der Oberfläche beträgt 35 %. Dies ist nicht wesentlich mehr als bei Luftlagerung (31 %), jedoch ist die Oxid-Schicht dicker. Nach 13 min Ar-Sputtern liegt der Sauerstoffanteil immer noch bei 12 %, während er sich bei der luftexponierten Probe nach gleicher Sputterzeit auf 4 % verringert hat. Als Folge des hohen Sauerstoffgehalts findet eine sehr starke Oxidation des Indiums statt, wie an den Auger-Linien und an den Indium-Rumpfniveaus (in der Abbildung nicht gezeigt) deutlich zu erkennen ist. Im Vergleich zu Abb. 5-11 ist der Oxid-Anteil gemessen am gesamten Indium-Gehalt viel höher.



**Abb. 5-13:** XPS-Emission einer an Luft getemperten Probe nach 1, 2, 13 und 70 min Ar-Sputtern.

An der Oberfläche der Probe liegt Indium praktisch nur in oxidiert Form vor und ist in der Konzentration stark erhöht. Kupfer dagegen hat nur einen Anteil von 1 % an der Oberflächenschicht und ist vor Beginn der Sputtermeßreihe kaum nachzuweisen (Abb. 5-13 oben rechts). Sein Anteil steigt erst nach Abtrag der oxidierten Oberflächenschicht auf 25 % an. Eine Kupferoxidation, wie sie bei der luftgelagerten Probe auftrat, ist nicht vorhanden. Ähnliches gilt für Schwefel: Mit einer Konzentration von 26 % an der Oberfläche (ohne Berücksichtigung des Sauerstoffanteils) und 45 % im Volumen ist das Spektrum vor dem Sputtern schwefelarm. Die Intensitäten vor und nach Sputtern lassen sich in Abb. 5-13 an der S 2p-Emission nachvollziehen. Die Energielage des p-Dubletts bleibt konstant; Schwefeloxide treten nicht auf, sie wären an ihrer großen chemischen Verschiebung als Nebenlinien im Spektrum erkennbar.

Die Messungen belegen, daß sich durch Tempern an Luft die CIS-Schicht an der Oberfläche zersetzt. Die fürs Tempern gewählte Temperatur von 200 °C ist zu niedrig, um Segregationen oder das Aufbrechen der CIS-Struktur zu verursachen. Sie dient nur dazu, um die Reaktion zwischen  $\text{CuInS}_2$  und Sauerstoff zu beschleunigen. Deren Auswirkungen waren in abgeschwächter Form schon bei der luftgelagerten Schicht zu beobachten, wobei sich die Stöchiometrie allerdings weniger stark veränderte. Das Tempern bewirkt in erster Linie eine mehrere Nanometer dicke Schicht aus Indiumoxid. Nach einminütigem Sputtern, also nach Abtrag des adsorbierten Sauerstoffs, betragen die Indium- und Sauerstoffkonzentrationen 34 % bzw. 50 %, was der Stöchiometrie von  $\text{In}_2\text{O}_3$  entspricht. Die restlichen 16 % entfallen auf den Schwefel- und den geringen Kupferanteil. Es fällt auf, daß sich nicht nur die Kupfer-Emission drastisch reduziert, sondern auch die Kupferoxide verschwinden, die bei Raumtemperatur noch eine Rolle gespielt haben. Offensichtlich ist  $\text{In}_2\text{O}_3$  stabiler als  $\text{CuO}$  bzw.  $\text{Cu}_2\text{O}$  und deckt als bevorzugte Phase die gesamte Oberfläche ab. Vorstellbar sind katalytische Effekte auf der Probenoberfläche, die das vor dem Tempern vorhandene Kupferoxid in metallisches Kupfer zerlegen und die Bildung stabilerer Oxide fördern.

Nach 13 min Ar-Sputtern, das entspricht ca. 5 nm Probenabtrag, ist die Indiumoxidschicht abgetragen und die In MNN-Linie liegt an der charakteristischen Position von  $\text{CuInS}_2$ . Auch in den Emissionen der anderen Elemente ergibt sich bei weiterem Sputtern keine Veränderung mehr, lediglich die Komposition ist noch nicht vollständig angeglichen. Dies ist erst nach einstündigem Sputtern in einer Tiefe von ca. 20 nm der Fall, wobei jedoch der Sauerstoffgehalt noch immer 4 % beträgt. Sauerstoff diffundiert zu einem gewissen Teil tiefer in die Schicht hinein und lagert sich möglicherweise an den Korngrenzen an.

Die Kupfer-Verarmung der Oberfläche bei thermischer Oxidation ist konsistent mit Untersuchungsergebnissen an Seleniden, z. B. an polykristallinen  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten [Rau99] oder an  $\text{CuInSe}_2$ -Einkristallen [Cah84]. Kupfer ist in den Chalkopyrit-Verbindungen sehr mobil, schon bei niedrigen Temperaturen von 80 °C wurde unter Einfluß eines elektrischen Feldes Kupfermigration nachgewiesen [Her99].

Zur Freisetzung der Kupferatome aus der CIS-Bindung ist folgender Mechanismus vorstellbar: Indium geht wegen der großen Elektronegativitätsdifferenz eine stark polarisierte Bindung mit Sauerstoff ein und verstärkt damit auch den ionischen Charakter der In-S-Bindung. Dadurch wird indirekt auch die Bindung des Kupferatoms an das Schwefelatom geschwächt und die Freisetzung von Kupferionen  $\text{Cu}^+$  gefördert.

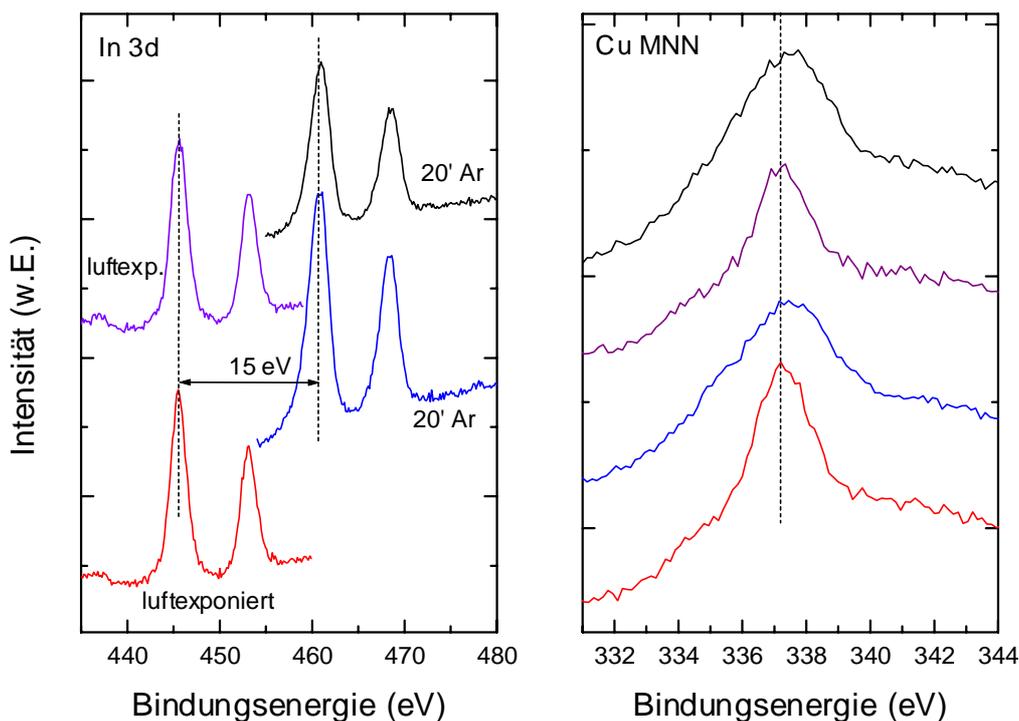
Zur Erklärung der durch thermische Oxidation verursachten Effekte wird in der Literatur ein Modell favorisiert [Cah88, Cah91], das von der Passivierung von Oberflächenzuständen ausgeht. An der Oberfläche der CIS-Schicht befinden sich durch den Abbruch der Gitterperiodizität ungesättigte Bindungen (dangling bonds), die durch die Oxidation passiviert werden. Vor allem offene Indium-Bindungen werden nach diesem Modell von Sauerstoff besetzt. Zudem werden die Oberflächenladungen am ungesättigten Oberflächenzustand ausgeglichen. Da die gleichen Effekte auch an inneren Korngrenzen auftreten, erklärt das Modell die Verbesserung der elektrischen Eigenschaften. Der Sauerstoff eliminiert die Rekombinationszentren für die photogenerierten Elektronen. Dieser vorteilhafte Effekt kommt allerdings nur für den in die Schicht diffundierten Sauerstoffanteil zum Tragen. Die oxidationsbedingte Auflösung der CIS-Struktur an der Oberfläche, die mit Indiumanreicherung und Kupferverarmung einhergeht, hat zusätzliche, schwerwiegende Folgen für die elektrischen Eigenschaften der CIS-Schicht (siehe folgendes Kapitel).

## 5.5 Elektrische Eigenschaften luftgelagerter Proben

Alle in den vorherigen Kapiteln analysierten Proben waren zwischen CIS-Schicht und Glassubstrat mit einer Molybdänschicht versehen. Elektrische Effekte wie Änderungen der Leitfähigkeit durch Probenvorbehandlung werden durch die metallische Zwischenschicht bei der Messung somit unterdrückt. Die bei den folgenden Untersuchungen verwendete Probe wurde hingegen direkt auf Glas aufgesputtert, so daß die Spektren nun auch die

Änderungen in den elektrischen Eigenschaften der CIS-Schicht widerspiegeln, die sich bei Oxidation ergeben.

### 5.5.1 XPS



**Abb. 5-14: XPS-Spektren einer CIS-Schicht nach zweimaliger Luftexposition und jeweils anschließendem Ar-Sputtern. Links ist die Verschiebung der Indium-Linien durch Aufladungseffekte dargestellt, rechts die Cu-Auger-Emission nach geeigneter Anpassung der Energieskala.**

Die in Abb. 5-14 dargestellten Spektren wurden nach Oxidation durch Lagerung an Luft, nach Abtrag der Oxidationsschicht durch Ar-Sputtern, nach erneuter Luftexposition und nochmaligem Sputtern der Probe aufgenommen (in der Abbildung von unten nach oben). Die untere Kurve repräsentiert die In 3d- bzw. die Cu LMM-Linie der luftgelagerten CIS-Schicht, die Form und Lage des Signals ist identisch mit dem Spektrum der auf Molybdän aufbrachten Probe aus Abb. 5-11 und Abb. 5-12. Nach 20 min Sputtern sind einige Nanometer abgetragen und die Oxide verschwunden. Wie in der Abbildung am Beispiel des Indiumsignals sichtbar wird, erfährt das gesamte Spektrum eine Verschiebung um

15 eV, was auf starke Aufladung der Probe zurückzuführen ist. Zu berücksichtigen ist hierbei, daß die Probe während der XPS-Messungen durch seitliche Kontakte geerdet ist. Eine Aufladung kann also nur stattfinden, wenn die Leitfähigkeit der CIS-Schicht zu gering ist, um die durch die Röntgenstrahlung generierten Ladungen über die Massekontakte abfließen zu lassen. Dies führt zu dem Schluß, daß gute elektrische Leitfähigkeit, wie man sie bei den oxidierten Proben beobachtet, nur in einer wenige Nanometer dicken Oberflächenschicht vorliegt. Nach Abtrag derselben ändert sich das elektrische Verhalten drastisch. Die darunterliegende CIS-Schicht hat Isolator-Eigenschaften. Dieses Phänomen trat bei allen stöchiometrischen Proben auf, die direkt auf Glas aufgebracht wurden. Da nach den in den vorherigen Kapiteln durchgeführten Messungen nicht ausgeschlossen werden konnte, daß neben  $\text{In}_2\text{O}_3$  auch  $\text{Cu}_x\text{S}$  für die leitende Oberflächenphase verantwortlich ist, wurde die Oxidations- und Sputterbehandlung an der gleichen Probe wiederholt. Wie in Abb. 5-14 an den beiden oberen Kurven gezeigt, führt erneute Luftexposition wieder zu einem Spektrum ohne Aufladung, das vergleichbar ist mit dem Spektrum des ersten Oxidationsschrittes in der unteren Kurve und auch die gleichen Eigenschaften der Oberflächenphase aufweist: Indium ist stark oxidiert und der Kupfergehalt fällt auf die Hälfte ab. Wird erneut gesputtert (obere Kurve), so verdoppelt sich der Kupfergehalt wieder und die Probe lädt sich mit 15 eV auf. Die Kupfer-Auger-Emission ist in der rechten Grafik in Abb. 5-14 gezeigt. Um die vier Kurven vergleichen zu können, wurde die Energieskala für die nach Sputtern aufgenommenen Spektren nachträglich um den Betrag der Aufladung korrigiert. Als Referenzpunkt zur Anpassung der Spektren wurde das S 2p-Signal gewählt, da es sich bei den vorangegangenen Messungen gegenüber Oxidation chemisch stabil zeigte und seine Energieposition konstant blieb. Die Signallage der beiden oxidierten Spektren ist gegenüber den gesputterten Oberflächen leicht verschoben, was auf Oxide hindeutet. Die Form und Position beider oxidierten Signale ist identisch, nach der dazwischenliegenden Sputterbehandlung ist die Oberflächenphase wieder hergestellt.

Die Meßreihe erlaubt es, die Herkunft der leitenden Oberflächenphase eindeutig auf Oxidationseinflüsse zurückzuführen. Eine mögliche  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Segregation, wie sie während oder am Ende des Herstellungsprozesses der Probe auftreten könnte, wäre nach dem ersten Sputterschritt abgetragen. Die Wiederherstellung der Oberflächenphase mit identischen Eigenschaften allein durch Luftexposition belegt jedoch, daß nur äußere Einflüsse durch Chemisorption von Fremdatomen für die Leitfähigkeit und die Zusammensetzung der Oberfläche verantwortlich sind. Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie können somit die elektrischen ex situ-Eigenschaften der CIS-Schichten als Oberflächeneffekte identifiziert werden, die zudem reversibel und reproduzierbar sind.

## 5.5.2 Hall-Effekt-Messungen

Die spektroskopisch beobachteten Eigenschaften lassen sich gut mit den Ergebnissen der elektrischen Messungen vergleichen. An mehreren Schichten wurden mit Hilfe eines Aufbaus zur Messung des Hall-Effektes der spezifische Widerstand, die Ladungsträgerdichte und der Ladungsträgertyp bestimmt [Krä02]. Abhängig von der Dauer der Luftexposition ergaben sich stark unterschiedliche Werte für die Ladungsträgerkonzentration: Kurz nach Herstellung der Probe lag die Trägerdichte in der Größenordnung von  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , und die CIS-Schicht war n-leitend. Nach ein bis zwei Tagen Luftkontakt kehrte sich der Ladungsträgertyp zu p-Leitung um und die Ladungsträgerkonzentration erreichte  $10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Noch längere Luftexposition erhöhte diesen Wert bis auf  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Analog sank der spezifische Widerstand von ursprünglich  $10^5 \text{ } \Omega\text{cm}$  nach Luftlagerung auf  $1 - 0,1 \text{ } \Omega\text{cm}$ .

Die elektrischen Daten sind im Einklang mit den aus der XPS-Sputter-Meßreihe gewonnenen Erkenntnissen. Nach Luftexposition wird das elektrische Verhalten der CIS-Proben von der oxidischen Oberflächenschicht dominiert, die gut leitfähig ist. Vor Ausbildung dieser Schicht ist die Leitfähigkeit um 6 Größenordnungen niedriger. Dies entspricht dem Zustand nach Argon-Beschuß der Probe, wenn die Oberflächenphase abgetragen ist: Die Probe lädt sich während der XPS-Messung wegen schlechter Leitfähigkeit auf.

Alle Messungen an luftgelagerten Proben müssen daher unter dem Gesichtspunkt betrachtet werden, daß die elektrischen Eigenschaften von der Oberflächenphase bestimmt werden. Da diese Phase nur eine Dicke von wenigen Nanometern hat, die Daten für die Ladungsträgerkonzentration jedoch auf Basis der gesamten Schichtdicke berechnet werden, liegen die elektrischen Werte für die Oberflächenschicht selbst sogar noch um ein bis zwei Größenordnungen unterhalb der angegebenen Daten.

Neu ist die Beobachtung, daß die hochohmige CIS-Schicht n-leitend ist und ex situ von einer stark p-leitenden Phase überlagert wird. Um nun das Oxidationsmodell mit der beobachteten Inversion des Ladungsträgertyps zu korrelieren, muß die Natur der in CIS auftretenden Defekte berücksichtigt werden.

Durch die Bildung der indiumreichen Oberflächenphase und die Reduzierung der Kupferkonzentration bilden sich Kupferleerstellen  $V_{\text{Cu}}$ , die als Akzeptoren wirken. Kupferleerstellen sind energetisch begünstigt, da sie sehr niedrige Bildungsenergien haben, wie theoretische Berechnungen nahelegen [Zha98]. Weiterhin könnten Schwefelleerstellen eine Rolle spielen, die von Sauerstoffatomen passiviert werden. Sie treten sowohl im Volumen

als auch direkt an der Oberfläche auf, da man die ungesättigten Indium-Bindungen als Chalkogenid-Leerstellen interpretieren kann. Durch Besetzung der Leerstellen mit Sauerstoff wird die Donatorkonzentration reduziert, was zusammen mit der erhöhten Akzeptorkonzentration durch die Kupferleerstellen die Typinversion erklären kann.

Neuere Studien weisen außerdem auf Wasserstoff als Schlüssel zur Aufdeckung der CIS-Defektchemie hin [Ott02]. Es wurde nachgewiesen, daß sich durch die Implantation von Wasserstoff in eine CuInSe<sub>2</sub>-Probe die vorherige Oxidation chemisch und elektrisch rückgängig machen läßt. Die Inversion des Ladungsträgertyps stellte sich als reversibel heraus. Für die Reduktion der Oberfläche wurden zwei Mechanismen vorgeschlagen: Zum einen die Reaktivierung der passivierten Schwefel-Leerstellen durch die Entfernung des Sauerstoffs und zum anderen die Bildung von In<sub>Cu</sub>-Defekten durch Freisetzung und Diffusion der vorher gebundenen Indiumatome. Für die Wiederherstellung der n-Leitung kommt Wasserstoff als Donator auf Zwischengitterplätzen in Frage [Gil00]. Leider kann Wasserstoff mit XPS nicht detektiert werden; durch das verwendete Herstellungsverfahren, bei dem die CIS-Schicht in H<sub>2</sub>S-Atmosphäre reaktiv gesputtert wird, ist jedoch von Wasserstoffeinlagerung in die Schicht auszugehen, so daß die Einbeziehung damit verbundener Defekte in die Interpretation der elektrischen Eigenschaften sinnvoll ist.

## 5.6 Ätzen mit KCN, Tempern im Vakuum

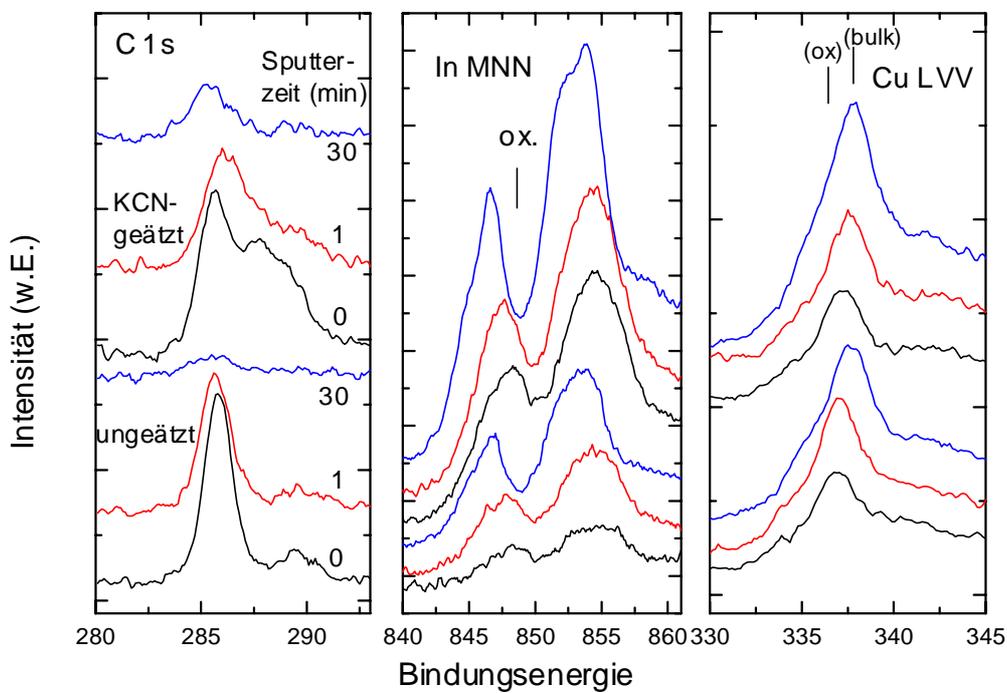
Da CuInS<sub>2</sub>-Schichten typischerweise kupferreich hergestellt werden, hat sich ein Ätzschritt mit KCN-Lösung etabliert, um kupferreiche Segregationsphasen zu entfernen.

Um die Auswirkungen einer Behandlung mit KCN zu analysieren, wurden zwei Schichten verwendet, die aus derselben Probe herausgeschnitten wurden und somit direkt miteinander vergleichbar sind. Ein Teil wurde mit einprozentiger KCN-Lösung 10 min lang geätzt, das andere Stück wurde nicht vorbehandelt. REM- und EDX-Messungen belegten das Verschwinden kupferreicher Regionen durch die Ätzbehandlung [He02a].

### 5.6.1 XPS

Die geätzte und die ungeätzte Schicht wurden nun vor und nach Beschuß mit Argon-Ionen verglichen. Die entsprechenden Spektren sind in Abb. 5-15 gezeigt. Die oberen drei Kur-

ven sind jeweils nach Ätzen (und Ar-Sputtern) aufgenommen worden, die unteren drei stammen von der unbehandelten Probe.



**Abb. 5-15: Vergleich einer geätzten (obere Spektren) mit einer ungeätzten Probe (untere Spektren). Beide Schichten wurden in zwei Stufen mit Argon gesputtert. Die Kupfer- und Indium-Linien der geätzten Probe unterscheiden sich nicht von denen der unbehandelten, lediglich Kohlenstoff-Rückstände sind erkennbar.**

Deutliche Unterschiede lassen sich am Kohlenstoffsignal ausmachen: Das C 1s-Signal der geätzten Probe besitzt eine größere Halbwertsbreite als das der unbehandelten Schicht und zeigt eine Doppelstruktur. Der höherenergetische Anteil ist auf Kohlenstoffverbindungen an der Oberfläche zurückzuführen, die durch den Ätzprozeß gebildet werden. Die ungeätzte Probe dagegen ist nur von Adsorbaten bedeckt. Durch längeres Ar-Sputtern können die Kohlenstoffverbindungen zum größten Teil entfernt werden, sie sind jedoch durch den Ätzvorgang auch in geringem Maße in die Schicht eingedrungen.

Der Sauerstoffanteil wird durch das naßchemische Bad ebenfalls erhöht. Andere Rückstände der KCN-Lösung wie Kalium oder Stickstoff wurden nicht gefunden.

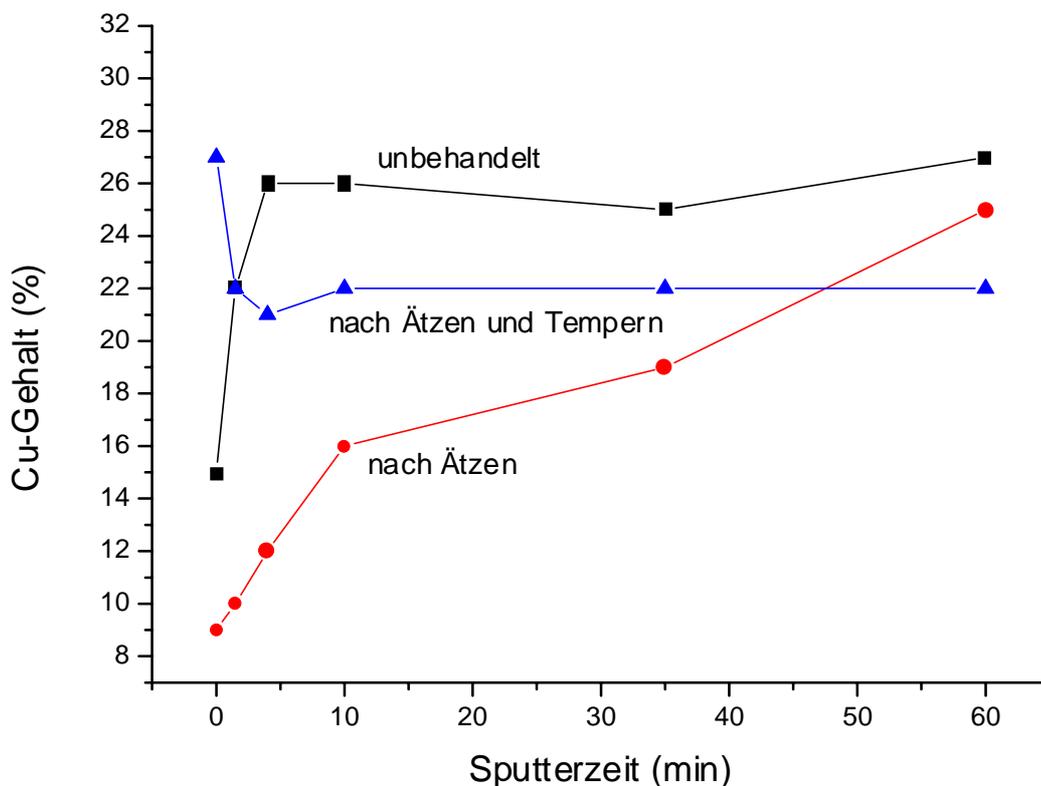
Die Oberfläche besteht zum größten Teil aus Indiumoxid, da beide Proben vor der Messung mit Luft in Kontakt kamen. Sowohl vor als auch nach dem Beschuß mit Argon-Ionen

sind die Spektren der beiden Proben jeweils identisch. Dies gilt auch für das Kupfer-Auger-Signal: An der Oberfläche findet man sowohl bei der geätzten Probe als auch bei der ungeätzten Probe oxidisches Kupfer. Anteile von  $\text{Cu}_x\text{S}$  an diesem Signal sind zumindest bei der geätzten Probe auszuschließen, da sie durch die KCN-Behandlung entfernt worden wären. Da die Emissionen beider Schichten in Form und Energielage übereinstimmen, kann auch das Spektrum der ungeätzten Probe allein durch Kupferoxidation erklärt werden.

Obwohl keine Hinweise auf das Vorhandensein einer  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Phase gefunden werden können, ist dennoch eine Reduktion des Kupfergehaltes durch den Ätzvorgang bemerkenswert. Er sinkt auf ungefähr die Hälfte des Wertes der ungeätzten Probe. Diese Kupferverarmung findet im oberflächennahen Bereich bis zu einer Tiefe von ca. 20 nm statt, wie das Tiefenprofil in Abb. 5-16 illustriert. Vermutlich sind vom Ätzvorgang nur die kupferreichen Inseln betroffen, die einen gewissen Teil des Volumens ausmachen. Bei der XPS-Messung, die über die gesamte Fläche integriert, ergibt sich dann ein erniedrigter Kupfergehalt.

Nach einer Sputterzeit von 60 min hat sich die Kupferkonzentration der geätzten Probe wieder dem Wert der unbehandelten Probe angeglichen. Ein zweites Stück der gleichen Probe wurde nach dem Ätzen eine Stunde lang im Vakuum bei 500 °C getempert. Die Kupferkonzentration dieser Schicht ist in Abb. 5-16 ebenfalls gezeigt. Durch den Tempervorgang wird die Kupferverarmung rückgängig gemacht, der Kupferanteil ist an der Oberfläche sogar höher als der der unbehandelten Probe. Das Erhitzen löst einen Segregationsvorgang aus, der zu einer Anreicherung von Kupfer an der Oberfläche führt. Die Bildung kupferreicher Phasen wird also durch hohe Temperaturen gefördert, während sie bei Raumtemperatur nicht auftritt, wie die Meßergebnisse der vorherigen Kapitel belegen.

Vorteilhaft wirkt sich der Tempervorgang hingegen auf die Schichtqualität aus. Nach Erhitzen auf 500 °C erhöhte sich die Korngröße, die Kristallinität verbesserte sich offensichtlich. Die positive Wirkung des Temperns war auch im optischen Transmissionspektrum erkennbar: Die Bandlücke erhöhte sich von 1,27 auf 1,49 eV und näherte sich damit dem Literaturwert von 1,55 eV an. Gleichzeitig wurde der Anstieg der Transmission oberhalb der Bandlücke steiler, wie man es von einem direkten Halbleiter erwartet [He02].



**Abb. 5-16: Kupfergehalt einer unbehandelten, einer geätzten und einer nach dem Ätzen getemperten Probe im oberflächennahen Bereich. Der Ätzvorgang reduziert den Kupfergehalt an der Oberfläche, was durch Tempern rückgängig gemacht werden kann.**

## 5.6.2 Leitfähigkeit

Ergänzend zur spektroskopischen Auswertung wurden die elektrischen Daten der KCN-geätzten Proben aufgenommen. Durch Ätzen verringert sich die Ladungsträgerkonzentration um vier bis sechs Größenordnungen, während der spezifische Widerstand im gleichen Verhältnis ansteigt. Gleichzeitig wechselt der Ladungsträgertyp von p- zu n-Leitung. Dieser Vorgang entspricht der Umkehrung des Effektes, der durch Kontakt der Probe mit Luft eintritt (siehe Kap. 5.5). Die geätzten Proben ähneln in ihren elektrischen Eigenschaften den Schichten, die direkt nach der Herstellung analysiert wurden. Die Ladungsträgerdichte wird durch Ätzen sogar noch geringer: Sie liegt im Bereich von  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , kurz nach Her-

stellung in der Größenordnung von  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Die Messungen zeigen wiederum, daß die elektrischen Eigenschaften der CIS-Proben von der Oberflächenschicht dominiert werden, und stimmen mit den spektroskopischen Untersuchungen überein. Da nach deren Abtrag die Ladungsträgerkonzentration um Größenordnungen niedriger lag als die typische Konzentration elektrisch aktiver Defekte, muß von hoher gegenseitiger Kompensation der Donatoren und Akzeptoren ausgegangen werden.

Die Probennachbehandlung mit KCN erweist sich bei den vorliegenden Schichten als überflüssig. Kupferreiche Phasen treten bei niedrigen Herstellungstemperaturen nicht an der Oberfläche auf, sondern lediglich als laterale Inhomogenitäten (siehe Kap. 5.3). Deren Abtrag verbessert nicht die elektrischen Eigenschaften. Vielmehr wirkt der Ätzprozeß auf die an der Oberfläche stattfindenden Oxidationsvorgänge ein und stellt temporär die in-situ-Eigenschaften der Dünnschicht wieder her.

## 5.7 Identifikation der Oberflächenphase

Zur abschließenden Betrachtung der Oberflächenphase sollen die Schlußfolgerungen der in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellten Messungen noch einmal im Überblick dargestellt und vergleichend diskutiert werden.

Sowohl aus den Messungen dieser Arbeit als auch aus der Literatur wird deutlich, daß bei der Deposition der CIS-Schicht Nichtgleichgewichtsphasen entstehen, deren Verständnis für die Eigenschaften der Solarzelle, vor allem im Hinblick auf den Heteroübergang, unabdingbar ist. Als vorherrschende sekundäre Phasen werden Kupfersulfid genannt, auf der indiumreichen Seite des Phasendiagramms auch  $\text{CuIn}_3\text{S}_5$ . Indiumreiche Verbindungen treten jedoch im allgemeinen nicht auf, da sich die Abscheidung von  $\text{CuInS}_2$  nur bei starkem Kupferüberschuß als erfolgreich erwiesen hat. Diese etablierte Erkenntnis basiert auf den eingeführten Depositionstechniken, die mehrere sequentielle Prozeßschritte erfordern. Für das in der vorliegenden Arbeit verwendete Ein-Schritt-Sputter-Verfahren gelten jedoch andere Voraussetzungen, angesichts derer das bekannte Segregationsmodell in Frage gestellt werden muß, wie die durchgeführten Messungen nahelegen.

Betrachtet man die XPS- und SIMS-Tiefenprofile, so zeigen die analysierten Proben einen weitgehend homogenen Verlauf der Elementkonzentrationen über die Tiefe, abgesehen von der Oberflächen- und der Interface-Region. In lateraler Richtung weisen sie hingegen

deutliche Inhomogenitäten auf: Man findet in den orts aufgelösten SIMS-Messungen kupferreiche wie indiumreiche Regionen, in den EDX-Spektren neben stöchiometrischen Kristalliten vor allem kupferreiche Körner. Die Bereiche mit erhöhtem Kupfergehalt machen jedoch nur einen geringen Teil der Probenfläche aus; kupferreiche Segregation findet demnach in Form von Inselwachstum statt.

Für die Analyse der Oberflächenphase muß die Bedeutung der EDX- und SIMS-Messungen als beschränkt angesehen werden, da beide Verfahren aufgrund ihrer hohen Informationstiefe nur Aussagen über tiefliegende Schichtbereiche, nicht jedoch über die obersten Atomlagen zulassen. Hierzu ist die Photoelektronen-Spektroskopie prädestiniert, die die Oberflächeneigenschaften direkt erfassen kann. Die Ortsauflösung ist hier gering, denn XPS- und UPS-Spektren integrieren über die gesamte Probenfläche und vernachlässigen damit einzelne Inselstrukturen, wie beispielsweise die angesprochenen kupferreichen Gebiete. Die Oberfläche der gesputterten Dünnschichten erweist sich generell als indiumreich, sogar bei kupferreicher Volumenzusammensetzung. Da die Bildung der Oberflächenphase zudem eindeutig und reversibel durch Luftexposition der Probe induziert wird, spielen Segregationsvorgänge während des Wachstums der Dünnschicht eine untergeordnete Rolle bei der Erklärung der Phasenbildung. Die XPS-Spektren erlauben es, zweifelsfrei Indium- und Kupferoxide nachzuweisen, die als dominierende Phasen an der Oberfläche auftreten. Weitere Hinweise auf die Eigenschaften der Oberflächenverbindungen liefern elektrische Messungen vor und nach Abtrag der Oxide. Die Leitungstyp-Inversion der Oberfläche als überraschendes Ergebnis der Hall-Messungen ist also korreliert mit Korrosionsprozessen, die zur Auflösung der Chalkopyrit-Kristallstruktur und zur Bildung oxidischer Phasen führen.

Indiumoxide können für die Änderung der Leitfähigkeit nicht verantwortlich gemacht werden, da sie n-leitend sind. Schwefeloxide sind ebenfalls auszuschließen: Das Schwefelsignal unterliegt bei Sulfaten oder Sulfiten einer starken chemischen Verschiebung, die im gemessenen XPS-Spektrum nicht auftritt. Als Ursache für die p-Leitung kommen somit die Kupferoxide in Frage.

Die nachgewiesenen Oxide CuO und Cu<sub>2</sub>O sind beide generell p-leitend [Brit51, Mas88, Sud00]. Die elektrischen Eigenschaften beruhen auf intrinsischen Defekten, vor allem Kupfer- und Sauerstoffleerstellen mit einer Konzentration von 10<sup>19</sup> bzw. 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> (für Cu<sub>2</sub>O bei den üblichen Herstellungsverfahren), deren genaue Korrelation noch nicht verstanden ist [Ito98]. Der Grad der Leitfähigkeit hängt stark vom Sauerstoffüberschuß ab [Bau61].

Die hohe p-Leitfähigkeit der vorliegenden Dünnschichten wurde nach Luftexposition gemessen. Je länger die Probe der Atmosphäre ausgesetzt war, desto größer wurde die Trägerdichte, bis schließlich nach einigen Tagen ein Sättigungswert erreicht wurde. Der umgekehrte Effekt wurde bei den Hall-Messungen ebenfalls beobachtet: Im Vakuum sank die Leitfähigkeit um eine Größenordnung. Offensichtlich hängt die Trägerdichte vom Sauerstoffangebot ab, was auf starke Chemisorptionseffekte schließen läßt. Dies ist konsistent mit aus der Literatur bekannten Eigenschaften von Kupferoxiden: Es wurde gezeigt, daß in Sauerstoffatmosphäre die Leitfähigkeit von CuO ansteigt, was auf chemisorbierte  $O^{2-}$ -Ionen zurückgeführt wird. Zusätzlicher Sauerstoffeinbau durch gezielte Dotierung erhöhte die Leitfähigkeit weiter [Sud00].

Die Koexistenz der Indium- und Kupferoxide kann ebenfalls zum Anstieg der Trägerdichte beitragen. Aus der Literatur bekannte Dotierversuche mit Al oder La führten nicht zur erwarteten Passivierung von Kupferleerstellen, sondern zu noch höherer Leitfähigkeit [Sud00]. Vorstellbar ist ein analoger Effekt bei der Einlagerung von Indium, das ähnliche chemische Eigenschaften hat wie die genannten Dotierstoffe und in das CuO bzw. Cu<sub>2</sub>O mit eingebaut wird.

Insgesamt ist der Transportmechanismus vor allem von CuO noch so schlecht bekannt, daß die hohe Trägerdichte nicht abschließend geklärt, sondern nur plausibel gemacht werden kann. Extrem hohe Leitfähigkeit tritt vor allem bei CuO:Cu-Schichten auf und wird oft mit der Annahme von Inseln mit Hochtemperatur-Supraleiter-Eigenschaften erklärt [Osi01].

# Zusammenfassung

Die auf Dünnschichten des Materialsystems  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$  basierende Solarzellentechnologie der zweiten Generation befindet sich in der Phase der Markteinführung. Sie verbindet hohe Wirkungsgrade mit kostengünstiger Herstellung auf großflächigen Substraten.

Unter den Chalkopyriten zählt  $\text{CuInS}_2$  bisher zu den weniger gut erforschten Verbindungen mit ebenfalls großem Potential. Seine besonderen Materialeigenschaften werden im Rahmen dieser Arbeit mit oberflächenspektroskopischen Mitteln untersucht.

Die analysierten Proben wurden in einem innovativen Ein-Schritt-Sputter-Verfahren hergestellt, bei dem Kupfer und Indium aus einem legierten Target in Schwefel-Wasserstoff-Atmosphäre zu  $\text{CuInS}_2$  synthetisiert werden. Unter Variation der Parameter konnten eine Reihe von Dünnschichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt werden.

Die Proben wurden einer umfassenden elektronenspektroskopischen Analyse unterzogen. Mit Hilfe der Röntgen-Photoemissionsspektroskopie wurden die Rumpfniveaus der beteiligten Elemente qualitativ und quantitativ ausgewertet und ihre chemische Verschiebung untersucht. Die elektronische Struktur des Valenzbandes läßt sich mit Hilfe der UPS- und SXPS-Spektroskopie abbilden und bestätigt im wesentlichen die Ergebnisse theoretischer Berechnungen. Die spezifischen Charakteristika der Chalkopyrit-Bindung wurden anhand der Spektren aufgedeckt und interpretiert. Unter Ausnutzung der Abhängigkeit der Photoionisations-Querschnitte von der Anregungsenergie konnten die Beiträge der p- und d-Orbitale an der Valenzbandstruktur extrahiert und deren Hybridisierung im oberen Valenzband direkt nachgewiesen werden. Valenzbandaufnahmen kupferreicher und indiumreicher Schichten sowie von Proben mit variierter Schwefelkonzentration erlaubten es, gezielt die sekundären Phasen bei Abweichung von der Stöchiometrie zu analysieren und ihre Valenzband- und Bindungsstruktur zu erklären. Ihre speziellen spektroskopischen Eigenschaften dienen außerdem als Nachweismöglichkeit für segregierte Phasen in optimierten Schichten.

An typischen stöchiometrischen Proben wurden Studien über die Oberflächenzusammensetzung durchgeführt, die eine beträchtliche Abweichung von der Volumenzusammensetzung belegen. Alle Proben sind mit einer indiumreichen Phase bedeckt, unabhängig davon,

ob die Komposition der gesamten Schicht indium- oder kupferreich ist. SIMS- und XPS/Sputter-Tiefenprofile wiesen die Tiefenhomogenität innerhalb der Schichten nach, jedoch auch die Kupfer- und Sauerstoffanreicherung am CIS/Mo-Übergang bei gleichzeitiger Durchmischung des Interface.

Lateral aufgelöste SIMS- und REM-Aufnahmen deuten auf Inhomogenitäten in der Schicht hin. EDX-Messungen an verschiedenen Punkten der Probe ergaben starke Unterschiede in der Zusammensetzung.

Die Oberflächenphase wurde als oxidisch identifiziert. Die Luftexposition führt zur Chemisorption von Sauerstoff unter Bildung von Indiumoxiden und teilweise Kupferoxiden. Die Oxidation geht einher mit einer starken Kupferverarmung an der Oberfläche, die verstärkt wird durch Tempern der Probe. Ein Oxidations-Mechanismus zur Erklärung dieses Vorgangs wird vorgeschlagen.

Durch Abtrag der Oberfläche und Messung der elektrischen Leitfähigkeit wird deutlich, daß die Schicht ohne die Oxidationsphase nur eine sehr geringe Trägerdichte besitzt. Die elektrischen Eigenschaften der luftexponierten Probe werden also fast ausschließlich durch die Oxidation der Probenoberfläche bestimmt. Zudem tritt eine Inversion des Leitungstyps auf: Die Schicht ist nach der Herstellung schwach n-leitend und wird erst bei Luftexposition von einer stark p-leitenden Phase überlagert.

Eine Ätzbehandlung in wäßriger KCN-Lösung hat die gleichen Auswirkungen wie der Abtrag der Oberfläche durch Sputtern und führt wiederum zu geringer Leitfähigkeit und invertiertem Leitungstyp. Da dieser Effekt reversibel ist, kann eine Beteiligung kupferreicher Segregationsphasen während oder nach der Herstellung ausgeschlossen werden. Hinweise auf die  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Verbindungen konnten im XPS-Spektrum ebenfalls nicht nachgewiesen werden, so daß der Ätzvorgang bei den vorliegenden Proben keine vorteilhaften Auswirkungen besitzt.

Der Grund für die auftretenden Inhomogenitäten und das untypische Verhalten der Inversionsschicht ist in dem bei niedriger Temperatur stattfindenden Depositionsvorgang zu suchen, der keine starke Segregation zuläßt.

Die Photoelektronenspektroskopie erweist sich als geeignete Methode zur Bestimmung der Bandstrukturen der CIS-Dünnschichten. Es gelingt, die Bindungsverhältnisse aufzuklären und das elektrische Verhalten der Schichten mit den spektralen Eigenschaften der Oberflächenphasen zu korrelieren.

Zukünftige Forschungen zielen auf die Kontrolle der elektrischen Eigenschaften der Dünnschichten durch Änderung der Komposition und extrinsische Dotierung.





# Literaturverzeichnis

- [Bau61] P. Baumeister, Phys. Rev. **121**, 359 (1961).
- [Bir01] R. W. Birkmire, Solar Energy Materials and Solar Cells **65**, 17 (2001).
- [Brit51] W. Brattain, Reviews of Modern Physics **23**, 203 (1951).
- [Bra74] W. Braun, A. Goldmann und M. Cardona, Phys. Rev. B **10**, 5069 (1974).
- [Cah84] D. Cahen, P. J. Ireland, L. L. Kazmerski und F. A. Thiel, Journal of Applied Physics **57**, 4761 (1984).
- [Cah88] D. Cahen und R. Noufi, Applied Physics Letters **54**, 558 (1988).
- [Cah91] D. Cahen und R. Noufi, Sol. Cells **30**, 53 (1991).
- [Con94] M. A. Contreras, J. Tuttle, A. M. Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan, S. Asher, A. Franz, J. Keane, L. Wang, J. H. Scofield und R. Noufi, 1st World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Hawaii, 68 (1994).
- [Con99] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon und R. Noufi, Prog. Photovolt. Res. Appl. **7**, 311 (1999).
- [Dim91] B. Dimmler, F. Grunwald, S. Schmid und H.-W. Schock, Proc. IEEE, 1088 (1991).

- [Dir00]** I. Dirnstorfer, W. Burkhardt, W. Kriegseis, I. Osterreicher, H. Alves, D. M. Hofmann, O. Ka, A. Polity, B. K. Meyer und D. Braunger, *Thin Solid Films* **361**, 400 (2000).
- [Gil00]** J. M. Gil, H. V. Alberto, R. C. Vilao, J. P. Duarte, P. J. Mendes, N. A. de Campos, A. Weidinger, C. Niedermayer, M. V. Yakushev, R. D. Pilkington, R. D. Tomlinson und S. F. J. Cox, *Physica B* **289**, 567 (2000).
- [Grä93]** V. Gräfe, Inaugural-Dissertation Gießen (1993).
- [Grz97]** J. Grzanna und H. Migge, *Journal of Materials Research* **12**, 355 (1997).
- [Gup81]** V. P. Gupta, V. K. Srivastava und P. N. L. Gupta, *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 1079 (1981).
- [He01]** Y. B. He, A. Polity, R. Gregor, D. Pfisterer, I. Osterreicher, D. Hasselkamp und B. K. Meyer, *Physica B* **308**, 1074 (2001).
- [He02]** Y. B. He, T. Krämer, A. Polity, B. K. Meyer und M. Hardt, presented at ICEM 2002, Xi'an, China (2002).
- [He02a]** Y. B. He, I. Osterreicher, T. Krämer, A. Polity, W. Kriegseis und B. K. Meyer, *International Journal of Modern Physics B* **16**, 4380 (2002).
- [Hen00]** I. Hengel, A. Neisser, R. Klenk und M. C. Lux-Steiner, *Thin Solid Films* **361**, 458 (2000).
- [Hen91]** M. Henzler und W. Göpel, Teubner Studienbücher (1991).
- [Her97]** R. Herberholz, V. Nadenau, U. Ruhle, C. Koble, H. W. Schock und B. Dimmler, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49**, 227 (1997).
- [Her99]** R. Herberholz, U. Rau, H. W. Schock, T. Haalboom, T. Godecke, F. Ernst, C. Beilharz, K. W. Benz und D. Cahen, *European Physical Journal-Applied Physics* **6**, 131 (1999).

- [Hua01] C. H. Huang, S. S. Li, W. N. Shafarman, C. H. Chang, E. S. Lambers, L. Rieth, J. W. Johnson, S. Kim, B. J. Stanbery, T. J. Anderson und P. H. Holloway, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **69**, 131 (2001).
- [Ito98] T. Ito, H. Yamaguchi, K. Okabe und T. Masumi, *Journal of Materials Science* **33**, 3555 (1998).
- [Jaf83] J. E. Jaffe und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **28**, 5822 (1983).
- [Jaf84] J. E. Jaffe und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **29**, 1882 (1984).
- [Kar01] F. H. Karg, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **66**, 645 (2001).
- [Kaz76] L. L. Kazmerski, F. R. White und G. K. Morgan, *Appl. Phys. Lett.* **29**, 268 (1976).
- [Kil87] D. G. Kilday, G. Margaritondo, T. F. Ciszek, S. K. Deb, S.-H. Wei und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **36**, 9388 (1987).
- [Kla98] J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Seimer, R. Klenk, K. Ellmer und D. Braunig, *Semiconductor Science and Technology* **13**, 1456 (1998).
- [Kle97] R. Klenk, U. Blieske, V. Dieterle, K. Ellmer, S. Fiechter, I. Hengel, A. JagerWaldau, T. Kampschulte, C. Kaufmann, J. Klaer, M. C. LuxSteiner, D. Braunger, D. Hariskos, M. Ruckh und H. W. Schock, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49**, 349 (1997).
- [Koh95] N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani und T. Wada, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2 Letters* **34**, L1141 (1995).
- [Koo33] T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1933).
- [Krä02] T. Krämer, Diplomarbeit, 1. Physikalisches Institut Universität Gießen (2002).
- [Lav00] A. A. Lavrentiev, B. V. Gabrel'yan und I. Y. Nikiforov, *Journal of Structural Chemistry* **41**, 418 (2000).

- [Loh97] T. Loher, A. Klein, C. Pettenkofer und W. Jaegermann, Journal of Applied Physics **81**, 7806 (1997).
- [Loo76] D. C. Look und J. C. Manthuruthil, J. Phys. Chem. Solids **37**, 173 (1976).
- [Luc01] I. Luck, U. Storkel, W. Bohne, A. Ennaoui, M. Schmidt, H. W. Schock und D. Braunig, Thin Solid Films **387**, 100 (2001).
- [Mas88] C. P. Massolo, M. Renteria, J. Desimoni und A. G. Bibiloni, Phys. Rev. B **37**, 4743 (1988).
- [Met91] H. Metzner, M. Brüssler, K.-D. Husemann und H. J. Lewerenz, Phys. Rev. B **44**, 11614 (1991).
- [Mil99] R. W. Miles, K. T. R. Reddy und I. Forbes, Journal of Crystal Growth **198/199**, 316 (1999).
- [Nad97] V. Nadenau, D. Hariskos und H. W. Schock, 14th European Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona, 1250 (1997).
- [Nak97] T. Nakabayashi, T. Miyazawa, Y. Hashimoto und K. Ito, Solar Energy Materials and Solar Cells **49**, 375 (1997).
- [Nak02] T. Nakada und M. Mizutani, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett. **41**, L165 (2002).
- [Nel92] A. J. Nelson, D. W. Niles und L. L. Kazmerski, J. Appl. Phys. **72**, 976 (1992).
- [Nie94] W. Niessner, Diplomarbeit Gießen (1994).
- [Nor72] C. Nordling, Angew. Chemie **84**, 144 (1972).
- [Osi01] V. Osipov, Journal of Experimental And Theoretical Physics **93**, 1082 (2001).

- [Öst98] I. Österreicher, Diplomarbeit Universität Gießen (1998).
- [Ott02] K. Otte, T. Chasse, G. Lippold, B. Rauschenbach und R. Szargan, J. Appl. Phys. **91**, 1624 (2002).
- [Pop71] A. S. Poplavnoi und Y. J. Polygalov, Neorg. Mater. **7**, 1706 (1971).
- [Pow01] M. Powalla und B. Dimmler, Solar Energy Materials and Solar Cells **67**, 337 (2001).
- [Pow01a] M. Powalla und B. Dimmler, Thin Solid Films **387**, 251 (2001).
- [Pro01] V. Probst, W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K. D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva und F. H. Karg, Thin Solid Films **387**, 262 (2001).
- [Rad90] P. Radscheit, Diplomarbeit Gießen (1990).
- [Rau99] U. Rau, D. Braunger, R. Herberholz, H. W. Schock, J. F. Guillemoles, L. Kronik und D. Cahen, Journal of Applied Physics **86**, 497 (1999).
- [Rei92] H. Reinhardt, Inaugural-Dissertation Justus-Liebig-Universität Gießen (1992).
- [Rou69] B. Roulet, J. Gavoret und P. Nozieres, Phys. Rev. **178**, 1072 (1969).
- [Sche93] R. Scheer, T. Walter, H.-W. Schock, M. L. Fearheiley und H. J. Lewerenz, J. Appl. Phys. **63**, 3294 (1993).
- [Sche94] R. Scheer und H. J. Lewerenz, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 51 (1994).
- [Sche94a] R. Scheer und H. J. Lewerenz, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 56 (1994).
- [Sche94b] R. Scheer, I. Luck, S. Hessler, H. Sehnert und H. J. Lewerenz, First WCPEC, Hawaii, 160 (1994).

- [Sche94c] R. Scheer, I. Luck und H. J. Lewerenz, 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, 1751 (1994).
- [Sche95] R. Scheer und H. J. Lewerenz, Journal of Vacuum Science and Technology a Vacuum Surfaces and Films **13**, 1924 (1995).
- [Schm93] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald und H. W. Schock, J. Appl. Phys. **73**, 2902 (1993).
- [Schm96] D. Schmid, M. Ruckh und H.-W. Schock, Appl. Surf. Science **103**, 409 (1996).
- [Sha72] J. L. Shay und H. M. Kasper, Phys. Rev. Lett. **29**, 1162 (1972).
- [She74] N. J. Shevchik, Physical Review Letters **33**, 1336 (1974).
- [Sie02] S. Siebentritt, Thin Solid Films **403**, 1 (2002).
- [Sie02a] S. Siebentritt, T. Kampschulte, A. Bauknecht, U. Blieske, W. Harneit, U. Fiedeler und M. Lux-Steiner, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **70**, 447 (2002).
- [Sie01] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk und D. Braunig, Solar Energy Materials and Solar Cells **67**, 159 (2001).
- [Sud00] S. Suda, T. Aoyama, K. Kanamura und T. Umegaki, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 3566 (2000).
- [Tak92] K. Takarabe, K. Kawai, S. Minomura, T. Irie und M. Taniguchi, J. Appl. Phys. **71**, 441 (1992).
- [Wag81] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond und L. H. Gale, Surface and Interface Analysis **3**, 211 (1981).
- [Wal96] T. Walter, D. Braunger, H. Dittrich, C. Koble, R. Herberholz und H. W. Schock, Solar Energy Materials and Solar Cells **41-2**, 355 (1996).
- [Wer96] M. Werling, Diplomarbeit Gießen (1996).

- [Wie89] C. Wiese, Diplomarbeit Gießen (1989).
- [Yam94] M. Yamamoto, T. Ogawa, K. Hara, J. Yoshino und H. Kukimoto, Jpn. J. Appl. Phys **33**, L624 (1994).
- [Yeh85] J. J. Yeh und I. Lindau, Atomic Data and Nuclear Data Tables **32**, 1 (1985).
- [Zha98] S. B. Zhang, S.-H. Wei und A. Zunger, Physical Review B **57**, 9642 (1998).
- [Zwei96] S. Zweigart, S. M. Sun, G. Bilger und H. W. Schock, Solar Energy Materials and Solar Cells **41-2**, 219 (1996).



# Danksagung

Herrn Prof. Dr. B. K. Meyer danke ich für die Vergabe des interessanten Themas und sein stets förderndes Interesse, für die fachlichen Anregungen und seinen freundlichen Umgang.

Dr. W. Kriegseis danke ich für die kompetente Betreuung der Arbeitsgruppe. Er stand jederzeit für Diskussionen zur Verfügung und war immer hilfsbereit.

Für die gute Zusammenarbeit möchte ich mich bei Y. He bedanken, der die CIS-Proben herstellte, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wären. Bei T. Krämer bedanke ich mich für die elektrische Charakterisierung der Proben, bei M. Hardt für die REM- und EDX-Messungen.

Schließlich möchte ich mich bei allen Instituts- und Werkstattmitarbeitern bedanken, die mich bei meiner Arbeit begleitet und unterstützt und zur freundschaftlichen Atmosphäre beigetragen haben. Frau Dr. A. Polity bin ich für hilfreiche Anmerkungen zum Entwurf dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern Helga und Karl Österreicher und meiner Freundin Sandra, die mich immer unterstützt haben.



# Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben.

Gießen, den 25. Mai 2003