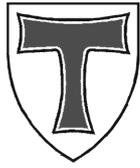


JUSTUS-LIEBIG-



UNIVERSITÄT
GIESSEN

Untersuchungen an $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ -
Dünnschichten und Solarzellen

Dissertation von Ingo Dirnstorfer

Betreuer: Prof. Dr. B. K. Meyer

I. Physikalisches Institut
Justus-Liebig-Universität Gießen

Dezember 1999

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Herstellungsverfahren und Materialeigenschaften.....	8
2.1	RTP-Synthese.....	10
2.2	Koverdampfungs-Prozess	11
2.3	Wachstumsmodelle.....	12
2.4	Materialeigenschaften von CuIn(Ga)Se ₂	13
2.5	Solarzellenstruktur.....	15
3	Experimentelle Methoden	18
3.1	Photolumineszenz und Anregungsspektroskopie.....	18
3.2	Positronenannihilation	19
3.3	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	21
3.4	Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	22
3.5	Photoelektronenspektrometrie.....	22
3.6	Elektronenmikroskopie.....	23
3.7	Ultraschallbehandlungen von Solarzellen.....	23
4	Stand der Forschung	26
4.1	Verlustprozesse in der Solarzelle	26
4.2	Charakterisierung mit elektrischen Methoden	28
4.3	Charakterisierung mit optischen Methoden	30
4.3.1	Cu-reiche Schichten	30
4.3.2	In-reiche Schichten.....	33
4.4	Defektumwandlung und Phasenbildung	37
5	Ergebnisse & Diskussion	41
5.1	Temperstudien an Dünnschichten	41
5.1.1	Experimente mit verschiedenen Gasatmosphären	41
5.1.2	Temperung von RTP-Schichten in Sauerstoff.....	44
5.1.2.1	Photolumineszenz-Messungen	45
5.1.2.2	Absorptions-/PLE-Messungen.....	50
5.1.2.3	Elektrische Messungen.....	51
5.1.2.4	Strukturelle Messungen.....	53
5.1.2.5	SIMS-Messungen.....	55

5.1.3	Temperungen von koverdampften Schichten in Sauerstoff	56
5.1.3.1	Photolumineszenz-Messungen	57
5.1.3.2	PLE-Messungen.....	60
5.1.3.3	Strukturelle Messungen.....	61
5.1.3.4	SIMS-Messungen.....	62
5.1.3.5	ESCA-Messungen.....	64
5.2	Zwischenbilanz und weitere Untersuchungen	65
5.2.1	Sauerstoffeinfluss auf die Oberfläche	66
5.2.2	Sauerstoffeinfluss auf das Volumen.....	67
5.3	Ultraschallbehandlungen von Solarzellen.....	78
5.3.1	Untersuchung der Solarzelleneffizienz	79
5.3.2	Untersuchungen an reinen CuInSe ₂ -Absorberschichten	82
5.3.3	Zusammenfassung und Anwendungspotentiale.....	84
6	Zusammenfassung & Ausblick	86
	Referenzen	89
	Publikationen.....	97
	Danksagung	100

1 Einleitung

Etwa 90 % der Primärenergie wird in Deutschland durch fossile Energieträger, wie Kohle, Erdgas und Erdöl, gedeckt. Bei der Umwandlung dieser Rohstoffe in Kraft und Wärme entsteht Kohlendioxid (CO_2). Allein in Deutschland werden etwa 900 Mio. t pro Jahr emittiert. Die zunehmende CO_2 -Konzentration in der Erdatmosphäre bewirkt eine globale Erwärmung mit Auswirkungen, die noch kaum abgeschätzt werden können. Im Jahre 1992 wurde deshalb auf der Weltklimakonferenz in Rio beschlossen den weltweiten Anstieg der CO_2 -Emissionen zu stoppen. Deutschland, als einer der Hauptverursacher des Treibhauseffektes, hat sich damals verpflichtet seine Emissionen bis zum Jahr 2005 um 25 % zu reduzieren.

Erreichbar ist dieses ehrgeizige Ziel nur durch eine nachhaltige Energieversorgung, die einen schonenden Umgang mit Energie und Ressourcen und die Vermeidung von CO_2 -Emissionen umfasst. Dies setzt einen größtmöglichen Einsatz von erneuerbaren Energiequellen durch die Nutzung der Sonnen- und Windenergie, Wasserkraft und Biomasse voraus.

Das Energieangebot dieser erneuerbaren Quellen ist gewaltig. Allein die eingestrahlte Sonnenenergie übersteigt den weltweiten Energieverbrauch um ein Vielfaches. In Deutschland beträgt die gemittelte Sonneneinstrahlung etwa 360 TW und entspricht somit dem 500-fachen des Primärenergiebedarfs. Selbst wenn das große Angebot nur zum Teil umgewandelt werden kann, ist eine solare Energieversorgung möglich.

Ein realistisches Szenario für die Bereitstellung der großen Flächen sieht den Einsatz von Dachflächen und stillgelegten landwirtschaftlichen Nutzflächen vor. Unter Berücksichtigung der Beschränkungen, die sich aus dem Denkmalschutz und dem Naturschutz ergeben, addieren sich die verfügbaren Flächen auf mehr als 2000 km^2 [Sta96]. Mit diesen Flächen und einem moderaten Umwandlungswirkungsgrad von 10 % könnte in Deutschland etwa die Hälfte des derzeitigen Elektrizitätsbedarfs gedeckt werden.

Dieses große Potential wird jedoch heute kaum genutzt. Zwar befindet sich der Photovoltaikmarkt seit den 80er Jahren in einem starken Wachstum mit Umsatzsteigerungen von jährlich etwa 20 % (Abbildung 1.1). Außerdem wurden in den letzten Jahren unter großem Medieninteresse mehrere Großanlagen mit Leistungen im MW-Bereich in Betrieb genommen, wie zum Beispiel bei der neuen Messe in München (1998) oder bei der Fortbildungsakademie in Herne (1999). Der Beitrag dieser Anlagen zur Energieversorgung ist jedoch

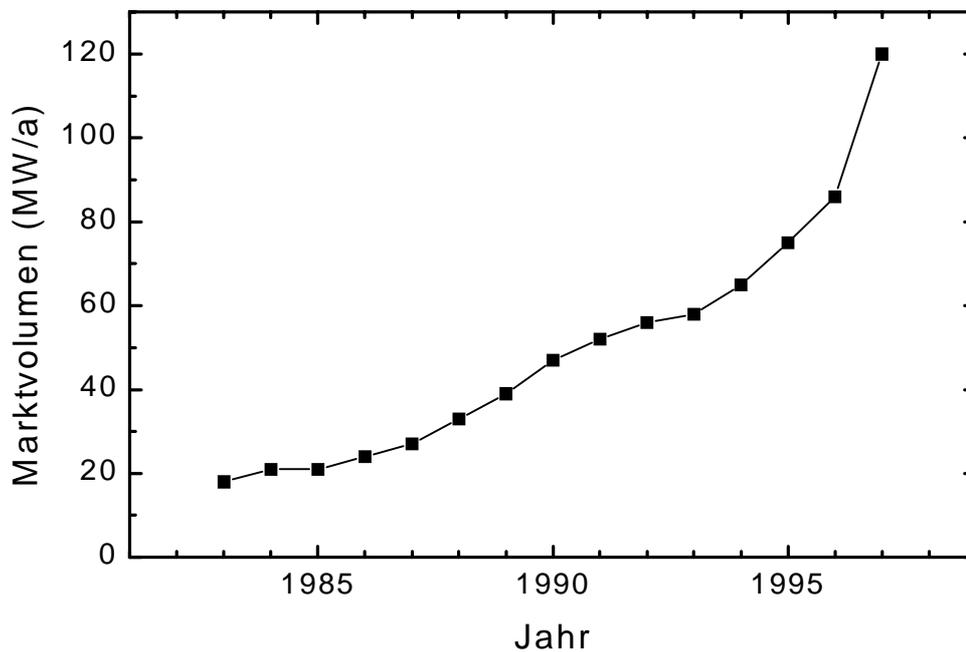


Abbildung 1.1: Weltweiter Jahresumsatz von Solarmodulen in Leistung. Die jährliche Wachstumsrate beträgt durchschnittlich 20 %.

vernachlässigbar. Im Jahr 1998 lag der Ertrag aus den Photovoltaikanlagen gerade mal bei 0,02 Mrd. kWh (1998) und deckte nicht mehr als 0,004 % des Strombedarfs.

Der Grund für den zurückhaltenden Einsatz der Photovoltaik sind die derzeit hohen Kosten. Strom aus Solarzellen ist (je nach eingesetzter Technik) mit 1 bis 2 DM/kWh etwa zehnmal so teuer wie Strom aus konventioneller Erzeugung. Der Einsatz der Photovoltaik ist somit nur unter starker Subventionierung möglich. Um die Markteinführung dieser Technik zu unterstützen, werden derzeit zahlreiche Förderprogramme angeboten, wie zum Beispiel das 100000-Dächerprogramm oder die kostendeckende Vergütung in einzelnen Kommunen.

Die Subventionierung der Technik ist jedoch mit der Erwartung nach einer klaren Kostenreduktion und einer wirtschaftlichen Anwendung verbunden. Die Forschung und Entwicklung ist somit ganz entscheidend an dem Ziel orientiert, die Modulkosten (bezogen auf die elektrische Leistung) von derzeit etwa 10 DM/W deutlich zu senken. Um dieses Ziel zu erreichen werden zahlreiche Konzepte verfolgt. Ein sehr vielversprechender Ansatz ist die Verwendung von neuartigen Materialien.

Nahezu die gesamte kommerzielle Solarzellenproduktion basiert heute auf Silizium (Abbildung 1.2). Silizium ist aufgrund seiner herausragenden Bedeutung in der Halbleiterindustrie umfassend charakterisiert, so dass sowohl die physikalischen Grundlagen als auch die Prozesstechnik sehr gut beherrscht werden. Allein durch diesen gewaltigen Wis-

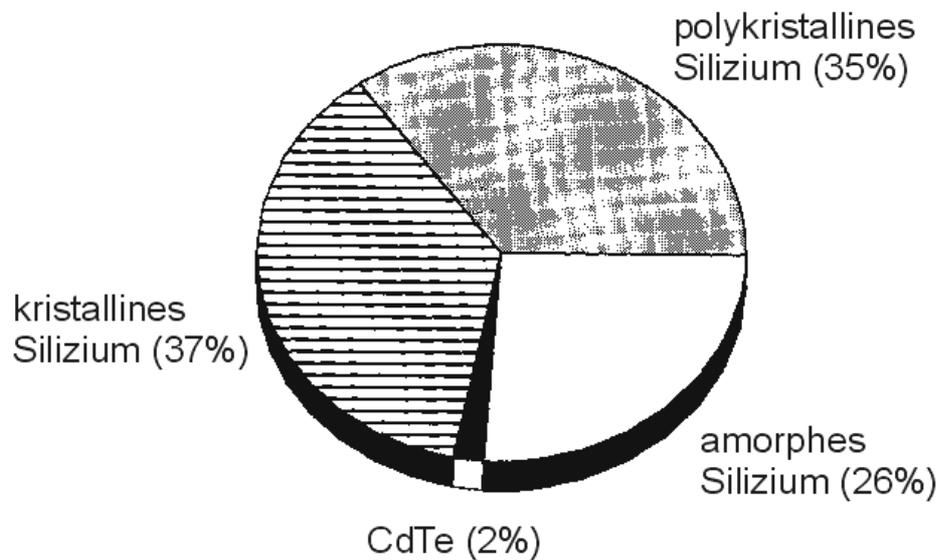


Abbildung 1.2: Eingesetzten Materialien für die Produktion von Solarmodulen.

sensvorsprung gegenüber allen anderen Materialien sind die Solarzellen auf der Basis von Silizium sehr weit entwickelt. Hocheffiziente Solarzellen aus kristallinem Silizium erreichen heute Wirkungsgrade von 24,2 % und kommen dem theoretischen Limit von etwa 28 % bereits sehr nahe [Zha98].

Kristallines Silizium hat jedoch einen ganz entscheidenden Nachteil für die Nutzung in der Photovoltaik. Als indirekter Halbleiter besitzt Silizium einen vergleichbar geringen Absorptionskoeffizienten, so dass für eine hinreichende Absorption eine Länge von 50 bis 100 μm nötig ist. Da die photogenerateden Ladungen auf dieser Längenskala möglichst verlustfrei diffundieren müssen, darf die Dichte an Rekombinationszentren nur sehr gering sein. Das Material muss somit extremen Reinheitsbedingungen genügen, die nur durch eine Kristallzüchtung im Reinraum und unter Einsatz von zahlreichen Prozessschritten erreicht werden können. Diese Prozesse werden zwar zuverlässig beherrscht, machen die Herstellung jedoch aufwendig und teuer. Es ist somit fraglich, ob mit der heutigen Siliziumtechnologie die angestrebte Kostenreduktion erreichbar ist.

Eine Alternative zu der konventionellen Siliziumtechnologie bietet die Entwicklung von Dünnschichtsolarzellen aus hochabsorbierenden Halbleitern, wie amorphem Silizium (a-Si), CdTe oder CuInSe₂. Die intensive Forschung in den vergangenen Jahren hat zu einer steten Verbesserung der Wirkungsgrade geführt (Abbildung 1.3). Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit CuInSe₂, das meist als Legierung mit Gallium in der quaternären Verbindung CuIn(Ga)Se₂ eingesetzt wird. Der maximale Laborwirkungsgrad von CuIn(Ga)Se₂-Solarzellen liegt derzeit bei 18,8 % und ist der höchste unter den Dünnschichtsolarzellen [Con99].

CuIn(Ga)Se₂ ist ein direkter Halbleiter mit einem hohen Absorptionskoeffizienten. Für eine hinreichende Absorption des Lichts ist eine Schichtdicke von lediglich 1 μm nötig.

Die Photogeneration der Ladungen ist somit auf ein deutlich geringeres Volumen beschränkt, so dass die Anforderungen an die Diffusionslänge und somit an die Materialqualität im Vergleich zu Silizium wesentlich geringer sind. Dadurch können Herstellungsverfahren eingesetzt werden, die deutliche Kostenvorteile aufweisen.

Vielversprechende Verfahren zur Abscheidung der etwa 1 μm dicken Absorberschicht sind der Sputter- und der Koverdampfungs-Prozess. Der große Vorteil gegenüber der Herstellung von Siliziumwafern liegt in den geringen Prozesstemperaturen ($T \approx 550^\circ\text{C}$) und in den kurzen Prozesszeiten. Dadurch wird eine kostengünstige Fertigung möglich und es wird erwartet, dass die heutigen Modulpreise von etwa 10 DM/W deutlich unterboten werden. Für eine industrielle Produktionslinie mit einem Durchsatz von 60 MW/a wird ein Modulpreis von nur 1,2 bis 1,4 DM/W prognostiziert [Gre94].

Die CuIn(Ga)Se_2 -Technologie befinden sich zur Zeit im Stadium der Markteinführung. Im Sommer 1998 brachte Siemens Solar die ersten CuIn(Ga)Se_2 -Solarmodule mit Leistungen von 5 und 10 W auf den Markt. Weitere Unternehmen, wie beispielsweise Würth Solar in Stuttgart, bauen derzeit ihre Fertigungskapazitäten aus und werden in absehbarer Zeit ebenfalls Module anbieten.

Im Jahre 1996 wurde der bayerische Forschungsverbund (FORSOL) mit dem Unternehmen Siemens Solar in München und 12 Universitätsinstituten gegründet. Ziel dieser Ko-

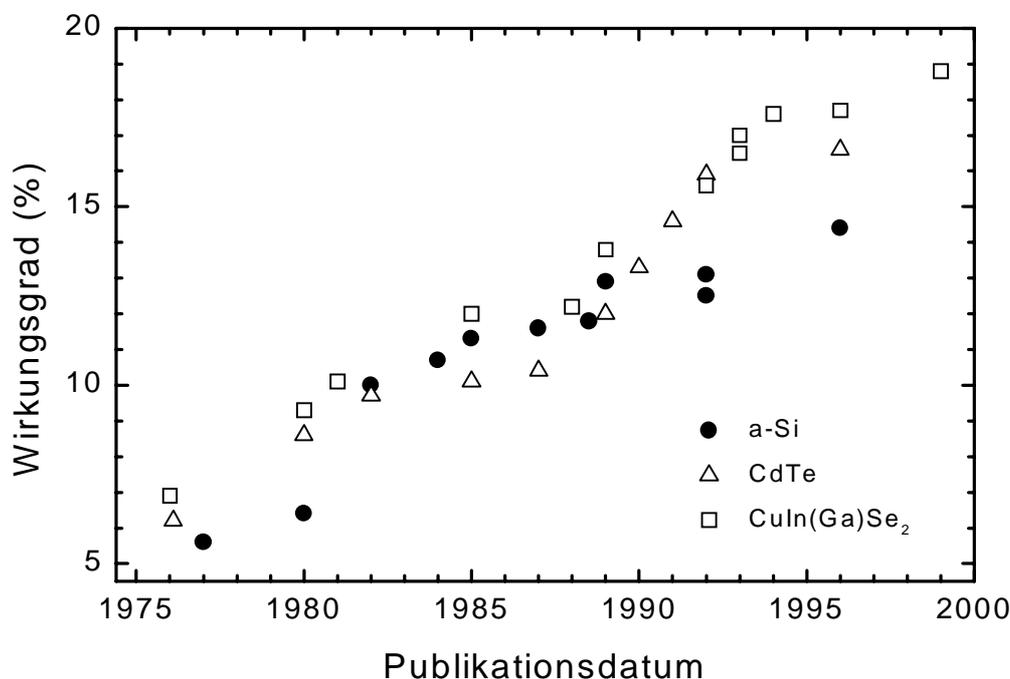


Abbildung 1.3: Entwicklung der Wirkungsgrade von Dünnschichtsolarzellen aus amorphem Silizium (a-Si), CdTe und CuIn(Ga)Se_2 nach [Scho97] [Con99]. Mit CuIn(Ga)Se_2 können die höchsten Wirkungsgrade erreicht werden. Der aktuelle Rekord liegt bei 18,8 %.

operation war es zum einen die Qualitätskontrolle der industriellen CuIn(Ga)Se₂-Pilotfertigung von Siemens Solar zu unterstützen und zum anderen die Grundlagen des Materialsystems zu untersuchen. Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Teilprojektes C5 „Aufklärung der elektronischen Defektstruktur in CuIn(Ga)Se₂“ durchgeführt.

Die Herstellungsmethoden und die Materialeigenschaften der untersuchten CuIn(Ga)Se₂-Proben werden in Kapitel 2 beschrieben. Für die Charakterisierung dieses komplexen quaternären Materials ist der Einsatz von verschiedenen experimentellen Verfahren nötig. Die eingesetzten Untersuchungsmethoden werden in Kapitel 3 vorgestellt.

Der Stand der Forschung bei der Charakterisierung der Defekte ist in Kapitel 4 zusammengefasst. Dabei wird besonders auf die Unterschiede von Cu- und In-reichen Dünnschichten eingegangen. Für die schwach kompensierten Cu-reichen Dünnschichten kann ein Überblick über die vorliegenden Defekte gegeben werden. Die hoch kompensierten In-reichen Schichten, die als Absorber in Solarzellen eingesetzt werden, sind dagegen erst sehr wenig verstanden. Für diese Schichten wird ein Modell zur Beschreibung der elektronischen Struktur vorgestellt. Außerdem wird die Veränderung der Schichten nach einer Temperung an Luft beschrieben.

Der experimentelle Teil der Arbeit in Kapitel 5.1 beschränkt sich zunächst auf Ga-freie CuInSe₂-Schichten, die in Luft bei 400°C getempert werden. Dabei wird die Verbindung zwischen den gut charakterisierten Cu-reichen CuInSe₂-Schichten und den hoch kompensierten In-reichen Schichten untersucht. Die Umwandlung der Defekte während der Temperung wird mit optischen und elektrischen Methoden beobachtet.

Daraufhin werden die Untersuchungen an CuIn(Ga)Se₂-Schichten mit einem Galliumanteil von 30 % wiederholt. In diesen Schichten werden sich die Untersuchungen auch auf die Oberfläche konzentrieren, da hier eine sehr heftige Reaktion mit Sauerstoff und die Ausbildung von Oxidphasen zu beobachten ist.

In Kapitel 5.2 werden die Reaktionsprozesse an der Oberfläche und im Kristallvolumen genauer untersucht. Nach der Analyse der Oberflächenmorphologie wird ein Modell für die Reaktion von Gallium und Sauerstoff und die Entstehung der Oxidphasen aufgestellt.

Die weiteren Untersuchungen im Kristallvolumen werden sich auf die mikroskopische Defektänderung während der Temperung konzentrieren. Dabei wird die Verbindung zwischen den Defekten in Cu- und In-reichen Schichten beschrieben. Die Temperexperimente ermöglichen hier einen neuartigen Einblick in die Defekte der In-reichen CuInSe₂-Schichten.

Außerdem wurde im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes am Center for Microelectronics Research in Tampa (USA) das Potential der Ultraschallbehandlung für die Verbesserung des Solarzellen-Wirkungsgrades untersucht. Diese erste systematische Anwendung der Ultraschallbehandlung auf CuInSe₂-Solarzellen wird in Kapitel 5.3 vorgestellt.

In Kapitel 6 wird die Arbeit mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse und einem Ausblick abgeschlossen.

2 Herstellungsverfahren und Materialeigenschaften

Der Halbleiter CuIn(Ga)Se_2 kann mit zahlreichen Methoden hergestellt werden und ist sowohl als polykristalline Dünnschicht als auch als einkristalline Volumenprobe verfügbar. Die Züchtung von Einkristallen erfolgt meist nach dem Bridgman-Verfahren [Mat96] [Cha98] [Bei99]. Dabei wird eine abgeschlossene Quarzglasampulle mit den Ausgangselementen zunächst über den Schmelzpunkt von CuInSe_2 erhitzt ($T_s \approx 1000^\circ\text{C}$) und dann über mehrere Wochen mit einem geringen Temperaturgradienten abgekühlt. Der Prozess der Kristallbildung befindet sich somit stets im thermodynamischen Gleichgewicht. Durch die langsame Abkühlung werden außerdem mechanische Spannungen stark reduziert.

Bei der Kristallzüchtung aus der Schmelze tritt jedoch ein prinzipielles Problem auf, da CuInSe_2 einen inkongruenten Schmelzpunkt aufweist [Fea86]. Während der Abkühlung einer Schmelze aus stöchiometrischem CuInSe_2 findet eine Phasensegregation unter Bildung von In-reichen Verbindungen (z.B. CuIn_3Se_5) statt. Die Herstellung von einphasigen und stöchiometrischen CuInSe_2 -Kristallen ist somit nicht ohne weiteres möglich. Der kongruente Schmelzpunkt wurde bei $\text{Cu/In} = 0,90$ [Hor96] bzw. $\text{Cu/In} = 0,91$ [Hal98] gefunden.

Eine Methode diese Phasensegregation zu umgehen ist die Züchtung von CuInSe_2 aus der $(\text{CuSe})_x/(\text{CuInSe}_2)_{x-1}$ - oder der $(\text{InSe})_x/(\text{CuInSe}_2)_{x-1}$ -Schmelze (Bridgman Solution Method). Die Kristallisation findet dann je nach Mischungsverhältnis zwischen Temperaturen

Tabelle 2.1: Eingesetzte Verfahren zur Herstellung von CuIn(Ga)Se_2 -Dünnschichten und Solarzellen sowie die maximal erreichten Wirkungsgrade η .

Abscheidungsprozess	η_{\max}	Referenz
Molekularstrahlepitaxie (MBE)	—	[Nik94]
Metallorganische Gasphasendeposition (MOCVD)	—	[Art98]
Koverdampfung	15,4 %	[Sto93]
Elektrodeposition	—	[End96]
H_2Se -Selenisierung	10,2 %	[Alb97]
RTP-Synthetisierung	14,6 %	[Pro96]
Verdampfung: „three stage process“	18,8 %	[Con99]

von $T \approx 550$ ($x \lesssim 1$) und $T \approx 800^\circ\text{C}$ ($x = 0,85$) statt. Durch die geringere Kristallisations-temperatur wird das Wachstum nicht mehr durch den inkongruenten Schmelzpunkt gestört. Die so gezüchteten Kristalle sind einphasig [Eis98].

Die Einkristalle werden für Grundlagenuntersuchungen gezüchtet. Für die Anwendung in der Photovoltaik sind aufgrund der Herstellungskosten ausschließlich dünne Schichten mit einer Dicke von 1 bis 2 μm interessant. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die wichtigsten Verfahren zur Abscheidung von qualitativ hochwertigen Absorberschichten und die damit erreichten Solarzellenwirkungsgrade.

Während die ersten Solarzellen aus reinen CuInSe_2 -Dünnschichten prozessiert wurden, sind die heute eingesetzten Absorberschichten stark modifiziert. So wird heute in der Regel eine Legierung aus CuInSe_2 und CuGaSe_2 mit einem Galliumanteil von 10 bis 30 % eingesetzt. Das $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ -Verhältnis von etwa 30 % scheint die obere Grenze für den positiven Einfluss von Gallium zu sein. Bei einer höheren Konzentration in der Absorberschicht nimmt der Solarzellenwirkungsgrad wieder ab [Sha96] [Her97b]. Mit Solarzellen aus reinen CuGaSe_2 -Absorberschichten konnten erst Wirkungsgrade von 8,3 % erreicht werden [Nad97].

Die $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ -Absorberschichten der Solarzellen sind stets $(\text{In}+\text{Ga})$ -reich. In Cu -reichen Schichten findet eine Phasensegregation in stöchiometrisches CuInSe_2 und einer metallischen Cu_xSe -Fremdphase statt, so dass der Kupferüberschuss ausgeschieden wird. Die Fremdphase sammelt sich dann bevorzugt an der Oberfläche an und verursacht einen Kurzschluss im pn-Kontakt. Solarzellen aus Cu -reichen Schichten erreichen deshalb nur sehr geringe Wirkungsgrade.

Bei $(\text{In}+\text{Ga})$ -Überschuss ist dagegen die mögliche Variation der Stöchiometrie erstaunlich groß. So konnten Ruckh et al. zeigen, dass die Fertigung von hocheffizienten Solarzellen in einem Prozessfenster von $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,56$ bis $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,92$ realisierbar ist [Ruc94b]. Für die Herstellung von Solarzellen wird meist ein $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ -Verhältnis von etwa 0,90 gewählt.

Ein entscheidender Fortschritt bei der Optimierung der CuInSe_2 -Solarzellen wurde durch den Einsatz von Natrium-haltigen Glassubstraten (soda lime glas) erzielt [Sto93]. Während des Herstellungsprozesses diffundiert Natrium aus dem Substrat und bewirkt eine starke Na-Dotierung der CuInSe_2 -Absorberschicht. Die Anwesenheit von Natrium wirkt sich ganz entscheidend auf das Kristallwachstum aus (siehe Kapitel 2.3).

Anstelle der relativ unkontrollierten Diffusion wird häufig eine zusätzliche Schicht aus NaSe [Nak97], Na_2S [Nak98b], oder Na_2O_2 [Ruc94a] eingeführt. Die Diffusion aus dem Substrat kann dann durch eine Barriere (z.B. Al_2O_3) unterbunden werden. Durch diese zusätzlichen Prozessschritte wird eine homogenere Na-Verteilung erreicht. Die Na-Konzentration in den Schichten liegt in der Größenordnung von 0,1 at. %.

Der Weltrekord für den höchsten Wirkungsgrad einer $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle wird derzeit von dem National Renewable Energy Laboratory in Colorado (USA) gehalten. Mit dem dort eingesetzten Verfahren werden die Elemente durch Verdampfung in drei Schritten als Sandwich-Struktur abgeschieden. Dabei wird eine CuSe -Schicht in zwei InGaSe -Schichten

eingebettet und dann zu CuIn(Ga)Se_2 synthetisiert. Mit diesem sogenannten „three stage process“ können derzeit Wirkungsgrade von bis zu 18,8 % erreicht werden [Gab94] [Con99].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen an RTP-selenisierten und koverdampften Schichten durchgeführt. Die beiden Verfahren werden im Folgenden vorgestellt.

2.1 RTP-Synthese

Das Herstellungsverfahren beruht auf der Synthese der Ausgangselemente zu CuIn(Ga)Se_2 -Kristallen nach dem RTP-Verfahren (RTP = rapid thermal processing). Dieser Zweistufenprozess wird bei Siemens Solar in München eingesetzt und ist in [Kar93a] [Hol94] [Pro96] beschrieben. In Abbildung 2.1 ist der schematische Aufbau skizziert.

In einem ersten Schritt werden die Ausgangselemente Kupfer, Indium, Gallium und Selen auf einem Substrat abgeschieden. Die Metalle werden mit dem DC-Magnetron Sputterverfahren deponiert, durch die Verwendung eines CuGa-Sputtertargets wird der Galliumanteil auf $\text{Ga/Cu} = 15\%$ festgelegt. Da Selen für den Sputterprozess ungeeignet ist, wird es nach der Deposition der Metalle aufgedampft. Selen wird im Überschuss abgeschieden, um Verluste im nachfolgenden RTP-Prozess zu kompensieren.

Als Substrat wird aus Kostengründen konventionelles Fensterglas eingesetzt. Das Substrat wird in der Regel mit einer etwa $1\ \mu\text{m}$ dicken Molybdän-Schicht für den Rückkontakt der Solarzelle beschichtet. Da diese Rückelektrode für die Charakterisierung der Schichten hinderlich ist (z.B. bei Absorptionsmessungen), wurden die hier untersuchten Proben ohne Mo-Schicht gefertigt. Die Natriumzugabe erfolgt über eine NaSe-Schicht auf einer Al_2O_3 -Diffusionsbarriere.

Die Synthese der Elemente findet in einem RTP-Reaktor statt. Darin wird die Schicht mit rechnergesteuerten Halogenlampen in kurzer Zeit auf Temperaturen zwischen 500 und 550°C geheizt. Die maximale Prozesstemperatur wird bei Verwendung von Glassubstraten durch den Erweichungspunkt bei etwa 600°C begrenzt. Die Dauer der Temperung beträgt einige zehn Sekunden bis Minuten. Um das Abdampfen von Selen zu reduzieren, wird der

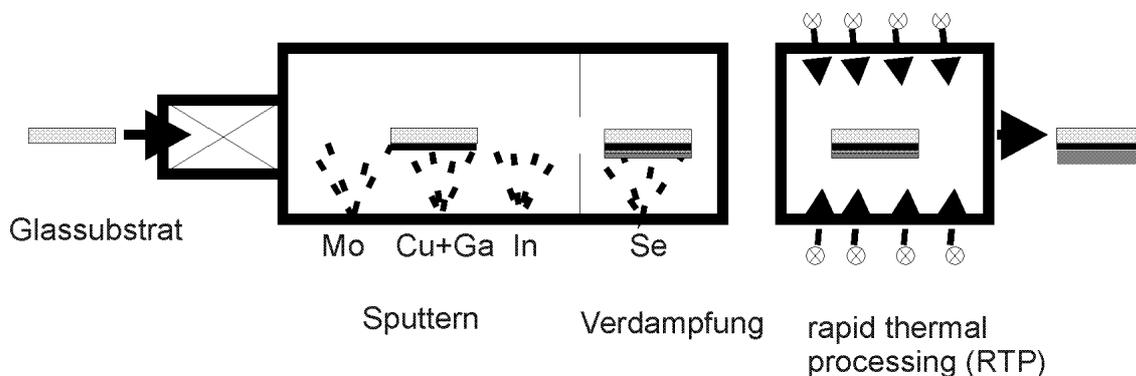


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau zur sequenziellen Herstellung von CuIn(Ga)Se_2 -Dünnschichten. Die Ausgangselemente werden durch Sputtern und Verdampfen auf das Substrat deponiert, die Selenisierung der Schichten erfolgt in einem RTP-Ofen.

Prozess in Argon-Atmosphäre durchgeführt.

Der rasche Temperaturhub ist erforderlich, da bei niedrigen Temperaturen ($T < 300^\circ\text{C}$) unerwünschte Binärphasen gebildet werden und Selen abdampft. Durch die Synthese von CuInSe_2 -Schichten in Widerstandsöfen mit geringen Temperaturgradienten konnten nur geringe Solarzellen-Wirkungsgrade erzielt werden [Szo89].

Die unterschiedliche Reaktionskinetik von Indium und Gallium führt zu einer inhomogenen Ga-Verteilung. Durch SIMS-Messungen kann gezeigt werden, dass sich Gallium an der Schichtrückseite ansammelt, während es an der Schichtvorderseite kaum nachweisbar ist. Für Messmethoden, deren Eindringtiefe geringer als die Schichtdicke ist, erscheint die Schicht deshalb - trotz eines integralen Ga-Anteils von 15 % - als Ga-frei.

Während des Sputterprozesses wird das $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ -Verhältnis der deponierten Schicht mit Schwingquarzen kontrolliert. Durch diese Messmethode tritt jedoch ein systematischer Fehler auf, da die Schichten im nachfolgenden RTP-Prozess durch die Abdampfung von InSe-Verbindungen tendenziell Cu-reicher werden. Die angegebenen $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ -Verhältnisse sind somit keine absoluten Werte und lassen streng genommen nur den Vergleich innerhalb einer Probenserie zu. Nach EDX-Messungen (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) liegt der Übergang von (In+Ga)- zu Cu-reichen Schichten bei $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,97$ vor der RTP-Selenisierung [Lam97].

Mit diesem Prozess können Solarmodule mit Abmessungen von $30 \times 30 \text{ cm}^2$ und Wirkungsgraden von über 10 % realisiert werden. Derzeit ist in München eine Pilotfertigung für Absorberschichten mit der Fläche von $60 \times 85 \text{ cm}$ im Aufbau. Der maximale Durchsatz dieser Fertigung soll 1 MW/a betragen.

2.2 Koverdampfungs-Prozess

Im Koverdampfungsprozess werden die einzelnen Elemente durch simultane thermische Verdampfung auf einem Substrat deponiert. Dieser Prozess wird am Institut für Physikalische Elektronik (IPE) in Stuttgart eingesetzt und ist in [Sto95] [Zwe97] ausführlich beschrieben.

Die Verdampfung erfolgt im Ultrahochvakuum ($p < 10^{-7} \text{ Pa}$) aus Bornitridtiegel für die Metalle und aus einem Edelstahlverdampfer für Selen. Zur Regelung der Prozessparameter werden die Schichtdicke und die Zusammensetzung während der Abscheidung mit Atom Absorption Spektroskopie (AAS) und Röntgenfluoreszenz (XRF) kontrolliert. Eine Heizquelle ermöglicht die Steuerung der Substrattemperatur, die Abscheidung erfolgt bei etwa 550°C . Als Substrat wird Mo-beschichtetes Glas (soda lime glas) eingesetzt, das in diesem Prozess auch als Na-Quelle dient. In Gegensatz zum RTP-Prozess wird hier keine Diffusionsbarriere und keine zusätzliche Na-Dotierung eingesetzt.

Die Absorberschichten der Solarzellen werden standardmäßig mit $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 30 \%$ hergestellt. Die Ga-Verteilung ist homogen. Im Gegensatz zu den RTP-Schichten findet keine signifikante Ga-Ansammlung an der Schichtrückseite statt.

Die Abscheidung wird in einer Anlage zur Simultanverdampfung mit einer Eintritts- und Austrittschleuse durchgeführt. Dadurch wird eine nahezu unterbrechungsfreie Beschich-

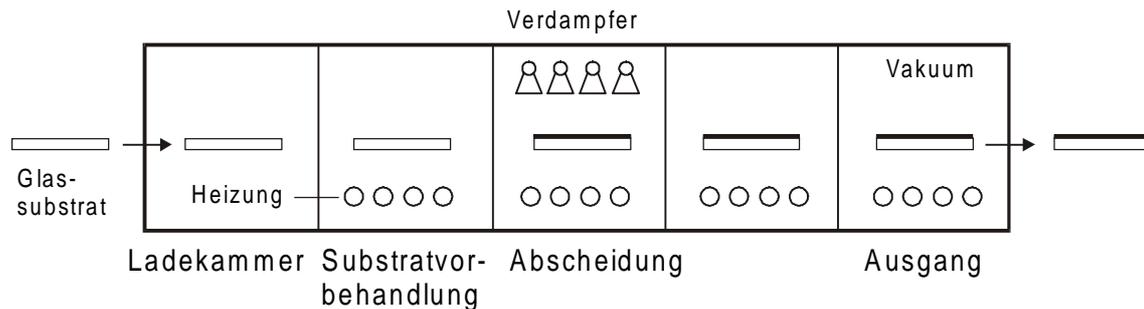


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Anlage zur Simultanverdampfung von CuIn(Ga)Se_2 -Absorberschichten.

tung im Ultrahochvakuum ermöglicht. Die Prozesszeit für die Herstellung der Absorberschicht liegt dabei in der Größenordnung von Minuten.

Mit dieser Technologie wird derzeit in einem Joint Venture von Würth GmbH und dem ZSW (Zentrum für Sonnen und Wasserstoff-Forschung) in Stuttgart eine Pilotanlage mit einem Durchsatz von 1,2 MW/a aufgebaut. Mit den Erfahrungen soll dann ab 2002 eine industrielle Produktionslinie mit einem Durchsatz von 10 MW/a realisiert werden [Pow99].

2.3 Wachstumsmodelle

Das Wachstum der polykristallinen CuIn(Ga)Se_2 -Schichten wird entscheidend über flüssige Cu-Se-Binärphasen gesteuert. Diese Binärphasen werden allgemein mit Cu_xSe ($x < 2$) bezeichnet. Während des Wachstumsprozesses benetzen sie die Oberflächen der bereits vorliegenden CuIn(Ga)Se_2 -Körner und reagiert mit dem überschüssigen Indium (und Gallium) aus dem Volumen.

Obwohl die Cu_xSe -Phasen während des Wachstumsprozesses nötig sind, sind sie nach der Abscheidung unerwünscht, da ihr metallischer Charakter die Solarzellen verschlechtert. Die Wahl der Prozessparameter muss also die vollständige Reaktion dieser Binärphasen gewährleisten. Die Cu_xSe -Phasen können deshalb nur nach vorzeitiger Wachstumsunterbrechung unterhalb der Prozesstemperatur ($T \approx 550^\circ\text{C}$) mit XRD-Messungen nachgewiesen werden [Tut95] [Pro96]. Die Stöchiometrie der Cu_xSe -Phase ist dabei nicht eindeutig und variiert mit den Prozessparametern.

Entscheidend für den Prozessablauf ist die Tatsache, dass die Cu_xSe -Phasen sehr reaktiv sind und bereits in der Aufheizphase, also noch vor Erreichen ihres Schmelzpunktes, vollständig zu CuIn(Ga)Se_2 reagieren. Der Wachstumsprozess läuft somit im Allgemeinen nicht über die Bildung einer Flüssigphase ab und die Korngrößen in den synthetisierten Schichten sind nur gering ($< 100 \text{ nm}$). Um ein Kristallwachstum aus der Flüssigphase zu ermöglichen, muss die Reaktion der Cu_xSe -Verbindungen zu CuIn(Ga)Se_2 unterhalb des Schmelzpunktes der Binärphasen unterdrückt werden. Der Schmelzpunkt von CuSe liegt bei 523°C [Cas94].

Die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit kann durch Zugabe von Natrium erreicht werden. Wolf et al. untersuchten das Kristallwachstum mit Dünnschicht-Kalorimetrie und

zeigten, dass die Anwesenheit von Natrium die Reaktion zu CuInSe_2 unterhalb von 380°C stark hemmt [Wol98]. Mit XPS-Messungen konnten während des Wachstumsprozesses NaSe_x -Verbindungen nachgewiesen werden, die für die reduzierte Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich sein können. Außerdem scheinen die NaSe_x -Phasen den Einbau von Selen in den Kristall zu erleichtern [Bra98].

Ähnlich wie Natrium bewirkt auch Gallium eine Reduktion der Wachstumsgeschwindigkeit [Bra98]. Die Verbesserung der Schichteigenschaften durch die Zugabe von Natrium und Gallium ist somit ganz entscheidend auf die Veränderung der Reaktionskinetik zurückzuführen.

2.4 Materialeigenschaften von CuIn(Ga)Se_2

Die Halbleiter CuInSe_2 und CuGaSe_2 kristallisieren in der Chalkopyritstruktur (Abbildung 2.3). Die Einheitszelle kann ausgehend von der Diamantstruktur abgeleitet werden, indem die zweiatomige Basis durch ein II- und ein VI-wertiges Atom ersetzt wird. In einem zweiten Schritt wird die so abgeleitete Zinkblendestruktur verdoppelt, wobei in einem Teil das II-wertige Element durch ein I-wertiges und in dem anderen Teil durch ein III-wertiges ersetzt wird. Die so konstruierte Chalkopyrit-Einheitszelle besteht aus acht Atomen [Mat92].

Da sich die Atomradien der drei Elemente stark unterscheiden, weichen sowohl die Bindungswinkel als auch die Gitterabstände von den Werten der Diamantstruktur ab. Das Gitter ist somit verzerrt [Jaf84].

Die Chalkopyrit-Ordnung scheint jedoch nicht die einzig mögliche Ordnung zu sein. In neueren Untersuchungen an epitaktischen CuInS_2 -Schichten mit Transmissions Elektronen Mikroskopie (TEM) konnte die Koexistenz der Chalkopyrit- und der CuAg -Ordnung nachgewiesen werden [Su98] [Met99]. In der CuAg -Ordnung ist die Kristallstruktur gegenüber dem Chalkopyrit unverändert, die Metalle sind aber als alternierende (100)-Ebenen angeordnet. Wei et al. konnten die Koexistenz der beiden Ordnungen durch theoretische Berechnungen für CuInS_2 sowie in CuInSe_2 bestätigen. Die ermittelten Bildungsenergien der CuAg -Ordnung sind nur geringfügig höher als die des geordneten Chalkopyriten [Wei99a]. Für CuGaSe_2 wurde dagegen eine höhere Bildungsenergien berechnet, so dass dort das Auftreten der CuAg -Ordnung unwahrscheinlicher ist.

CuInSe_2 und CuGaSe_2 sind direkte Halbleiter in denen sich Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum bei $k = 0$ befinden. Das Valenzband ist aufgrund der Kristallfeldaufspaltung und der Spinbahnkopplung in drei Bänder aufgespalten, die mit A, B und C bezeichnet werden (Abbildung 2.3). In CuInSe_2 werden die Löcher an der Valenzbandkante durch leichte und schwere (effektive) Massen beschrieben, wobei das Maximum des Leichtloch-Bandes um etwa 3 meV abgesenkt ist. Das C-Band (split-off band) befindet sich um etwa 230 meV unterhalb der Valenzbandkante [Aks96] [Sat96]. In CuGaSe_2 trägt die Aufspaltung zwischen dem A- und B-Band etwa 90 meV und die BC-Aufspaltung etwa 300 meV [Kaw98].

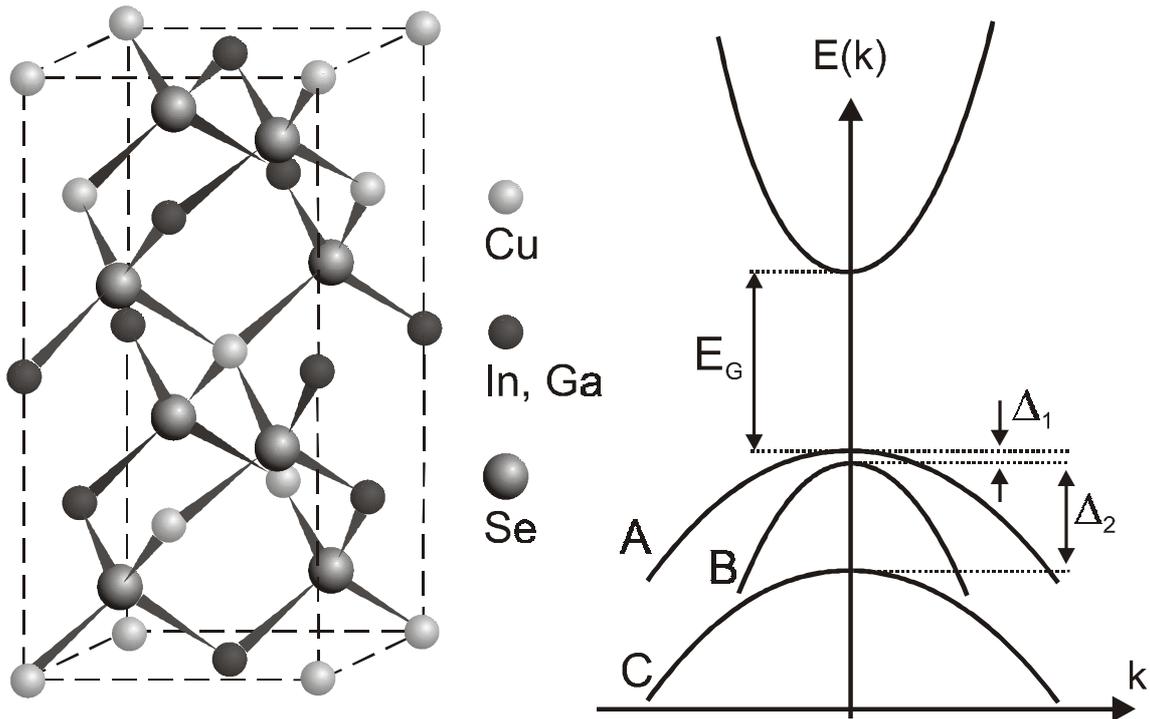


Abbildung 2.3: Chalkopyrit-Kristallstruktur (links) und Bandstruktur (rechts) von CuInSe_2 und CuGaSe_2 . Die Energieaufspaltung der Valenzbänder beträgt $\Delta_1 = 3 \text{ meV}$ und $\Delta_2 = 230 \text{ meV}$ für CuInSe_2 sowie $\Delta_1 = 90 \text{ meV}$ und $\Delta_2 = 300 \text{ meV}$ für CuGaSe_2 .

Die experimentell bestimmten Materialparameter von CuInSe_2 und CuGaSe_2 sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt. Da jedoch die Herstellung von definierten Standards noch nicht hinreichend beherrscht wird, unterliegen diese Parameter teilweise erheblichen Schwankungen. Dies gilt insbesondere für das noch weniger intensiv untersuchte CuGaSe_2 . Für die statischen und optischen Dielektrizitätskonstanten werden in der Literatur sehr unterschiedliche Werte angegeben. Die Vermessung der dielektrischen Funktion mit Hilfe von Ellipsometrie ergab einen nahezu konstanten Realteil im nahen infraroten und sichtbaren Bereich (1,2 ... 2,6 eV). Die optische Dielektrizitätskonstante beträgt demnach $\epsilon(\text{opt}) = 8,5$ (CuInSe_2) bzw. $\epsilon(\text{opt}) = 9,5$ (CuGaSe_2). Bei höheren Energien nimmt der Realteil stark ab, aus dem Wert bei 5,0 eV wurde für beide Halbleiter eine hochfrequente Dielektrizitätskonstante von $\epsilon(\infty) \approx 2$ abgeschätzt [Kaw98].

Die Bandlückenenergien von CuInSe_2 und CuGaSe_2 liegen bei etwa 1,04 und 1,71 eV ($T = 0 \text{ K}$), wobei die publizierten Werte um einige 10 meV schwanken. Diese großen Schwankungen können zum einen auf die unterschiedliche Verspannung der Schichten zurückgeführt werden und zum anderen auf die hohe Störstellendichte. Durch die hohe Dichte an Defekten werden die Bandkanten durch Bandausläufern überlagert, so dass eine genaue Bestimmung der Bandlückenenergie mit Absorptionsmessungen nicht mehr möglich ist.

Ein weiterer Ansatz zur Bestimmung der Bandlücke geht von der Energieposition des freien Exzitons aus, das mit sehr großer Genauigkeit ($\approx \text{meV}$) experimentell bestimmt werden kann. Zur Bestimmung der Energielücke ist jedoch die genaue Exzitonbindungs-

Tabelle 2.2: Materialeigenschaften von CuInSe₂ und CuGaSe₂.

	CuInSe ₂		CuGaSe ₂	
Effektive Massen				
Elektron	0,09 m _e	[Roc91]	—	
	0,077 m _e	[Aru93]		
Loch (leicht)	0,092 m _e	[Roc91]	—	
Loch (schwer)	0,71 m _e	[Roc91]	—	
Dielektrizitätskonstante				
statisch ε(0)	13,6±2,4	[Roc91]	9,6	[Mar95]
optisch ε(opt)	8,1±1,4	[Roc91]	6,7	[Mar95]
	8,5±0,5	[Kaw98]	9,5±0,5	[Kaw98]
Bandlücke				
E _G (T = 4,2 K) [eV]	1,036	[Lar94]	1,691	[Lar94]
	1,050	[Wag98b]	1,73	[Yam96]
	1,041	[Rin98]		
dE _G /dT (80 - 300 K)	-4,2	[Lar94]	-8,8	[Lar94]
[meV/100K]	-9,5	[Chi98]	-17	[Chi98]

energie nötig, die von der Dielektrizitätskonstante und den effektiven Massen abhängt [Pan71]. Diese Materialparameter konnten jedoch bisher noch nicht exakt ermittelt werden. Mit steigender Temperatur bleibt die Bandlückenenergie zunächst bis etwa 80 K konstant und nimmt dann mit weiterer Zunahme der Temperatur stark ab. Die Abnahme wird meist als lineare Funktion beschrieben, wobei die ermittelten Steigungen stark variieren. Die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke in CuGaSe₂ ist deutlich stärker als die Abhängigkeit in CuInSe₂.

Die Bandlücke der CuIn(Ga)Se₂-Legierung steigt fast linear mit dem Gallium-Anteil an [Lar94] [Kus94]. Für einen Ga-Anteil von $x = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In})$ beträgt die Bandlückenenergie:

$$E_G(x) = 1.036 + 0,655 \cdot x - 0,02 \cdot x(1-x) \text{ [eV]} \quad (2.1)$$

Die parabolischen Anteile der Funktion werden durch den sogenannten Bowing-Parameter b beschrieben (hier: $b = 0,02$) und sind vernachlässigbar.

2.5 Solarzellenstruktur

Die Solarzelle wird aus einem ZnO/CuIn(Ga)Se₂-Heteroübergang aufgebaut. Auf der intrinsisch p-leitenden CuIn(Ga)Se₂-Absorberschicht wird zunächst eine etwa 50 nm dicke CdS-Pufferschicht aufgebracht. Die Abscheidung erfolgt meist in einem nasschemischen Prozess bei dem die Schicht in eine CdS-Lösung eingetaucht wird.

Darauf wird die n-dotierte ZnO-Fensterschicht mit einer Dicke von 0,5 bis 2 μm mit dem Sputterverfahren oder mit MOCVD (Metallorganische Gasphasendeposition) deponiert. Entscheidend für diese Schicht ist eine hohe Leitfähigkeit in der Größenordnung von $10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei gleichzeitiger guter Transparenz von mindestens 80 % im Absorptions-

bereich von CuIn(Ga)Se_2 ($E > 1 \text{ eV}$). Die ZnO-Fensterschicht wird hierfür meist mit Aluminium dotiert. Das Banddiagramm der Solarzelle ist in Abbildung 2.4 gezeigt.

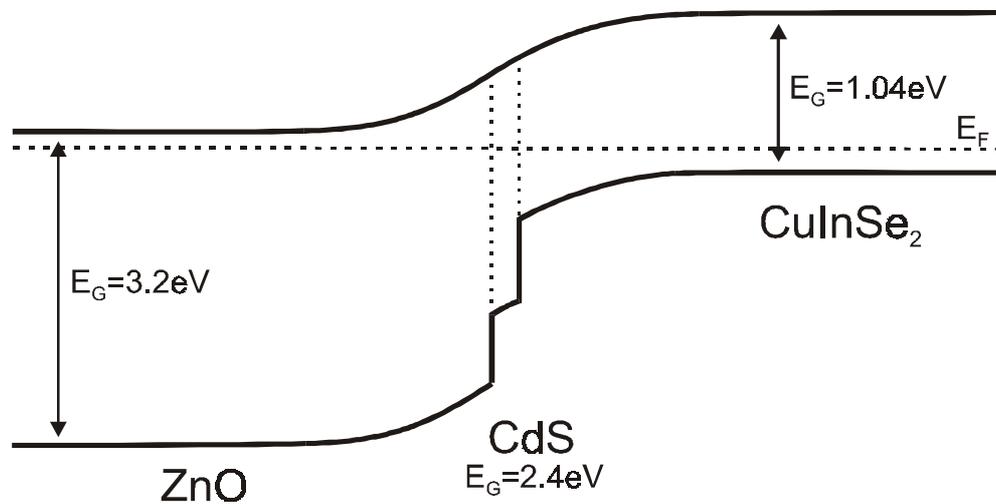


Abbildung 2.4: Banddiagramm eines ZnO/CuInSe_2 -Heteroübergang mit CdS-Pufferschicht. E_F ist die Fermienergie.

Aufgrund der Giftigkeit von Cadmium ist die CdS-Pufferschicht prinzipiell unerwünscht. Solarzellen ohne Pufferschicht bzw. mit einer alternativen Cd-freien Schicht haben jedoch einen geringeren Wirkungsgrad, der teilweise um einige Prozentpunkte unterhalb des Wertes für Zellen mit CdS-Puffer liegt. Zur Zeit werden zahlreiche Alternativen untersucht, wie zum Beispiel In_xSe_y [Nak98a], In(OH,S) [Bay98] oder Zn(Se,OH)_x [Enn99], und es wird erwartet, dass noch vor dem Einstieg in eine industrielle Fertigung das Element Cadmium aus der Zelle verbannt werden kann.

Die Schwierigkeit bei der Einführung des Cd-freien Puffers liegt in den zahlreichen Funktionen, die diese Schicht erfüllen muss. Die Pufferschicht gewährleistet die vollständige Bedeckung der CuIn(Ga)Se_2 -Oberfläche [Fri96] und den Schutz der Absorberschicht während der Abscheidung von ZnO [Rau99a]. Außerdem bewirkt der nasschemische Prozess eine Reinigung der Oberfläche durch Entfernung von Sauerstoff und elementarem Selen [Kro99].

Für die Stromentnahme wird die Solarzelle mit einer Metallkontaktierung vervollständigt. Bei kleinen Laborzellen wird die ZnO-Frontelektrode mit Aluminium-Kontakten (grids) in

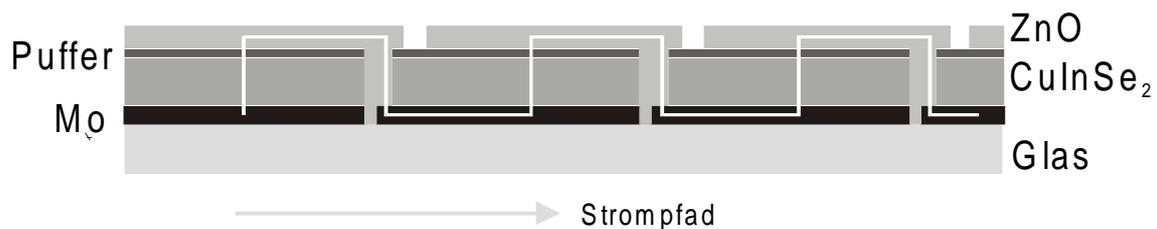


Abbildung 2.5: Integrierte Serienschaltung der CuIn(Ga)Se_2 Solarzellen. Der Stromfluss durch das Modul ist als durchgezogene Linie dargestellt.

einer Fingerstruktur versehen. Großflächige Module werden dagegen integriert verschaltet. Dafür wird die Mo-Rüchkelektrode durchtrennt, so dass streifenförmige Sektoren stehen. Die ZnO-Frontelektrode eines Sektors wird dann mit dem Rückkontakt des benachbarten Sektors verbunden (Abbildung 2.5). Diese Serienschaltung von einzelnen Zellen kann vollautomatisch durchgeführt werden.

Abschließend werden die Module gegen Umwelteinflüsse (insbesondere gegen Wasserdampf) versiegelt.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Photolumineszenz und Anregungsspektroskopie

Der Messplatz für die Photolumineszenz (PL) besteht aus einem Ar⁺-Laser (100 mW), einem Oxford Bad-Kryostaten, einem 22,7 cm Spex Monochromator und einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Ge-Detektor (Abbildung 3.1). Die Anregung erfolgt über die 488 nm Linie, alle weiteren Laserlinien werden durch einen Interferenzfilter unterdrückt. Durch Fokussierung kann eine maximale Anregungsdichte von 10^5 W/m^2 erreicht werden, im unfokussierten Fall liegt die Anregungsdichte um etwa eine Größenordnung darunter. Für Standardmessungen steht die Probe in einem Heliumbad bei einer Temperatur von $T = 4,2 \text{ K}$. Eine Widerstandsheizung und ein Oxford Temperaturregelsystem ITC 502 ermöglichen die Temperatursteuerung bis 300 K.

Die Messung erfolgte in der 90°-Geometrie, die Anregungs- und Detektionsachsen stehen im rechten Winkel aufeinander. Die Lumineszenz wird auf den Monochromator abgebil-

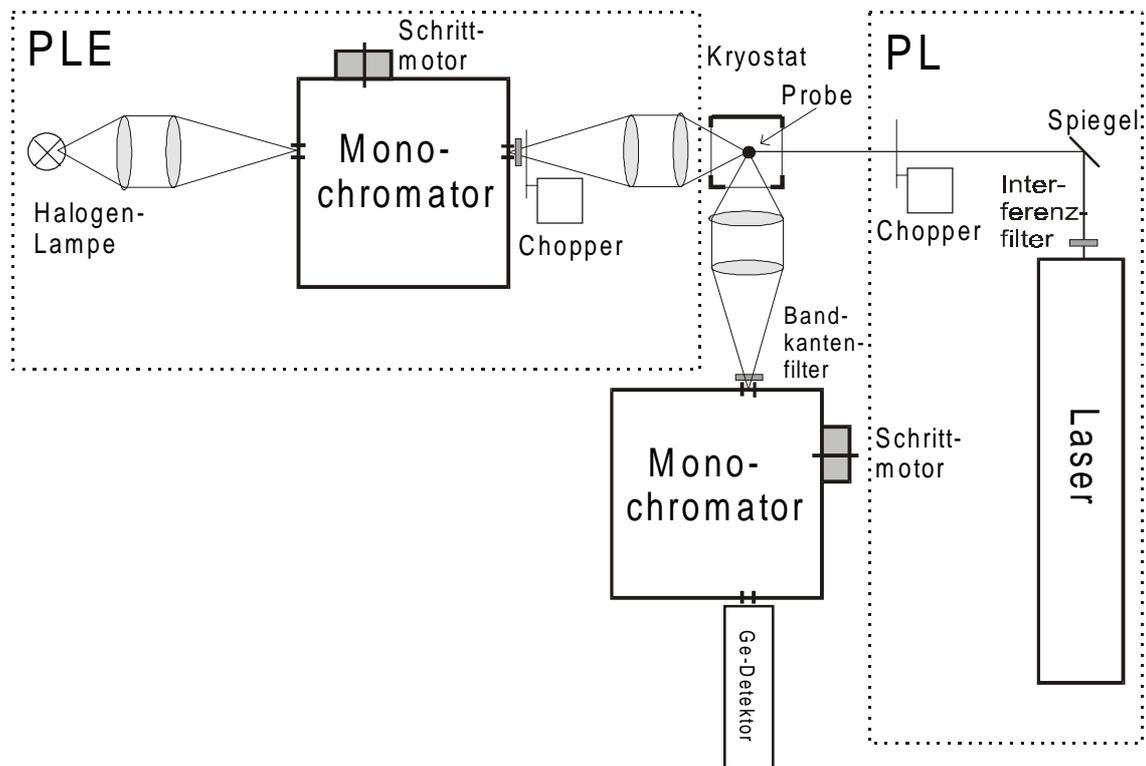


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Apparatur für PL- und PLE-Messungen.

det. Linsen aus Quarzglas (Suprasil, Spektrosil, o.ä.), wie sie für den UV-Bereich eingesetzt werden, sind hierfür ungeeignet, da sie eine starke Absorptionslinie bei 0,9 eV aufweisen. Bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit wird außerdem die Absorption von Wasserdampf im Strahlengang bei 0,9 eV relevant, so dass die Spektren in diesem Energiebereich leicht verändert werden.

Die eingesetzten 22,7 cm Monochromatoren von SPEX haben eine maximale Auflösung von 0,24 nm bzw. von 0,6 meV bei einer Photonenenergie von 0,9 eV. Für eine höhere Auflösung stand außerdem ein Jobin Yvon THR1000 1 m Monochromator zur Verfügung. Aufgrund der großen Linienbreiten in den untersuchten CuIn(Ga)Se₂-Dünnschichten war jedoch sein Einsatz nicht nötig.

Die Signalverstärkung erfolgte mit Lock-In-Technik, wobei die Anregungsquelle durch einen mechanischen Zerhacker (Chopper) mit einer Frequenz von $f = 120$ Hz moduliert wurde. Die Verarbeitung und Speicherung der Messdaten sowie die Steuerung der Schrittmotoren für die Monochromatoren wurde von einem Rechner mit Labview-Software übernommen.

Die Informationstiefe der PL-Messung wird durch die Eindringtiefe der Anregungsquelle bestimmt. Für die Photonenenergie des Ar⁺-Lasers von 2,5 eV beträgt der Absorptionskoeffizient etwa 10^5 cm⁻¹ [Kar93b], so dass die Eindringtiefe bei 100 nm liegt. PL-Experimente geben somit Aufschluss über das Volumen der Dünnschichten.

Photolumineszenz Anregungsspektroskopie (PLE: PhotoLuminescence Excitation) wurde mit demselben Aufbau durchgeführt (Abbildung 3.1). Bei diesem Messverfahren wird die Lumineszenz-Intensität bei fester Energie (meist im Maximum der PL-Linie) unter Variation der Anregungsenergie gemessen. Anstelle der Anregung durch einen Laser wurde hierfür eine 150 W Halogenlampe in Kombination mit einem 22,7 m Spex-Monochromator eingesetzt. Die Anregungsleistung ist während der PLE-Messung um etwa drei Größenordnungen geringer als bei Anregung durch den Laser, folglich ist für dieses Messverfahren eine hohe Lumineszenzintensität nötig.

Mit PL- und PLE-Messungen werden Anregungs- und Rekombinations-Prozesse untersucht. Durch Anregung mit Licht werden Elektron-Loch-Paare generiert, die zunächst an die Bandkanten relaxieren und dort Exzitonen bilden oder von Defekten eingefangen werden. Ein Teil der Ladungen rekombiniert nichtstrahlend und kann nicht nachgewiesen werden. Nachgewiesen wird die strahlende Rekombination. Die dabei emittierten Photonen werden spektral aufgelöst detektiert und erlauben Rückschlüsse auf die Defekte und die Eigenschaften des Halbleiters. Eine Einführung in die Analyse der Photolumineszenz kann in [Pan71] und [Böe90] gefunden werden.

3.2 Positronenannihilation

Die Positronenannihilations-Experimente wurden an der Universität Halle an einem Positronenstrahlsystem mit einer ²²NaCl-Quelle (0,5 GBq), einem Linearbeschleuniger (bis 40 keV) und einem ORTEC Ge-Detektor durchgeführt. Die Auflösung des Detektors beträgt 1,5 keV bei 514 keV. Für Standardmessungen ist die Temperatur $T = 300$ K, für

Temperaturserien kann die Probentemperatur von 20 bis 600 K variiert werden. Der Aufbau ist in [Eic97] beschrieben.

Wenn ein Positron in den Halbleiter eintritt, wird es zunächst durch Stöße mit Elektronen abgebremst. Nach der Thermalisierungszeit von einigen ps diffundiert das Positron im Zwischengitterbereich und kann von einem attraktiven Potential eingefangen werden. Der Einfang kann an neutralen oder negativ geladenen Defekten mit einem offenen Volumen erfolgen. Ein offenes Volumen liegt bei Leerstellen oder Komplexen, die Leerstellen enthalten, vor. Die Annihilationszeit hängt von der Elektronendichte am Ort der lokalisierten Positronen ab und liegt typischerweise im Bereich von einigen 100 ps.

Neben den Leerstellen sind auch sogenannte „flache Positronenfallen“ von Bedeutung. Flache Fallen sind zwar negativ geladen, besitzen aber kein offenes Volumen. Diese Fallen werden von Antisite-Defekten gebildet [Cor92]. Die Positronen besetzen dann ausgedehnte Rydbergzustände des Defekts und sind nur schwach gebunden. Der Nachweis dieser Fallen ist nur bei tiefen Temperaturen möglich, da die Positronen bei höheren Temperaturen re-emittiert und von anderen Fallen eingefangen werden.

Bei der Annihilation des Teilchen/Antiteilchenpaares werden zwei Photonen emittiert, deren Energie der Ruhemassen der Teilchen ($m_e = 511$ keV) und der kinetischen Energie des Elektrons entspricht. Das Positron ist zu diesem Zeitpunkt thermalisiert und besitzt keinen signifikanten Impuls. Durch den Elektronenimpuls wird das 511 keV-Signal dopplerverbreitert, wobei die Halbwertsbreite des Signals von der Impulsverteilung der Elektronen am Ort der Annihilation abhängt. Die Dopplerverbreiterung ist relativ gering

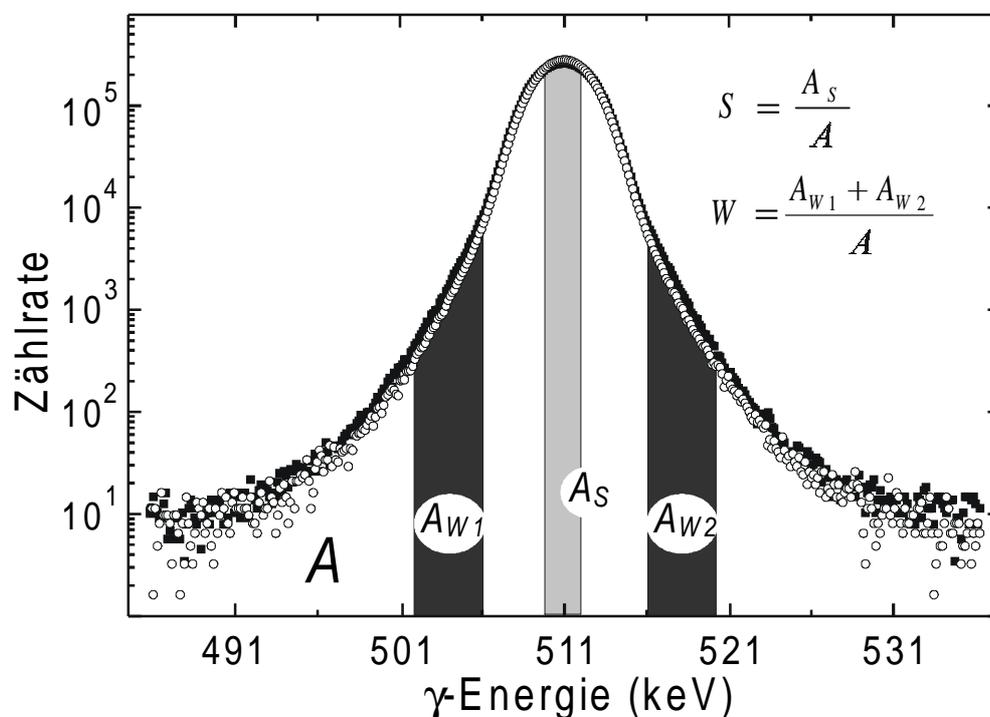


Abbildung 3.2: Spektrale Auflösung des Annihilationssignals von Positronen in einem Festkörper. Die Dopplerverbreiterung des Signals wird durch den S- und W-Parameter beschrieben.

nach einem Einfang der Positronen in Leerstellen, da die Annihilation hauptsächlich mit Elektronen kleiner Impulse stattfindet. Bei einer Annihilation im Volumen ist die Dopplerverbreiterung dagegen maximal.

Die Messgrößen sind der S- und der W-Parameter, die die Dopplerverbreiterung des Annihilationsspektrums beschreiben (Abbildung 3.2). Der S-Parameter berechnet sich aus der relativen Zählrate im Zentrum der Energieverteilung mit $E_\gamma = (511 \pm 0,8)$ keV und wird durch die an Leerstellen lokalisierten Positronen bestimmt. Eine verringerte Dopplerverbreiterung des Signals führt zu einer Zunahme des S-Parameters. Der S-Parameter steigt mit zunehmender Defektkonzentration an, da ein größerer Anteil der Positronen lokalisiert wird. Da der absolute Wert des S-Parameters physikalisch nicht relevant ist, wird in der Praxis der Wert des defektfreien Volumenmaterials auf eins normiert. Bei dem Halbleitersystem CuIn(Ga)Se_2 unterliegt diese Definition jedoch einer gewissen Willkür, da kein defektfreies Probenmaterial vorliegt.

Der W-Parameter dagegen beschreibt den relativen Anteil der Ausläufer des 511 keV-Signals mit der Energie $2,78 \text{ keV} < |E_\gamma - 511 \text{ keV}| < 3,96 \text{ keV}$. Diese Ausläufer werden durch die Annihilation der Rumpfelektronen verursacht und hängen von der chemischen Umgebung des Defektes ab. Die Definition der S- und W-Parameter wird in Abbildung 3.2 veranschaulicht.

Jedem Defekt ist ein charakteristisches (S,W)-Paar zugeordnet. Liegen in einem Halbleiter mehrere Defekte vor oder ändert sich die Konzentration eines Defektes, dann werden die Parameter durch die Linearkombination der Einzelparameter bestimmt. Um den Einfang in zwei Fällen zu trennen, ist es üblich, die Messdaten für unterschiedliche Positronenenergien (Eindringtiefen) in einer S-W-Darstellung (S-Parameter vs. W-Parameter) aufzutragen. In dieser Darstellung liegen die Messwerte auf einer linearen Verbindung zwischen den (S,W)-Paaren der beiden Fällen [Schu88].

Eine Einführung in die Technik der Positronenannihilation kann in [Eic97], [Kra97a] und [Pol98] gefunden werden

3.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgenbeugungs-Messungen (XRD: X-Ray Diffraction) wurden mit einem Zweikreisdiffraktometer D5000 von Siemens durchgeführt. Die Quelle bestand aus einer Cu-Anode mit zwei diskreten Linien $K\alpha_1$ bei $1,54051 \text{ \AA}$ und $K\alpha_2$ bei $1,54433 \text{ \AA}$. Die Cu- $K\beta_1$ -Linie bei $1,39217 \text{ \AA}$ wurde mit einem Ni-Filter unterdrückt.

Für die Zuordnung der Streuwinkel wurden die JCPDS-Dateien vom International Centre for Diffraction Data (ICDD) herangezogen. Eine Einführung in die Grundlagen der Röntgenstreuung ist beispielsweise in [Lug92] zu finden.

3.4 Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Die SIMS-Messungen wurden auf einer MIQ 56A Anlage der Firma CAMECA/Riber mit Sauerstoffionen als Primärteilchen und einer Beschleunigungsspannung von 6 kV durchgeführt.

Während der Messung werden die obersten Atomlagen einer Probe durch den Beschuss mit einem fokussierten Strahl geladener Teilchen (Primärionen) abgetragen. Der geladene Anteil der so abgesputterten Teilchen - die Sekundärionen - wird mit einem Massenspektrometer nachgewiesen. Aus der Signalintensität der einzelnen Massen lässt sich auf die Konzentration der Elemente und Isotope auf der Probenoberfläche schließen.

Durch den Ionenbeschuss findet ein Materialabtrag statt, wodurch tieferliegende Bereiche der Probe freigelegt und einer Untersuchung zugänglich gemacht werden. In einem Tiefenprofil wird bei kontinuierlichem Primärionenbeschuss die Intensität bestimmter Sekundärionen gegenüber der Messzeit aufgetragen. Ist der Materialabtrag pro Zeit bekannt, kann auf die Tiefe umgerechnet werden.

Der Nachweis der Elemente erfolgt über das jeweils häufigste Isotop. Da die einatomaren Signale von Indium, Gallium und Natrium sehr stark waren und im Sättigungsbereich des Detektorsystems lagen, wurden diese Elemente über In_2 -, Ga_2 - und Na_2 -Verbindungen nachgewiesen.

Das Messprinzip und der Versuchsaufbau sind ausführlich in [Bur99] dargestellt.

3.5 Photoelektronenspektrometrie

Die Photoelektronenspektrometrie wurde an einer ESCA-Anlage (ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) der Firma VG Instruments durchgeführt. Die Röntgenquelle liefert eine Mg K_α -Strahlung mit einer Primärenergie von 1253,6 eV bei einer Linienbreite von 0,7 eV.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden XPS (X-Ray Photoemission Spectroscopy) und AES (Auger Electron Spectroscopy)-Messungen durchgeführt. Für beide Verfahren wird der Festkörper mit monochromatischen Photonen angeregt. Dabei werden Elektronen aus den Atomshalen in das Quasikontinuum oberhalb des Vakuumniveaus angehoben und verlassen den Festkörper (XPS). Durch die Röntgenteilchen werden außerdem Übergänge innerhalb der Atomhüllen angeregt, die unter Emission von Elektronen aus einer weiteren Schale wieder in den Grundzustand relaxieren (AES). Die kinetischen Energien der emittierten Elektronen werden mit einem Energieanalysator ermittelt.

Da die Bindungsenergien der Rumpfelektronen sowie die Energieverteilung der emittierten Auger-Elektronen elementspezifisch sind, ist mit den Methoden eine Elementanalyse der Oberfläche möglich. Die Bindungsenergien variieren außerdem mit der chemischen Umgebung der Elemente, so dass die chemischen Bindungsverhältnisse der Oberfläche bestimmt werden können.

Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der ausgelösten Elektronen können nur die Elektronen aus den obersten Atomlagen den Halbleiter verlassen. Die Methode hat somit eine Tiefenauflösung von einigen 10 Å und ist extrem oberflächensensitiv. Das Messprinzip und der Versuchsaufbau sind ausführlich in [Öst98] dargestellt.

3.6 Elektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie- (REM) Aufnahmen in dieser Arbeit wurden an einer DSM 982 GEMINI Anlage der Firma LEO durchgeführt. Bei der Messung wurde ein Elektronenstrahl mit einer Energie von 10 keV auf die Probe fokussiert. Durch die inelastische Streuung der hochenergetischen Strahlelektronen werden Sekundärionen ausgelöst, die zum Teil die Probe verlassen und mit einem Detektor nachgewiesen werden. Da die Wahrscheinlichkeit für die Emission der Sekundärionen von der Struktur der Oberfläche abhängt, kann durch Abrastern der Probe mit dem Elektronenstrahl die Oberflächenmorphologie vermessen werden.

Die maximale Auflösung in der Mikroskopie ist durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung festgelegt. Im Elektronenmikroskop ist die theoretische Auflösungsgrenze durch die de Broglie Wellenlänge beschränkt und liegt theoretisch weit unter 1 nm. Aufgrund von Fehlern in der Elektronenoptik werden jedoch in der Praxis nur Auflösungen im Bereich von einigen nm erreicht.

Die energiedispersiven Röntgenspektroskopie- (EDX) Messungen wurden an einem REM durchgeführt. Bei dieser Messmethode werden jedoch nicht die emittierten Sekundärelektronen detektiert, sondern die Röntgenstrahlung, die bei der Anregung durch die Elektronen entsteht. Da die Röntgenstrahlung elementspezifisch ist, kann so die Elementzusammensetzung der Probe bestimmt werden. Die Messungen wurden an einem LEO 430 REM mit einer Elektronenenergie von 20 keV durchgeführt.

Eine Einführung in die Elektronenmikroskopie ist in [Fle95] zu finden.

3.7 Ultraschallbehandlungen von Solarzellen

Die Ultraschallbehandlungen wurden am Center for Microelectronic Research an der University of South Florida (USA) durchgeführt. Der experimentelle Aufbau besteht im Kern aus einem Frequenzgenerator und einem piezoelektrischen Koppler (engl.: Transducer).

Tabelle 3.1: Beobachtete Effekte von Ultraschallbehandlung auf Bauelemente.

Bauelement	Material	Verbesserter Parameter	Maximale Verbesserung	Referenz
Transistor	pc-Si	Leckstrom Schaltspannung	zehnmal geringer um 0,5 V geringer	[Ost97]
Tunneldiode	GaAs	Sättigungsstrom	viermal geringer	[Zde87]
LED	InGaAs	Lichtintensität	30 % höher	[Zde86]
IR Detektor	CdHgTe	Rauschen 1/f	zehnmal geringer	[Oli96]
Solarzelle	pc-Si	Wirkungsgrad	5 % höher	[Isk88]

Die generierten Ultraschallwellen werden auf eine Probe übertragen, die mechanisch auf dem Koppler befestigt ist, oder mit einem Vakuumsystem angesaugt wird.

Wenn das System in Resonanz betrieben wird, werden akustische Amplituden (Verhältnis zwischen der Schwingungsamplitude und den charakteristischen Ausdehnungen des Kopplers) von höchstens 10^{-4} erreicht. Dies entspricht einer akustischen Leistung von einigen wenigen W/cm^2 . Die Resonanzfrequenz des System hängt im wesentlichen von der Geometrie des Koppler ab und kann zwischen 20 und 100 kHz variieren. Da sich die Resonanzfrequenz außerdem geringfügig mit der Beschaffenheit der Probe und der Temperatur verändert, wird die übertragene Leistung mit einem akustischen Sensor überwacht und die Frequenz elektronisch nachgeregelt. Im vorliegenden Fall wurde mit einer Frequenz um die 26 kHz gearbeitet. Die Prozessparameter zur Steuerung der Ultraschallbehandlung sind die Ultraschallamplitude (definiert über die Ausgangsspannung des Frequenzgenerators), die Temperatur und die Behandlungszeit.

Das Verständnis der durch die Ultraschallbehandlung ausgelösten physikalischen Prozesse beruht weitgehend auf empirischen Untersuchungen. In Tabelle 3.1 ist eine Auswahl von elektronischen Bauelementen aufgelistet, deren Eigenschaften bei Anwendung der Methode deutlich verbessert werden konnten. Der positive Effekt der Ultraschallbehandlung wird meist darauf zurückgeführt, dass der Halbleiter von einem metastabilen Zustand in einen stabilen Endzustand übergeführt wird. Durch die Ultraschallabsorption wird die nötige Aktivierungsenergie aufgebracht um die schwachen (metastabilen) Bindungen auf-

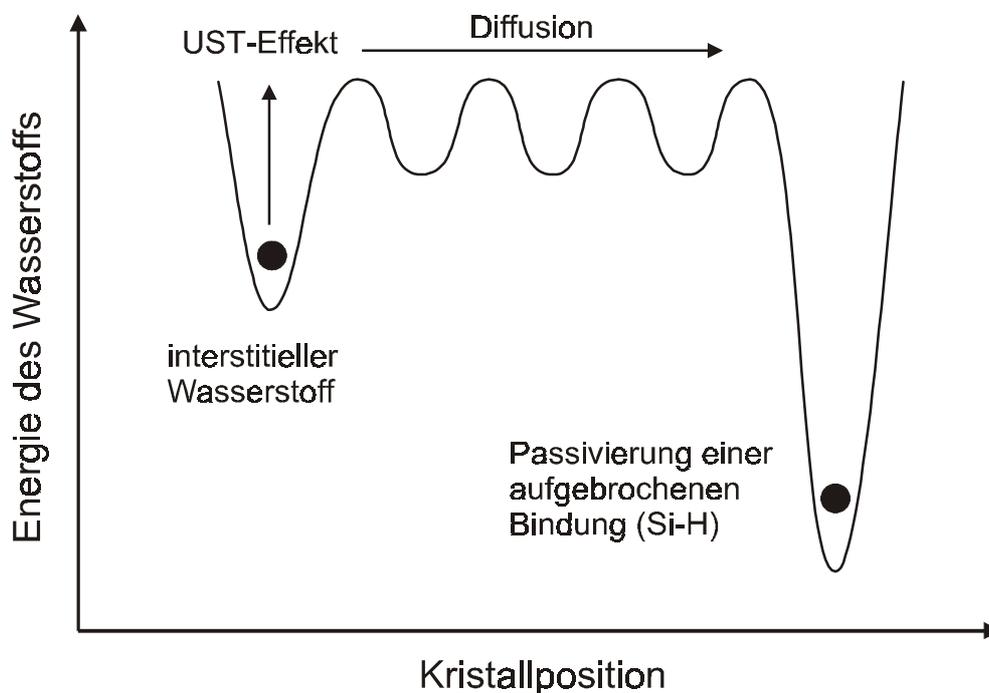


Abbildung 3.3: Mikroskopisches Modell für den Einfluss von Ultraschall in polykristallinem Silizium. Durch die Ultraschallbehandlung (UST) setzt eine interne Umordnung von Wasserstoff ein, wodurch die Passivierung der Korngrenzen optimiert wird.

zubereiten.

Das Potential dieser Methode für die Photovoltaik wurde zuerst von Iskanderov et al. an Solarzellen aus polykristallinem Silizium demonstriert [Isk88]. Ostapenko et al. erklärten die beobachtete Steigerung des Wirkungsgrades mit einer Reduktion der lateralen Inhomogenitäten und einer gesteigerten Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger nach der Ultraschallbehandlung [Ost96].

Der mikroskopische Effekt dieser Wirkungsgradzunahme wurde durch die ultraschall-aktivierte Diffusion von Wasserstoff beschrieben [Kos96]. Wasserstoff wird in polykristallinem Silizium zur Passivierung von Korngrenzen eingesetzt. Die effektive Passivierung der nicht-abgesättigten Bindungen („dangling bonds“) und Rekombinationszentren ist entscheidend für die Effizienz der Solarzelle. Ein Teil des Wasserstoffs ist jedoch im Siliziumkristall eingebaut und trägt nicht zur Passivierung bei. Durch die Ultraschallabsorption wird dieser schwach gebundene interstitielle Wasserstoff aktiviert, so dass er in Silizium diffundieren kann und zum Teil von nicht-abgesättigten Bindungen an den Korngrenzen eingefangen wird. Das Potential für den Wasserstoff ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Nachbehandlung der Zellen erlaubt somit eine Optimierung der Oberflächenpassivierung und eine Steigerung des Wirkungsgrades.

Dieses Modell zur Beschreibung der mikroskopischen Prozesse während der Ultraschallbehandlung wurde für Solarzellen aus polykristallinem Silizium entwickelt. Die Übertragbarkeit auf CuIn(Ga)Se₂-Solarzellen wurde noch nicht überprüft.

Eine gute Einführung in die Technik der Ultraschallbehandlung lässt sich in [Ost99] finden.

4 Stand der Forschung

4.1 Verlustprozesse in der Solarzelle

Eine Solarzelle aus einem einfachen pn-Kontakt kann einen maximalen Wirkungsgrad von 30 % erreichen. Dieses theoretische Limit ist abhängig von der Bandlückenenergie E_G und gilt für Halbleiter, die mit $E_G = 1,4$ eV optimal an das Sonnenspektrum angepasst sind. Für Solarzellen aus CuInSe_2 mit $E_G = 1,0$ eV (300 K) wird eine maximale Umwandlungseffizienz von 28 % abgeschätzt [Lew95].

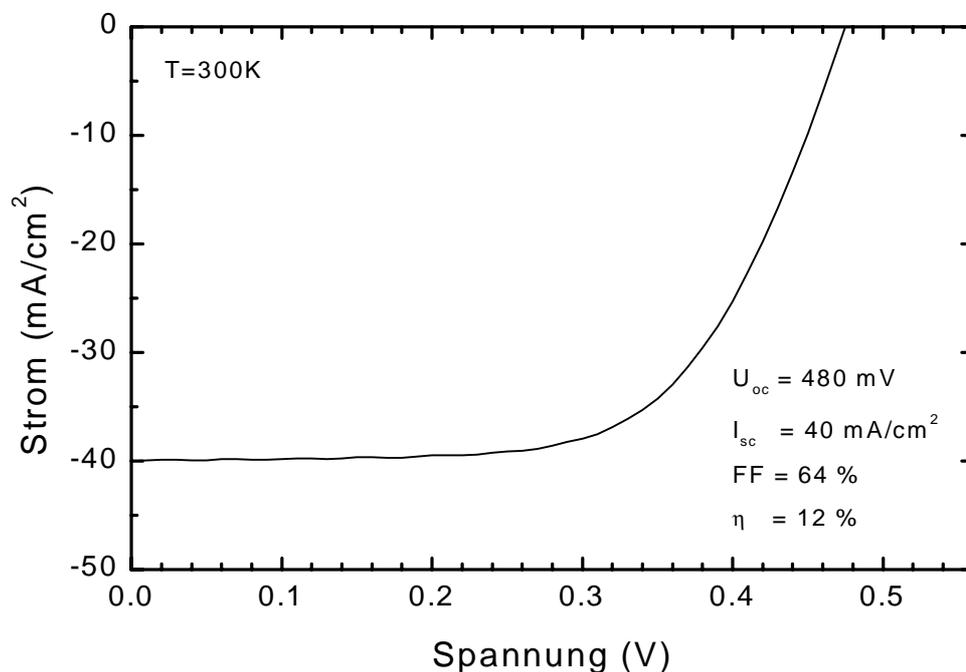


Abbildung 4.1: Strom-Spannungs-Charakteristik einer CuInSe_2 -Solarzelle unter Beleuchtung (AM 1,5). Die Zelle hat einen Wirkungsgrad von $\eta = 12\%$. Die Leerlaufspannung beträgt $U_{oc} = 480\text{ mV}$, der Kurzschlussstrom $I_{sc} = 40\text{ mA/cm}^2$ (pro Solarzellenfläche) und der Füllfaktor $FF = 64\%$.

Dieser maximale theoretische Wirkungsgrad kann aber nicht erreicht werden, da in der Solarzelle Verluste auftreten. Der höchste Wirkungsgrad einer CuIn(Ga)Se₂-Solarzellen liegt bei 18,8 % [Con99], großflächige Module aus industrienahen Fertigungen erreichen Werte zwischen 10 und 12 %.

Die Analyse der Verlustprozesse ist deshalb von großer Bedeutung. In Abbildung 4.1 ist die Strom-Spannungskennlinie einer durchschnittlichen Solarzelle aus dem RTP-Prozess gezeigt. Die charakteristischen Parameter zur Bestimmung der Kennlinie sind die Leerlaufspannung U_{oc} , der Kurzschlussstrom I_{sc} und der Füllfaktor FF. Der Wirkungsgrad η wird für ein standardisiertes Sonnenspektrum (AM 1,5) mit einer Lichtleistung von $P_{\text{Sonne}} = 1000 \text{ W/m}^2$ definiert:

$$\eta = \frac{U_{oc} I_{sc} FF}{P_{\text{Sonne}}} \quad (4.1)$$

Der maximale Kurzschlussstrom wird durch den Anteil des Sonnenspektrums bestimmt, dessen Energie die Bandlückenenergie der Absorberschicht übersteigt. Nur dieser Anteil des Spektrums kann durch Generation von Elektron-Loch-Paaren zum Solarzellenstrom beitragen. Für eine Solarzelle aus CuIn(Ga)Se₂ mit 20 % Galliumanteil beträgt der maximale Kurzschlussstrom pro Solarzellenfläche 43,5 mA/cm² [Sit96].

In der Solarzellen treten jedoch zusätzliche Verluste auf, da nicht alle photogenerierten Elektron-Loch-Paare zum Photostrom beitragen. Ein Teil der Ladungen rekombiniert an Störstellen in der Schicht oder an den Oberflächen. Die Dichten der Rekombinationszentren im Volumen und an den Korngrenzen bestimmen somit den tatsächlichen Kurzschlussstrom der Solarzelle.

Die maximal erreichbare Leerlaufspannung wird durch das Diffusionspotential am pn-Kontakt und somit durch die Bandlücke des Halbleiters begrenzt. Aus dem Vergleich mit hocheffizienten Solarzellen aus kristallinem Silizium ergibt sich, dass in CuInSe₂-Solarzellen Spannungen von mindestens 700 mV erreichbar sind [Zha98]. Die Leerlaufspannung U_{oc} hängt im wesentlichen von Materialparametern ab [Hov75]:

$$U_{oc} = \frac{E_G}{e} - \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{e D_n N_c N_v}{I_{sc} N_A L_n} \right) \quad (4.2)$$

N_c und N_v sind die effektiven Zustandsdichten im Leitungs- und Valenz-Band, I_{sc} der Kurzschlussstrom und D_n die Diffusionskonstante der Minoritätsladungsträger (hier: Elektronen). Für die Höhe der Leerlaufspannung sind die Diffusionslänge der Elektronen L_n und der Dotierkonzentration N_A in der Absorberschicht entscheidend. Da die Diffusionslänge L_n von der Lebensdauer der photogenerierten Ladungen bestimmt wird, wird nicht nur der Kurzschlussstrom, sondern auch die Leerlaufspannung durch die Rekombinationsverluste reduziert.

Bei einem Anstieg der Diffusionslänge um eine Größenordnung nimmt die Leerlaufspannung nach Gleichung 4.2 um etwa 60 mV zu. Sobald die Diffusionslänge in den Bereich der Korngröße kommt ($\approx 1 \mu\text{m}$), ist nicht mehr die Rekombination im Volumen der limitierende Faktor, sondern die Rekombinationsgeschwindigkeit an den Oberflächen. In die-

sem Fall ist eine weitere Erhöhung der Spannung nur über die Reduktion der Rekombinationsrate an der Oberfläche zu erreichen.

Je nach Qualität der Schicht ist der Einfluss der Rekombinationsverluste unterschiedlich stark. Für die Lebensdauer der Elektronen werden Zeiten zwischen 3 und 100 ns angegeben [Pue96] [Nis97] [Ohn98]. Die Diffusionslängen der Elektronen liegen zwischen 0,5 und 1,5 μm [Kle94] [Par98].

Nach Walter et al. treten die Verluste hauptsächlich in der Raumladungszone im CuIn(Ga)Se₂-Absorber und nicht an der Kontaktfläche zur CdS-Pufferschicht und ZnO-Frontelektrode auf [Wal94]. Die Rekombinationen der Ladungen finden demnach an Störstellen im Volumen und an den Korngrenzen von CuIn(Ga)Se₂ statt. Die Rekombination über Defekte an der Kontaktfläche ist offensichtlich zu vernachlässigen.

Eine weitere Ursache für die Spannungsverluste ist die zu schwache Dotierung der Absorberschicht. Die Dotierkonzentration N_A bestimmt die Höhe der Diffusionsspannung am pn-Kontakt und somit die maximale Leerlaufspannung. Wie aus Gleichung 4.2 zu entnehmen ist, führt eine Steigerung der Dotierkonzentration N_A um eine Größenordnung zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung um 60 mV. Ist die Dotierung zu schwach, treten bedingt durch die zu geringe Spannung Energieverluste auf.

Die optimale Dotierung für CuIn(Ga)Se₂-Solarzellen ist nicht bekannt. In Silizium liegt die optimale Akzeptorkonzentration in der Größenordnung von 10^{16} cm^{-3} [Goe94]. Eine höhere Konzentration wirkt sich dort negativ aus, da die Dotieratome dann als Streuzentren wirken und somit die Beweglichkeit und die Diffusionslänge der Ladungen herabsetzen. In CuIn(Ga)Se₂ werden jedoch aufgrund der hohen Absorption nicht so hohe Anforderungen an die Diffusionslängen gestellt, so dass eine höhere optimale Akzeptordichte als in Silizium zu erwarten ist. Da die Trägerdichte in der CuIn(Ga)Se₂-Absorberschichten nur in der Größenordnung von 10^{16} cm^{-3} liegt, ist die Dotierung in den vorliegenden Schichten zu schwach.

Allerdings kann die Leerlaufspannung durch Erhöhung der Dotierkonzentration nicht beliebig gesteigert werden, da die Weite der Raumladungszone abnimmt und die Wahrscheinlichkeit für Tunnelprozesse durch den pn-Kontakt steigt. Dieser Prozess führt zunächst zu Verlusten und bei sehr starker Dotierung zum Kurzschluss der Zelle.

CuIn(Ga)Se₂-Dünnschichten sind durchgehend intrinsisch dotiert und hoch kompensiert. Eine gezielte Steuerung der intrinsischen Defekte bzw. eine extrinsische Dotierung war bisher nur wenig erfolgreich. Eine wichtige Voraussetzung für die Minimierung der Spannungsverluste ist deshalb das Verständnis der Defekte in CuIn(Ga)Se₂.

4.2 Charakterisierung mit elektrischen Methoden

Mit Hilfe von elektrischen Messmethoden konnten in CuIn(Ga)Se₂ zwei verschiedene Akzeptoren mit Aktivierungsenergien von etwa 100 und 300 meV nachgewiesen werden (Tabelle 4.1). Beide Akzeptoren treten unabhängig vom Cu/(In+Ga)-Verhältnis auf und werden sowohl in Einkristallen als auch in Dünnschichten beobachtet. Zumindest der tiefe Akzeptor bei 300 meV scheint von großer Bedeutung für die Solarzeleigenschaften zu

Tabelle 4.1: Aktivierungsenergien der beiden aus elektrischen Messungen bestimmten Akzeptorniveaus. Die Defekte treten unabhängig von der Stöchiometrie und sowohl in Dünnschichten als auch in Einkristallen auf.

Defekt I	Defekt II	Messmethoden	Herstellungsprozess	Referenz
60-90 meV	200-300 meV	HALL	Bridgman Solution Method	[Eis99b]
-	260 meV	DLTS	Koverdampfung	[Iga96]
123 meV	280 meV	Admittanz	Koverdampfung	[Her98]
-	260 meV	CV / DLTS	Bridgman	[Nad98]

sein, da ein Anstieg seiner Konzentration mit dem Abfall der Leerlaufspannung korreliert. Es wurde vorgeschlagen, dass dieser Defekt das entscheidende Rekombinationszentrum für die Verluste in der Solarzelle bildet [Her97a].

Die Trägerdichten in Einkristallen variieren zwischen 10^{16} und 10^{19} cm^{-3} , wobei sowohl p- als auch n-Dotierung beobachtet wird [Mat96] [Schr98]. Dünnschichten sind dagegen stets p-leitend mit einer Löcherdichte zwischen 10^{16} und 10^{17} cm^{-3} [Nak97] [Nik99]. In Cu-reichen Schichten ist die Löcherdichte meist etwas höher als in den In-reichen und kann dort Werte bis zu 10^{18} cm^{-3} erreichen [Rau99a]. In unbehandelten Cu-reichen Schichten wird der Cu-Überschuss als metallische CuSe-Phasen ausgeschieden, so dass in diesen Proben Ladungsträgerdichten von 10^{19} cm^{-3} und mehr beobachtet werden. Diese hochleitfähigen Binärphasen verfälschen die elektrischen Messungen an $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ und können durch Ätzen in KCN-Lösung entfernt werden [Has96].

Während in Einkristallen Löcherbeweglichkeiten von bis zu $300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (300 K) gefunden werden [Schr98] [Mat98], sind die Beweglichkeiten in polykristallinen Dünnschichten deutlich geringer. Es ist naheliegend, die verringerte Beweglichkeit auf Transportbarrieren an den Korngrenzen zurückzuführen. In Cu-reichen MBE-Schichten werden bei Raumtemperatur Werte von etwa $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beobachtet [Nik99]. In den für die Solarzellen relevanten In-reichen Schichten sind die Beweglichkeiten geringer und liegen unterhalb von $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Die naheliegende Annahme, dass die geringere Beweglichkeit in den In-reichen Schichten auf die hohe Defektdichte zurückzuführen ist, wird durch temperaturabhängige Messungen von Eisener et al. bestätigt [Eis99a]. Während die Beweglichkeit in Cu-reichen Einkristallen mit zunehmender Temperatur abfällt und gut mit der Streuung an Phononen zu erklären ist, zeigen In-reiche Proben das inverse Verhalten. In diesen Proben werden die Streuprozesse bis 300 K durch geladene Störstellen bestimmt. Die Störstellendichte scheint sich somit signifikant mit der Stöchiometrie zu ändern.

In der Analyse der temperaturabhängigen Ladungsträgerdichten ist außerdem ein klarer Unterschied in der Kompensation nachzuweisen. Während Cu-reiche Proben bei Raumtemperatur nur schwach kompensiert sind, wird für In-reiche Schichten ein Kompensationsgrad von $K > 99 \%$ bei 300 K abgeschätzt [Eis99a]. Die In-reichen Schichten sind demnach bereits bei Raumtemperatur hochkompensiert.

Angesichts der hohen Defektdichte in den In-reichen Proben ist nicht mehr zu erwarten, dass der elektrische Transport durch thermische Aktivierung bestimmt wird. Die Ladungen werden stattdessen von Störstelle zu Störstelle tunneln und sich durch sogenanntes Hopping bewegen. Die Leitfähigkeit wird dann mit dem Mott'schen Gesetz $\sigma_{hop} \sim \exp(-(T_0/T)^{1/4})$ beschrieben. Rau et al. beobachteten dieses Verhalten bis zu 300 K in Dünnschichten und bestimmten den Parameter T_0 zwischen 10^7 und 10^8 K [Rau98a]. Essaleh et al. konnten Hopping-Leitfähigkeit auch in Einkristallen beobachten [Ess94].

4.3 Charakterisierung mit optischen Methoden

Da die Kompensation der In-reichen Schichten bereits bei Raumtemperatur sehr stark ist und bei Abnahme der Temperatur weiter ansteigt, ist zu erwarten, dass die Kompensation in den optischen Messungen deutlich sichtbar wird. Wie in den beiden folgenden Kapiteln gezeigt wird, verhalten sich die In-reichen und die nur schwach kompensierten Cu-reichen Schichten in Photolumineszenz (PL) Experimenten bei $T = 4,2$ K völlig verschieden.

4.3.1 Cu-reiche Schichten

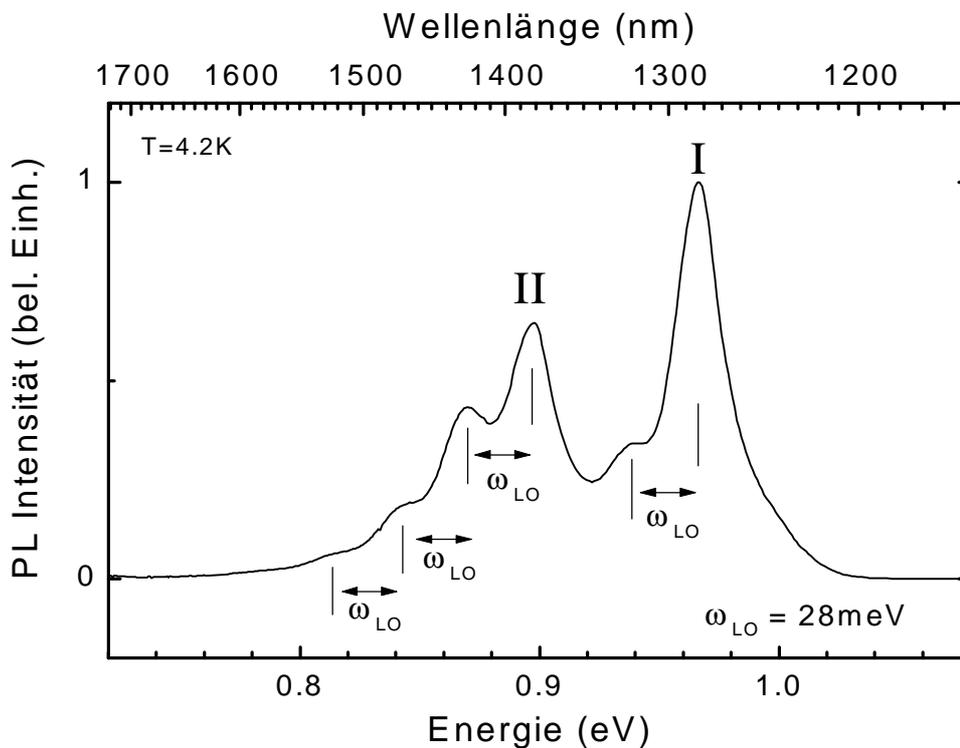


Abbildung 4.2: PL-Spektrum einer Cu-reichen CuInSe₂-Dünnschicht. Die dominanten Übergänge I und II liegen bei 0,97 und 0,90 eV und werden von mehreren Phononenrepliken begleitet.

In Abbildung 4.2 ist ein typisches PL-Spektrum einer Cu-reichen Dünnschicht aus dem RTP-Verfahren gezeigt. In dem strukturierten Spektrum sind zwei verschiedene Rekombinationsmechanismen zu trennen. Der dominante Übergang liegt bei etwa 0,97 eV und wird im Folgenden mit "I" bezeichnet. Dieser Übergang hat eine Halbwertsbreite von etwa 25 meV und wird auf der niederenergetischen Seite von mehreren Repliken begleitet. Der energetische Abstand dieser Phononenrepliken beträgt 28 meV und ist eine aus RAMAN-Messungen bekannte Phononenmode [Tan92].

Die Phononenkopplung kann in Einzelfällen bis zur fünften Replik aufgelöst werden, meist werden die höheren Repliken jedoch von einem weiteren Übergang bei 0,90 eV überlagert. Dieser Übergang II wird ebenfalls von Phononenrepliken begleitet, allerdings ist die Kopplung an das Gitter deutlich stärker. Die Stärke der Kopplung wird durch den Huang Rhys Parameter S beschrieben, der anschaulich das Intensitätsverhältnis aus der Nullphononenlinie zur ersten Replik widerspiegelt [Fit68]. Für die Übergänge I und II wurden $S_I = 0,3$ und $S_{II} = 0,75$ bestimmt [Wag98a].

Tabelle 4.2: Interpretation der Übergänge I und II in Cu-reichen CuInSe₂-Schichten. Die Übergänge werden von verschiedenen Arbeitsgruppen auf DAP- bzw. eA-Rekombinationen zurückgeführt. Die beteiligten Akzeptoren besitzen Aktivierungsenergien von $E_A = 70...80$ meV und $E_A = 140...158$ meV.

Übergang I	Übergang II	Herstellungsprozeß	Referenz
eA: $E_A=71$ meV	DAP	MBE	[Nik94]
eA: $E_A=80$ meV	---	Koverdampfung	[Zot97]
eA: $E_A=70$ meV	---	H ₂ Se-Selenisierung	[Schö97]
eA: $E_A=86$ meV	eA: $E_A=158$ meV	Bridgeman	[Cha98]
DAP: $E_D=10$ meV $E_A=75$ meV	DAP: $E_D=10$ meV $E_A=140$ meV	RTP	[Wag98a]

Die Interpretation der Übergänge ist nicht einheitlich. Ein Spiegel der Literatur (Tabelle 4.2) zeigt, dass der Übergang I mehrheitlich einer Band-Akzeptor (eA)-Rekombination mit einer Akzeptorbindungsenergie zwischen 70 und 80 meV zugeordnet wird. Es wird davon ausgegangen, dass der Akzeptor identisch mit dem in elektrischen Messungen nachgewiesenen Defekt ist (Tabelle 4.1). Übergang II wird ebenfalls als Band-Akzeptor- oder als Donator-Akzeptor-Paar (DAP)-Rekombination beschrieben.

Die Entscheidung für einen eA oder DAP-Übergang wird meist von der Beobachtung einer Blauverschiebung der Lumineszenz mit steigender Anregungsleistung abhängig gemacht. Diese sogenannte Coulomb-Verschiebung beschreibt die elektrische Wechselwirkung der Störstellen nach der Rekombination und ist eine typische Eigenschaft einer DAP-Rekombination [Tho65]. Da diese Verschiebung nicht an allen Proben beobachtet wird, sind die Interpretationen der Übergänge nicht einheitlich.

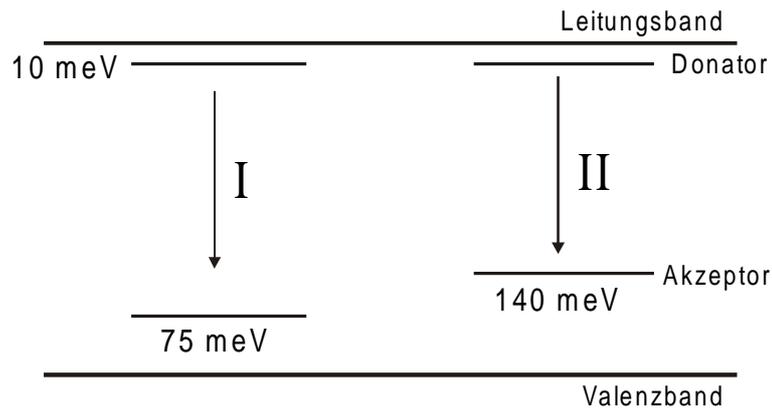


Abbildung 4.3: Rekombinationsprozesse in Cu-reichen CuInSe₂-Schichten nach [Wag98a].

Für diese Arbeit wird die Interpretation von Wagner et al. [Wag98a] zugrunde gelegt, wonach beide Übergänge auf DAP-Rekombinationen zurückzuführen sind. Zum einen wird an den vorliegenden Proben für beide Übergänge eine deutliche Coulomb-Verschiebung (1 meV/Dekade) beobachtet. Und zum anderen zeigen temperaturabhängige Messungen, dass ein Defekt mit geringer Aktivierungsenergie an dem Übergang beteiligt ist. Ein Akzeptor mit 80 meV Aktivierungsenergie allein kann also den Übergang nicht erklären. Die Rekombinationsmechanismen und die dabei beteiligten Defekte sind in Abbildung 4.3 skizziert.

Die Zuordnung von experimentell bestimmten Aktivierungsenergien zu intrinsischen oder extrinsischen Defekttypen ist zur Zeit noch recht spekulativ. Da eindeutige Experimente (noch) ausstehen, wird meist auf theoretische Berechnungen zurückgegriffen.

Ende der 80er Jahre wurden defektchemische Berechnungen auf der Basis der chemischen Bindungsenergien durchgeführt [Möl90]. Die so bestimmten Bildungsenthalpien der 12 möglichen intrinsischen Defekte liegen zwischen 1,4 und 12 eV. In Cu-reichen Schichten sind aufgrund der geringen Bildungsenergien Cu_{In}-Antisites (1,3 eV) und V_{In}-Leerstellen (2,8 eV) als Akzeptoren sowie V_{Se}-Leerstellen (2,4 eV) als Donatoren zu erwarten.

Neuere Berechnungen unter Berücksichtigung der atomaren chemischen Potentiale und der Fermienergie geben der V_{Cu}-Leerstelle eine sehr geringe und unter bestimmten Umständen sogar negative Bildungsenthalpie [Zha97]. Nach den Berechnungen scheint dieser Defekt unabhängig von der Stöchiometrie der dominante Akzeptor zu sein. In den Cu-reichen Proben ist außerdem noch der Cu_{In}-Antisite wahrscheinlich. Alle anderen Defekte haben deutlich höhere Bildungsenthalpien. Die Berechnungen beschränkten sich jedoch (bisher) lediglich auf Metalle-Gitterplätze, die Einbeziehung von Selen steht noch aus.

Die PL-Spektren der Cu-reichen Proben ändern sich kaum mit der Variation des Cu/(In+Ga)-Verhältnisses. Der Cu-Überschuss wird als Cu_xSe Fremdphase ausgeschieden und setzt sich an den Oberflächen ab, so dass die Schichten selbst stöchiometrisch (Cu/(In+Ga) = 1) sind.

4.3.2 In-reiche Schichten

Im Gegensatz zu den PL-Spektren der Cu-reichen Schichten ist die Lumineszenz der In-reichen Schichten völlig unstrukturiert. Die Spektren bestehen aus einem einzelnen, breiten Übergang. Phononenrepliken sind in der Regel überhaupt nicht und unter besonderen Bedingungen (hohe Anregungsleistung) nur sehr verwaschen zu erkennen (Abbildung 4.4). Außerdem ist die Energieposition der Spektren nicht fest, sondern verschiebt kontinuierlich mit dem Cu/In-Verhältnis und der Anregungsleistung zwischen 0,85 und 0,95 eV. Die energetische Position der Photolumineszenz hängt somit von Herstellungs- und Messbedingungen ab.

Ein weiterer signifikanter Unterschied zu den optischen Prozessen in Cu-reichen Schichten zeigt sich bei Variation der Anregungsleistung und der Temperatur sowie in Absorptionsmessungen (Tabelle 4.3). Während die Eigenschaften der Cu-reichen Schichten typisch für eine DAP-Rekombination sind, muss in In-reichen Schichten ein anderer Rekombinationsprozess vorliegen. Insbesondere die starke Verschiebung der PL-Energieposition bei Veränderung der Anregungsleistung und der Temperatur kann mit dem Coulombterm der

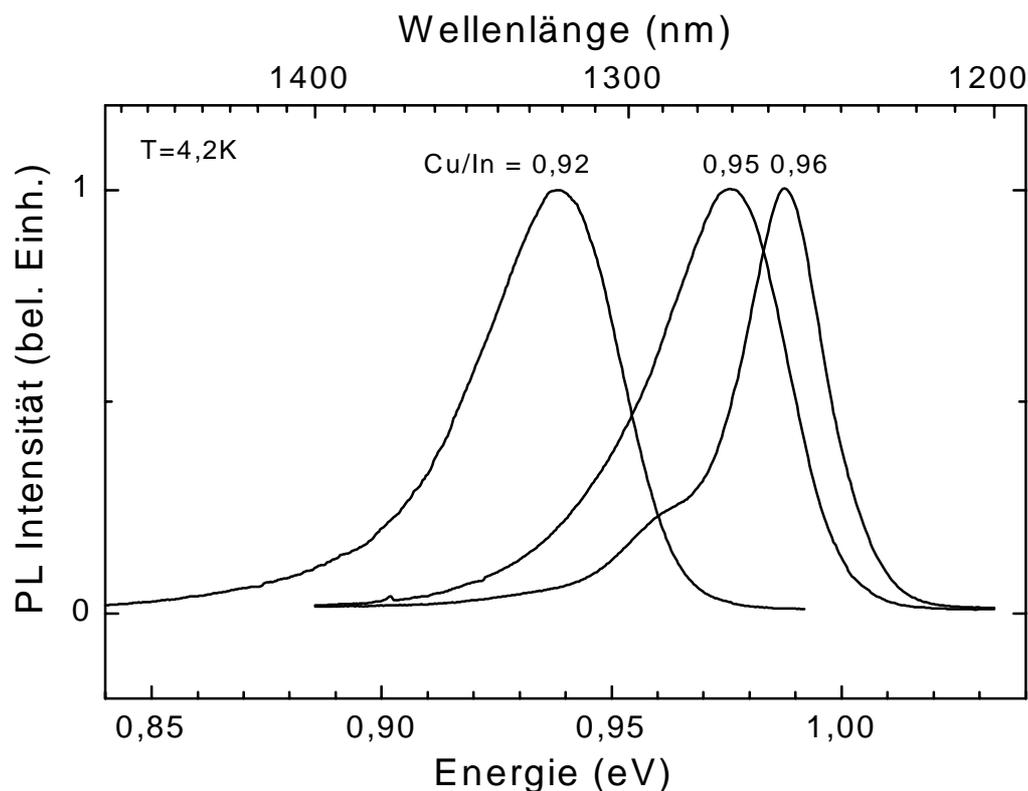


Abbildung 4.4: PL-Spektren von In-reichen Schichten in Abhängigkeit der Stöchiometrie. Die Energieposition sowie die Halbwertsbreite der Lumineszenz verändern sich mit dem Cu/In-Verhältnis.

Tabelle 4.3: Vergleich der Lumineszenz- und Absorptions-Eigenschaften von Cu- und In-reicher CuInSe₂-Schichten.

	In-reiche Schicht [Dir98a]	Cu-reiche Schicht [Wag98a]
PL-Linienform	keine Struktur, Halbwertsbreite ≈ 40 meV	Phononenrepliken, Halbwertsbreite ≈ 25 meV
Anregungsleistungsabh.	10 meV/Dekade	1 meV/Dekade
Temperaturabhängigkeit	starke Rotverschiebung 60 meV/80K	schwache Blauverschiebung 10 meV/80K
Absorption	Bandausläufer	exzitonische Absorption

DAP-Rekombination nicht mehr erklärt werden.

Eine konsistente Erklärung für dieses Verhalten bietet ein Modell von Shklovskii und Efros für Halbleiter mit hoher Defektdichte und starker Kompensation [Shk84]. In einem hochkompensierten Halbleiter liegen Donatoren und Akzeptoren in ionisierter Form vor und wirken attraktiv bzw. repulsiv auf die freien Ladungen. Durch die statistische Verteilung der ionisierten Störstellen, ist auch das Potential in dem sich die Ladungen bewegen statistischen Fluktuationen unterworfen. Dieses Potential addiert sich zu Leitungs- und Valenzbandenergien, so dass die Energie der Bänder ortsabhängig wird (Abbildung 4.5). Die Bandfluktuation finden zunächst wie auch die Fluktuationen der Störstellen auf allen Längenskalen statt. Die Amplitude γ dieser Fluktuationen wird durch deren Radius R bestimmt:

$$\gamma = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \sqrt{N_t R} \quad (4.3)$$

Anschaulich bedeutet dies, dass die statistischen Ladungsfluktuationen innerhalb eines bestimmten Volumens ein Coulombpotential erzeugen. Dieses Potential würde mit zunehmenden Radius R gegen unendlich ansteigen. Die maximale räumliche Ausdehnung R ist jedoch durch die abschirmende Wirkung der freien Ladungen beschränkt. Nach Shklovskii und Efros lässt sich die maximale Amplitude aus der Dichte an geladenen Störstellen N_t und der Dichte an freien Ladungsträgern p berechnen [Shk84].

$$\gamma_{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^2 N_t^{2/3}}{p^{1/3}} \quad (4.4)$$

Die so berechnete Amplitude γ_{el} ist relevant für elektrische Prozesse (daher der Index "el"), da der Stromfluss durch die ausgedehnten Fluktuationen mit großer Amplitude bestimmt wird. Mit typischen Werten für CuInSe₂ ($N_t \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $p \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) ergibt sich eine Amplitude von $\gamma_{el} \approx 100$ meV.

Optische Prozesse (Absorption, Rekombination) dagegen beruhen auf dem Tunneleffekt und finden auf einer anderen Längenskala statt. Da die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell mit zunehmendem Abstand der beteiligten Ladungen abnimmt, sind für optische

Prozesse lediglich kurzreichweitigen Fluktuationen relevant. Die Amplitude γ_{opt} berechnet sich zu:

$$\gamma_{\text{opt}} = \sqrt[5]{\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^4 \frac{N_t^2 \hbar^2}{m_e}} \quad (4.5)$$

Mit der Störstellendichte $N_t = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich $\gamma_{\text{opt}} = 10 \text{ meV}$. Nach Gleichung 4.3 hat diese Fluktuation eine Ausdehnung von 10 nm.

Die Bandfluktuationen sind experimentell nicht direkt zugänglich. Es ist jedoch möglich, die Fluktuationen indirekt über die Messung der Absorption zu bestimmen. Die Bandfluktuationen führen zu einer Verschmierung der Bandkante und zu einer Linienform der Absorption, die Ähnlichkeiten zu den Urbachausläufern in amorphen Materialien hat. Der genaue Absorptionsverlauf unterhalb der Bandlückenenergie wird beschrieben durch:

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp\left[-\beta \left(\frac{E}{E_0}\right)^{5/4} \cdot \frac{1}{\sqrt{N_t a_B^3}}\right] \quad (4.6)$$

Die Parameter $E_0 = e^4 m_e / 2(4\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar)^2$ und $a_B = 4\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2$ hängen von der Dielektrizitätskonstante ϵ und der effektiven Elektronenmasse m_e ab. Mit $\epsilon(0) = 13,6$ und $m_e = 0,09 m_0$ (Tabelle 2.2) ergibt sich $E_0 = 7 \text{ meV}$ und $a_B = 80 \text{ \AA}$. Der Proportionalitätsfaktor β wurde zu $2/5\sqrt{\pi}$ berechnet [Mer73]. Die Störstellendichten N_t , die aus der

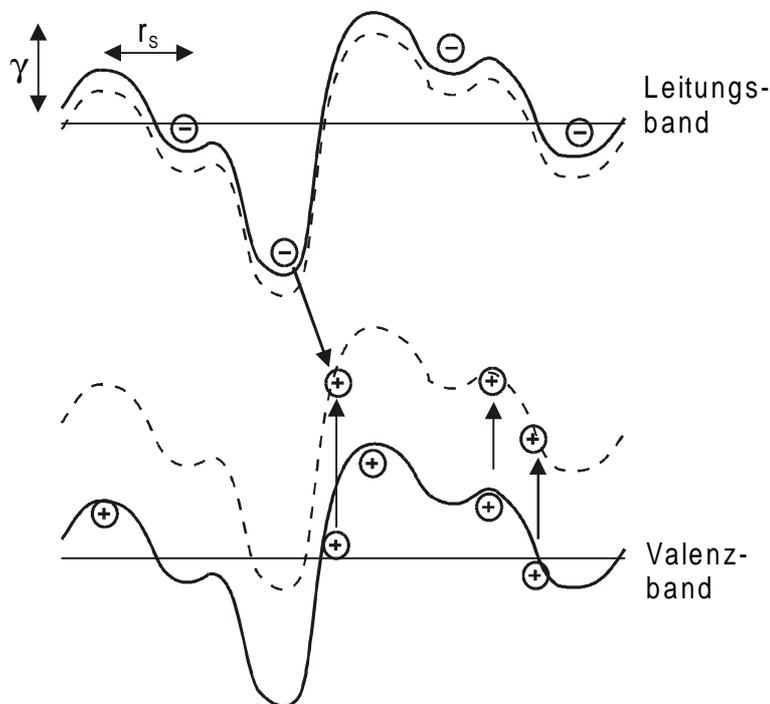


Abbildung 4.5: Rekombinationsprozess in In-reichen CuInSe_2 -Schichten. Die Amplitude γ_{opt} und die Ausdehnung r_s der für optische Prozesse relevanten Bandfluktuationen betragen $\gamma_{\text{opt}} = 10 \text{ meV}$ und $r_s = 10 \text{ nm}$.

Anpassung der Absorptionsspektren abgeschätzt wurden, hängen von der Stöchiometrie ab und nehmen von $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($\text{Cu/In} = 0.92$) auf $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($\text{Cu/In} = 0.96$) ab.

Das Modell der fluktuierenden Potentiale ermöglicht eine konsistente Beschreibung der Photolumineszenz und Absorptionseigenschaften von In-reichem CuInSe_2 . Die Rekombination der Ladungen findet dann nicht mehr zwischen diskreten Donator und Akzeptorzuständen statt, sondern zwischen Ladungen, die in räumlich getrennten Potentialmulden lokalisiert sind. Nach der Theorie von Osipov et al. werden bei tiefen Temperaturen die Elektronen von Donator-Clustern, also von einer Ansammlung von positiv geladenen Donatoren, eingefangen. Die Rekombination findet dann mit Löchern statt, die an Akzeptoren lokalisiert sind [Osi77].

Die starke Verschiebung der Lumineszenz mit dem Cu/In-Verhältnis kann mit der Veränderung der Störstellendichte erklärt werden. Je indiumreicher die Probe wird, je mehr also die Komposition von der idealen Stöchiometrie ($\text{Cu/In} = 1$) abweicht, desto größer werden die Potentialfluktuationen. Folglich nimmt die Lumineszenzenergie ab.

Die starke Abhängigkeit der PL-Energie von der Anregungsleistung und Temperatur lässt sich mit der Abschirmung der Fluktuationen durch zusätzlich generierte Ladungen und einer Umverteilung der Ladungen innerhalb der Fluktuationen erklären. Während der Coulomb-Term der DAP-Rekombination nur geringe Verschiebungen zulässt (wenige meV), kann die Lumineszenzenergie bei einer Rekombination zwischen Bandfluktuationen erheblich variieren.

Eine ausführliche Darstellung des Modells lässt sich in [Dir96], [Dir97], [Wag97] und [Dir98a] finden.

Im Gegensatz zu den Cu-reichen Schichten zeigt hier ein Spiegel der Literatur keine einheitliche Interpretation des Rekombinationsprozesses. Beispielsweise interpretieren Zott et al. die Lumineszenz in In-reichen Schichten als DAP-Rekombination zwischen diskreten Energieniveaus. Zwar werden auch in dieser Arbeit Potential- oder Kompositionsfluktuationen angenommen, jedoch nur um die Verschmierung der Bandkante zu erklären. [Zot97]. Bauknecht et al. erklären die ähnliche Lumineszenz in CuGaSe_2 ebenfalls als DAP-Rekombination, gingen jedoch von einer Fluktuation der Bindungsenergien aus [Bau99]. Nach Bauknecht et al. unterliegen die Bänder keinen Fluktuationen.

Andere Gruppen dagegen gehen wie in der vorliegenden Arbeit von Potentialfluktuationen aus, um die breite Lumineszenz in In- bzw. Ga-reichem CuInSe_2 [Wei98], $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}$ [Kru99a] und CuGaSe_2 [Kru99b] zu interpretieren.

Dieses Modell hat erhebliche Konsequenzen für die Charakterisierung der Defekte. Die übliche Bestimmung der Aktivierungsenergien durch Auswertung der temperaturabhängigen Messungen im Arrheniusplot (Intensität vs. $1/\text{Temperatur}$) ist hier nicht anwendbar, da die Ladungen nicht zwischen zwei diskreten Energieniveaus verteilt sind. Daher können die Defekte erst nach dem Abbau der Bandfluktuationen untersucht werden. Ein möglicher Ansatz ist die Abschirmung der geladenen Störstellung durch die Injektion von freien Ladungen. Durch den Einsatz von hohen Anregungsleistung konnten die Bandfluktuationen beispielsweise in hochkompensierten ZnSe [Hei96] und GaAs [Gis93] abgebaut

werden. Der Einsatz von hohen Anregungsleistungen ist jedoch aufgrund der geringen thermischen Stabilität der Schichten nicht möglich.

Ein weiterer Ansatz besteht darin, in die Defektchemie einzugreifen und die Donator- oder die Akzeptorkonzentration zu reduzieren, so dass die hohe Kompensation abgebaut wird. Dieser Ansatz kann durch nachträgliches Tempern der Schichten umgesetzt werden und wird im folgenden Kapitel diskutiert.

4.4 Defektumwandlung und Phasenbildung

Seit Mitte der 80er Jahre ist bekannt, dass sich Sauerstoff unter bestimmten Umständen positiv auf die Eigenschaften von CuInSe_2 auswirkt und dass sich durch eine Temperung an Luft bei etwa 200°C der Wirkungsgrad der Solarzellen teilweise erheblich verbessern lässt [Mat86]. Ein kurzer Temperschnitt an Luft wird auch heute noch (wenn auch oft nicht explizit angegeben) für die Optimierung von hocheffizienten Solarzellen angewandt [Tut96].

Der positive Effekt von Sauerstoff wurde durch ein defektchemisches Modell von Cahen und Noufi erklärt [Cah89] [Cah91]. Nach diesem Modell liegen an der Oberfläche der unbehandelten CuInSe_2 -Proben Selenvakancen (V_{Se}) vor. Während im Chalkopyrit-Kristallgitter jedes Indiumatom vier Bindungen mit Selenatomen eingeht, ist an der Oberfläche aufgrund der zerstörten Gittersymmetrie die Bindung zu einem Selenatom aufgebrochen (Abbildung 4.6). Das fehlende Selenatom an der Oberfläche wird als Vakanz mit zwei schwach gebundenen Elektronen behandelt. Die Ladungen können durch thermische Aktivierung an das Leitungsband abgegeben werden, der Oberflächendefekt wirkt somit als Donator.

Die Oberflächendonatoren bewirken eine Umwandlung zur n-Leitung, so dass sich zum p-leitenden Kristall eine Raumladungszone ausbildet, die den Löchertransport behindert. Außerdem wirken die Oberflächendefekte als Rekombinationszentren für photogenerierte Minoritätsladungsträger - beides Eigenschaften, die sich negativ auf die Solarzelle auswir-

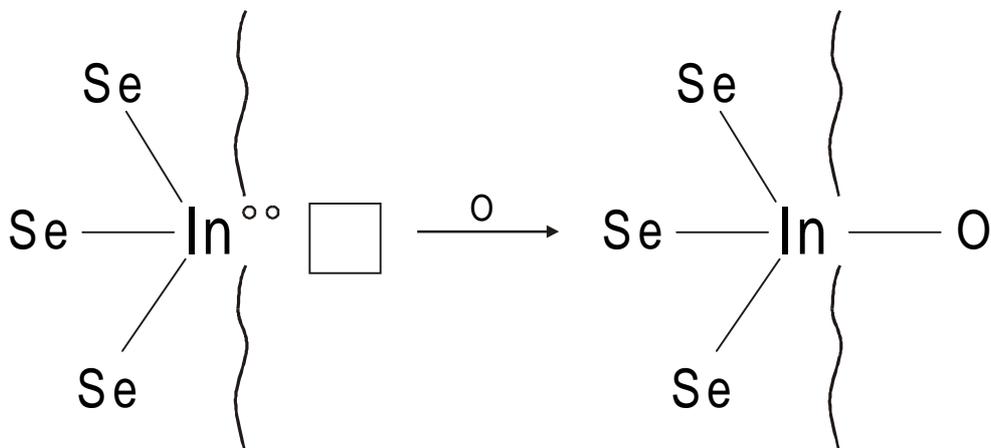


Abbildung 4.6: Defektchemisches Modell nach Cahen und Noufi für die Reaktion der CuInSe_2 -Oberfläche mit Luft [Cah89]. Sauerstoff passiviert donatorartige Selenvakancen an der Oberfläche.

ken.

Durch die Temperung an Luft wird der Sauerstoff zunächst an der Oberfläche adsorbiert. Unter Aufnahme von zwei Elektronen aus dem Leitungsband reagiert der Sauerstoff dann zu einer In-O-Bindung und passiviert den V_{Se} -Donator. Nach der Temperung an Luft wurde ein deutlicher Anstieg der Leerlaufspannung beobachtet, der auf die Passivierung von Rekombinationszentren [Moo96] und auf eine effektivere p-Dotierung [Rau98c] zurückgeführt wurde.

Das defektchemische Modell wurde von Kronik et al. unter Berücksichtigung des katalytischen Effekts von Natrium erweitert [Kro98]. Demnach wird die Bildung der In-O-Bindung durch das Vorliegen von Natrium gefördert, da Natrium die hohe Dissoziationsenergie der Sauerstoffmoleküle absenkt und somit die Reaktion erheblich beschleunigt. Der katalytische Prozess wurde bereits bei der Oxidation von Silizium [Sta89] und GaAs [Din87] beobachtet und kann in $CuInSe_2$ durch XPS-Messungen nachgewiesen werden [Ruh94b].

Sauerstoff hat neben der Passivierung von Oberflächendonatoren noch einen weiteren, weniger erwünschten Effekt. Mit XPS-Messungen ist bereits nach einer kurzen Temperung bei 200°C kein Cu-Signal mehr zu detektieren. Die Kupferverarmung an der Oberfläche kann mit der Ladungsverschiebung innerhalb des Kristallgitters aufgrund des stark polarisierenden Charakters der In-O-Bindung erklärt werden [Rau99b]. Durch die daraus resultierende Schwächung der Se-Cu-Bindung kann die Bindung thermisch aufgebrochen werden und Kupfer als positives Ion in die Schicht hineindiffundieren. Dieser Cu-Verlust an der Oberfläche bewirkt eine Verschlechterung der Solarzeleigenschaften.

Tabelle 4.4: Diffusionskonstanten in $CuInSe_2$.

Element	Diffusionskonstante	Temperatur	Referenz
Cu	$10^{-9}..10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	380°C	[Gar97]
In	$1,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$	400°C	[Mar97]
Ga	$4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$	400°C	[Mar97]
Ga	$5 \cdot 10^{-13}..5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$	725°C	[Schr96]
Se	$2 \cdot 10^{-13}..10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$	700°C	[Bar84]

Die Diffusionskonstanten in Tabelle 4.4 zeigen, dass Kupfer die höchste Mobilität in $CuInSe_2$ hat. Für die Cu-Diffusion reichen bereits geringe elektrische Felder aus, wie sie beispielsweise in der Raumladungzone vorliegen. Die Diffusionskonstanten für die anderen Komponenten liegen deutlich niedriger. Insbesondere bei den Elementen Gallium und Selen wird die Diffusion erst bei höheren Temperaturen relevant.

Eine deutlich stärkere Reaktion der $CuInSe_2$ -Schicht mit Sauerstoff beobachteten Kazmerski et al. an Einkristallen [Kaz81]. Nach der Temperung an Luft bei $T = 180^\circ\text{C}$ konnten die Autoren eine Cu-freie Oxidphase an der Oberfläche nachweisen. Die durch die Temperung generierte Oberflächenphase wurden durch XPS und AES-Messungen

analysiert und bestehen aus In_2O_3 und einem geringen Anteil von SeO_2 (kleiner 10 %). Mit zunehmender Temperzeit dehnt sich diese Oxidphase auf Kosten des CuInSe_2 -Kristalls aus, wobei sich das ausgetriebene Kupfer als Cu_xSe -Zwischenschicht anreichert und vor dieser Phase hergeschoben wird (Abbildung 4.7). Die Oxidphase kann nach einer Temperung von zwei Stunden eine Schichtdicke von 70 nm erreichen, die Cu_xSe -Zwischenschicht ist lediglich über wenige Atomlagen ausgedehnt (weniger als 3 nm).

Die Ausbildung der Oberflächenphasen wurde auch an koverdampften CuIn(Ga)Se_2 -Dünnschichten beobachtet [Har98]. Nach einer vierstündigen Temperung an Luft bei 200°C konnten in Übereinstimmung mit Kazmerski et al. In_2O_3 und in geringerer Konzentration SeO_2 sowie bedingt durch den Ga-Zusatz auch Ga_2O_3 nachgewiesen werden.

Bei höheren Tempertemperaturen nimmt die Ausdehnung der Oxidphase weiter zu. Boiko et al. bestimmten die Ausdehnung der In_2O_3 -Phase mit RBS und fanden nach einer Temperung von Einkristallen bei 550°C bereits nach 30 min eine Schichtdicke von 90 nm, bzw. von 200 nm nach 70 min Temperzeit [Boi96]. Das Modell von Kasmerski et al. scheint auch für diesen erhöhten Temperaturbereich zu gelten, auch hier wurde eine starke Abnahme von Selen und Kupfer an der Oberfläche beobachtet.

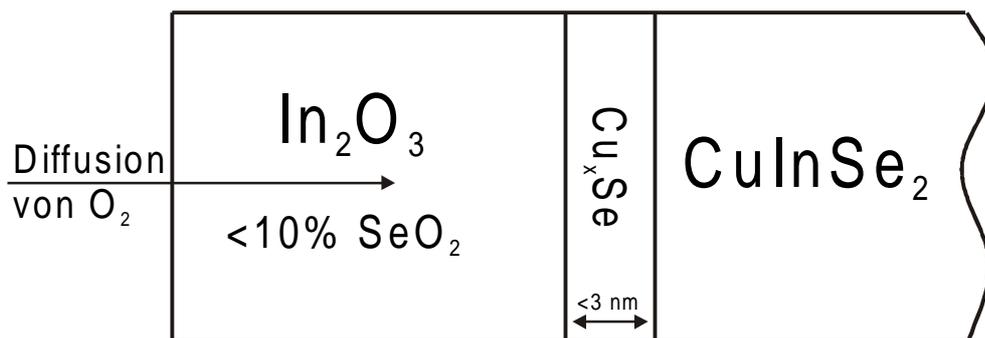


Abbildung 4.7: Oxidation von CuInSe_2 nach Kazmerski et al. [Kaz81]. Durch die Temperung an Luft reagiert die Oberfläche zu In_2O_3 .

Die beiden Modelle von Cahen et al. [Cah89] und Kazmerski et al. [Kaz81] zur Interpretation des Sauerstoffeinflusses stehen zunächst Widerspruch zueinander. Während das eine Modell die Passivierung von Oberflächendefekten postuliert, geht das andere von einer Umwandlung der chemischen Zusammensetzung aus. Die Schwierigkeit bei der Trennung der Reaktionen besteht darin, dass mit Photoemissionsspektroskopie die In-O Bindung der passivierten V_{Se} Vakanzen kaum von der In_2O_3 -Phase zu trennen ist [Cah85]. Auch wenn der Widerspruch nicht vollständig behoben werden kann, so scheint doch die Passivierung an der Oberfläche bei kurzen Temperzeiten zu dominieren, während die Oxidphasen erst nach längeren Zeiten und vor allem bei höheren Temperaturen ($T > 200^\circ\text{C}$) auftreten.

Während sich die Modelle von Cahen et al. und Kazmerski et al. auf die Veränderung der Oberfläche konzentrieren, findet auch eine Veränderung der Defekte im Kristallvolumen statt. So konnten Niki et al. zeigen, dass sich durch die Temperung von MBE-Schichten das PL-Spektrum charakteristisch verändern lässt. Nach einer 30-minütigen Temperung einer Cu-reichen Schicht in Vakuum bei 440°C wird das strukturierte Spektrum

(Abbildung 4.2) in eine breite und unstrukturierte Lumineszenz umgewandelt, die typisch für In-reiche Schichten ist [Nik97].

Diese Umwandlung war auch in entgegengesetzter Richtung möglich. Nach der Temperung einer In-reichen Schicht in Luft bei 400°C konnte ein Spektrum beobachtet werden, das auffallende Ähnlichkeiten mit dem einer Cu-reichen Schicht hatte [Nik98a].

Die beiden Arbeiten zeigen eine sehr interessante Verbindung zwischen den scheinbar völlig unterschiedlichen Cu- und In-reichen Schichten. Eine Interpretation für diese Verbindung steht jedoch noch aus.

5 Ergebnisse & Diskussion

5.1 Temperstudien an Dünnschichten

Ziel der Temperexperimente war es, durch Umwandlung von Defekten in $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ die Schichteigenschaften zu verändern und den Defekthaushalt und dessen Kinetik zu studieren. Im Folgenden wird zunächst der Einfluss von verschiedenen Gasatmosphären untersucht. Da eine Temperung an Luft sehr deutliche Auswirkungen auf die Eigenschaften von CuInSe_2 und $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ hat, konzentrieren sich die weiteren Experimente auf Untersuchung dieser Phänomene.

5.1.1 Experimente mit verschiedenen Gasatmosphären

Im Rahmen des FORSOL-Forschungsverbundes wurden CuInSe_2 -Dünnschichten und Solarzellen aus dem RTP-Prozess in verschiedenen Gasatmosphären nachbehandelt. Dabei wurden drei unterschiedliche Atmosphären ausgewählt, von denen eine Reduktion der Defektdichte und der Verlustmechanismen erwartet wurde:

- **Wasserstoff:** Wasserstoff ist insbesondere aus der Siliziumtechnologie für seine Fähigkeit bekannt, nicht-abgesättigte Bindungen und somit Rekombinationszentren zu passivieren. Die Temperungen wurden 17 Minuten in strömendem Wasserstoff bei 280 bzw. 340°C unter Atmosphärendruck durchgeführt.
- **Schwefel:** Bei der Schichtherstellung führt ein Selenisierungsschritt in schwefelhaltiger Atmosphäre zu einem Anstieg des Solarzellen-Wirkungsgrades [Pro96], da Schwefel scheinbar tiefe Störstellen in der CuInSe_2 -Schicht passiviert [Rau98b]. Die Temperungen wurden 4 Minuten in strömendem Schwefelorganyl bei 350, 425 bzw. 500°C unter Atmosphärendruck durchgeführt.
- **Stickstoff:** Durch die N_2 -Nachbehandlung der CuInSe_2 -Schichten konnten in zeitaufgelösten Photolumineszenz-Messungen ein signifikanter Anstieg der Rekombinations-Lebensdauer festgestellt werden [Bac97]. Die Temperungen in Stickstoffatmosphäre bei 300°C dauerten 1 Minute.

Die Untersuchung der Photolumineszenz-Eigenschaften nach den Temperungen zeigten einen nur geringen Einfluss der Gasatmosphären. In Abbildung 5.1 ist exemplarisch das PL-Spektrum einer N_2 -getemperten Schicht dargestellt. Durch den Temperprozess ändert sich die Linienform der Lumineszenz nicht wesentlich. Das Spektrum bleibt unstrukturiert und die Halbwertsbreite nimmt etwas zu. Deutlich wirkt sich die Temperung lediglich auf

die Energieposition der Lumineszenz aus, das Maximum wird um etwa 20 meV zu niedrigeren Energien verschoben.

Eine genauere Analyse zeigt, dass die Lumineszenz-Eigenschaften auch nach der Temperung typisch für einen Rekombinationsprozess zwischen Bandfluktuationen sind. Das Lumineszenzmaximum verschiebt sich, wie auch in den unbehandelten Schichten, um etwa 10 meV/Dekade bei Erhöhung der Anregungsleistung. In den PLE-Messungen wird eine flach auslaufende Anregungskante ohne exzitonischen Übergängen beobachtet, deren Steigung durch den Temperprozess sogar noch abnimmt (Abbildung 5.2).

Wie in Kapitel 4.3.2 diskutiert, wird in einem hochkompensierten Halbleiter die Linienform der Absorption durch die Dichte an geladenen Defekten bestimmt. Da die Absorption an den vorliegenden Proben aufgrund der Mo-Rückelektrode nicht bestimmt werden konnte, wurden PLE-Messungen mit einer Detektionsenergie am Lumineszenzmaximum (siehe Abbildung 5.1) durchgeführt. Die PLE-Spektren für die Lumineszenz in der unbehandelten und der in Stickstoff getemperten Schicht wurden mit dem theoretischen Verlauf gemäß Gleichung 3.6 angepasst (Abbildung 5.2). Damit ergaben sich für die unbehandelte bzw. die getemperte Schicht eine Störstellendichte von $N_t = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $N_t = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Nach der Temperung in Stickstoff nimmt demnach die Defektdichte um

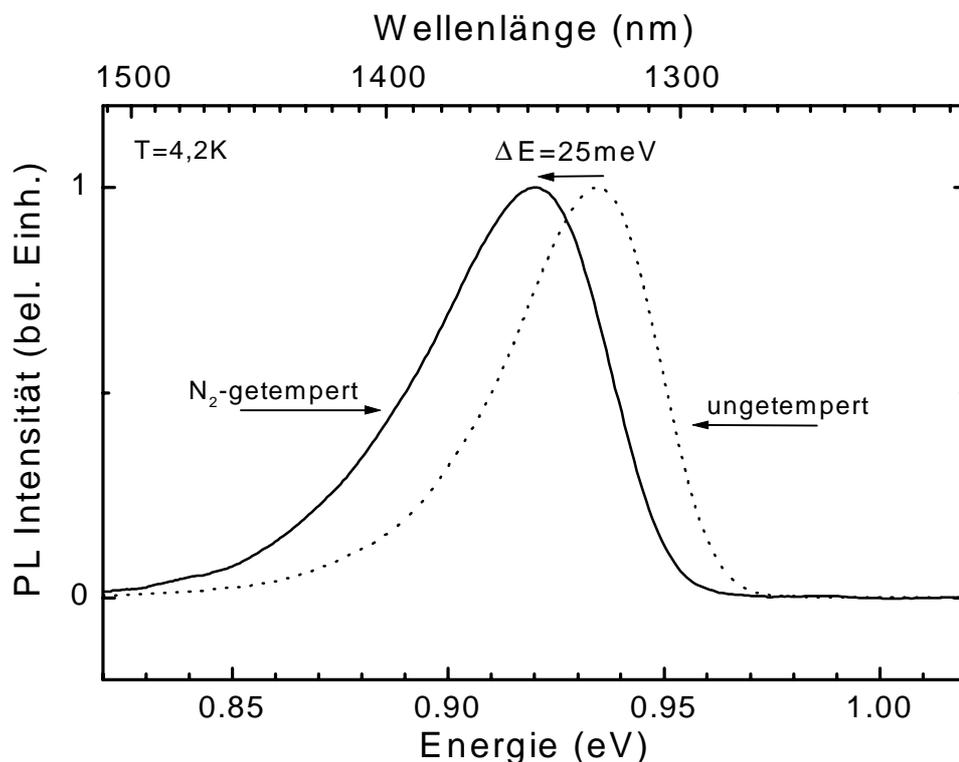


Abbildung 5.1: Veränderung des PL-Spektrums durch eine 30-minütige Temperung in N₂-Atmosphäre bei 200°C. Durch den Temperprozess verschiebt sich das PL-Spektrum um etwa 25 meV zu niedrigeren Energien.

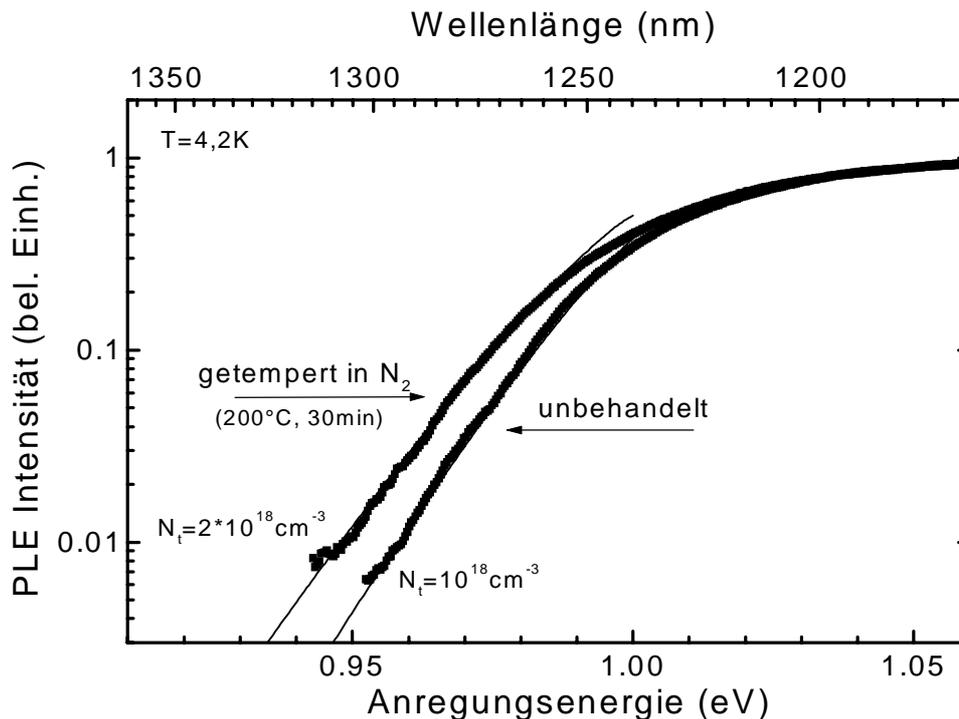


Abbildung 5.2: PLE-Spektren einer unbehandelten und N_2 -getemperten Schicht. Die Berechnung der Linienform gemäß Gleichung 4.6 ergibt eine Erhöhung der Störstellendichte N_t von $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ auf $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ durch die Temperung.

den Faktor zwei zu.

Die Nachbehandlungen in Schwefel und Wasserstoff-Atmosphäre hatten einen ähnlichen Einfluss auf die PL-Spektren. Wie in Abbildung 5.3 gezeigt, steigt die Rotverschiebung der Lumineszenz unabhängig von der Temperatmosphäre auf bis zu 25 meV an. Der Betrag der Verschiebung scheint lediglich von der Prozesstemperatur abzuhängen.

Daraufhin wurde eine CuInSe_2 -Schicht in Inertgas (Argon) getempert. Auch bei dieser Temperung wurde die Linienform des PL-Spektrums nicht verändert aber das Lumineszenzmaximum zu niedrigeren Energien verschoben. Es kann also gefolgert werden, dass nicht der Einbau von Gaskomponenten, sondern der reine Temperatureinfluss die Zunahme der Defektdichte und die Veränderung der PL verursacht. Durch die erhöhte Temperatur könnten beispielsweise durch Diffusion der Gitteratome intrinsische Defekte umgewandelt oder neu generiert werden.

Im Gegensatz zu der anfangs angenommenen Passivierung von Defekten bewirkt der Temperprozess eine signifikante Erhöhung der Störstellendichte. Dies scheint zunächst den positiven Auswirkungen der Temperungen zu widersprechen, kann jedoch mit der Informationstiefe der PL-Messungen ($\approx 100 \text{ nm}$) erklärt werden (Kapitel 3.1). Die Messungen zeigen somit eine Defektzunahme im Volumen der CuInSe_2 -Kristallite, deren Durchmesser zwischen 100 und 1000 nm liegt. Die beobachtete Erhöhung der Lebensdauer und Passi-

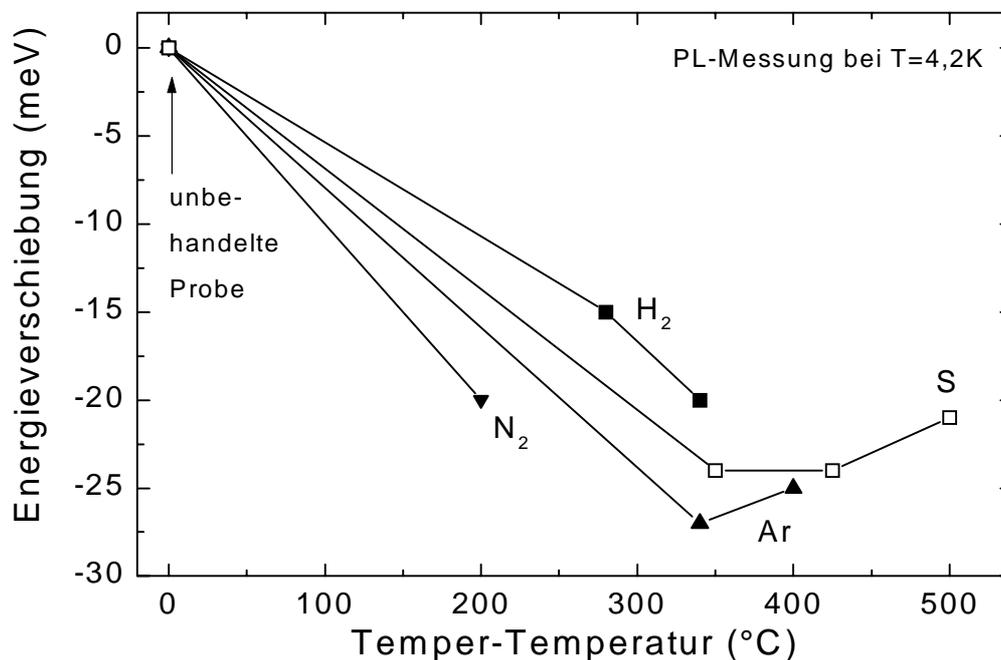


Abbildung 5.3: Einfluss der verschiedenen Tempergase auf die Energieposition des PL-Maximums. Unabhängig von den Gasatmosphären wurde eine Rotverschiebung der Lumineszenz zwischen 15 und 25 meV beobachtet.

vierung von tiefen Defektniveaus könnte auf die Reaktion der Oberfläche mit der Temperatmosphäre zurückzuführen sein.

Offensichtlich führt also das Tempern in einer Gasatmosphäre nicht zum Einbau der Atmosphärenkomponenten. Nach Krauser et al. ist ein effektiver Einbau von Wasserstoff nur durch Implantation zu erreichen. Nach ihren Untersuchungen lässt sich durch Diffusion die Wasserstoff-Konzentration kaum über das Niveau der intrinsischen Verunreinigung anheben [Kra97b]. Auch bei der Schwefeltemperatur ist fraglich, ob die bereits vorhandene Konzentration durch den Temperprozess signifikant angehoben wurde. So konnte beispielsweise mit SIMS-Messungen in den Schwefel-getemperten Schichten kein Schwefel nachgewiesen werden.

Der schwache Einbau der Gaskomponenten könnte die Ursache für die geringe Veränderung der PL-Eigenschaften sein.

5.1.2 Temperung von RTP-Schichten in Sauerstoff

In diesem Kapitel beschränken sich die Untersuchungen auf CuInSe₂-Schichten aus dem RTP-Prozess, die als Ga-frei betrachtet werden. Zwar enthalten diese Schichten etwa 10 % Gallium, das Gallium ist jedoch an der Rückseite lokalisiert (Kapitel 2.2) und mit den zunächst angewandten optischen Untersuchungsmethoden nicht nachweisbar.

Nach den optischen Untersuchungen werden XRD- und SIMS-Messungen vorgestellt, die ein sehr unterschiedliches Verhalten der Ga-angereicherten Schichtrückseite und des Ga-freien Bereiches zeigen. Die starke Reaktion zwischen Gallium und Sauerstoff wird im nachfolgenden Kapitel an koverdampften $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ -Schichten genauer beleuchtet.

5.1.2.1 Photolumineszenz-Messungen

Im Gegensatz zu den im vorherigen Kapitel untersuchten Gasatmosphären hat Sauerstoff

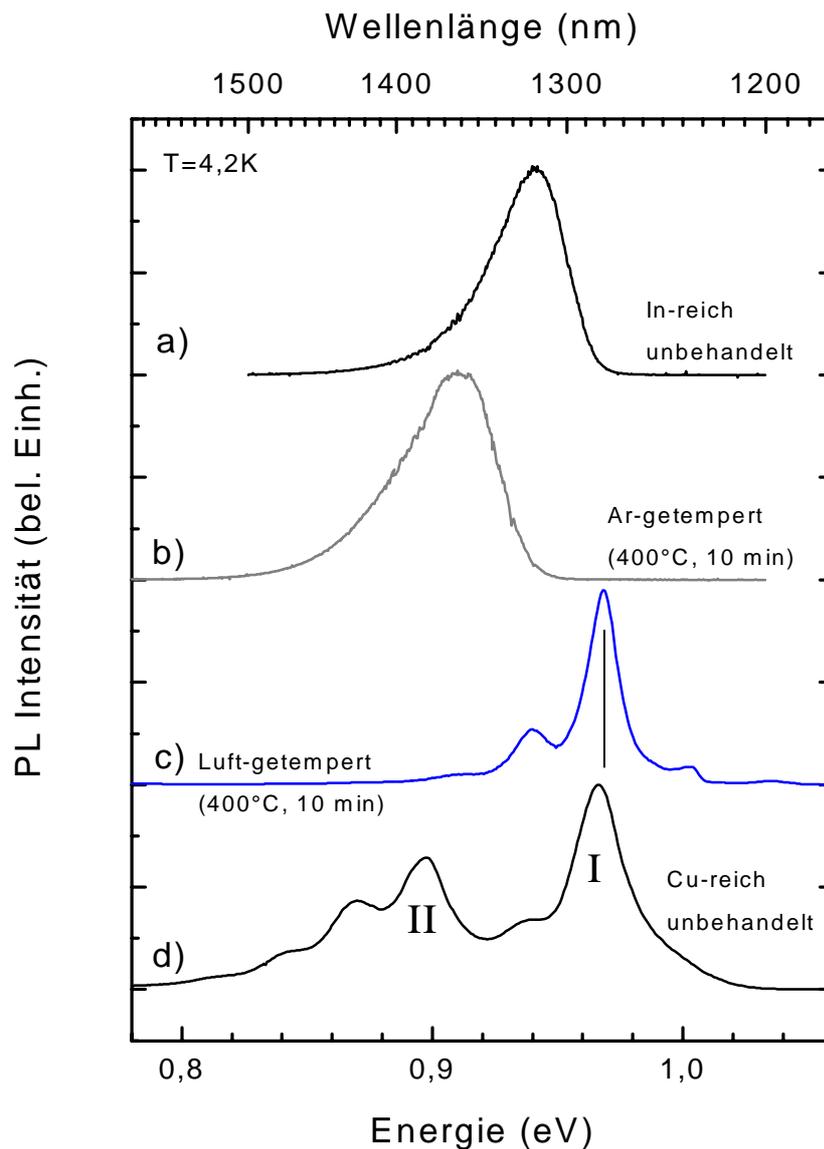


Abbildung 5.4: PL-Spektren einer In-reichen unbehandelten (a), Ar-getemperten (b) und Luft-getemperten (c) sowie einer Cu-reichen CuInSe_2 -Schicht (d). Während die Temperung in Inergas nur eine Verschiebung der Lumineszenz bewirkt, ist nach der Temperung an Luft ein strukturiertes Spektrum mit starken Ähnlichkeiten zu dem der Cu-reichen Schichten zu beobachten.

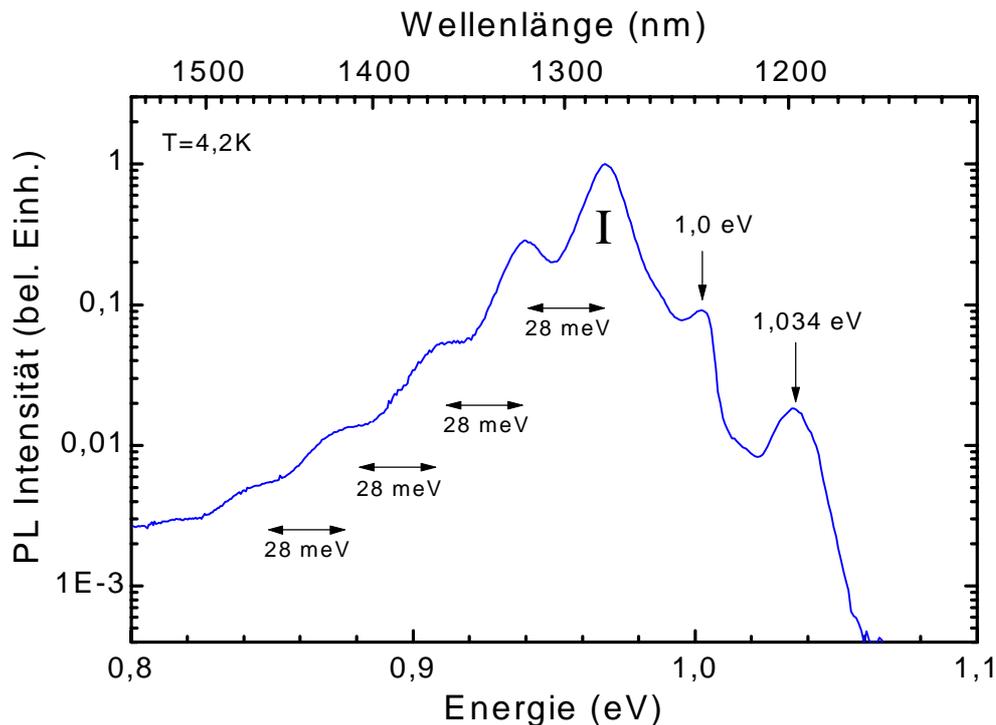


Abbildung 5.5: PL-Spektrum einer Luft-getemperten CuInSe₂-Schicht in halblogarithmischer Auftragung. Der dominante Übergang I wird von mehreren Phononenrepliken begleitet. Außerdem sind ein noch nicht identifizierter Übergang bei 1,0 eV und ein gebundenes Exziton bei 1,034 eV zu beobachten.

einen erheblichen Einfluss auf die Photolumineszenz. Die Veränderung des PL-Spektrums nach einer 10-minütigen Temperung an Luft bei 400°C ist in Abbildung 5.4 gezeigt.

Die breite und strukturlose Lumineszenz der In-reichen Probe (Abbildung 5.4a) wird durch die Nachbehandlung in ein strukturiertes Spektrum mit einem dominanten Übergang bei etwa 0,97 eV umgewandelt (Abbildung 5.4c). Dieser neue Übergang besitzt eine relativ geringe Halbwertsbreite von 25 meV und hat starke Ähnlichkeiten mit dem Übergang I in Cu-reichen Schichten (Abbildung 5.4d). Der neue Übergang nach der Temperung an Luft wird deshalb ebenfalls als Übergang I bezeichnet.

Für eine detailliertere Diskussion wurde das Spektrum der Luft-getemperten Schicht in halblogarithmischer Darstellung aufgetragen (Abbildung 5.5). In dieser Auftragung können auf der niederenergetischen Seite des Übergangs I mehrere äquidistante Repliken beobachtet werden, deren energetischer Abstand der LO-Phononenenergie von 28 meV entspricht. Da im Gegensatz zu Cu-reichen Schichten die Phononenrepliken nicht von einem Übergang II bei 0,9 eV überlagert werden, ist eine Auflösung bis zur vierten Ordnung möglich. Aus den Intensitätsverhältnissen der Repliken lässt sich der Huang-Rhys-Parameter S der Kopplung an das Gitter zu $S = 0,3 \pm 0,05$ bestimmen. Dieser Wert stimmt nahezu perfekt mit dem für Cu-reiche Schichten ($S = 0,3$) überein (siehe Kapitel 4.3.1).

Die identische Energieposition und Phononenstruktur der Übergänge I in der Cu-reichen und in der getemperten In-reichen Schicht lassen vermuten, dass auch die Rekombinationsprozesse gleich sind. Diese Vermutung wird im Folgenden noch durch weitere Messungen bestätigt. Wie in den Cu-reichen Schichten liegt dann nach der Temperung eine DAP-Rekombination zwischen einem flachen Donator mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 10$ meV und einem Akzeptor mit $E_A = 75$ meV vor.

Bei 1,0 eV tritt ein weiterer Übergang auf, dessen Intensität mit zunehmender Temperzeit ansteigt. Der Übergang bei 1,0 eV wird auch in Cu-reichen Einkristallen beobachtet [Cha98] [Eis98]. Nach Migliorato et al. tritt dieser Rekombinationsprozess bei einem Selenüberschuss während der Kristallzüchtung auf [Mig75].

Mit sehr geringer Intensität ist ein weiterer Übergang bei 1,034 eV zu beobachten, der auf die Rekombination eines gebundenen Exzitons zurückzuführen ist [Mud98] [Schö97]. Die Halbwertsbreite ist mit 20 meV für eine exzitonische Rekombination relativ hoch und deutet auf Inhomogenitäten oder auf eine Störung durch geladene Defekte hin. Dennoch ist das Auftreten eines Exzitons ein Indiz für eine Verbesserung der elektronischen Schichteigenschaften. In unbehandelten In-reichen Schichten sind aufgrund der vorliegenden Potentialfluktuationen keinerlei exzitonische Prozesse zu beobachten.

Um sicherzustellen, dass die Umwandlung in ein strukturiertes Spektrum durch die Reaktion mit Sauerstoff hervorgerufen wird und nicht mit anderen Komponenten der Luft, wurden die In-reichen Schichten unter identischen Bedingungen ($T = 400^\circ\text{C}$, $t = 10$ min) in Argon sowie in feuchter und trockener N_2 -Atmosphäre getempert. Die Temperungen führten jedoch lediglich zu einer Rotverschiebung der Spektren, wie in Abbildung 5.4b exemplarisch für die Behandlung in Ar-Atmosphäre gezeigt ist. Es ist anzunehmen, dass die Verschiebung der Lumineszenz, wie bereits in Kapitel 5.1.1 diskutiert, auf den reinen Temperatureffekt zurückzuführen ist. Eine Umwandlung der PL-Spektren konnte nur in Luft oder in reiner Sauerstoffatmosphäre beobachtet werden. Somit ist Sauerstoff die Komponente in der Luft, die für die veränderten Eigenschaften der Photolumineszenz verantwortlich ist.

Die kritische Temperatur für den Temperprozess scheint bei $T = 400^\circ\text{C}$ zu liegen. Zumindest für die angewandten Prozesszeiten von 10 bis 60 min ist für geringere Temperaturen keine Veränderung der PL-Linienform zu beobachten. Die Maxima der Spektren werden in diesem Temperaturbereich – wie auch für die Temperung in Inertgas-Atmosphäre beobachtet – lediglich um etwa 20 meV zu niedrigeren Energien verschoben. Offensichtlich ist in diesem Bereich nur der Temperatureffekt sichtbar, die Reaktion der Schicht mit Sauerstoff findet erst bei höheren Temperaturen ($T \geq 400^\circ\text{C}$) statt. Ab Tempertemperaturen von 500°C verfärbt sich dann die Schicht und beginnt sich vom Substrat zu lösen, so dass eine weitere Temperaturerhöhung nicht sinnvoll ist.

Die Veränderung der PL-Spektren ist mit einem starken Rückgang der Lumineszenzintensität verbunden (Abbildung 5.6). Unterhalb der kritischen Temperatur von $T = 400^\circ\text{C}$ bleibt die Intensität trotz der Rotverschiebung der Lumineszenz relativ konstant. Ab der Temperaturnote von 400°C nimmt die Intensität dann sprunghaft um vier Größenordnungen ab und bleibt auch bei weiterer Temperaturerhöhung auf diesem Wert. Eine Temperung in Inertgas unter identischen Bedingungen hat keinen signifikanten Einfluss auf die PL-Intensität.

Der starke Rückgang der Intensität kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen könnten durch die Reaktion mit Sauerstoff nichtstrahlende Rekombinationszentren generiert werden, die in Konkurrenz zu dem Lumineszenzprozess ablaufen. Zum anderen ist zu berücksichtigen, dass durch die Reaktion mit Sauerstoff der Rekombinationsprozess verändert wird. Die verringerte Intensität kann deshalb auch darauf zurückzuführen sein, dass die Einfangraten und die Übergangswahrscheinlichkeiten der DAP-Rekombination nach der Temperung geringer sind als für eine Rekombination zwischen Bandfluktuationen.

Im Folgenden werden alle Temperschritte, soweit nicht anders angegeben, bei $T = 400^\circ\text{C}$ und $t = 10$ min durchgeführt.

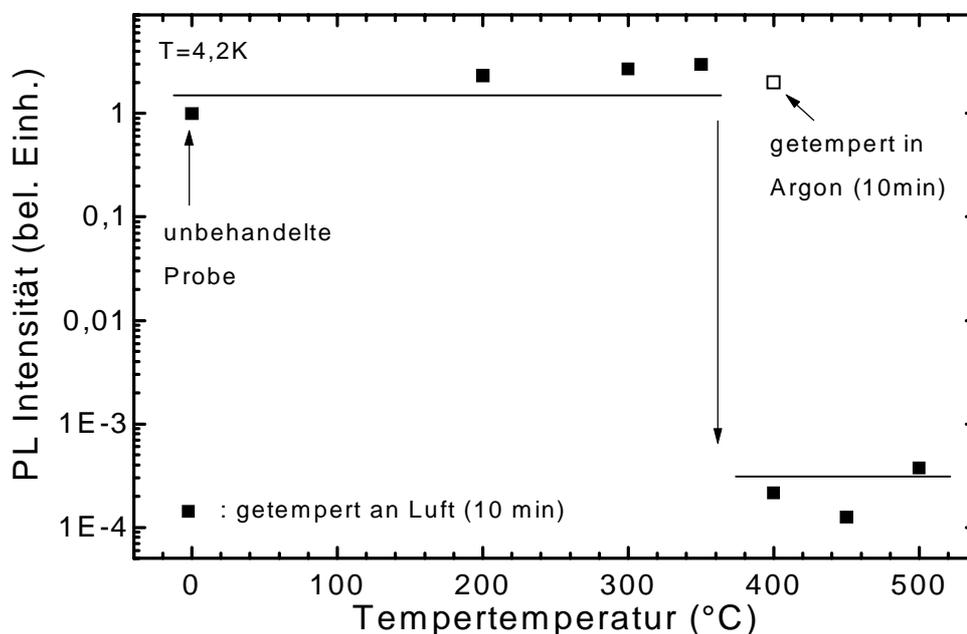


Abbildung 5.6: Intensität am Lumineszenz-Maximum einer Luft-getemperten Schicht in Abhängigkeit der Prozess-temperatur. Die beobachtete Veränderung des PL-Spektrums bei $T = 400^\circ\text{C}$ wird begleitet von einer abrupten Abnahme der Intensität. Nach einem Temperschritt in Argon verändert sich die Intensität kaum.

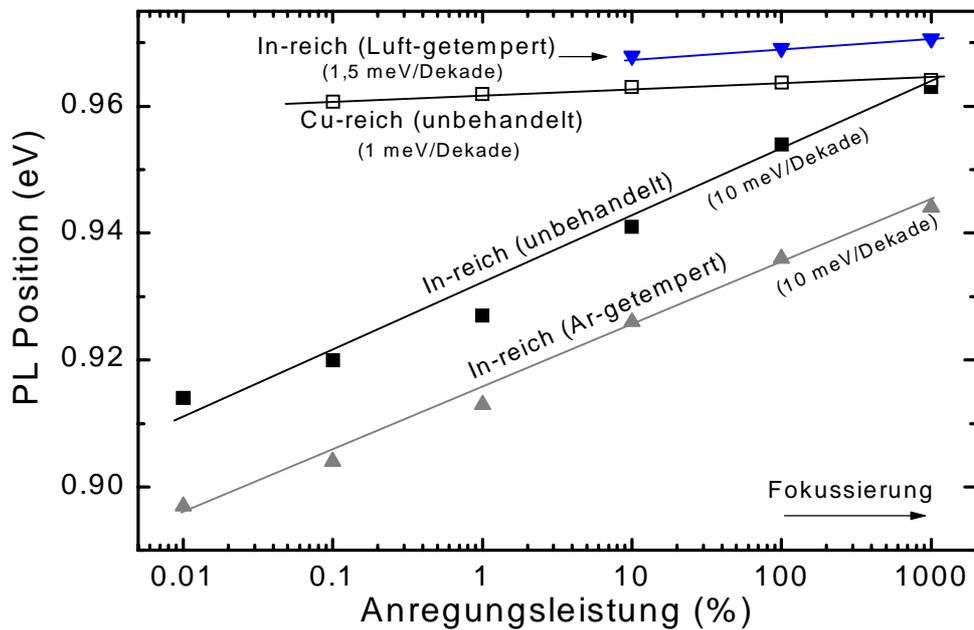


Abbildung 5.7: Verschiebung der PL-Energiepositionen mit der Anregungsleistung. Durch die Temperung an Luft wird die starke Leistungsabhängigkeit von 10 meV/Dekade auf 1,5 meV/Dekade reduziert. In Cu-reichen Schichten liegt die Verschiebung bei 1 meV/Dekade.

Mit der Umwandlung des PL-Spektrum nach der Luft-Temperung verändert sich auch die Abhängigkeit der Lumineszenzenergie von der Anregungsleistung (Abbildung 5.7). In der unbehandelten In-reichen Schicht kann eine Verschiebung des Maximums von 10 meV pro Dekade Anregungsleistung über mehr als fünf Dekaden beobachtet werden, wobei weder im hoch- noch niederenergetischen Bereich eine Sättigung auftritt. Die Temperung in Ar-Atmosphäre führt zwar zu einer verringerten Lumineszenzenergie ($\Delta E \approx 20$ meV), die starke Abhängigkeit von der Anregungsleistung bleibt jedoch mit 10 meV/Dekade unverändert. Wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, ist diese starke Verschiebung eine charakteristische Eigenschaft einer Rekombination zwischen Bandfluktuationen.

Erst nach Temperung der Schichten an Luft ist eine deutliche Veränderung zu beobachten. Der dominante Übergang I verschiebt dann nur noch mit etwa 1,5 meV/Dekade. Im Gegensatz zu den intensitätsstarken unbehandelten Schichten kann hier jedoch die Anregungsleistung nur um zwei Größenordnungen variiert werden bevor das geringe Signal-Rausch-Verhältnis eine Auswertung unmöglich macht. Für Übergang I der Cu-reichen Schicht wurde fast die gleiche Abhängigkeit von 1 meV/Dekade beobachtet.

Diese Reduktion der Leistungsabhängigkeit ist ein weiteres deutliches Indiz dafür, dass durch die Temperung der Rekombinationsprozess fundamental verändert wird und dass ebenso wie in der Cu-reichen Schicht eine DAP-Rekombination vorliegt.

5.1.2.2 Absorptions-/PLE-Messungen

Der Abbau der Bandfluktuationen spiegelt sich auch in der Veränderung der Absorptions- bzw. der PLE-Spektren wider. Das Absorptionsspektrum einer unbehandelten In-reichen Schicht zeigt keine klare Bandkante, sondern Bandausläufer, die durch Potentialfluktuationen hervorgerufen werden (Abbildung 5.8). Nach der Temperung der Schicht in Argon erhöht sich die Amplitude der Fluktuationen - wie das aufgrund der Rotverschiebung der Lumineszenz zu erwarten ist - und die Bandkante wird zunehmend verschmiert.

Durch die Temperung an Luft wird eine klare Bandkante mit einer starken Absorption bei 1,044 eV sichtbar. Dieser Übergang bei 1,044 eV wird von zahlreichen Gruppen beobachtet und wird als Generation eines freien Exzitons interpretiert [Wag98b] [Chi97] [Mud98]. Die Ähnlichkeiten der Luft-getemperten und der Cu-reichen Schichten spiegeln sich auch im Absorptionsverhalten wider: die Spektren sind nahezu identisch (siehe [Wag98a]). Da in einem Halbleiter, in dem Bandfluktuationen vorherrschen, die Linienform der Absorptionsspektren von der Störstellendichte abhängt, belegen die Messungen eine klare Reduktion der Dichte an geladenen Störstellen N_t nach der Temperung an Luft.

Eine quantitative Auswertung gemäß Gleichung 4.6 ergibt eine Defektkonzentration von $N_t = 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in der unbehandelten Probe und einen deutlichen Anstieg der Dichte auf $N_t = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ nach der Temperung in Inertgas. Die Abnahme der Defektdichte nach der

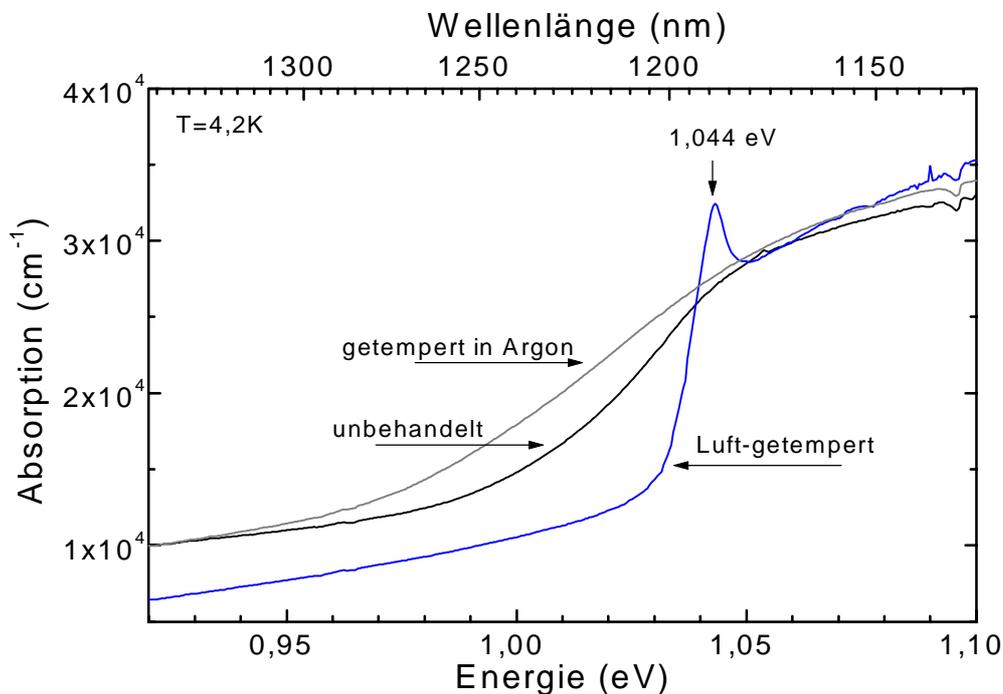


Abbildung 5.8: Absorptions-Spektren bei $T = 4,2 \text{ K}$. Nach der Temperung an Luft bei 400°C ist eine klare Bandkante mit exzitonischer Absorption bei $1,044 \text{ eV}$ zu beobachten. Die Temperung in Inertgas führt dagegen zu einer noch flacher verlaufenden Bandkante.

Temperung in Luft kann über diese Theorie nicht bestimmt werden, da der Absorptionsprozess dann offensichtlich nicht mehr zwischen fluktuierenden Zuständen stattfindet.

Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen ermöglichen außerdem eine Abschätzung der Eindringtiefe von Sauerstoff während des Temperprozesses. Während zahlreiche Arbeitsgruppen die Passivierung von Oberflächendefekten und die Bildung von Oxidphasen an der Oberfläche beobachten (siehe Kapitel 4.4), wird durch das veränderte Absorptionsverhalten der Schichten offensichtlich, dass unter den hier angewandten Temperbedingungen das gesamte Kristallvolumen beeinflusst wird. Die klare Reduktion der Absorption im Subbandbereich kann nur mit einem Abbau von Potentialfluktuationen in der gesamten Tiefe erklärt werden. Demnach reagieren die CuInSe₂-Kristallite mit dem Durchmesser von 100 bis 1000 nm vollständig mit Sauerstoff.

Die Verbindung zwischen Rekombinations- und Absorptionsprozessen lässt sich mit PLE-Messungen herstellen. Für das PLE-Spektrum der getemperten Schicht wurde die Intensität am Übergang I detektiert und die Anregungsenergie variiert. Das Spektrum (hier nicht gezeigt) ist nahezu identisch mit dem der Absorption. Die Lumineszenz wird somit über Band-Band-Absorption bzw. Absorption über exzitonische Prozesse in CuInSe₂ angeregt. Damit wird gezeigt, dass die beobachteten Lumineszenz-Eigenschaften dem CuInSe₂-Kristall und nicht einer während des Temperprozesses entstandenen Oxidphase zuzuordnen sind.

Die Entstehung von Oxidphasen ist dadurch jedoch nicht ausgeschlossen. Die Bandlücke von In₂O₃ liegt beispielsweise bei 3,2 eV und kann aufgrund der starken Absorption von CuInSe₂ kaum nachgewiesen werden.

5.1.2.3 Elektrische Messungen

Die Temperung in Luft wirkt sich auch deutlich auf den spezifischen Widerstand und die Ladungsträgerdichte aus. Mit HALL-Messungen bei Raumtemperatur wurde ein Anstieg der Trägerdichten von 10^{16} cm^{-3} in der unbehandelten In-reichen Schicht auf 10^{18} cm^{-3} nach der Temperung in Luft bei 400°C bestimmt. Durch die Temperung sinkt die Beweglichkeit von etwa 10 cm/Vs auf 1,5 cm/Vs. Die Temperung einer Referenzschicht in Ar-Atmosphäre unter identischen Bedingungen führt zu keiner signifikanten Änderung der elektrischen Daten. Alle untersuchten Schichten sind p-leitend.

Zusammen mit der Information aus den optischen Messungen, wonach die Konzentration der geladenen Störstellen durch die Luft-Temperung stark abnimmt, lässt sich nun der Einfluss von Sauerstoff auf die Defekte interpretieren. Die Zunahme der Löcherdichte um zwei Größenordnungen ist entweder auf eine Generation von Akzeptoren oder auf eine Passivierung von Donatoren zurückzuführen. Da jedoch die Störstellendichte insgesamt abnimmt, kommt nur eine Reduktion der Donatordichte und somit eine Reduktion der Kompensation in Frage. Die Temperung in Luft bei 400°C bewirkt also eine Umwandlung von Donatoren in elektrisch inaktive Defekte.

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Widerstände ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Nach der Temperung an Luft fällt der Widerstand bedingt durch den Anstieg der Ladungsträgerdichte von $0,3 \Omega\text{cm}$ auf $0,06 \Omega\text{cm}$ ab und verändert seine Temperaturabhängigkeit. Während der Widerstand der unbehandelten Schicht bei Abkühlung auf 50 K um mehr als drei Größenordnungen ansteigt, ist in der Luft-getemperten Schicht nur eine geringe Veränderung zu beobachten. Eine mögliche Erklärung für schwache Temperaturabhängigkeit könnte sein, dass sich der Halbleiter aufgrund der hohen Akzeptordichte bereits nahe dem Mott-Übergang befindet. Unter der Annahme der Effektive-Masse-Theorie liegt die kritische Dichte für diesen Übergang in p-leitendem CuInSe_2 bei $2 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ [Rin95]. Eine Akzeptordichte in diesem Bereich ist nicht unrealistisch.

Die temperaturabhängigen Widerstandsmessungen zeigen außerdem, dass metallische Fremdphasen für den elektrischen Transport keine Rolle spielen. Wie für einen Halbleiter zu erwarten, nimmt der Widerstand mit sinkender Temperatur aufgrund der ausfrierenden Ladungen zu. Für ein Metall wäre dagegen eine deutliche Abnahme des Widerstandes zu erwarten, da die Beweglichkeit aufgrund der geringeren Phononenstreuung bei tiefen Temperaturen ansteigt. Dieses Verhalten ist beispielsweise in Cu-reichen Schichten mit metallischen CuSe-Phasen nachzuweisen [Wag98a]. Der Anstieg der Ladungsträgerkonzentration nach der Temperung ist somit nicht auf die Generation von metallischen Fremd-

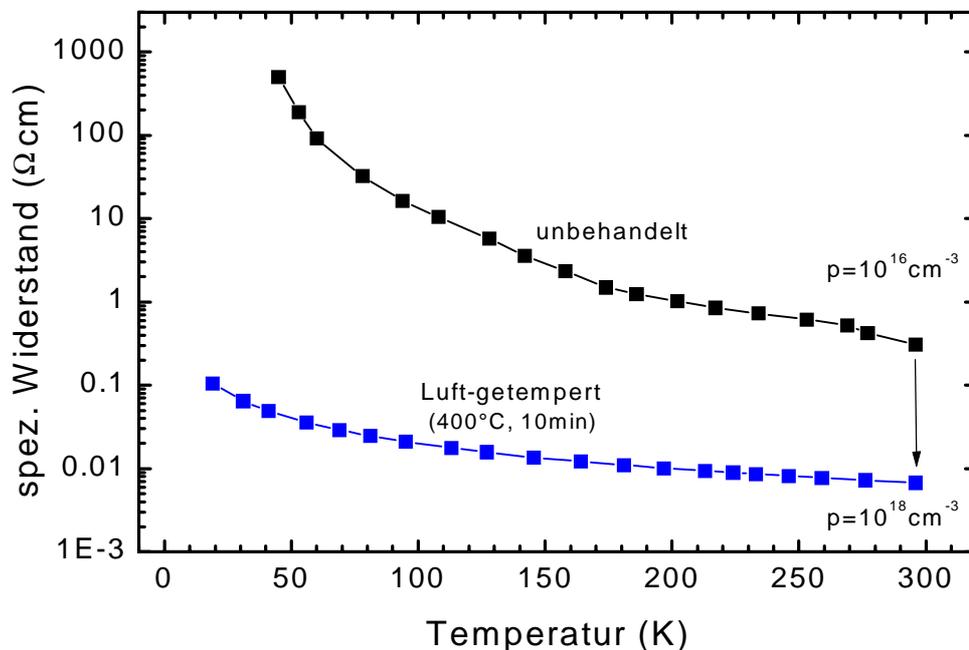


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes einer unbehandelten und einer an Luft getemperten In-reichen CuInSe_2 -Dünnschicht. Der Anstieg des Widerstandes bei tiefen Temperaturen zeigt, dass keine metallischen Fremdphasen zur Leitfähigkeit beitragen.

phasen zurückzuführen.

5.1.2.4 Strukturelle Messungen

Die Entstehung von Fremdphasen kann auch über die Änderung der Kristallstruktur mit Röntgenbeugung (XRD) detektiert werden. Abbildung 5.10 zeigt eine Θ - 2Θ -Aufnahme einer In-reichen Schicht mit drei dominanten Reflexen von CuInSe_2 und einem starken Reflex von der Molybdän Rückelektrode. Die Zuordnung der Reflexe wurde gemäß der JCPDS-Datei (40-1487) vorgenommen.

Durch die Temperung an Luft bei 400°C bleibt das Beugungsbild im wesentlichen erhalten und es treten zumindest nach kurzen Temperzeiten ($t < 20$ min) keine zusätzlichen Reflexe auf. Erst nach 30 min sind drei neue Reflexe zu beobachten, die mit zunehmender Temperzeit an Intensität gewinnen und nach 24 Stunden sehr deutlich zu beobachten sind. Nach der JCPDS-Datei (22-336) sind diese neuen Reflexe auf eine In_2O_3 -Phase zurückzuführen. Dies deutet darauf hin, dass sich während der Temperung die von Kasmersky et al. beschriebene Oxidschicht an der Oberfläche ausbildet [Kas81].

Während die Ausdehnung der In_2O_3 -Phase mit der Temperzeit kontinuierlich zunimmt, scheint der in der Photolumineszenz beobachtete Effekt bereits nach 5 bis 10 min gesättigt zu sein (siehe Kapitel 5.1.2.1). Nach dieser kurzen Temperzeit findet der Umschlag der Lumineszenz in ein strukturiertes Spektrum statt, eine weitere Temperung bis zu

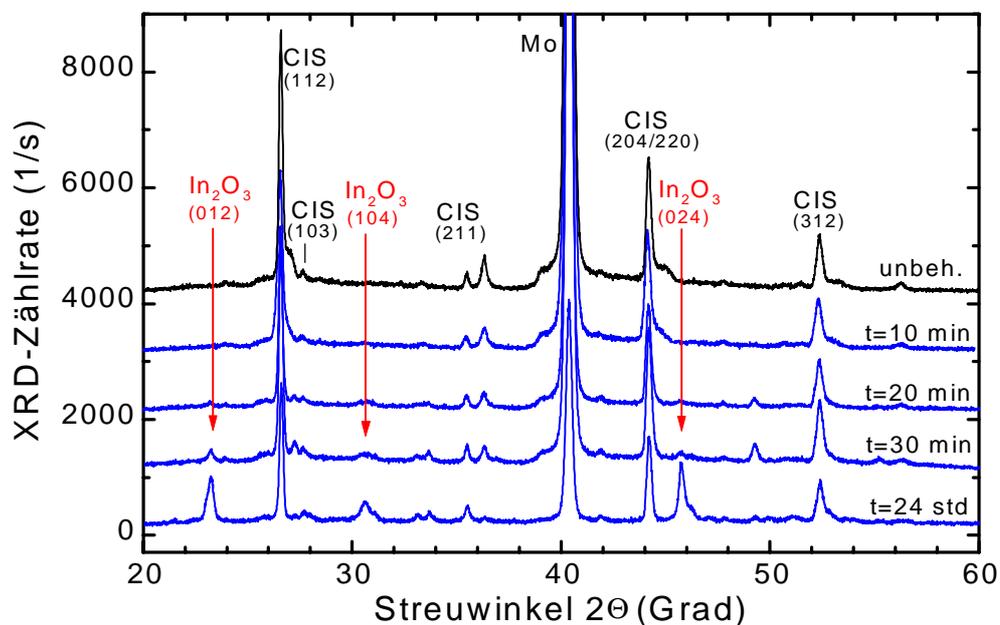


Abbildung 5.10: Röntgenbeugungs-Spektren von CuInSe_2 -Dünnschichten nach einer Temperung an Luft bei 400°C und unterschiedlichen Prozesszeiten. Nach 30 Minuten sind Reflexe einer In_2O_3 -Nebenphase zu erkennen.

24 Stunden führt dann zu keiner Veränderung mehr. Dies deutet darauf hin, dass während der Temperung zwei voneinander unabhängige Prozesse ablaufen, zum einen die Passivierung von Donatoren innerhalb der Schicht und zum anderen die von Kazmerski et al. beschriebene Oxidphasenbildung an der Oberfläche [Kaz81].

Während die Kristallstruktur der CuInSe_2 -Schicht durch die Luft-Temperung weitgehend unverändert bleibt, hat der Sauerstoff einen erheblichen Einfluss auf den Ga-reichen Bereich der Schichtrückseite. In der Vergrößerung des (112)-Reflexes ist ein gut aufgelöster Nebenreflex bei $27,2^\circ$ zu erkennen, der nicht zu dem CuInSe_2 -Kristall gehört (Abbildung 5.11). Der Reflex kann jedoch von der (112)-Gitterebene einer Ga-angereicherten CuIn(Ga)Se_2 -Phase stammen. Aufgrund des verringerten Gitterabstandes bei Substitution von Indium durch Gallium werden die Röntgenreflexe mit zunehmenden Ga/(In+Ga)-Gehalt zu höheren Winkeln verschoben. Unter Annahme einer linearen Verschiebung und einem Streuwinkel von $27,7^\circ$ für den (112)-Reflex in CuGaSe_2 (JCPDS 35-1100) kann die Ga-Konzentration zu 50 % abgeschätzt werden.

Die Genauigkeit dieser Abschätzung wird durch den Fehler bei der Bestimmung der Winkelposition des Röntgenreflexes limitiert. Nimmt man bedingt durch die Halbwertsbreite der Reflexe einen Fehler von $0,02^\circ$ in der Winkelbestimmung an, so erhält man eine Auflösung von 2 % für die Bestimmung der Ga-Konzentration.

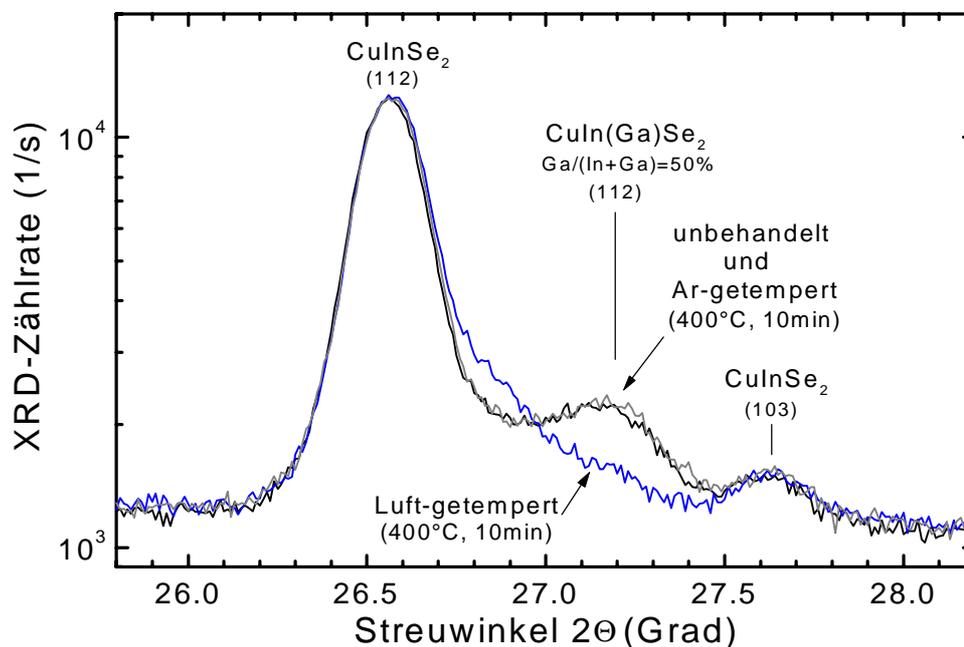


Abbildung 5.11: Vergrößerung des (112)-Reflexes aus dem Röntgenbeugungsspektrum. Nach einer Temperung in Argon bleibt das Spektrum unverändert. Der intensitätsschwache Nebenreflex bei $27,2^\circ$ ist auf die CuIn(Ga)Se_2 -Phase an der Schichtrückseite zurückzuführen und verschwindet nach der Temperung an Luft.

Durch die klare Trennung der beiden Reflexe in Abbildung 5.11 wird deutlich, dass in den Schichten kein stetiger Gallium-Gradient vorliegt, sondern dass Gallium an der Schichtrückseite sprunghaft auf 50 % ansteigt.

Durch Tempern der Schicht in Inertgas wird der Nebenreflex der Ga-angereicherten Rückseite offensichtlich nicht beeinflusst (Abbildung 5.11). Nach einer nur 10-minütigen Temperung an Luft ist der Nebenreflex jedoch nahezu verschwunden. Eine Möglichkeit wäre, dass die kristalline Struktur durch den Temperschnitt zerstört wird und so der XRD-Reflex stark verbreitert wird und nicht mehr vom Untergrund zu trennen ist. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass Gallium durch die Reaktion mit Sauerstoff der Schicht entzogen wird. Die CuIn(Ga)Se₂-Schichtrückseite scheint somit deutlich stärker auf Sauerstoff zu reagieren, als die Ga-freie CuInSe₂-Schicht.

5.1.2.5 SIMS-Messungen

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung der Schichten wurden SIMS-Tiefenprofile gemessen (Abbildung 5.12). Die Schichttiefe wird durch die Sputterzeit angegeben. Ab etwa 6000 s ist die CuInSe₂-Schicht abgetragen und die Signale fallen stark ab, da sich das dahinterliegende isolierende Glassubstrat auflädt. Die Sputterzeit von 6000 s entspricht somit der Dicke der CuInSe₂-Schicht, also einer Tiefe von 1,5 µm. Für die Vergleichbarkeit der Daten wurden die Intensitäten auf die maximale Höhe des Cu-Signals normiert.

Die Annahme, dass die Veränderung der XRD-Spektren auf eine Reaktion der Ga-reichen Schichtrückseite zurückzuführen ist, kann mit SIMS bestätigt werden. Während die Elemente Kupfer, Indium und Selen durch die Temperung an Luft nur wenig verändert werden, ist eine deutliche Auswirkung auf Gallium zu erkennen (Abbildung 5.12). Das Ga-Signal nimmt auf der Schichtrückseite deutlich ab. Es ist jedoch schwierig aus dieser Messung eine exakte Konzentrationsänderung abzuleiten, da die SIMS-Signale im Wesentlichen von der Ionisierungswahrscheinlichkeit bestimmt werden. Diese Wahrscheinlichkeit hängt jedoch von der lokalen Umgebung beim Sputterprozess ab (Matrix-Effekt). Eine Änderung der chemischen Bindung führt also zu einer veränderten Nachweiswahrscheinlichkeit. Aus diesem Grund könnte auch der Anstieg von Gallium an der Oberfläche ein Artefakt sein, da die Signaländerung parallel zu dem Sauerstoffsignal verläuft.

Um die Auslöschung des (112)-Reflexes der CuIn(Ga)Se₂-Schicht in der XRD-Messung zu erklären, muss angenommen werden, dass Gallium vollständig aus dieser Schicht extrahiert wird, oder dass deren kristalline Struktur zerstört wird. Da Gallium weiterhin nachweisbar ist, ist davon auszugehen, dass Gallium in einer anderen Bindung vorliegt. Es ist naheliegend, dass Gallium nach der Temperung an Luft als Oxid vorliegt.

Die Sauerstoffkonzentration steigt im gesamten Volumen an. Wie bereits zur Interpretation des veränderten Absorptionsverhaltens angenommen, reagiert nicht nur die Oberfläche, sondern das gesamte Volumen mit Sauerstoff. Ein besonders starker Sauerstoffeinbau konnte an der Oberfläche verzeichnet werden. Dies könnte auf die Bildung einer Oxidphase zurückgeführt werden, die zumindest für größere Temperzeiten auch in XRD beobachtet werden kann (Kapitel 5.1.2.4).

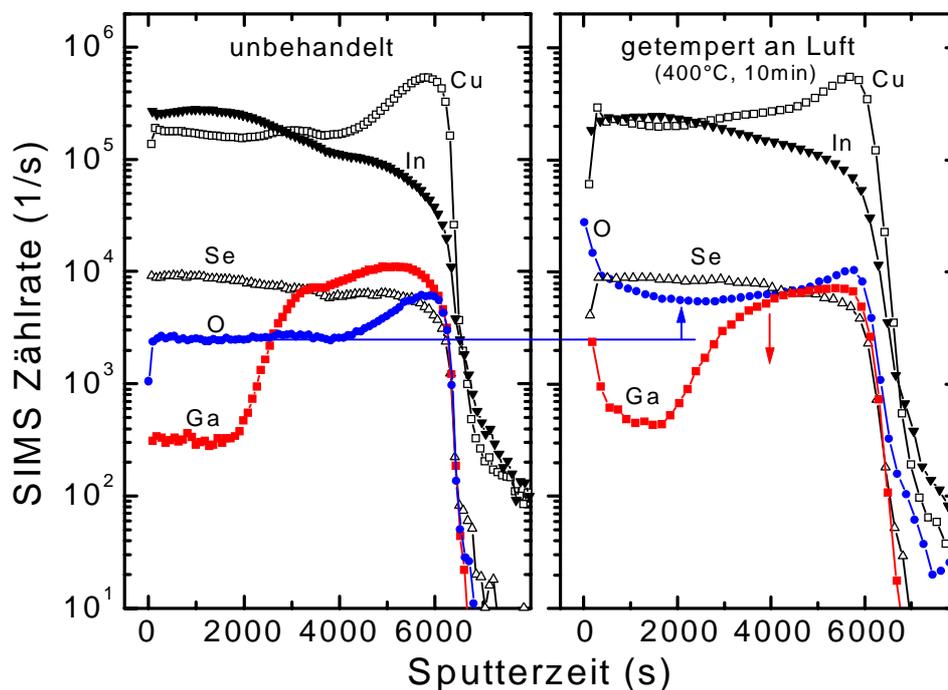


Abbildung 5.12: SIMS-Tiefenprofile an CuInSe_2 . Nach der Temperung an Luft nimmt das Sauerstoff-Signal in der gesamten Schicht und insbesondere an der Oberfläche zu. Außerdem nimmt das Gallium-Signal an der Schichtrückseite ab.

Weniger deutlich verändert sich auch das Cu/In-Verhältnis. Die Schichten scheinen nach der Temperung Cu-reicher zu werden. Aber auch hier ist eine quantitative Aussage aufgrund der möglichen Matrix-Effekte und der nur geringen Signal-Änderungen schwierig. Nach den XRD- und SIMS-Messungen ist das Verhalten der Ga-freien CuInSe_2 -Schicht und der Ga-angereicherten Schichtrückseite sehr unterschiedlich. Um die Reaktion zwischen Gallium und Sauerstoff näher zu beleuchten, werden in den folgenden Kapiteln $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ -Schichten untersucht.

5.1.3 Temperungen von koverdampften Schichten in Sauerstoff

Der wesentliche Unterschied der koverdampften Schichten vom IPE Stuttgart zu den im vorherigen Kapitel untersuchten RTP-Schichten liegt in der Ga-Konzentration. In den koverdampften Schichten liegt das $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ -Verhältnis unabhängig von der Schichttiefe bei etwa 30 %. Als Referenz zu diesen quaternären $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ -Standardproben stand außerdem eine Serie Ga-freier CuInSe_2 -Schichten aus dem selben Herstellungsprozess zur Verfügung, so dass die Rolle von Gallium bei der Temperung an Luft eingehend untersucht werden konnte.

5.1.3.1 Photolumineszenz-Messungen

Zunächst wurde eine Ga-freie Schicht aus dem Koverdampfungs-Prozess an Luft getempert um die Reproduzierbarkeit der im vorherigen Kapitel beobachteten Effekte zu garantieren (Abbildung 5.13). Vor der Temperung zeigt das PL-Spektrum analog zu dem der RTP-Schicht eine dominante Rekombination bei 0,95 eV sowie einen weiteren Übergang bei 0,86 eV. Die koverdampften Schichten, die umfassend von Zott et al. charakterisiert wurden [Pue96] [Zot96] [Zot97], verhalten sich in Absorption und Photolumineszenz sehr ähnlich zu den RTP-Schichten. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass auch in diesen Schichten eine Rekombination zwischen Bandfluktuationen (Kapitel 4.3.2) vorliegt. Im Gegensatz zu den RTP-Schichten tritt in den koverdampften CuInSe_2 -Schichten ein zusätzlicher Übergang bei 0,86 eV auf. Nach Zott et al. ist dieser niederenergetische Übergang auf einen separaten Rekombinationsprozess zwischen diskreten Defekten in CuInSe_2 zurückzuführen [Zot96]. Aus den Untersuchung an CuInSe_2 -Einkristallen ergeben sich jedoch Hinweise, dass der niederenergetische Übergang auch aus einer zweiten Phase stammen könnte und ebenfalls auf eine Rekombination zwischen Bandfluktuationen zurückzuführen ist [Bei99].

Nach einer 10-minütigen Temperung an Luft bei 400°C ist wie in den RTP-Schichten ein

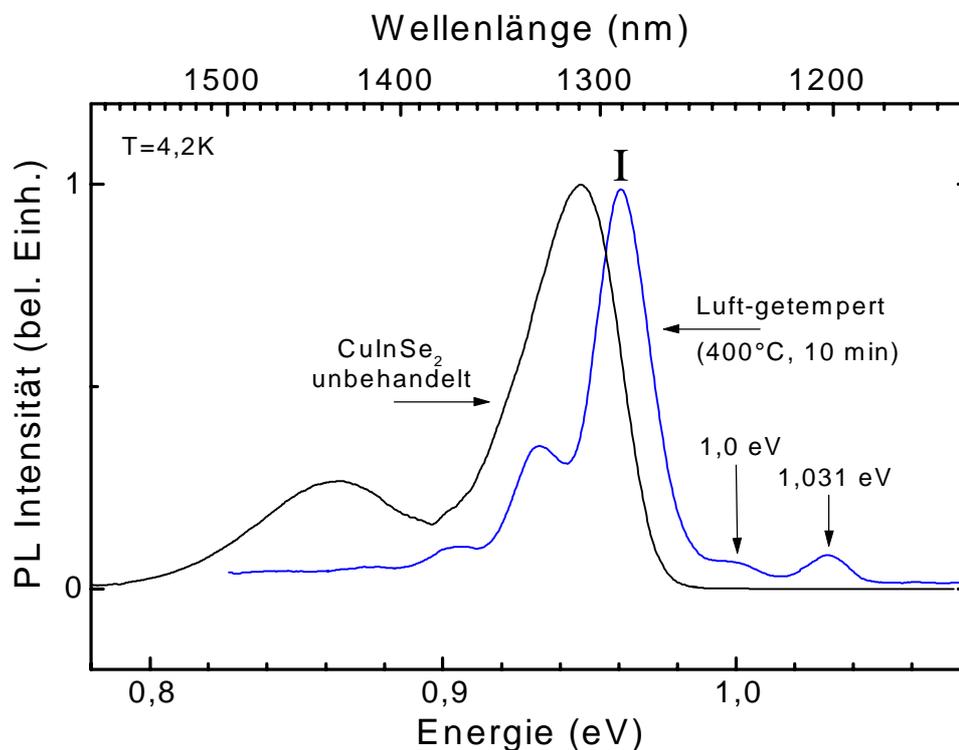


Abbildung 5.13: PL-Spektren einer koverdampften In-reichen CuInSe_2 -Schicht vor und nach der Temperung an Luft. In dieser Ga-freien Schicht wird, wie auch bei den RTP-Schichten, eine Umwandlung in ein strukturiertes Spektrum beobachtet.

strukturiertes Spektrum zu beobachten, in dem der aus Cu-reichen Schichten bekannte Übergang I dominiert (Abbildung 5.13). Der Übergang wird von mehreren Phononenrepliken mit dem Abstand von 28 meV begleitet. Auf der hochenergetischen Seite sind der Übergang bei 1,0 eV sowie die Rekombination des gebundenen Exzitons bei 1,031 eV zu beobachten.

Die Veränderung der Photolumineszenz-Eigenschaften ist vergleichbar mit dem Verhalten der RTP-Schichten (Kapitel 5.1.2) und zeigt, dass durch den Temperprozess ein schwach kompensierter Halbleiter entsteht. Trotz der unterschiedlichen Herstellungsverfahren ist somit auch in diesen Schichten die Passivierung von Donatoren möglich.

Die PL-Spektren der CuIn(Ga)Se₂-Schichten mit 30 % Gallium besitzen im Vergleich zu den Ga-freien Schichten eine sehr ähnliche Linienform (Abbildung 5.14). Das Maximum der Lumineszenz liegt bedingt durch die vergrößerte Bandlücke bei höheren Energien und ist bei 1,1 eV zu finden. Die Energie der Bandlücke ist bei einem Ga-Anteil von 30 % gegenüber der Ga-freien CuInSe₂-Schicht um etwa 200 meV vergrößert (Gleichung 2.1). Die im Vergleich zu den Ga-freien Schichten deutlich größere Halbwertsbreite von 60 meV (gegenüber 40 meV) kann auf die erhöhte Defektdichte und somit vergrößerte Amplitude der Bandfluktuationen zurückzuführen sein (siehe Kapitel 4.3.2).

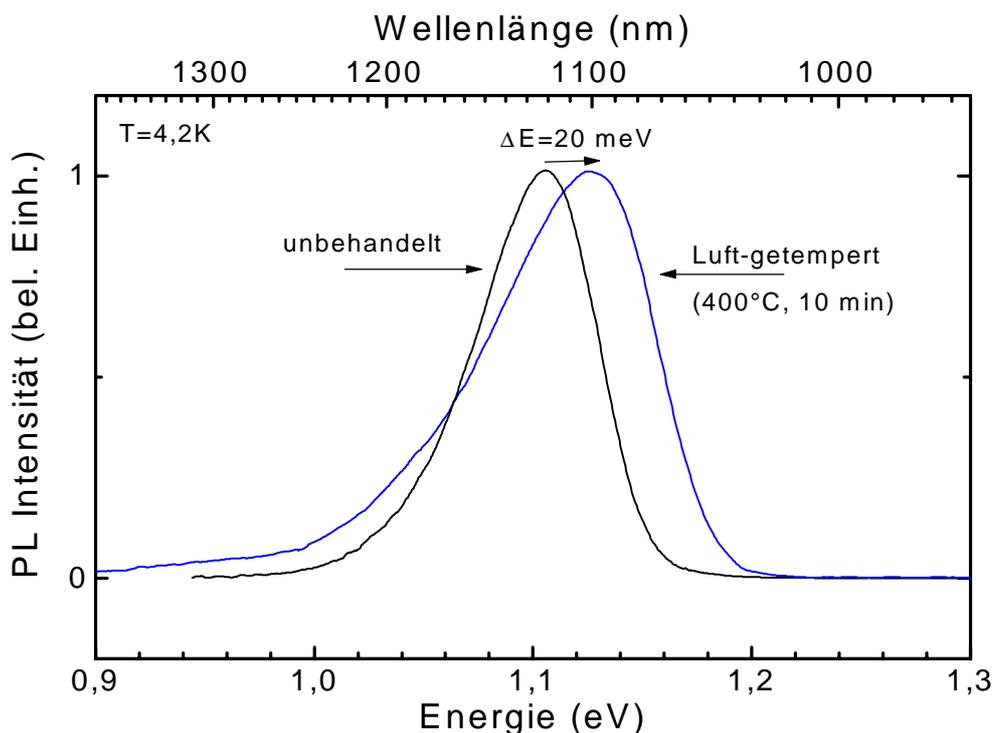


Abbildung 5.14: Veränderung des PL-Spektrums einer CuIn(Ga)Se₂-Schicht mit 30 % Gallium nach der Temperung an Luft bei 400°C. Im Gegensatz zu den Ga-freien Schichten ist hier kein Übergang in eine strukturierte Lumineszenz, sondern lediglich eine Blauverschiebung des Maximums zu beobachten.

Trotz der Ähnlichkeiten in der Lumineszenz ist jedoch bei Vorliegen von Gallium nach der Luft-Temperung kein Umschlag in ein strukturiertes Spektrum zu beobachten. Vielmehr bleibt der breite Übergang erhalten, die Halbwertsbreite nimmt sogar noch weiter zu. Exzitonische Rekombinationen treten nicht auf. Durch die Temperung wird jedoch die Lumineszenz um etwa 20 meV zu höheren Energien verschoben (Abbildung 5.14).

Auch nach Änderung der Temperparameter zeigte sich der gleiche Effekt. Die Temperatur wurde zwischen 200 und 500°C variiert bei Temperzeiten bis zu 60 Minuten, aber die Spektren änderten sich nicht wesentlich und die unstrukturierte Lumineszenz blieb erhalten.

Während sich die PL-Linienform nicht wesentlich verändert, tritt jedoch eine sprunghafte Abnahme der PL-Intensität auf. Wie bereits bei den Ga-freien Schichten beobachtet, scheint eine kritische Temperatur von $T_C = 400^\circ\text{C}$ zu existieren (siehe Abbildung 5.6), unterhalb der durch einen Tempersschritt an Luft keine signifikante Veränderung der Intensität auftritt. Für $T \geq 400^\circ\text{C}$ sinkt dann die Intensität um etwa vier Größenordnungen ab.

Die beobachtete Blau-Verschiebung der Lumineszenz um etwa 20 meV ist ein erstes Indiz für eine Verkleinerung der Bandfluktuationen nach der Temperung an Luft. Die Verringerung der Kompensation kann auch durch die Abhängigkeit der PL-Spektren von der Anregungsleistung bestätigt werden. In Abbildung 5.15 ist die Energieverschiebung der beiden

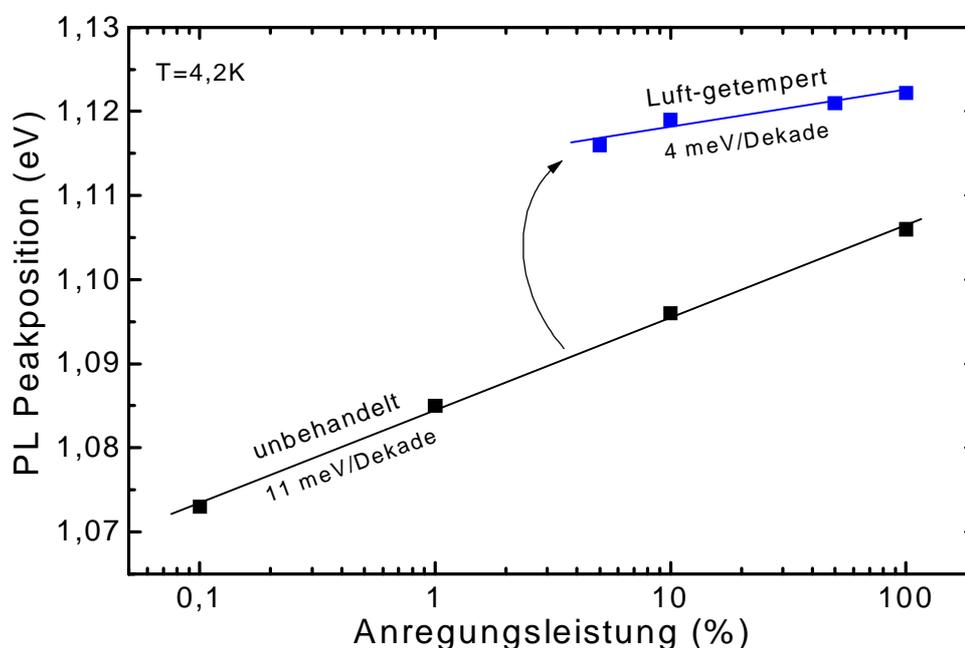


Abbildung 5.15: Abhängigkeit der Lumineszenzenergie von der Anregungsleistung. Durch eine 10-minütige Temperung an Luft bei 400°C wird die Verschiebung der Lumineszenz von 11 meV/Dekade auf 4 meV/Dekade reduziert.

PL-Spektren aus Abbildung 5.14 dargestellt. Durch die Temperung wird die starke Leistungsabhängigkeit der Energieposition von 11 meV/Dekade auf einen Wert von 4 meV/Dekade reduziert. Damit wurde zwar noch nicht der typische Wert für schwach kompensiertes CuInSe_2 (≈ 1 meV/Dekade) erreicht, dennoch zeigt die Reduktion der Steigung klar, dass der Einfluss der Bandfluktuationen stark abgenommen hat.

Mit dem Abbau der Bandfluktuationen müsste sich eigentlich auch die Halbwertsbreite der Lumineszenz verringern. In Abbildung 5.14 ist jedoch eine deutliche Zunahme zu beobachten, die mit dem diskutierten Modell zunächst nicht vereinbar ist. Nach der Temperung muss somit noch eine weitere Störung vorliegen. Beispielsweise könnte die Verbreiterung der Spektren durch eine inhomogene Verteilung von Gallium und somit eine lokal variierenden Bandlückenenergie hervorgerufen werden.

5.1.3.2 PLE-Messungen

An den vorliegenden Proben konnten aufgrund der Molybdän-Rückelektrode keine Absorptionsmessungen durchgeführt werden. PLE-Spektren mit der Detektionsenergie am Maximum der Lumineszenz sind in Abbildung 5.16 dargestellt.

Die unbehandelte Schicht zeigt zunächst eine verwaschene Anregungskante, die starke

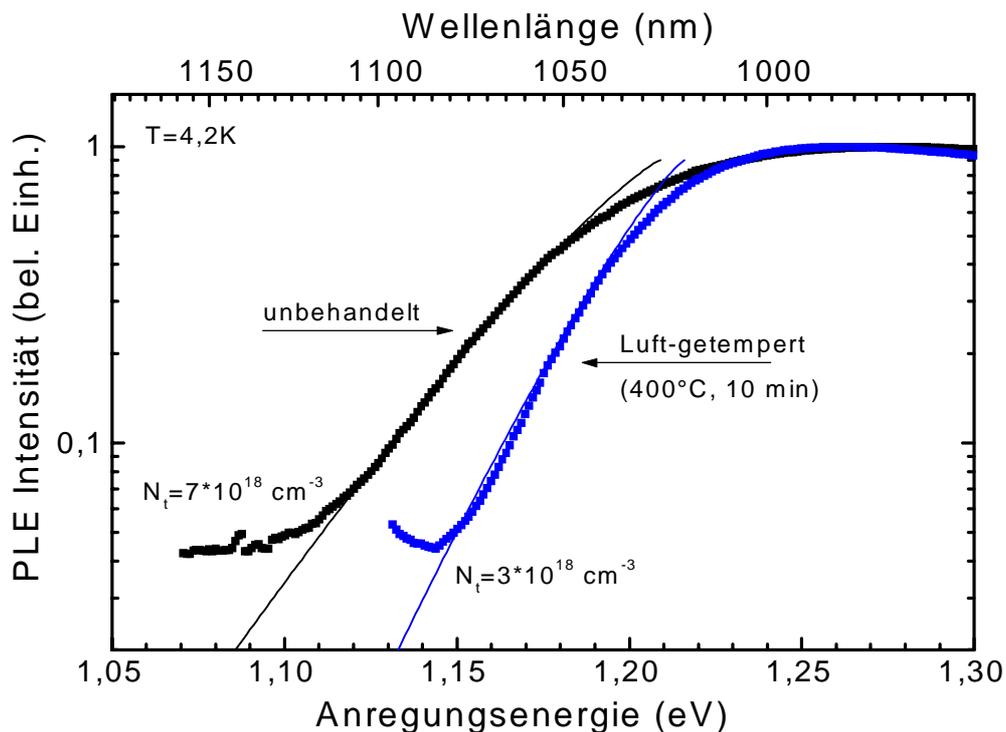


Abbildung 5.16: PLE-Spektren einer koverdampften CuIn(Ga)Se_2 -Schicht vor und nach der Temperung an Luft. Die rechnerische Anpassung der Linienform nach Gleichung 4.6 ergibt eine Reduktion der Störstellendichte von $N_t = 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ auf $N_t = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ durch den Tempereschritt.

Ähnlichkeiten mit dem Spektrum einer Ga-freien Schicht hat. Das Spektrum ist jedoch aufgrund der größeren Bandlücke in CuIn(Ga)Se_2 zu höheren Energien verschoben. Wie bereits für die Interpretation der Photolumineszenz diskutiert, ist ein Galliumeinbau von 30 % mit einer Erhöhung der Bandlückenenergie von etwa 200 meV verbunden (Kapitel 5.1.3.1). Eine Analyse der Linienform gemäß Gleichung 4.6 ergibt für die unbehandelten Proben eine Störstellendichte von $N_t = 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, die fast doppelt so hoch ist wie die der Ga-freien Schicht mit $N_t = 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (Kapitel 5.1.2.2). Die erhöhte Störstellenkonzentration in den vorliegenden CuIn(Ga)Se_2 -Schichten kann die Erklärung für die große Halbwertsbreite des in Kapitel 5.1.3.1 diskutierten PL-Spektrums sein.

Nach der Temperung in Luft ist im Gegensatz zu den Ga-freien Schichten keine klare Bandkante mit exzitonischer Rekombination zu beobachten. Dennoch ist ein deutlicher Trend zu erkennen, die Steigung der Bandkante wird vergrößert und die Amplitude der Bandfluktuationen nimmt ab. Eine Anpassung der Linienform mit Gleichung 4.6 ergibt eine deutliche Reduktion der Störstellendichte auf $N_t = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Zusammen mit der Blauverschiebung der Lumineszenz und der veränderten Leistungsabhängigkeit ergibt sich ein konsistentes Bild: die Amplitude der Bandfluktuationen wird durch die Temperung in Luft reduziert. Ein vollständiger Abbau der Fluktuationen und Übergang in einen schwach kompensierten Halbleiter mit einer DAP-Rekombination findet jedoch nicht statt.

Elektrische Messungen zum Nachweis der veränderten Kompensation waren an den vorliegenden Proben aufgrund der Molybdän-Rückelektrode nicht möglich.

5.1.3.3 Strukturelle Messungen

Die Röntgenbeugungsspektren der koverdampften Schichten unterscheiden sich kaum von denen aus dem RTP-Prozess (siehe Kapitel 5.1.2.4). Der einzige Unterschied besteht in der Winkelposition der Reflexe. Durch den Galliumeinbau liegen die Reflexe in den koverdampften Schichten bei etwas höheren Winkeln.

Nach einer kurzen Temperung an Luft ($t = 10 \text{ min}$) bei 400°C sind keine zusätzlichen Reflexe von neu generierten Phasen zu beobachten. Der Streuwinkel der CuIn(Ga)Se_2 -Reflexe ändert sich jedoch signifikant. In Abbildung 5.17 ist die Verschiebung am Beispiel des (112)-Reflexes gezeigt. Bis zu einer Tempertemperatur von 300°C bleibt die Winkelposition unbeeinflusst bei $26,88^\circ$. Unter der Annahme einer linearen Verschiebung des Streuwinkels von $26,58^\circ$ in CuInSe_2 (JCPDS 40-1487) zu $27,7^\circ$ in CuGaSe_2 (JCPDS 35-1100) lässt sich daraus in guter Übereinstimmung mit den Herstellerangaben ein Ga/(In+Ga)-Verhältnis von 28 % bestimmen. Die Ga-Konzentration bleibt also während der Tempertemperatur bis 300°C konstant.

Ab einer Tempertemperatur von 400°C nimmt dann der Streuwinkel um zunächst $0,05^\circ$ und ab einer Temperatur von 500°C um weitere $0,03^\circ$ ab. Dadurch ergibt sich eine Reduktion der Ga-Konzentration von 28 % auf zunächst 23 % und dann auf 20 %. Offensichtlich wird also Gallium durch den Tempersschritt aus der CuIn(Ga)Se_2 -Schicht extrahiert. Diese Beobachtungen erinnert sehr stark an das Verhalten der RTP-Schichten. In diesen Schich-

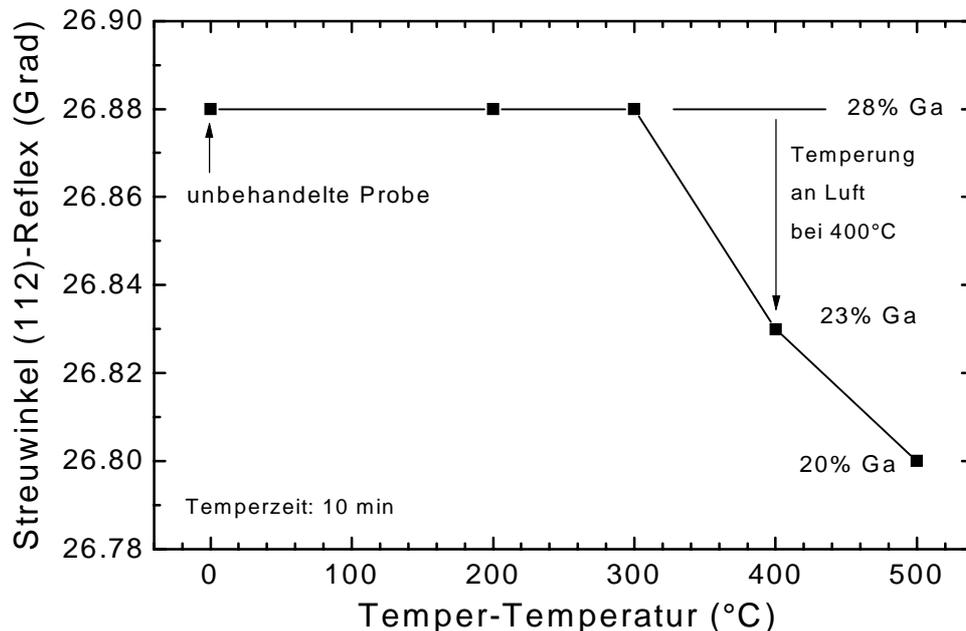


Abbildung 5.17: Streuwinkel der (112)-Gitterebene aus der XRD-Messung in Abhängigkeit der Tempertemperatur. Ab einer Tempertemperatur von 400°C nimmt die Winkelposition signifikant ab und zeigt einen starken Ga-Verlust im Kristallgitter.

ten kam es an der Ga-angereicherten Rückseite ebenfalls zu einer sehr starken Reduktion der Ga-Konzentration (Kapitel 5.1.2.4).

5.1.3.4 SIMS-Messungen

Die signifikante Abnahme der Ga-Konzentration nach der Temperung an Luft kann mit SIMS-Messungen bestätigt werden. Die Tiefenprofile in Abbildung 5.18 geben bis zu einer Sputterzeit von 6000 s die etwa 2 µm dicke CuIn(Ga)Se₂-Schicht wieder. Der starke Anstieg des Mo-Signals ab dieser Sputterzeit markiert den Übergang zwischen der CuInSe₂-Absorberschicht und der Mo-Rückelektrode.

Deutlich zu erkennen ist die Abnahme des Ga-Signals nach der Temperung an Luft. Die Abnahme ist im gesamten Tiefenprofil zu beobachten und zeigt die gleiche Tendenz wie die strukturellen Messungen im vorherigen Kapitel. Gallium wird somit scheinbar aus der Schicht entfernt. Im Gegensatz zu dem durch XRD-Messungen bestimmten Ga-Verlust von etwa 5 % nimmt in den SIMS-Messungen das Ga-Signal auf die Hälfte ab.

Die starke Änderung der SIMS-Signale kann prinzipiell durch zwei Effekte hervorgerufen werden. Zum einen können die Signale durch Matrixeffekte verändert werden. Eine nahe-liegende oxidische Bindung von Gallium würde jedoch die Ionisationswahrscheinlichkeiten und somit die Signalintensitäten deutlich verstärken. Deshalb kann die Signal-änderung nur mit einer sehr schwach polarisierten Ga-Bindung nach der Temperung an

Luft erklärt werden. Diese Bindung würde zum Beispiel vorliegen, wenn Gallium einen Zwischengitterplatz besetzt.

Eine andere Erklärung ist, dass Gallium zwar zu Galliumoxid reagiert, aber dann als isolierende Phase vorliegt und nicht mehr nachweisbar ist. Eine isolierende Phase lädt sich während der SIMS-Messung durch den Ionenbeschuss auf und emittiert keine Sekundärionen. Da jedoch bei den Messungen keine Aufladungseffekte beobachtet werden konnten, müssen die Galliumoxid-Phasen als kleine lokalisierte Inseln vorliegen. Die beiden Effekte werden im Folgenden diskutiert.

Außerdem steigt das Sauerstoff-Signal im gesamten Kristallvolumen deutlich an und das Cu/In-Verhältnis nimmt wie bei den RTP-Schichten leicht ab.

Die Temperung führt auch zu einer starken Veränderung der Oberfläche. Während bei den RTP-Schichten nur eine vergleichbar geringe Signal-Änderungen an der Oberfläche zu beobachten war, sind hier die Elemente Kupfer und Selen nur noch in stark verringerter Konzentration nachweisbar. Die Sauerstoffkonzentration steigt dagegen kräftig an. Die Änderung der Signale von Indium und Gallium nach dem Temperprozess ist dagegen nicht so deutlich.

Die veränderten SIMS-Signale nach der Temperung deuten auf die Ausbildung eines

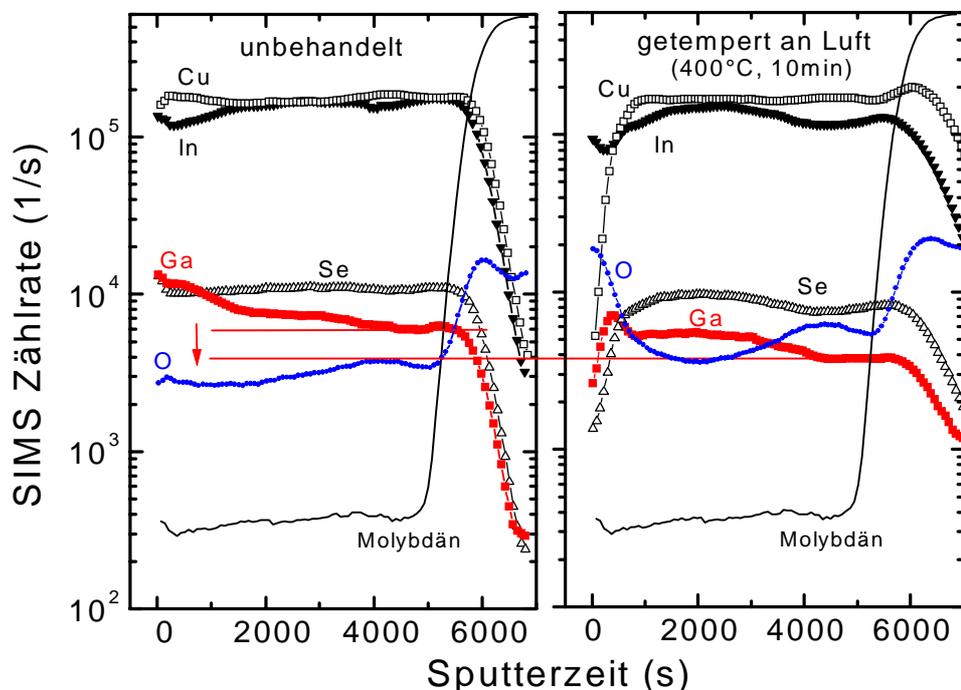


Abbildung 5.18: SIMS-Tiefenprofile von CuIn(Ga)Se_2 . Nach der Temperung an Luft ist eine deutliche Abnahme des Ga-Signals sowie eine erhöhte Sauerstoff-Konzentration zu beobachten.

Zwei-Schichtsystem nach Kazmerski et al. (Kapitel 4.4) mit einer Oxidphase an der Oberfläche und einer nicht wesentlich veränderten CuIn(Ga)Se_2 -Schicht dahinter. Aus dem Tiefenprofil lässt sich die Dicke dieser Oxidschicht zu 200 nm abschätzen. Die chemischen Bindungsverhältnisse dieser Oberflächenschicht lassen sich aus den SIMS-Daten jedoch nicht bestimmen. Für diese Fragestellung ist die im folgenden Kapitel beschriebene Photoelektronen-Spektroskopie die geeignetere Messmethode.

Die SIMS-Tiefenprofile geben außerdem einen Eindruck von der starken Diffusion der Elemente bei 400°C. Während in der ungetemperten Probe die CuIn(Ga)Se_2 - und die Mo-Schicht klar voneinander getrennt sind, ist nach der Temperung ein deutlicher Anstieg der Elemente Kupfer, Indium, Gallium und Selen in der Mo-Schicht zu erkennen.

5.1.3.5 ESCA-Messungen

Um die Zusammensetzung der Oberfläche genauer und auch quantitativ zu untersuchen wurden ESCA-Messungen durchgeführt. In der unbehandelten Schicht sind zunächst alle vier Komponenten von CuIn(Ga)Se_2 nachzuweisen (Abbildung 5.19a), wobei die Zuordnung der Bindungsenergien und Augerlinien von [Kaz81] und [Har98] übernommen wurde. Aus den Messsignalen und den Empfindlichkeitsfaktoren lässt sich ein $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ -Verhältnis von etwa 0,4 berechnen. Die Oberfläche der CuIn(Ga)Se_2 -Schicht ist also deutlich In-reicher als das Volumen. Dieses Verhalten ist aus der Literatur gut bekannt und wird mit dem Vorliegen einer CuIn_3Se_5 -Phase [Schm96] oder auf den Cu-Verlust durch Migration der Oberflächenatome ins Kristallvolumen erklärt [Rau99b].

Nach der Temperung an Luft ändern sich die Signale sehr deutlich (Abbildung 5.19b). Die in SIMS-Messungen beobachtete dramatische Abnahme der Cu- und Se-Konzentration kann mit dieser Messmethode direkt bestätigt werden. Das Cu-Signal ist nach der Temperung ausgelöscht, Kupfer ist also vollständig von der Oberfläche verschwunden. Selen ist zwar weiterhin nachweisbar, die Konzentration nimmt jedoch um fast eine Größenordnung ab. Ein Teil des Selens hat mit Sauerstoff reagiert und liegt in einer oxidischen Bindung vor.

Die Elemente Indium und Gallium reichern sich dagegen an der Oberfläche an, wobei die Verschiebung der Auger-Energien zeigt, dass die Elemente nicht mehr in der Kristallbindung, sondern in einer Oxidverbindung vorliegen. Die geringen Energiedifferenzen der In-O (bzw. Ga-O) und der In_2O_3 (bzw. Ga_2O_3) Bindungen machen eine eindeutige Zuordnung allein mit diesen Daten nicht möglich. In Abbildung 5.19 werden deshalb die Oxidphasen nicht weiter zugeordnet und lediglich als In_{ox} und Ga_{ox} beschrieben. Mit XRD-Messungen ließen sich jedoch nach längeren Temperzeiten die Reflexe der In_2O_3 -Phase nachweisen, so dass das Vorliegen dieser Verbindung wahrscheinlich erscheint.

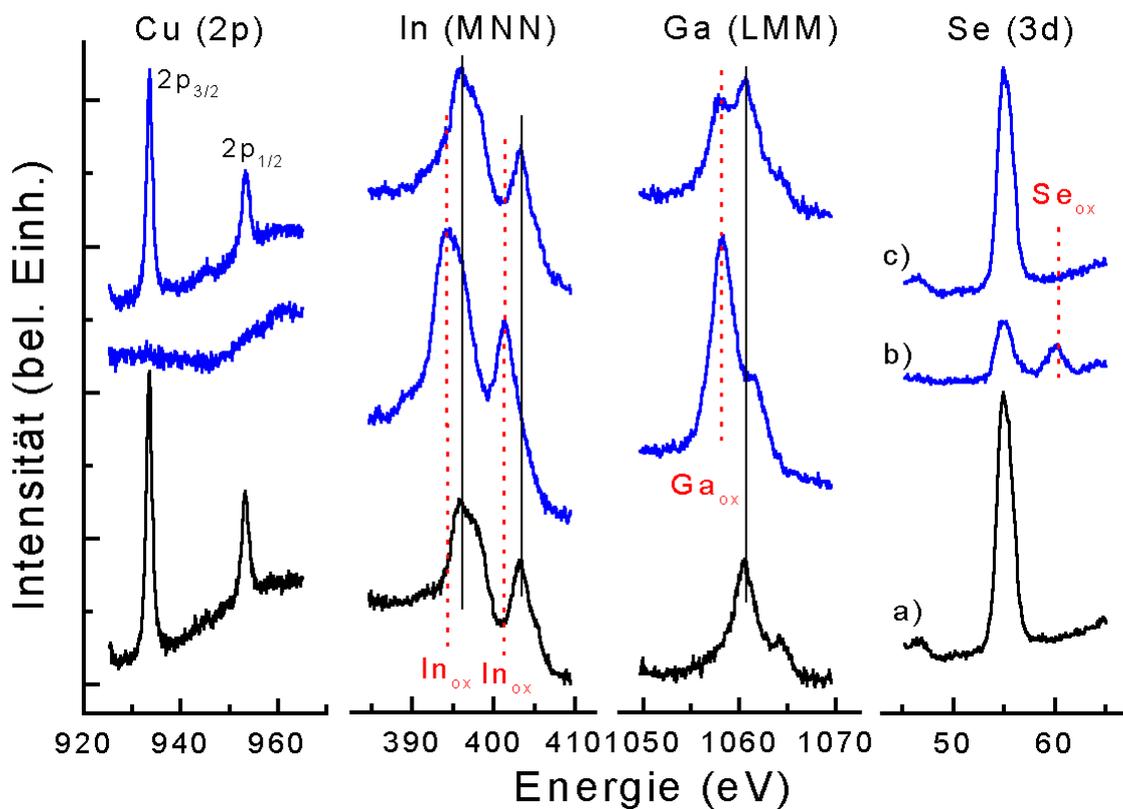


Abbildung 5.19: XPS-Messungen einer unbehandelten (a) und einer an Luft getemperten (400°C, 10 min) Schicht vor (b) und nach (c) dem Abtragen durch Sputtern (Ar^+ , 5 keV, 2 Std.). Durch die Temperung entsteht an der Oberfläche eine Oxidphase, die durch Sputtern nahezu vollständig wieder entfernt werden kann. In der dahinterliegenden $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ -Schicht liegt weiterhin Galliumoxid vor. Die Oxidphasen sind durch gepunktete Linien gekennzeichnet.

Um diese Oxidphase zu entfernen, wurde die Oberfläche der getemperten Probe durch Sputtern mit 5 keV Ar^+ -Ionen abgetragen. Die XPS-Messungen nach dem Abtrag zeigen dann eine ähnliche Zusammensetzung wie in der unbehandelten Probe (Abbildung 5.19c). Das Cu-Signal erscheint wieder, die Oxide von Selen und Indium sind weitestgehend verschwunden. Nach dieser Sputterzeit scheint also das Oxid an der Oberfläche entfernt zu sein. Bemerkenswert ist jedoch, dass das Element Gallium auch in dieser Tiefe noch zu etwa 50 % als Oxid vorliegt.

Zusammen mit den SIMS-Messungen, die eine Veränderung des Ga-Signals im gesamten Volumen nachweisen, zeigt das Auffinden von oxidiertem Gallium im Volumen, dass Gallium deutlich stärker als Indium mit Sauerstoff reagiert. Während Indium lediglich an der Oberfläche mit Sauerstoff reagiert, scheint sich Galliumoxid in der gesamten Schicht zu bilden.

5.2 Zwischenbilanz und weitere Untersuchungen

Während der Temperung an Luft bei 400°C laufen zwei voneinander unabhängige Reaktionen an der Oberfläche und im Volumen ab. In diesem Kapitel werden zunächst die bishe-

rigen Ergebnisse zusammengefasst und dann weitere Experimente vorgestellt, um die Reaktion der CuInSe_2 - bzw. CuIn(Ga)Se_2 -Schichten mit Sauerstoff zu erklären.

5.2.1 Sauerstoffeinfluss auf die Oberfläche

Die Temperung an Luft hat einen erheblichen Einfluss auf die Oberfläche, wobei die Reaktion gut mit dem Modell von Kazmerski et al. zu beschreiben ist [Kaz81]. Nach der Temperung ist Indium und Gallium vollständig oxidiert. Selen ist nur noch in stark reduzierter Konzentration nachweisbar und teilweise oxidiert. Kupfer ist vollständig aus dieser Oberflächenschicht entfernt.

Durch die Anwesenheit von Gallium wird die Oxidation der Oberfläche deutlich verstärkt. Während die Oxidschicht auf den Ga-freien RTP-Proben im SIMS-Tiefenprofil kaum

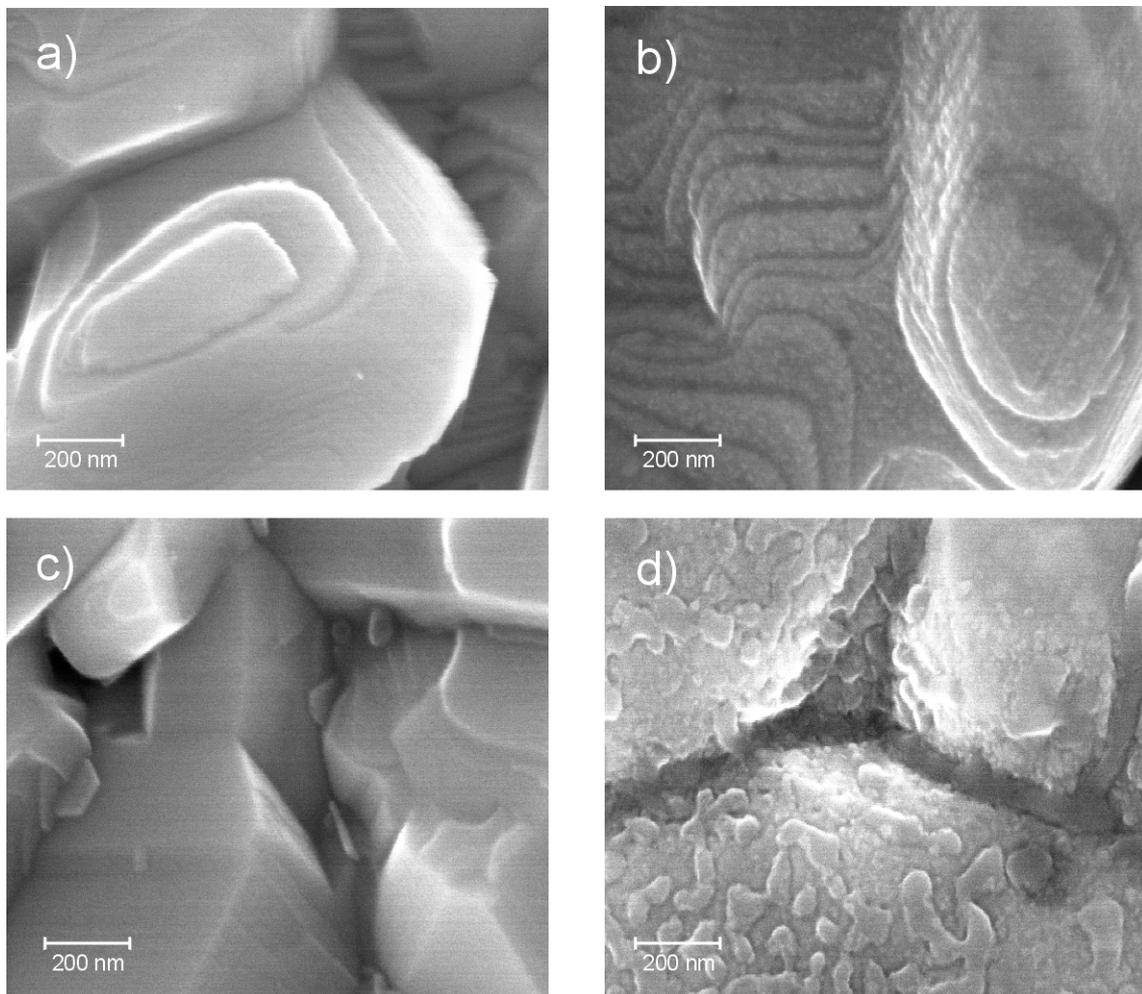


Abbildung 5.20: REM-Aufnahmen von RTP- CuInSe_2 (oben) und koverdampftem CuIn(Ga)Se_2 (unten) bei 100000-facher Vergrößerung. Die saubereren Oberflächen der unbehandelten Schichten (links) sind nach einer 10-minütigen Temperung an Luft bei 400°C (rechts) deutlich angegriffen. Die starke Reaktion der koverdampften CuIn(Ga)Se_2 -Schicht (d) mit Sauerstoff führt zu Abscheidungen an der Oberfläche in der Größenordnung von 100 nm. Die Abscheidungen bestehen wahrscheinlich aus Galliumoxid.

nachweisbar war, konnte in den Ga-haltigen koverdampften Schichten unter identischen Temperbedingungen eine sehr deutliche Signaländerung beobachtet werden. Die Dicke der Oberflächenphase wurde mit 200 nm abgeschätzt.

In Abbildung 5.20 sind die Oberflächen von zwei Schichten aus dem RTP- und dem Koverdampfungs-Prozess in 100000-facher Vergrößerung dargestellt. Die Bilder wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen. Herstellungsbedingt sind die Kornstrukturen der beiden Proben unterschiedlich, in beiden Fällen liegt jedoch eine saubere Oberfläche vor. In der RTP-Schicht lassen sich sogar Wachstumsstufen beobachten.

Nach der Temperung an Luft sind die Oberflächen deutlich angegriffen. Während jedoch bei der RTP-Schicht lediglich die Rauigkeit zunimmt und die Wachstumsstufen etwas ausgefranst wirken, ist bei der koverdampften Schicht eine deutliche Veränderung an der Oberfläche zu beobachten. Durch die Temperung an Luft entstehen Abscheidungen in der Größenordnung von 100 nm (Abbildung 5.20d). Da diese Abscheidungen nur auf der Ga-haltigen Schicht zu beobachten ist, ist es naheliegend, sie mit Galliumoxid zu identifizieren. Die Bildung von Galliumoxid an der Oberfläche wurde außerdem durch XPS-Messungen bestätigt (Kapitel 5.1.3.5).

Diese Galliumoxid-Inseln ermöglichen nun die Interpretation der SIMS-Messungen, wenn angenommen wird, dass sich diese Inseln während des Ionenbeschusses aufladen und nicht mehr zum Ga-Signal beitragen. Dadurch sinkt der Gallium-Nachweis, obwohl Gallium als Oxid vorliegt und ist aufgrund des Matrixeffektes prinzipiell besser nachweisbar ist. Der Galliumverlust im Kristallgitter führt somit zu einer Anreicherung an der Oberfläche.

Aufgrund der polykristallinen Struktur von CuIn(Ga)Se_2 ist zu erwarten, dass diese Oxidbildung nicht nur an den äußeren Oberflächen, sondern auch an den Korngrenzen innerhalb der Schicht auftritt. Dies kann durch XPS-Messungen bestätigt werden. Mit dieser Methode wurden die Galliumoxidverbindung auch nach Entfernung der Oberflächenoxide beobachtet. Die Korngrenzen bilden somit die Senke für das Gallium, das aus der Schicht diffundiert ist.

5.2.2 Sauerstoffeinfluss auf das Volumen

In den Ga-freien CuInSe_2 -Schichten ist die deutliche Veränderung der PL-Eigenschaften und der elektrischen Daten nach der Temperung an Luft auf die starke Reduktion der Donatordichte und der Kompensation zurückzuführen. Die wichtigsten experimentellen Ergebnisse, die zu dieser Interpretation geführt haben, sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Durch den Temperprozess bei 400°C wird die In-reiche Schicht in einen schwach kompensierten Halbleiter umgewandelt. Dadurch werden die Bandfluktuationen, die das Verhalten der Schichten bestimmen, abgebaut. Der Halbleiter wird somit in den sogenannten „Flachbandfall“ (flat band condition) überführt (Abbildung 5.21) und zeigt das gleiche PL-Spektrum wie eine Cu-reiche Schicht. Die Photolumineszenz in der getemperten Schicht kann dann als DAP-Rekombination erklärt werden.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der optischen und elektrischen Daten, die sich durch die Temperung von In-reichen Dünnschichten an Luft bei 400°C deutlich verändern.

	unbehandelte Schichten	Luft-getemperte Schichten
PL-Linienform	keine Struktur, Halbwertsbreite ≈ 40 meV	Phononenrepliken, Exziton Halbwertsbreite ≈ 25 meV
Abh. von Anregungsleistung	10 meV/Dekade	1,5 meV/Dekade
Trägerdichte (HALL)	$\approx 10^{16}$ cm ⁻³	$\approx 10^{18}$ cm ⁻³
Absorption	Bandausläufer	exzitonische Absorption

In Ga-haltigen CuIn(Ga)Se₂-Schichten ist ebenfalls eine Reduktion der Kompensation zu beobachten. Allerdings tritt der Übergang in den „Flachbandfall“ nicht ein, das Vorliegen von Gallium scheint die Passivierung der Donatoren zu verhindern. Durch die Temperung an Luft nimmt die Ga-Konzentration in den Schichten signifikant ab, Gallium diffundiert an die Oberfläche und reagiert dort zu einer Oxidphase. Die starke Oxidbildung findet offensichtlich in Konkurrenz zu der Passivierung der Defekte statt. Die Veränderungen der CuIn(Ga)Se₂-Schicht während der Temperung an Luft sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Die Veränderung in der Photolumineszenz wirft die Frage auf, ob sich nicht auch die Stöchiometrie der Schichten ändert und die Proben nach der Temperung Cu-reicher werden. Hinweise für einen Anstieg des Cu/In- bzw. des Cu/(In+Ga)-Verhältnisses haben sich bereits aus den SIMS-Messungen ergeben (Kapitel 5.1.2.5 und 5.1.3.4), jedoch war

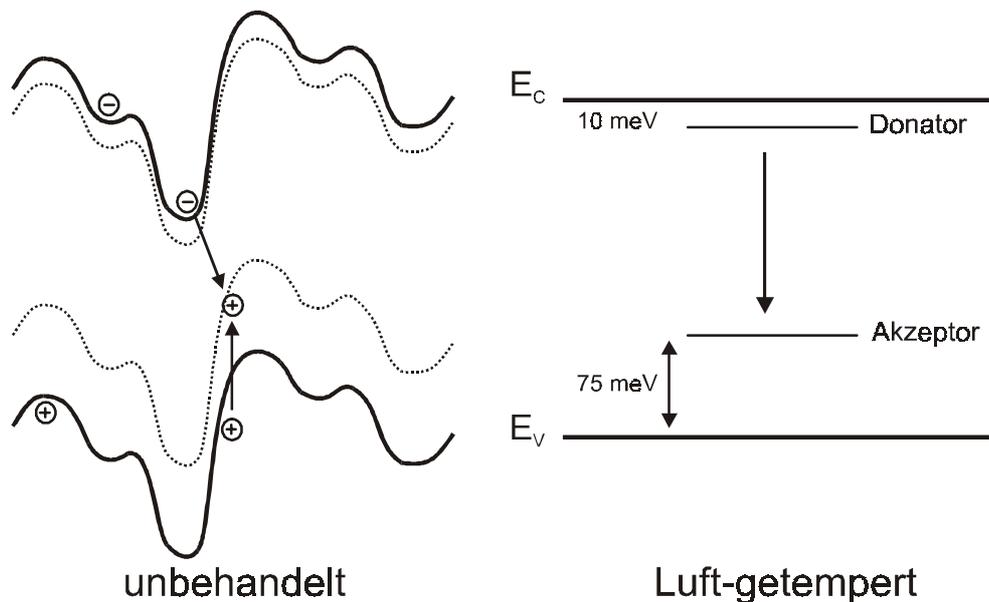


Abbildung 5.21: Veränderung der Energiebänder und Defektniveaus durch die Temperung an Luft bei 400°C. Die Bandfluktuationen werden abgebaut und der Halbleiter wird in den „Flachbandfall“ überführt. Dadurch wird der Rekombinationsprozess charakteristisch verändert.

die Methode für eine quantitative Auswertung nicht exakt genug kalibriert.

Ein geeignetes Verfahren zur Bestimmung der Komposition ist die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX). In den Schichten aus dem RTP-Prozess war mit dieser Methode tatsächlich eine leichte Zunahme des Cu-Signals und eine Abnahme des In-Signals zu beobachten. Die Messwerte ergeben für die unbehandelte Schicht in guter Übereinstimmung mit den Herstellerangaben ein Cu/In-Verhältnis von $0,9 \pm 0,05$. Nach der Temperung an Luft steigt es dann auf $0,98 \pm 0,06$ an. Die großen Fehlerbereiche der Messwerte machen jedoch eine zuverlässige Aussage über die Veränderung der Stöchiometrie unmöglich.

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der Messergebnisse, die eine starke Reaktion zwischen Gallium und Sauerstoff dokumentieren.

Methode	Messergebnis	Interpretation
XRD	Verschiebung der Winkelposition	Gallium-Verlust im Kristallgitter 5 % Abnahme
SIMS	starke Reduktion des Ga-Signals unabhängig von der Schichttiefe	Änderung der Konzentration oder der chemischen Bindung
XPS	Galliumoxid an den Oberflächen und innerhalb der CuIn(Ga)Se ₂ -Schicht	Galliumoxid an Korngrenzen akkumuliert

Die koverdampften Schichten zeigt dagegen eine signifikante Zunahme der Indiumkonzentration, während sich die anderen Elemente innerhalb des Messfehlers bewegen. Dieses Verhalten widerspricht zunächst der vermuteten Erhöhung des Cu/In-Verhältnisses, kann aber auch mit der starken Reaktion der Oberfläche und der Bildung einer In₂O₃-Phase erklärt werden. Da die Anregung durch den Elektronenstrahl exponentiell mit der Eindringtiefe abfällt, wird mit dieser Methode verstärkt die Komposition der Oberflächen detektiert.

Der Anstieg der Kupferkonzentration kann somit in beiden Proben nicht ausgeschlossen werden. Die Fehlerbereiche in den EDX-Messungen sind jedoch zu groß, um die Konzentrationsänderung klar nachzuweisen. Die generelle Schwierigkeit bei der Bestimmung der Stöchiometrie nach der Temperung liegt in der Bildung von Fremdphasen, deren Komposition sich bei der Untersuchung nur schwer von der des CuIn(Ga)Se₂-Kristall trennen lässt.

Die Passivierung von Donatoren wird sich als sehr hilfreich bei der Charakterisierung von Defektniveaus herausstellen. Die starke Reduktion der Kompensation in der CuInSe₂-Schicht sollte sich aber auch positiv auf die gesamte Solarzelle auswirken. Im Gegensatz zu der Temperung an Luft bei 200°C werden hier nicht nur Defekte an der Oberfläche passiviert, sondern im gesamten Volumen. Dadurch steigt die effektive p-Leitung deutlich an, wodurch auch die Leerlaufspannung und somit der Wirkungsgrad zunehmen sollte.

Tabelle 5.3: EDX-Messungen zur Bestimmung der Elementkonzentrationen. Die Zunahme des Cu/In-Verhältnisses nach der Temperung an Luft kann nicht eindeutig nachgewiesen werden, da die Veränderung im Rahmen des Messfehlers liegt oder von der Oberflächenphase verfälscht wird (siehe Text).

	RTP-CuInSe ₂		koverdampfetes CuInSe ₂	
	unbehandelt	Luft-getempert	unbehandelt	Luft-getempert
Kupfer	23,8 ± 1,0	25,5 ± 1,0	21,8 ± 1,0	22,0 ± 1,0
Indium	26,5 ± 1,0	25,9 ± 1,0	19,6 ± 0,7	22,0 ± 1,1
Gallium	0,7 ± 0,2	1,0 ± 0,2	7,4 ± 0,6	8,1 ± 0,5
Selen	49,0 ± 3,5	47,6 ± 3,3	51,2 ± 3,6	47,9 ± 3,2

Der Versuch diesen Temperprozess für die Optimierung der CuInSe₂-Absorberschicht einzusetzen, war jedoch ernüchternd. Bereits ab einer Temperatur von 300°C war eine deutliche Abnahme des Solarzellenwirkungsgrades zu beobachten. Die Analyse der Strom-Spannungskennlinien zeigte, dass sich die Solarzellenparameter (Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom, Füllfaktor) durchweg verschlechtern. Die verbesserten Eigenschaften der CuInSe₂-Absorberschicht wirken sich somit nicht auf die Solarzelle aus. Eine mögliche Erklärung für diese Degradation ist die Bildung von Oxidphasen an der Oberfläche und die starke Reaktion von Gallium an der Schichtrückseite. Es ist wahrscheinlich, dass diese Störungen den elektrischen Transport behindern.

Die entscheidende Frage für die folgende Diskussion wird sein, ob die Defektniveaus (wie in Abbildung 5.21 angedeutet) vor und nach der Temperung an Luft identisch sind. Ist dies der Fall, so bieten die Luft-getemperten Proben ein Abbild der Defektniveaus in den Inneren Schichten, jedoch mit dem bedeutsamen Unterschied, dass keine störenden Bandfluktuationen vorliegen. Die Diskussion beschränkt sich zunächst auf den Ga-freien Fall.

In der Literatur werden zwei verschiedene Reaktionen diskutiert, um die Reduktion der Donatorkonzentration nach der Temperung an Luft zu erklären. Ein Ansatz geht in Analogie zu dem Modell von Cahen et al. [Cah89] von V_{Se} Defekten als Donatoren aus, die anders als in dem Modell nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Volumen passiviert werden. Demnach werden durch die Temperung in Luft donatorartige V_{Se} Defekte durch den Einbau von Sauerstoff in isoelektronische O_{Se} Defekte umgewandelt.

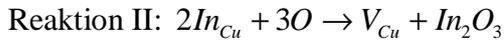


Zwar besitzen Sauerstoff und Selen die gleiche Wertigkeit, aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität bildet der O_{Se} -Defekt jedoch einen tiefen Akzeptor [Dag90] [Wei99b]. Durch die Reaktion mit Sauerstoff werden somit Donatoren in Akzeptoren umgewandelt, so dass die Kompensation sehr effektiv reduziert wird.

Niki et al. interpretierten ihre Positronenannihilations-Experimente auf der Grundlage dieser Reaktion [Nik98b]. Für In-reiche Dünnschichten fanden die Autoren in Abhängigkeit des Cu/In-Verhältnisses eine Lebensdauer zwischen 270 und 320 ps, die nach der Temperung an Luft bei 400°C um etwa 20 ps abnimmt. Nach dem Vergleich der Daten mit theoretischen Berechnungen schlugen sie vor, dass in den unbehandelten Schichten eine

V_{Cu} - V_{Se} Divakanz vorliegt, die sich nach der obigen Reaktionsgleichung in eine V_{Cu} - O_{Se} Monovakanz umwandelt.

Eine weitere mögliche Reaktion zur Erklärung der beobachteten Reduktion der Donator-dichte geht von einem In_{Cu} -Donator aus:



Diese Reaktion geht in Anlehnung an das Modell von Kazmerski et al. [Kaz81] von der Bildung einer In_2O_3 -Oberflächenphase aus, wodurch In_{Cu} Donatoren aufgelöst werden und V_{Cu} Akzeptoren zurückbleiben. Padam et al. zogen diese Reaktion heran um die Signaländerung bei ihren ESR-Messungen (ESR: Elektron Spin Resonanz) zu erklären [Pad91]. In der unbehandelten Probe wurde ein $g = 2,0030$ Signal beobachtet und einem In_{Cu} Donator zugeschrieben. Nach der Temperung an Luft ab $T = 350^\circ C$ erscheint ein $g = 2,1642$ Signal, das nach den Autoren auf einen V_{Cu} Akzeptor zurückzuführen ist. Die Umwandlung erfolgt durch obige Reaktionsgleichung II. Ähnliche Änderungen der ESR-Signale wurden auch von Gorska et al. [Gor80] und Rincon et al. [Rin86] beobachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls ESR-Messungen durchgeführt, um zwischen der Passivierung eines V_{Se} (Reaktion I) oder eines In_{Cu} Donators (Reaktion II) zu unterscheiden. Allerdings konnten weder in den unbehandelten noch in den Luft-getemperten Schichten auswertbare Signale gefunden werden. Offensichtlich ist das Kristallvolumen der Dünnschichten zu gering, um eine Mikrowellenabsorption durch Defekte zu beobachten.

Eine weitere Methode die mikroskopische Struktur der Defekte zu untersuchen, ist die Positronenannihilation. Mit diesem Verfahren können die Donatoren selbst nicht nachgewiesen werden, da sie in dem hochkompensierten Halbleiter positiv geladen sind und somit repulsiv auf die Positronen wirken. Die Veränderung der negativ geladenen Akzeptoren ermöglicht jedoch wertvolle Rückschlüsse auf die Passivierungsreaktion und auf die vorliegenden Defekte. Die Experimente wurden an der Universität Halle durchgeführt.

Die Messgröße bei den durchgeführten Positronenannihilations-Experimenten war nicht die Lebensdauer, sondern der S-Parameter in Abhängigkeit der Positronenenergie (Abbildung 5.22). In der unbehandelten $CuInSe_2$ -Schicht ist der Parameter bis zu einer Positronenenergie von 20 keV konstant. Dieser Energie entspricht eine Eindringtiefe von etwa 1 μm , die Messwerte unterhalb von 20 keV können somit der $CuInSe_2$ -Schicht zugewiesen werden. Ab einer Beschleunigungsspannung von etwa 27 kV ist die Annihilation der Positronen in der Mo-Schicht zu beobachten. Im Zwischenbereich können die Messwerte als Linearkombination der beiden S-Parameter betrachtet werden, da die Positronen sowohl zu den Defekten in $CuInSe_2$ als auch zu denen in Molybdän diffundieren.

Nach der Temperung an Luft bei $400^\circ C$ wird der S-Parameter deutlich reduziert. Das Tiefenprofil zeigt, dass die gesamte $CuInSe_2$ -Schicht mit Sauerstoff reagiert und sogar die dahinterliegende Mo-Schicht beeinflusst wird. Der starke Abfall des S-Parameters an der Oberfläche kann auf die Bildung einer Oxidphase zurückgeführt werden. Eine Aussage über deren Schichtdicke ist jedoch nicht möglich, da die Tiefenauflösung der Messung durch die Diffusionslänge der Positronen begrenzt ist.

Die Experimente zeigen eine bemerkenswerte Parallele zu den optischen Messungen. Bis zu einer Tempertemperatur von $T = 300^\circ\text{C}$ ändert sich das Tiefenprofil nicht. Der Einschub in Abbildung 5.22 zeigt dieses Verhalten für die Messpunkte bei 10 keV Positronenenergie. Erst ab $T = 400^\circ\text{C}$ ist eine sprunghafte Abnahme des S-Parameters zu beobachten. Eine Temperung in Argon-Atmosphäre, aber sonst unter gleichen Bedingungen, lässt den S-Parameter dagegen unverändert. In den Positronenannihilations-Experimenten ist offensichtlich die gleiche Defektänderung zu beobachten, die auch für den Umschlag der Photolumineszenz und die sprunghafte Abnahme der PL-Intensität verantwortlich ist (siehe Abbildung 5.6).

Eine genaue Analyse der Ausläufer des 511 keV Signals erlaubt es, Rückschlüsse auf die chemische Umgebung der Positronenfallen zu ziehen. Das Annihilationssignal wurde hierfür zur verbesserten Rauschunterdrückung mit Koinzidenztechnik gemessen und als Linearkombination der drei Einzelkomponenten Kupfer, Indium und Selen dargestellt. Die Analyse ergab, dass die Annihilation in der ungetemperten In-reichen Schicht in Cu-arter Umgebung, stattfindet [Bör99]. Dies deutet darauf hin, dass der für den Positroneneinfang verantwortliche Akzeptor ein V_{Cu} Defekt ist. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit theoretischen Arbeiten, die dem V_{Cu} Akzeptor eine sehr geringe Bildungsenergie

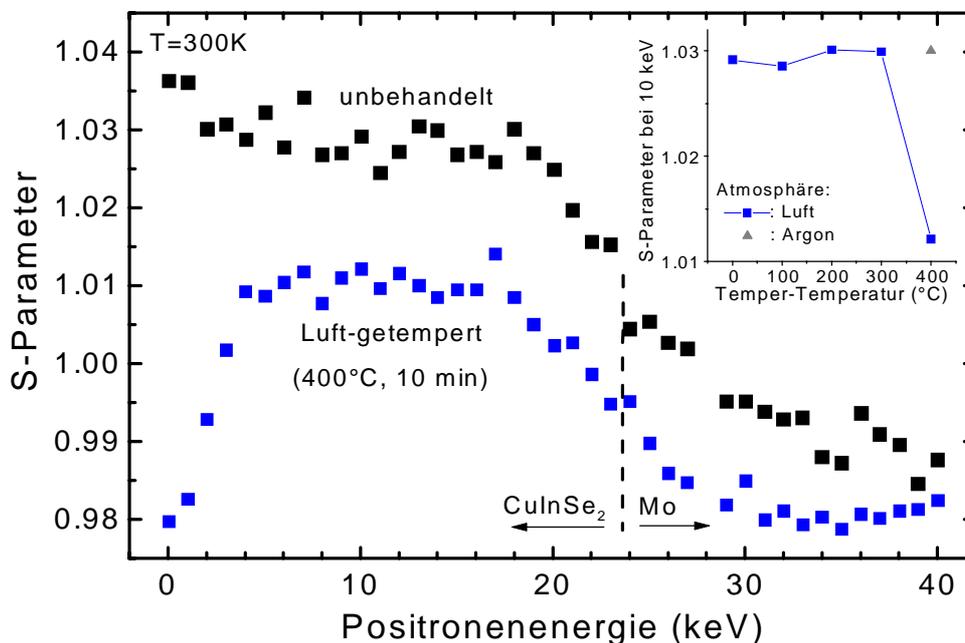


Abbildung 5.22: Durch Positronenannihilation bestimmter S-Parameter in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung. Nach der Temperung an Luft nimmt der S-Parameter deutlich ab. In dem Nebenbild ist gezeigt, dass die Veränderung erst ab einer Tempertemperatur von 400°C eintritt.

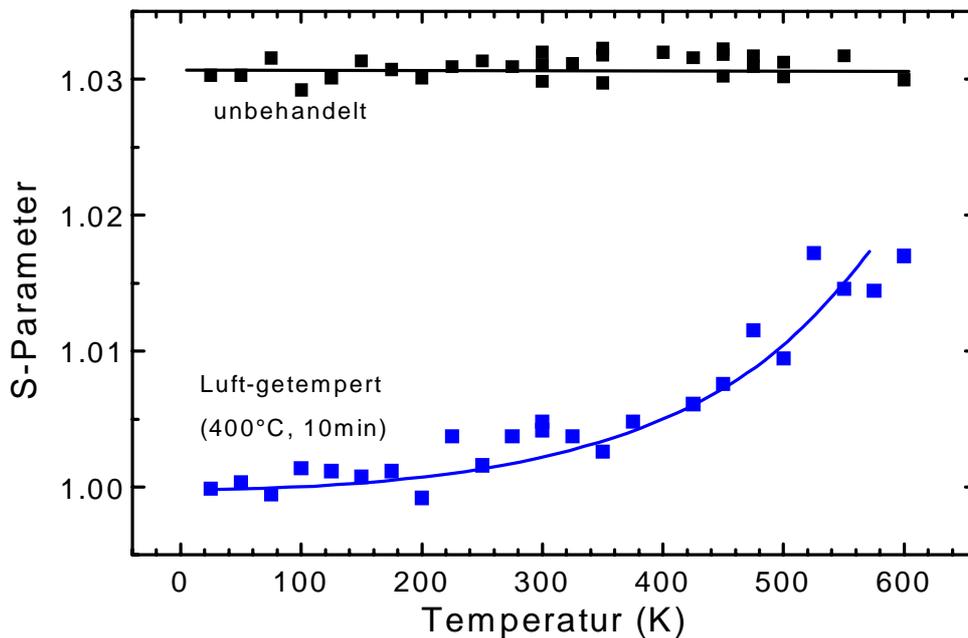


Abbildung 5.23: S-Parameter in Abhängigkeit der Messtemperatur bei einer Positronenenergie von 10 keV. Die Messung zeigt, dass die Positronen nach der Temperung an Luft in flachen Fallen lokalisiert werden.

zuordnen [Zha97].

Um weitere Informationen über die Positronenfallen zu gewinnen, wurde der S-Parameter temperaturabhängig gemessen (Abbildung 5.23). Dabei wurde bei der unbehandelten Schicht in dem Temperaturbereich von 20 bis 600 K keine wesentliche Änderung der Messwerte festgestellt. Der geringe Anstieg des S-Parameters kann auf die thermische Gitterausdehnung zurückgeführt werden.

Zunächst scheint die beobachtete Temperaturabhängigkeit im Widerspruch zu dem Verhalten einer negativ geladenen Positronenfalle zu stehen. Aufgrund der temperaturabhängigen Einfangraten müsste der S-Parameter mit der Temperatur deutlich abfallen [Kra97a]. Das beobachtete temperaturunabhängige Verhalten würde eher auf neutrale Fallen zutreffen. Neutrale Akzeptoren sind jedoch angesichts der hohen Kompensation extrem unwahrscheinlich. Realistischer ist deshalb aufgrund der hohen Störstellendichte von einer Sättigung des Einfangs auszugehen. In diesem Fall verringern sich zwar die Einfangraten bei Erhöhung der Temperatur, alle implementierten Positronen werden jedoch weiterhin von den Fallen eingefangen. Der S-Parameter bleibt somit konstant.

Wie hoch die Dichte der Positronenfallen in CuInSe_2 sein muss, um in den Bereich der Sättigung zu kommen, kann aus den bekannten Grenzwerten für Monovakanzen in Silizium abgeschätzt werden. Danach tritt die Sättigung des Einfangs ab einer Dichte von

10^{19} cm^{-3} ein [Kra97a]. Diese Störstellendichte ist für In-reiche CuInSe_2 -Schichten nicht unwahrscheinlich.

Nach der Temperung in Luft ist eine Abnahme des S-Parameters und eine deutliche Temperaturabhängigkeit zu beobachten. Der S-Parameter steigt ab 300 K mit zunehmender Temperatur an und liegt bei 500 K um etwa 2 % über dem Wert bei tiefen Temperaturen.

Dieses Verhalten schließt den alleinigen Einfang in neutrale Leerstellen klar aus. Aus Erfahrungswerten für die Variation der S-Parameter in bereits untersuchten Halbleitersystemen ist auch die Annihilation in einer geladenen Leerstelle sehr unwahrscheinlich [Bör99]. Vielmehr ist zu erwarten, dass die Positronen bei tiefen Temperaturen im Volumen oder in einer flachen Falle annihilieren. Da das Temperaturverhalten des S-Parameters eine Annihilation im Volumen ausschließt, kommt nur eine Annihilation in einer flachen Falle in Frage. Flache Positronenfalle werden nach Corbel et al. bevorzugt von negativ geladenen Antisites gebildet [Cor92].

Das Vorliegen einer flachen Falle nach der Temperung an Luft erlaubt es, die möglichen Reaktionen mit Sauerstoff einzugrenzen. Reaktion II, wonach durch die Temperung V_{Cu} -Akzeptoren entstehen, ist somit recht unwahrscheinlich. Viel naheliegender ist die Bildung von O_{Se} -Akzeptoren gemäß Reaktion I. Durch die Temperung werden demnach V_{Se} Donatoren, die aufgrund des positiven Ladungszustandes keine Positronen einfangen, passiviert und in flache O_{Se} Positronenfalle umgewandelt. Die mit der Änderung des S-Parameters einhergehende starke Reduktion der Kompensation zeigt, dass die Selenleerstelle der für die Kompensation in CuInSe_2 verantwortliche Donator ist.

Mit den Positronenannihilations-Experimenten kann somit gezeigt werden, dass die Annihilation zunächst an negativ geladenen V_{Cu} Akzeptoren dominiert und nach der Temperung in Luft an flachen O_{Se} Positronenfalle. Nach den bisherigen Messungen ist jedoch noch unklar, ob der V_{Cu} Akzeptor durch die Temperung an Luft verschwindet oder ob sein Signal lediglich von der Annihilation in der flachen Falle überlagert wird.

Um die Signale von verschiedenen Positronenfalle zu trennen, werden die Messdaten üblicherweise in einer SW-Darstellung (S-Parameter vs. W-Parameter) aufgetragen. In dieser Darstellung wird jeder Defekt durch ein charakteristisches (S,W)-Paar beschrieben. Wenn die Annihilation an zwei Positronenfalle abläuft, dann liegen die Messpunkte auf einer linearen Verbindung zwischen den beiden charakteristischen (S,W)-Paaren.

Die SW-Darstellung der Messdaten aus der Temperatur-Serie (Abbildung 5.23) ist in Abbildung 5.24 gezeigt. In der unbehandelten Schicht fallen alle (S,W)-Paare auf einen Punkt zusammen. Die Annihilation findet also zwischen 20 und 600 K an der gleichen Positronenfalle statt, die wie oben diskutiert, wahrscheinlich ein V_{Cu} -Akzeptor ist. Nach der Temperung liegen die Messpunkte bis zu einer Messtemperatur von 300 K ebenfalls auf einem Punkt. Der Einfang der Positronen erfolgt dann in eine flache Falle, die als O_{Se} -Defekt identifiziert wurde. Für Messtemperaturen über 300 K befinden sich die Messpunkte jedoch auf einer Geraden und entfernen sich mit zunehmender Temperatur von den Parametern der O_{Se} -Falle. Die Verlängerung der Gerade schneidet die Messpunkte der unbehandelten Probe. Ob die Messwerte tatsächlich auf dieser Linie liegen, konnte nicht

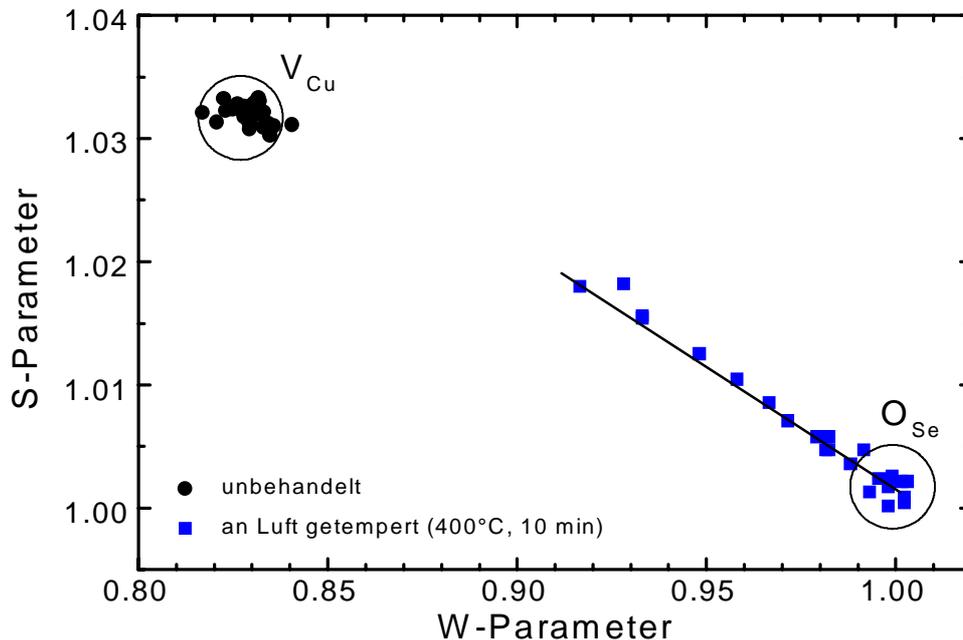


Abbildung 5.24: SW-Darstellung der Messdaten aus Abbildung 5.23. In der unbehandelten Probe annihilieren die Positronen an einem V_{Cu} Akzeptor, nach der Temperung an Luft werden die Positronen sowohl in V_{Cu} als auch in O_{Se} Fallen eingefangen.

nachgewiesen werden, da diese S-Parameter erst bei Temperaturen zwischen 700 und 800 K erreicht werden (unter Annahme einer linearen Extrapolation). Für diese Temperaturen war der vorliegende Aufbau jedoch nicht ausgelegt.

In der Luft-getemperten Schicht erfolgt der Positroneneinfang also in zwei Fallen, nämlich in einen O_{Se} Antisite bei tiefen Temperaturen und mit steigender Temperatur zunehmend auch in eine V_{Cu} Leerstelle. Das entscheidende Ergebnis der Positronenannihilation ist, dass die V_{Cu} Akzeptoren durch die Temperung nicht verändert werden, sondern dass lediglich zusätzliche O_{Se} Akzeptoren generiert werden.

Die Studien wurden in [Dir98b] und [Bör99] veröffentlicht.

Die Tatsache, dass die Temperung an Luft zwar V_{Se} Donatoren passiviert, die Akzeptoren jedoch unverändert lässt, erlaubt eine weitreichende Interpretation der Defekte in den In-reichen Schichten. Die Luft-getemperte Schicht zeigt somit ein Abbild der Defekte und deren Aktivierungsenergien in der unbehandelten Schicht. Da die Werte für die Luft-getemperte Schicht aus dem Vergleich mit Cu-reichen Schichten bestimmt werden konnte (Kapitel 5.1.2.1), kann nun gefolgert werden, dass auch in den unbehandelten In-reichen Schichten Donatoren mit 10 meV und Akzeptoren mit 75 meV Bindungsenergie vorliegen. Der wesentliche Unterschied in den Eigenschaften der Cu- und In-reichen Schichten ist somit nicht auf verschiedene Defekttypen zurückzuführen, sondern lediglich auf die veränderte Konzentration der Donatoren. Während die Donatorkonzentration in den In-reichen

	Cu-reiche Schichten	In-reiche Schichten	
	unbehandelt	getempert in Luft	unbehandelt
Donator	$E_A=10$ meV [Wag98a]	$E_A=10$ meV	$E_A=10$ meV
	$c \ll 10^{16}$ cm ⁻³	$c \ll 10^{18}$ cm ⁻³	$c \approx 10^{18}$ cm ⁻³ [Dir98a]
	V_{Se} (?)	V_{Se}	V_{Se}
Akzeptor	$E_A=75, 140$ meV [Wag98a]	$E_A=75$ meV,	$E_A=75$ meV
	$c > 10^{16}$ cm ⁻³ (Kap. 4.2)	$c > 10^{18}$ cm ⁻³	$c \approx 10^{18}$ cm ⁻³ [Dir98a]
	V_{Cu} (?), ?	V_{Cu}, O_{Se}	V_{Cu}

Tabelle 5.4: Aktivierungsenergie E_A , Konzentration c und mikroskopische Struktur der Donatoren und Akzeptoren in den CuInSe₂-Dünnschichten. Die Daten für die Cu-reichen Schichten sind der Literatur entnommen, die Daten der getemperten Schichten wurden im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelt (Kapitel 5.1.2). Die Aktivierungsenergien und die mikroskopische Struktur der Defekte in unbehandelten In-reichen Schichten werden im Text diskutiert.

Schichten in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{18}$ cm⁻³ liegt (Kapitel 4.3.2), muss sie nach der Temperung an Luft deutlich geringer sein. Zwar kann die Konzentration der kompensierenden Donatoren nicht direkt gemessen werden, die Messungen der Absorption und der Photolumineszenz zeigen jedoch, dass die Bandfluktuationen durch die Temperung abgebaut wurden und der Halbleiter nur noch schwach kompensiert ist.

An Cu-reichen Schichten wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Positronen-Untersuchungen durchgeführt. Suzuki et al. zeigten jedoch an MBE-Schichten, dass der S-Parameter in Cu-reichen Schichten (Cu/In = 1,1) um etwa 5 % geringer ist als der in In-reichen Schichten (Cu/In = 0,8) [Suz98]. Der S-Parameter der Cu-reichen Schicht ist somit vergleichbar mit dem der Luft-getemperten Schicht. Wie aus Abbildung 5.22 zu entnehmen ist, fällt der S-Parameter nach der Temperung der In-reichen Schicht ebenfalls um etwa 5 % ab.

Neben den starken Ähnlichkeiten in der Photolumineszenz liefert somit die Positronenannihilation ein weiteres Indiz dafür, dass die Defekte in den Cu-reichen und den Luft-getemperten Schichten identisch sind. Es kann also vermutet werden, dass auch in den Cu-reichen Schichten die Donatoren auf V_{Se} Defekte und die Akzeptoren auf V_{Cu} Defekte zurückzuführen sind. In diesen Schichten muss jedoch noch ein zweiter Akzeptor mit größerer Aktivierungsenergie vorliegen, um die Photolumineszenz zu erklären (Abbildung 4.3). Dieser Akzeptor wurde jedoch in dieser Arbeit nicht eingehender untersucht. Die Daten der Defekte in CuInSe₂ sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Da das Modell der Defekte in CuInSe₂ (Tabelle 5.4) lediglich auf V_{Se} und V_{Cu} Defekten beruht und weder Indiumatome noch Indiumgitterplätze beteiligt sind, ist es naheliegend den Gültigkeitsbereich des Modells auf CuIn(Ga)Se₂ auszudehnen. Zumindest bei geringer Ga/(In+Ga)-Konzentration sollten sich die Defekttypen nicht wesentlich ändern.

Die heftige Reaktion von Gallium und Sauerstoff verhindert jedoch die Überprüfung dieses Vorschlags. Bei Anwesenheit von Gallium ist die Umwandlung der Defekte nur noch sehr schwach zu beobachten. Die rasche Oxidation von Gallium scheint den Sauerstofftransport

zu den V_{Se} Defekten zu verhindern, so dass die Defektpassivierung gemäß der Reaktion $V_{Se} + O \rightarrow O_{Se}$ nicht mehr möglich ist.

5.3 Ultraschallbehandlungen von Solarzellen

Die Ultraschallbehandlungen (UST = UltraSound Treatment) an CuInSe_2 -Solarzellen wurden im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes am Center for Microelectronics Research an der University of South Florida durchgeführt. Das Verfahren wurde bereits erfolgreich auf Zellen aus polykristallinem Silizium angewandt, wobei der Solarzellenwirkungsgrad erheblich gesteigert werden konnte (Kapitel 3.7). Ziel des Projektes war es, die Anwendbarkeit und die Potentiale der Ultraschallbehandlung für die Optimierung von CuInSe_2 -Solarzellen zu untersuchen.

Sowohl in Silizium als auch in CuInSe_2 ist aufgrund der polykristallinen Struktur die Passivierung der Korngrenzen von großer Bedeutung. Zwar spielt in CuInSe_2 die Wasserstoffpassivierung (nach dem Stand der Forschung) keine bedeutende Rolle, dennoch ist eine Analogie zu der Situation in Silizium auffällig. In CuInSe_2 erfolgt die Passivierung der Korngrenzen über Natrium, von dem angenommen wird, dass es direkt mit der Oberfläche reagiert [Hol94], oder dass es als Katalysator bei der Sauerstoffpassivierung der Oberfläche wirkt (Kapitel 4.4). Natrium ist wie Wasserstoff sehr beweglich und liegt in hoher Konzentration ($\approx 0,1$ at.%) vor.

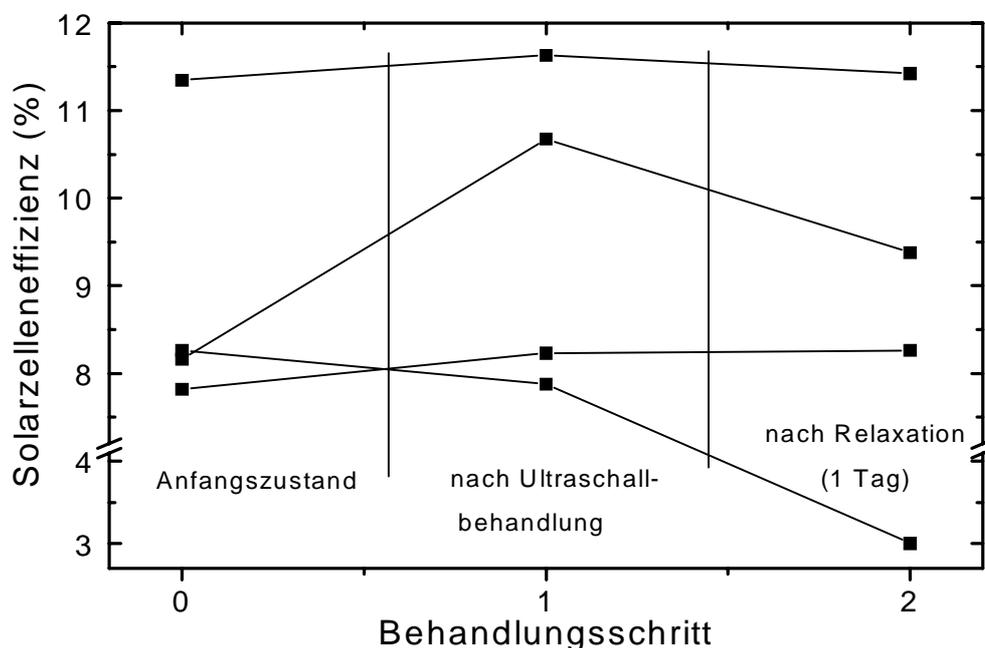


Abbildung 5.25: Einfluss der Ultraschallbehandlung auf die Solarzelleneffizienz von vier ausgewählten CuInSe_2 -Zellen. Während „gute“ Solarzellen nur sehr schwach auf die Behandlung reagieren, ist bei degradierten Zellen ($\eta < 10\%$) zum Teil eine sehr deutliche Reaktion zu beobachten. Nach einer Relaxationszeit von einem Tag degradierten die Zellen in vielen Fällen wieder.

Es ist zu erwarten, dass die Natriumverteilung nicht optimal ist und dass auch in den CuInSe₂-Schichten noch Verbesserungspotentiale vorliegen. Die Ultraschallbehandlung könnte also in Analogie zu der Umverteilung von Wasserstoff eine Homogenisierung der Natrium-Konzentration und eine verbesserte Oberflächenpassivierung in CuInSe₂ bewirken. Die interessante Frage ist somit, ob das für Silizium entwickelte mikroskopische Modell zur Erklärung der verbesserten Solarzelleneffizienz (Abbildung 3.3) auf CuInSe₂ übertragbar ist.

Der n-ZnO/p-CuInSe₂ Heteroübergang ist ein komplexes Schichtsystem, in dem neben den Prozessen unter Beteiligung von Natrium auch weitere Veränderungen durch die Ultraschallbehandlung ausgelöst werden können. Für ein systematisches Vorgehen werden deshalb zunächst vollständige Solarzellenstrukturen und dann reine CuInSe₂-Absorberschichten charakterisiert.

5.3.1 Untersuchung der Solarzelleneffizienz

Die Untersuchungen konzentrierten sich zunächst auf "Standard"-Solarzellen, also auf Zellen, die im industriellen Maßstab mit identischen Prozessparametern hergestellt wurden. Diese Zellen waren stark Natrium-dotiert ($\approx 0,1$ at.%) und hatten einen Wirkungsgrad zwischen 11 und 12 %. Einige Zellen waren wahrscheinlich durch Oxidation an Luft degradiert und wiesen eine deutlich geringere Effizienz von weniger als 10 % auf, so dass für die Untersuchungen „gute“ und „schlechte“ Solarzellen zur Verfügung standen.

Es zeigte sich, dass der Ausgangswirkungsgrad einen entscheidenden Einfluss auf den Effekt der Ultraschallbehandlung hat. Zellen mit hohem Wirkungsgrad (11 - 12 %) verändern sich kaum während der Behandlung. Diese Zellen sind offensichtlich stabil gegenüber den eingekoppelten Ultraschallwellen.

Degradierte Zellen mit geringerer Effizienz dagegen reagieren zum Teil sehr deutlich auf die Behandlung. So konnten Zellen, deren Wirkungsgrade bei 7 und 8 % lagen, wieder auf 11 % angehoben werden. Zwar wurde damit in Einzelfällen ein Anstieg von beachtlichen 50 % beobachtet, es konnte jedoch lediglich die Degradation ausgeglichen werden. Der Wirkungsgrad der Zelle unmittelbar nach der Fertigung schien eine obere Grenze vorzugeben, über die eine Verbesserung nicht möglich war.

Die Regenerierung der degradierten Zellen war jedoch nicht in allen Fällen möglich. Einzelne Zellen mit Wirkungsgraden um 8 % blieben während der Behandlung stabil oder verschlechterten sich leicht. Der Einfluss von Ultraschall auf vier ausgewählte Zellen ist in Abbildung 5.25 gezeigt.

Der Wirkungsgrad der Solarzellen nach der Ultraschallbehandlung war in vielen Fällen nicht stabil. Durch die Ultraschallbehandlung wurden Relaxationsprozesse aktiviert, die auf einer Zeitskala von Stunden abliefen. Die Degradation zeigte sich am deutlichsten in den Zellen, in denen zuvor eine besonders starke Zunahme des Wirkungsgrades beobachtet wurde. Der Wirkungsgrad nahm in diesen Zellen innerhalb eines Tages wieder deutlich ab und erreichte nahezu den Anfangszustand.

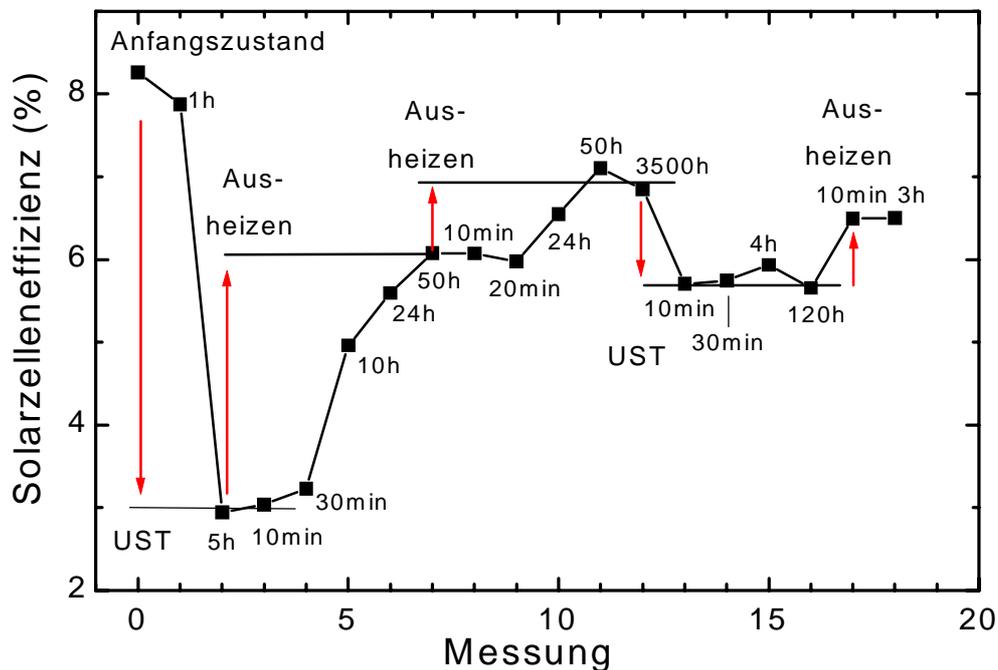


Abbildung 5.26: Degradation und Regeneration des Wirkungsgrades. In dieser Solarzelle konnte durch Ultraschall und Temperung bei 80°C der Wirkungsgrad verschlechtert und wieder angehoben werden. Bemerkenswert ist die Zeitskala für die Veränderungen, die Effekte konnten erst Stunden nach den Behandlungen beobachtet werden.

In einem einzelnen Fall setzte der Effekt durch Ultraschall erst Stunden nach der Behandlung ein (Abbildung 5.26). Unmittelbar nach der Behandlung bei 80°C konnte nur eine geringe Degradation der Zelle festgestellt werden (Messung 1), die eigentliche Veränderung folgte erst Stunden später. Nach einer Relaxationszeit von etwa fünf Stunden folgte dann ein abrupter „Zusammenbruch“ der Zelle, wobei der Wirkungsgrad von 8,2 % auf 3 % abnahm (Messung 2). Nach dieser abrupten Veränderung blieb der Wirkungsgrad stabil.

Es war möglich die stark degradierte Zelle nach dem „Zusammenbruch“ wieder zu reaktivieren. Nach zwei Ausheizschritten in Inertgas bei 80°C konnte die Effizienz der Zelle auf 6 bzw. 7 % angehoben werden (Messungen 3-12). Eine wiederholte Ultraschallbehandlung führte wieder zur Degradation der Zelle (Messung 13). Der Zyklus von Degradation und Wiederherstellung konnte einige Male wiederholt werden, bis sich der Wirkungsgrad schließlich auf 6,5 % einpendelte (Messung 18).

Die zeitverzögerte Reaktion der Proben war nicht nur nach der Ultraschallbehandlung, sondern auch nach der Temperung in Inertgas zu beobachten. Der Anstieg des Wirkungsgrades trat erst Stunden nach dem Prozessschritt auf. Nach mehrmaligem Wiederholen der Prozesse scheint nicht nur der Einfluss auf den Wirkungsgrad abzunehmen, sondern auch

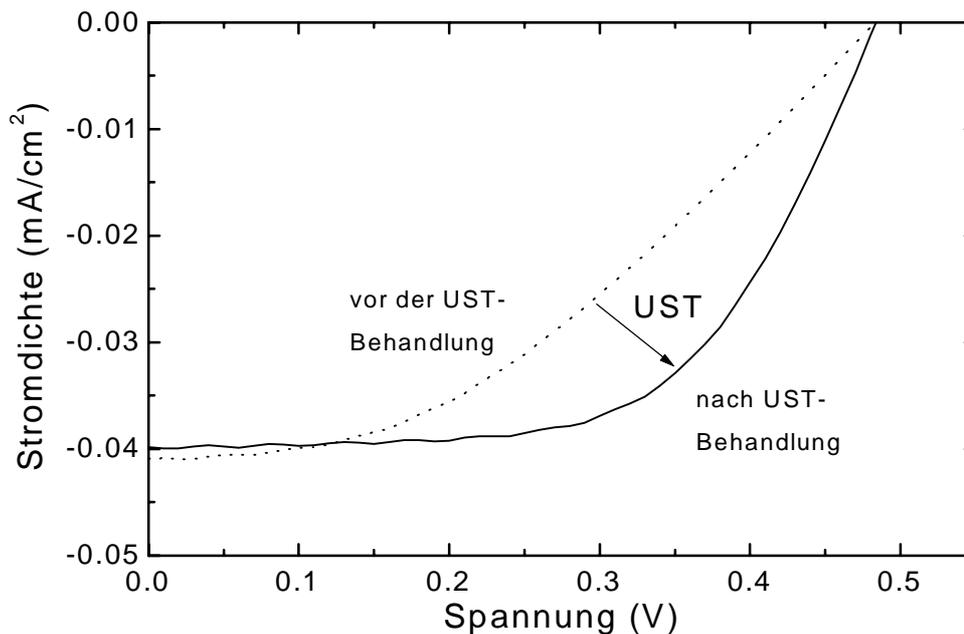


Abbildung 5.27: Veränderung der Strom-Spannungs-Charakteristik der Solarzelle durch die Ultraschallbehandlung. Die Veränderung des Wirkungsgrades von 7,1 auf 10,5 % ist im wesentlichen auf die Verbesserung des Füllfaktors von 40 auf 60 % zurückzuführen.

die Reaktionszeit. Die Veränderung wurden dann bereits nach 10 Minuten beobachtet. Kürzere Relaxationszeiten konnten bedingt durch den Wechsel der Messapparaturen nicht untersucht werden.

Die uneinheitliche Reaktion auf die Ultraschallbehandlung macht es schwierig ein allgemeingültiges Rezept mit optimalen Prozessparametern anzugeben. Meist ist jedoch eine kurze Behandlung von wenigen Minuten bei Raumtemperatur ausreichend, um die beschriebenen Effekte hervorzurufen.

Da die Veränderungen im Wirkungsgrad durch das Element Natrium hervorgerufen werden können, wurden auch Zellen aus Na-freien CuInSe_2 -Absorberschichten untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass diese Zellen scheinbar immun gegen die Ultraschallbehandlung sind. Es konnte weder eine signifikante Veränderung der Kennlinie noch eine Veränderung in der spektralen Empfindlichkeit detektiert werden. Auch nach längeren Relaxationszeiten waren keine Veränderungen zu beobachten.

Na-freie Solarzellen erreichen nur geringe Wirkungsgrade, die untersuchten Zellen lagen bei 4 % und sind somit nicht ohne weiteres mit den „Standard“-Solarzellen zu vergleichen. Dennoch kann die Stabilität dieser Zellen gegenüber der Ultraschallbehandlung als erstes Indiz dafür gewertet werden, dass Natrium das entscheidende Element zum Verständnis der beobachteten Prozesse sein könnte.

Für die Bestimmung der Solarzelleneffizienz wurden vollständige Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Die systematische Auswertung der Daten ergab, dass die

Veränderung des Wirkungsgrades hauptsächlich auf den Füllfaktor zurückzuführen ist. Zwar ändern sich oft auch der Kurzschlussstrom und die Leerlaufspannung durch die Ultraschallbehandlung, eine eindeutige Korrelation zum Wirkungsgrad ist jedoch nicht zu erkennen. In Abbildung 5.27 ist die Kennlinie einer degradierten Zellen mit einem Wirkungsgrad von 7,1 % und einem relativ geringen Füllfaktor (40 %) gezeigt. Durch die Ultraschallbehandlung nimmt der Füllfaktor auf 60 % zu, wodurch der Wirkungsgrad auf 10,5 % ansteigt.

Die qualitative Auswertung der Strom-Spannungskennlinien ergibt, dass die Veränderung nicht im Sperrbereich (negative Spannungen), sondern im Durchlassbereich auftreten. Unter der Annahme, dass die Abweichungen von der idealen Diodenkennlinien durch das Auftreten von ohmschen Verlusten zu erklären sind, ist dieses Verhalten klar auf den Serienwiderstand zurückzuführen. Der Serienwiderstand wird durch den Schichtwiderstand und durch die Halbleiter-Metall-Kontakte bestimmt und wird im Durchlassbereich relevant, sobald größere Ströme durch die Zelle fließen. Die Veränderungen in der Solarzelle während der Ultraschallbehandlung finden demnach nicht am pn-Kontakt, sondern in der Schicht selbst statt.

5.3.2 Untersuchungen an reinen CuInSe_2 -Absorberschichten

Eine Veränderung des Serienwiderstandes in der Solarzelle sollte sich auch in den elektrischen Eigenschaften der Absorberschicht widerspiegeln. Um diese Annahme näher zu untersuchen, wurden HALL-Messungen an reinen CuInSe_2 -Schichten durchgeführt. Die Schichten hatten im unbehandelten Zustand eine Löcherdichte von $7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und wurden mehrmals mit zunehmender Prozesstemperatur behandelt. Durch die Ultraschallbehandlung nahm die Trägerdichte deutlich ab (Abbildung 5.28).

Um den Einfluss der Temperatur auf die elektrischen Eigenschaften von den Veränderungen durch Ultraschall zu trennen, wurden vor jeder Erhöhung der Prozesstemperatur zunächst die Veränderung der Hall-Daten ohne die Anwendung von Ultraschall untersucht. Die Probe befand sich dabei in Heliumatmosphäre. Die Beweglichkeit blieb während den Temperungen und der UST-Behandlungen konstant und lag bei etwa $4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Abgesehen von einem starken Anstieg der Trägerdichte bei dem ersten Tempersschritt (bei 30°C) bleiben die Werte nach der reinen Temperaturerhöhung konstant. Nach der Ultraschallbehandlung ist jedoch ein klarer Abfall der Trägerdichte zu beobachten. Die Dichte erreicht nach einer Behandlung bei 80°C ihr Minimum und ist dann um den Faktor drei geringer als in der unbehandelten Schicht. Ab etwa 100°C scheinen zusätzliche Effekte die Trägerdichte zu beeinflussen, so dass hier die Auswertung nicht mehr sinnvoll ist. Eine ähnliche Veränderung der Trägerdichte wurde auch in einer Messserie mit zunehmender Behandlungszeit beobachtet.

Die verringerte Trägerdichte in diesen Schichten müsste sich negativ auf die Solarzelleneffizienz auswirken und könnten die beobachtete Veränderung im Serienwiderstand hervorrufen. Da jedoch die untersuchten Schichten nicht zu Solarzellen weiterverarbeitet wurden, konnte dies nicht direkt überprüft werden.

Da nur Solarzellen aus Na-dotierten Absorberschichten auf die Behandlung durch Ultraschall reagierten, wurde die Na-Verteilung genauer mit SIMS-Messungen untersucht (Abbildung 5.29). Die SIMS-Signale geben ein Tiefenprofil der CuInSe_2 -Schicht wieder, der starke Signalabfall nach einer Sputterzeit von etwa 3000 s markiert den Übergang zum Glassubstrat. Durch die Ultraschallbehandlung wird keine signifikante Änderung der Hauptkomponenten in CuInSe_2 hervorgerufen. Auch das Signal von Sauerstoff (hier nicht gezeigt) bleibt konstant, so dass keine veränderten Matrixeffekte die Daten verfälschen. Nach der Ultraschallbehandlung fällt jedoch das Na-Signal in der gesamten Schicht auf etwa die Hälfte ab. Die Signalabnahme könnte auf eine Konzentrationsänderung zurückzuführen sein, eine Extraktion von Natrium aus der Schicht ist jedoch unwahrscheinlich. Realistischer ist es von einer Änderung der chemischen Bindung auszugehen, so dass die SIMS-Signale durch Matrix-Effekte verändert werden. Über die chemische Reaktion kann jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur spekuliert werden. Natrium könnte beispielsweise vom Volumen an die Oberfläche diffundieren, oder umgekehrt. Die Signaländerung könnte somit durch die Bildung oder Auflösung von Na-Zuständen an der Oberfläche verursacht werden. Hinzu kommt, dass mit XPS-Messungen zwei Zustände von Natrium mit leicht verschobenen Bindungsenergien, die als "metallisch" und "passiviert" bezeichnet werden, nachweisbar sind [Hes97] [Kle96]. Die Ultraschallbehandlung könnte somit auch

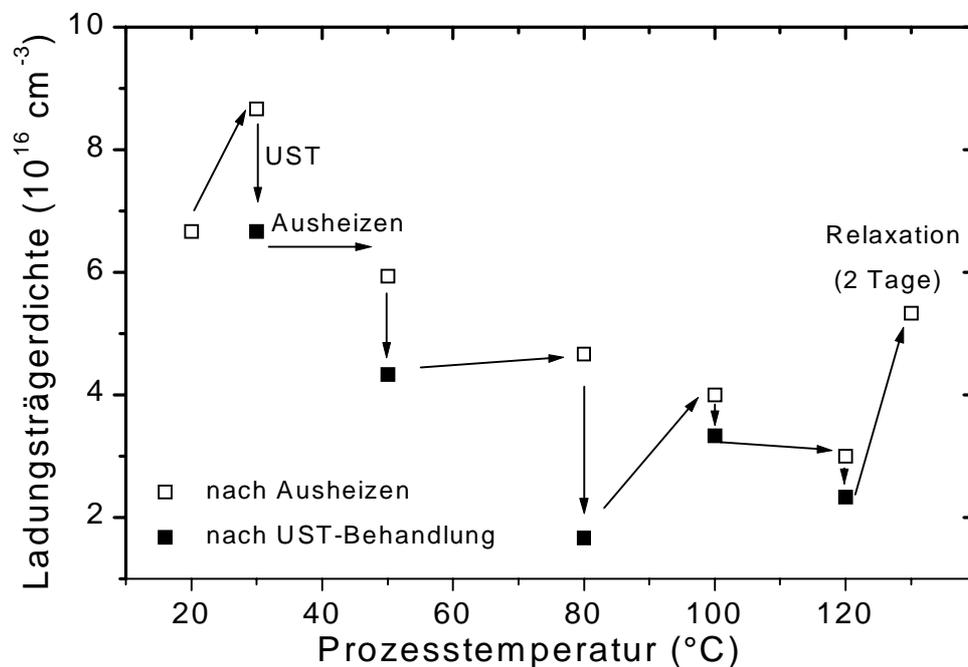


Abbildung 5.28: Veränderung der Ladungsträgerdichte in CuInSe_2 -Dünnschichten nach der Ultraschallbehandlung (UST). Die Prozesszeit betrug 10 Minuten. Vor jeder Behandlung wurde ein Gleichgewichtszustand durch Ausheizen in Inertgas eingestellt.

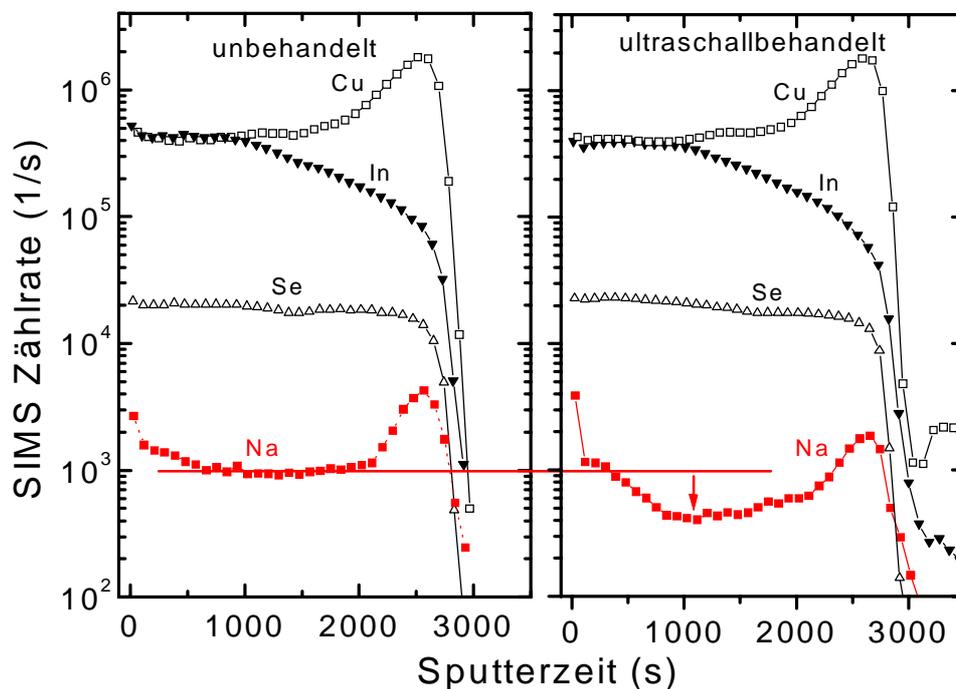


Abbildung 5.29: SIMS-Tiefenprofile einer CuInSe_2 -Dünnschicht vor und nach der Ultraschallbehandlung. Während die Hauptkomponenten von CuInSe_2 durch die Behandlung unbeeinflusst bleiben, fällt das Na-Signal deutlich ab.

eine Umwandlung der Natriumzustände bewirken. Eine detaillierte Untersuchung der Reaktionen von Natrium steht jedoch noch aus.

5.3.3 Zusammenfassung und Anwendungspotentiale

Durch die Ultraschallbehandlung lässt sich die Effizienz der CuInSe_2 -Solarzellen teilweise erheblich steigern. Allerdings beschränkt sich dieser Effekt auf degradierte Zellen mit einem Wirkungsgrad unter 10 %. „Gute“ Zellen mit Wirkungsgraden zwischen 11 und 12 % lassen sich mit der Methode nicht weiter optimieren. Ein großes Problem bereiten langsame Relaxationsprozesse nach der Ultraschallbehandlung, die auf einer Zeitskala von Stunden ablaufen, und den Gewinn durch die Behandlung (zumindest teilweise) wieder zunichte machen. In einem Fall führte der Relaxationsprozess zur starken Degradation der Zelle.

Obwohl sich „gute“ Solarzellen nicht mit der Ultraschallbehandlung verbessern lassen, kann die Methode dennoch zur Effizienzsteigerung eingesetzt werden. Eine CuInSe_2 -Solarzelle besteht aus einzelnen Sektoren mit höchst unterschiedlicher Effizienz. In ortsaufgelösten Messungen der Photospannung mit einem Rastertunnelmikroskop konnte gezeigt werden, dass die Werte auf einer Längenskala der Korngrößen ($\approx 1 \mu\text{m}$) stark

variieren. Während die integrale Leerlaufspannungen der untersuchten Zelle bei etwa 0,5 V lag, schwankten die Spannungen lateral zwischen 0,2 und 0,7 V [Eic99].

Somit hat selbst ein Verfahren, das nur die „schlechten“ Bereiche innerhalb der Zelle beeinflusst, bereits ein großes Potential zur Effizienzsteigerung. Voraussetzung für einen erfolgreichen Einsatz der Ultraschallbehandlung ist jedoch, dass

- i. die Verbesserung des Wirkungsgrades stabilisiert werden kann und die Zellen nicht wieder in den ursprünglichen Zustand relaxieren und
- ii. die Prozesse, die zur zeitverzögerten Degradation führen, unterbunden werden können.

Den Schlüssel zum Verständnis der metastabilen Zustände scheint das Element Natrium zu liefern. Natrium wird, wie durch die SIMS-Messung gezeigt, durch die Ultraschallbehandlung in einen veränderten Zustand gebracht. Da die Zellen sehr unterschiedlich reagieren und teilweise verbessert und teilweise verschlechtert werden, sind ganz offensichtlich mehrere Zustandsänderungen möglich.

Bevor also ein gezielter Einsatz der Ultraschallbehandlung für die Effizienzsteigerung von CuInSe₂-Solarzellen möglich wird, müssen die mikroskopischen Veränderungen und insbesondere die Rolle von Natrium während des Prozesses noch genauer geklärt werden.

6 Zusammenfassung & Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Temperexperimente an CuInSe_2 -Schichten aus dem RTP-Prozess (RTP: rapid thermal processing) und CuIn(Ga)Se_2 -Schichten aus dem Koverdampfungsprozess durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war die Umwandlung und die Charakterisierung von Defekten. Außerdem wurden Solarzellen mit Ultraschall behandelt. In dieser ersten systematischen Behandlung von CuInSe_2 -Solarzellen konnten zum einen die Potentiale zur Verbesserung des Wirkungsgrades und zum anderen die noch zu klärenden Fragen aufgezeigt werden.

Zunächst wurden die Eigenschaften von Cu- und In-reichen Dünnschichten beschrieben. Während die Defekte in Cu-reichen Schichten bereits relativ gut charakterisiert sind, konnten für In-reichen Schichten, die als Absorber in den Solarzellen eingesetzt werden, erst geringe Fortschritte erzielt werden. Nach dem gegenwärtigen Stand der Forschung sind weder die energetischen Defektniveaus noch die verantwortlichen Defekte für die intrinsische p-Leitung bekannt. Das Problem bei der Charakterisierung dieser Proben liegt in der hohen Störstellendichte und der starken Kompensation. Dadurch werden Bandfluktuationen hervorgerufen, die den energetischen Niveaus der Defekte überlagert sind und so die Untersuchung des Halbleiters stark erschweren. Ziel dieser Arbeit war es, die Bandfluktuationen durch Temperung in geeigneten Atmosphären abzubauen und so die Defekte einer Untersuchung zugänglich zu machen.

Zunächst wurden RTP-prozessierte CuInSe_2 -Schichten untersucht. Bei Experimenten mit verschiedenen Gasatmosphären zeigte sich, dass die Temperung in Stickstoff, Wasserstoff, Schwefel und Argon nur geringe Auswirkungen auf die Eigenschaften der Photolumineszenz hat. Die PL-Spektren wurden durch diese Nachbehandlung zu niedrigeren Energien verschoben, ohne dass sich die Linienform der Emission wesentlich veränderte. Dieses Verhalten konnte durch die Generation von zusätzlichen Defekten erklärt werden.

Einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Rekombinationsprozesse hat eine kurze Temperung in Luft bei etwa 400°C . Durch diese Nachbehandlung konnte das PL-Spektrum einer In-reichen Schicht, das aufgrund der vorherrschenden Potentialfluktuationen nur aus einem breiten Übergang besteht, in ein Spektrum umgewandelt werden, das eine klare Struktur und eine Emission im exzitonischen Bereich zeigt. Das PL-Spektrum nach der Temperung ist auf den ersten Blick nahezu identisch mit dem von Cu-reichen Schichten. Durch genauere Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Spektren auf den gleichen Rekombinationsprozess zurückzuführen sind und dass in den Luft-getemperten

In-reichen Schichten die gleichen Defektniveaus wie in den Cu-reichen Schichten vorliegen. Nach der Temperung liegt also ein Donator mit einer Bindungsenergie von $E_A = 10$ meV und ein Akzeptor mit $E_A = 75$ meV vor.

Durch die Kombination von optischen und elektrischen Messungen konnte die mikroskopische Veränderung während der Temperung in Luft mit der Passivierung von Donator-Zuständen erklärt werden. In Folge dieser Passivierung wird die hohe Kompensation verringert und die Potentialfluktuationen abgebaut. Der Halbleiter wird dann in den sogenannten „Flachbandfall“ übergeführt.

Während die Veränderungen in der CuInSe₂-Schicht konsistent mit der Passivierung von Defekten erklärt werden konnte, wurde an der Schichtrückseite eine sehr starke Reaktion mit Sauerstoff beobachtet. Die Rückseite enthält, bedingt durch den Herstellungsprozess, einen Ga-Anteil von etwa 50 %. Durch XRD-Messungen konnte gezeigt werden, dass durch die Temperung die Ga-haltige Phase aufgelöst wird. In SIMS-Messungen wurde außerdem eine starke Abnahme des Ga-Signals an der Schichtrückseite beobachtet.

Um die Reaktion zwischen Gallium und Sauerstoff genauer zu beleuchten, wurden daraufhin koverdampfte CuIn(Ga)Se₂-Schichten mit einem Ga-Anteil von $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 30$ % untersucht. Die Photolumineszenz-Eigenschaften der unbehandelten Schichten konnten in Analogie zu den Ga-freien Schichten mit einer Rekombination zwischen Bandfluktuationen interpretiert werden. Es wurde deshalb erwartet, dass auch hier nach der Temperung an Luft ein Übergang in ein strukturiertes PL-Spektrum stattfindet. Entgegen dieser Erwartung war jedoch lediglich eine schwache Blauverschiebung des Spektrums zu beobachten. Wie sich aus den weiteren Untersuchungen ergab, findet in den CuIn(Ga)Se₂-Schichten zwar eine Abnahme der Bandfluktuationen, aber kein Übergang in den „Flachbandfall“ statt.

Wie an der Ga-haltigen Rückseite der RTP-Schichten konnte auch hier eine außerordentlich starke Reaktion zwischen Gallium mit Sauerstoff nachgewiesen werden. Durch die Temperung nahm die Galliumkonzentration in der CuIn(Ga)Se₂-Schicht signifikant ab. Dagegen war an der Oberfläche mit SIMS- und XPS-Messungen eine etwa 200 nm dicke Oxidphase nachzuweisen, die hauptsächlich aus den Komponenten Galliumoxid und Indiumoxid besteht.

Durch die Temperung an Luft werden zwei unabhängige Effekte hervorgerufen, zum einen die Bildung einer Oxidphase an der Oberfläche und zum anderen eine Passivierung von Defekten im Volumen.

Die genauere Untersuchung der Oberfläche zeigte einen erheblichen Einfluss von Gallium auf die Bildung der Oxidphase. Nach der Temperung an Luft war die Morphologie der Ga-haltigen koverdampften Schichten deutlich verändert. REM-Aufnahmen von diesen Schichten zeigten etwa 100 nm große Inseln, die als Galliumoxid identifiziert wurden. Das Gallium diffundiert während der Temperung aus dem Volumen und oxidiert an den Korngrenzen. Diese Oxidschicht blockiert den Sauerstofftransport ins Volumen und behindert

so die Passivierung von Donatorzuständen in der CuIn(Ga)Se₂-Schicht. Die Oberfläche der Ga-freien RTP-Schicht wurde durch den Temperschnitt dagegen nur wenig angegriffen. Unterhalb der Oxidphase werden die Eigenschaften der Schicht ganz wesentlich durch den Einbau von Sauerstoff verändert. Für die genauere Untersuchung der Defektumwandlung im Volumen wurde die Positronenannihilation eingesetzt. Grundlage für die Anwendbarkeit dieser Methode war die Tatsache, dass die Positronen an den Defekten annihilieren, die auch an der Veränderung der PL-Eigenschaften beteiligt sind. Das Annihilationssignal der unbehandelten Schicht wurde auf einen V_{Cu}-Akzeptor zurückgeführt. Während der Temperung an Luft bleibt diese Leerstelle erhalten, das Signal wird jedoch von einer neu generierten flachen Positronenfalle überlagert. Dieser neu generierte Defekt wurde als O_{Se} Antisite identifiziert, der durch die Passivierung von V_{Se} Donatoren entsteht. Die Temperung an Luft bewirkt also eine Defektumwandlung gemäß der Reaktion $V_{Se} + O \rightarrow O_{Se}$. Der V_{Cu}-Akzeptor wird dabei nicht verändert.

Die große Bedeutung dieser Erkenntnis liegt darin, dass die Defekte der getemperten Schicht ein Abbild der bisher unbekannt Defekte in der In-reichen Schicht sind. In der getemperten Schicht liegen aber keine Bandfluktuationen vor, so dass die Charakterisierung der Defektniveaus gut möglich ist. Nach den Ergebnissen der optischen Untersuchungen liegen hier die gleichen Defekte wie in Cu-reichen Schichten vor.

Das völlig unterschiedliche Verhalten der Cu- und In-reichen Schichten ist also nicht auf verschiedene Defekttypen zurückzuführen, sondern lediglich auf die Konzentration der Donatoren. Die hohe Donatorkonzentration in den In-reichen Schichten verursacht die starke Kompensation, die zu stark veränderten Schichteigenschaften führt. Die Energieniveaus und die mikroskopische Struktur der Defekte in In-reichen Schichten sind in Tabelle 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.1: Defekte in In-reichen CuInSe₂-Dünnschichten.

	Bindungsenergie	Konzentration	Defekt
Donator	10 meV	$\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	V _{Se}
Akzeptor	75 meV	$\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	V _{Cu}

Die Identifizierung der Selenleerstelle als kompensierender Donator ist ein erster Schritt. Der nächste Schritt ist nun, durch geeignete Steuerung der Prozessparameter den Seleneinbau zu verbessern und die Leerstellendichte zu verringern. Dadurch kann die hohen Kompensation der CuIn(Ga)Se₂-Absorberschichten reduziert und die effektive Dotierung und damit die Leerlaufspannung der Solarzelle erhöht werden. Die Steuerung der Selenleerstelle ist entscheidend für die weitere Verbesserung des Solarzellenwirkungsgrades.

Referenzen

- [Aks96] I. Aksenov, K. Sato, T. Shinzato, N. Nishikawa, H. Nakanishi, *Cryst. Res. Technol.* **31**, Spec. Issue 2, 135 (1996)
- [Alb97] V. Alberts, S. Zweigart, H.W. Schock, *Semicond. Sci. Technol.* **12**, 217 (1997)
- [Art98] M.C. Artaud, F. Ouchen, L. Martin, S. Duchemin, *thin solid films*, **324**(1-2), 115 (1998)
- [Aru93] E. Arushanov, L. Essaleh, J. Galibert, J. Leotin, S. Askenazy, *Physica B* **184**, 229 (1993)
- [Bac97] G. Bacher, R. Weigand, B. Ohnesorge, W. Braun, A. Forchel, 3. Zwischenbericht, Bayerischer Forschungsverbund Solarenergie (FORSOL), 33 (1997)
- [Bau99] A. Bauknecht, S. Siebentritt, A. Gerhard, W. Harneit, S. Brehme, J. Albert, S. Rushworth, M.Ch. Lux-Steiner, *Proc. E-MRS, Strasbourg, France* (1999)
- [Bar84] H.J. Bardeleben, *J. Appl. Phys.* **56**, 312 (1984)
- [Bay98] R. Bayon, C. Guillen, M.A. Martinez, M.T. Gutierrez, J. Herrero, *J. electrochem. Soc.* **145**(8), 2775 (1998)
- [Bei99] C. Beilharz, *Dissertation Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i. Br.* (1999)
- [Boi96] M.B. Boiko, G.A. Medvedkin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **41/42**, 307 (1996)
- [Böe90] K.W. Böer, *Survey of semiconductor physics*, VAN NOSTRAND REINHOLD, New York, (1990)
- [Bör99] F. Börner, J. Gebauer, S. Eichler, R. Krause-Rehberg, I. Dirnstorfer, B.K. Meyer, F. Karg, *Proc. 20th ICDS, Berkeley, USA* (1999)
- [Bra98] D. Braunger, S. Zweigart, H.W. Schock, *Proc. 2nd World Conf. on Photovolt. Solar Energy Conv.*, ed. by J. Schmid, et al., E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1113 (1998)
- [Bur99] W. Burkhardt, *Dissertation, Justus Liebig Universität Giessen* (1999)
- [Cah85] D. Cahen, P.J. Ireland, L.L. Kazmerski, F.A. Thiel, *J. Appl. Phys.* **57**(10), 4761 (1985)
- [Cah89] D. Cahen, R. Noufi, *Appl. Phys. Lett.* **54**(6), 558 (1989)
- [Cah91] D. Cahen, R. Noufi, *Solar Cells* **30**, 53 (1991)
- [Cas94] M. Casteleyn, M. Burgelman, B. Depuydt, A. Niemegeers, I. Clemminck, *Proc. 24th IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, 230 (1994)

- [Cha98] S. Chatrathorn, K. Yoodee, P. Songpongs, C. Chityuttakan, K. Sayavong, S. Wongmanerod, P.O. Holtz, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L269 (1998)
- [Chi97] S. Chichibu, *Appl. Phys. Lett.* **70**(14), 1840 (1997)
- [Chi98] S. Chichibu, T. Mizutani, K. Murakami, T. Shioda, T. Kurafuji, H. Nakanishi, S. Niki, P.J. Fons, A. Yamada, *J. Appl. Phys.* **83**(7), 3678 (1998)
- [Con99] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Haason, R. Noufi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **7** (1999)
- [Cor92] C. Corbel, F. Pierre, P. Hautojärvi, K. Saarinen, P. Moser, *Phys. Rev. B* **45**, 3386 (1992)
- [Dag90] G. Dagan, F. Abou-Elfotouh, D.J. Dunlavy, R.J. Matson, D. Cahen, *Chem. Mater.* **2**, 286 (1990)
- [Din87] X. Ding, G. Dong, X. Hou, X. Wang, *Solid State Commun.* **61**, 391 (1987)
- [Dir96] I. Dirnstorfer, Diplomarbeit, Technische Universität München (1996)
- [Dir97] I. Dirnstorfer, Mt. Wagner, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, M.D. Lampert, F. Karg, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **152B**, 233 (1998)
- [Dir98a] I. Dirnstorfer, Mt. Wagner, D.M. Hofmann, M.D. Lampert, F. Karg, B.K. Meyer, *Phys. Stat. Sol. (a)* **168**, 163 (1998)
- [Dir98b] I. Dirnstorfer, D.M. Hofmann, D. Meister, B.K. Meyer, F. Börner, R. Krause-Rehberg, F. Karg, *Proc. 2nd World Conf. on Photovolt. Solar Energy Conv.*, ed. by J. Schmid, et al., E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1165 (1998)
- [Eic97] S. Eichler, F. Börner, J. Gebauer, A. Polity, R. Krause-Rehberg, E. Wendler, B. Wesch, H. Börner, *Phys. Rev. B* **56**(3), 1393 (1997)
- [Eic99] D. Eich, U. Herber, U. Groh, U. Stahl, M. Marsi, M. Kiskinova, W. Riedl, R. Fink, E. Umbach, *Proc. E-MRS, Strasbourg, France* (1999)
- [Eis98] B. Eisener, G. Drüsslein, D. Wolf, G. Müller, *Inst. Phys. Conf. Phys. Ser.* **152**, 131 (1998)
- [Eis99a] B. Eisener, M. Wagner, D. Wolf, G. Müller, *J. Cryst. Growth*, **198/199**, 321 (1999)
- [Eis99b] B. Eisener, D. Wolf, G. Müller, *Proc. E-MRS, Strasbourg, France* (1999)
- [End96] S. Endo, Y. Nagahori, S. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** L1101 (1996)
- [Enn99] A. Ennaoui, M. Weber, M. Saad, W. Harneit, M.Ch. Lux-Steiner, F. Karg, *Proc. E-MRS, Strasbourg, France* (1999)
- [Ess94] L. Essaleh, J. Galibert, S.M. Wasim, E. Hernandez, J. Leotin, *Phys. Rev.* **B50**(24), 18040 (1994)
- [Fea86] M.L. Fearheiley, *solar cells* **16**, 91 (1996)
- [Fit68] D.B. Fitchen in W.B. Fowler, *Physics of Color Centers*, Academic Press, New York, 293 (1968)
- [Fle95] S.L. Flegler, J.W. Heckman, K.L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen; Spektrum Akad. Vlg.* (1995)
- [Fri96] T.M. Friedlmeier, D. Braunger, D. Hariskos, M. Kaiser, H.N. Wanka, H.W. Schock, *Proc. 25th IEEE Photovolt. Spec. Conf. (IEEE, New York, 1996)* 845

- [Gab94] A.M. Gabor, J.R. Tuttle, D.S. Albin, M.A. Contreras, R. Noufi, A.M. Hermann, *Appl. Phys. Lett.* **65**(2), 198 (1994)
- [Gar97] K. Gartsman, L. Chernyak, V. Lyahovitskaya, D. Cahen, V. Didik, V. Kozlovski, R. Malkovich, E. Skoryatina, V. Usacheva, *J. Appl. Phys.* **82**(9), 4282 (1997)
- [Gis93] H.P. Gislason, B.H. Yang, J. Petursson, *J. Appl. Phys.* **74**(12), 7275 (1993)
- [Goe94] A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik*, B.G. Teubner, Stuttgart (1994)
- [Gor80] M. Gorska, R. Beaulien, J. J. Loferski, B. Roessler, J. Beal, *Sol. Energy Mat.* **2**, 343 (1980)
- [Gre94] M.A. Green, *Progr. in Photovolt.* **2**, 87 (1994)
- [Hal98] T. Haalboom, Dissertation, Universität Stuttgart (1998)
- [Har98] Hariskos, G. Bilger, D. Braunger, M. Ruckh, H.W. Schock, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **152**, 707 (1998)
- [Has96] Y. Hashimoto, N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 4760 (1996)
- [Hei96] R. Heitz, E. Moll, V. Kutzer, D. Wiesmann, B. Lummer, A. Hoffmann, I. Broser, P. Bäume, W. Taudt, J. Söllner, M. Heuken, *J. Cryst. Growth* **159** (1996), 307
- [Her97a] R. Herberholz, D. Braunger, H.W. Schock, T. Haalboom, F. Ernst, *Proc. 14th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.*, ed. by H.A. Ossenbrink, et al., Stephens, Bedford, 1246 (1997)
- [Her97b] R. Herberholz, V. Nadenau, U. Rühle, C. Köble, H.W. Schock, B. Dimmler, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **49**, 227 (1997)
- [Her98] R. Herberholz, M. Igalson, H.W. Schock, *J. Appl. Phys.* **83**(1), 318 (1998)
- [Hes97] C. Heske, Z. Chen, R. Fink, E. Umbach, W. Riedl, F. Karg, *J. Appl. Phys.* **82**, 2411 (1997)
- [Hol94] J. Holz, F. Karg, H. Phillipsborn, *Proc. 12th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.*, ed. by R. Hill, W. Palz, P. Helm, Stephens, Bedford, 1592 (1994)
- [Hor96] M. Hornung, L. Margulis, K.W. Benz, *Cryst. Res. Technol.* **31**, 37 (1996)
- [Hov75] H.J. Hovel, in *Semiconductor and Semimetals*, Vol. **11**, ed. by Willardson and Beer, Academic Press, New York (1975)
- [Iga96] M. Igalson, H.W. Schock, *J. Appl. Phys.* **80**, 5765 (1996)
- [Isk88] I. Iskanderov, V.D. Krevchik, R.A. Muminov, I.U. Shadybekov, *Appl. Solar Energy*, **24**, 21 (1988)
- [Jaf84] J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **29**, 1882 (1984)
- [Kar93a] F. Karg, V. Probst, H. Harms, J. Rimmasch, W. Riedl, J. Kotschy, J. Holz, R. Treichler, O. Eibl, A. Mitwaisky, A. Kiendl, *Proc. 23rd IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, 441 (1993)
- [Kar93b] F. Karg in *Solarzellen*, Hrg. D. Meissner, vieweg Verlag, 100 (1993)
- [Kaw98] T. Kawashima, S. Adachi, H. Miyake, K. Sugiyama, *J. Appl. Phys.* **84**(9), 5202 (1998)

- [Kaz81] L.L. Kazmerski, O. Jamjoum, P.J. Ireland, S.K. Deb, R.A. Mickelsen, W. Chen, *J. Vak. Sci. Technol. A* **19**(3), 467 (1981)
- [Kle94] R. Klenk, H.W. Schock, Proc. 12th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf., ed. by R. Hill, et al., Stephens, Bedford, UK, 1588 (1994)
- [Kle96] A. Klein, T. Löher, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, *J. Appl. Phys.* **80**, 5039 (1996)
- [Kos96] J. Koshka, S. Ostapenko, T. Ruf, J.M. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **69**(17), 2537 (1996)
- [Kra97a] R. Krause-Rehberg, H. Leipner, *Appl. Phys. A* **64**, 457 (1997)
- [Kra97b] J. Krauser, A. Weidinger, G. Lippold, K. Otte, J. Bruns, K. Töpfer, R. Scheer, R. Klenk, M. Weber, M.Ch. Lux-Steiner, Proc. 14th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf., ed. by H.A. Ossenbrink, et al., Stephens, Bedford, 2072 (1997)
- [Kro98] L. Kronik, D. Cahen, H.W. Schock, *Adv. Mater.* **10**(1), 31 (1998)
- [Kro99] L. Kronik, U. Rau, J.-F. Guillemoles, D. Braunger, H.W. Schock, D. Cahen, E-MRS, Strasbourg, France (1999)
- [Kru99a] J. Krustok, H. Collan, M. Yakushev, K. Hjelt, *Physica Scripta* **T79**, 179 (1999)
- [Kru99b] Krustok-J; Raudoja-J; Yakushev-M; Pilkington-RD; Collan-H, *Phys. Stat. Sol. (a)* **173**, 483 (1999)
- [Kus94] K. Kushiya, Y. Ohtake, A. Yamada, M. Konagai, Proc. 12th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf., ed. by R. Hill, et al., Stephens, Bedford, 1580 (1994)
- [Lam97] M. Lampert, Dissertation, Universität Giessen, Dissertationsverlag NG Kopierladen, München (1997)
- [Lar94] C. Larez, C. Bellabarba, C. Rincon, *Appl. Phys. Lett.* **65**(13), 1650 (1994)
- [Lew95] H.J. Lewerenz, H. Jungblut, *Photovoltaik - Grundlagen und Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg (1995)
- [Lug92] P. Luger in Bergmann Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 6*, de Gruyter; Berlin, New York, 109 (1992)
- [Mar95] R. Marquez, C. Rincon, *phys. stat. sol. (b)* **191**, 115 (1995)
- [Mar97] M. Marudachalam, R.W. Birkmire, H. Hichri, J.M. Schultz, A. Swartzlander, M.M. Al-Jassim, *J. Appl. Phys.* **82**(6), 2896 (1997)
- [Mat86] R.J. Matson, R. Noufi, R.K. Ahrenkiel, R.C. Powel, D. Cahen, *Solar Cells* **16**, 495 (1986)
- [Mat92] H. Matsushita, S. Endo, T. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 18 (1992)
- [Mat96] H. Matsushita, T. Takizawa, *J. Cryst. Growth* **160**, 71 (1996)
- [Mat98] H. Matsushita, T. Takizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 4258 (1998)
- [Mer73] I.A. Merkulov, V.I. Perel, *Sov. Phys. Semicond.* **7**, 803 (1973)
- [Met99] H. Metzner, Th. Hahn, J.-H. Bremer, M. Seibt, B. Plikat, I. Dirnstorfer, B.K. Meyer, Proc. E-MRS, Strasbourg, France (1999)
- [Mig75] P. Migliorato, J.L. Shay, H.M. Kasper, S. Wagner, *J. Appl. Phys.* **46**(4), 1777 (1975)
- [Möl90] H.J. Möller, *Sol. Cells* **31**, 77 (1990)

- [Moo96] E. Moons, D. Gal, J. Beier, G. Hodes, D. Cahen, L. Kronik, L. Burstein, B. Mishori, Y. Shapira, D. Hariskos, H.W. Schock, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **43**, 73 (1996)
- [Mud98] A.V. Mudryi, I.V. Bodnar, I.A. Victorov, V.F. Gremenok, A.I. Patuk, I.A. Shakin, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **152C**, 413 (1998)
- [Nad97] V. Nadenau, D. Hariskos, H.W. Schock, *Proc. 14th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.*, ed. by H.A. Ossenbrink, et al., Stephens, Bedford, 1250 (1997)
- [Nad98] V. Nadazdy, M. Yakushev, E.H. Djebbar, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, *J. Appl. Phys.* **84**(4), 4322 (1998)
- [Nak97] T. Nakada, D. Iga, H. Ohbo, A. Kunioka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 732 (1997)
- [Nak98a] T. Nakada, T. Kume, A. Kunioka, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **50**(1-4) 97 (1998)
- [Nak98b] T. Nakada, T. Mise, T. Kume, A. Kunioka, *Proc. 2nd World Conf. on Photovolt. Solar Energy Conv.*, ed. by J. Schmid, et al., E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 413 (1998)
- [Nik94] S. Niki, Y. Makita, A. Yamada, A. Obara, S. Misawa, O. Igarashi, K. Aoki, N. Kutsuwada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L500 (1994)
- [Nik97] S. Niki, I. Kim, P.J. Fons, H. Shibata, A. Yamada, H. Oyanagi, T. Kurafuji, S. Chichibu, H. Nakanishi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **49** (1997), 319
- [Nik98a] S. Niki, P.J. Fons, A. Yamada, H. Oyanagi, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **152B**, 221 (1998)
- [Nik98b] S. Niki, R. Suzuki, S. Ishibashi, T. Ohdaira, P.J. Fons, A. Yamada, H. Oyanagi, *Proc. 2nd World Conf. on Photovolt. Solar Energy Conv.*, ed. by J. Schmid, et al., E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 616 (1998)
- [Nik99] S. Niki, P.J. Fons, Y. Lacroix, K. Iwata, A. Yamada, H. Oyanagi, M. Uchino, Y. Suzuki, R. Suzuki, S. Ishibashi, T. Ohdaira, N. Sakai, H. Yokokawa, *J. Cryst. Growth*, **201/202**, 1061 (1999)
- [Nis97] M. Nishitani, T. Negami, N. Kohara, T. Wada, *J. Appl. Phys.* **82**, 3572 (1997)
- [Ohn98] B. Ohnesorge, R. Weigand, G. Bacher, A. Forchel, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1224 (1998)
- [Oli96] Y.M. Olikh, Y.N. Shavlyuk, *Phys. Solid State* **38**, 1835 (1996)
- [Osi77] V.V. Osipov, T.I. Soboleva, G.M. Foigel, *Sov. Phys. Semicond.* **11**, 752 (1977)
- [Ost96] S. Ostapenko, L. Jastrzebski, J. Lagowski, R.K. Smeltzer, *Appl. Phys. Lett.* **68**(20), 2873 (1996)
- [Ost97] S. Ostapenko, L. Jastrzebski, J. Lagowski, R.K. Smeltzer, *Proc. MRS Symposium* **424**, 201 (1997)
- [Öst98] I. Österreicher, Diplomarbeit, Justus Liebig Universität Giessen (1998)
- [Ost99] S. Ostapenko, *Appl. Phys. A* **69**, 225 (1999)
- [Pad91] G.K. Padam, G.L. Malhotra, S.K. Gupta, *Sol. Energy Mat.* **22**, 303 (1991)
- [Pan71] J.I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications, New York, 107 (1971)

- [Par98] J. Parisi, D. Hilburger, M. Schmitt, U. Rau, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **50**, 79 (1998)
- [Pol98] A. Polity, R. Krause-Rehberg, T.E.M. Staab, M.J. Puska, J. Klais, H.J. Möller, B.K. Meyer, *J. Appl. Phys.* **83**(1), 71 (1998)
- [Pow99] M. Powalla, B. Dimmler, *Proc. E-MRS, Strasbourg, France* (1999)
- [Pro96] V. Probst, F. Karg, J. Rimmasch, W. Riedl, W. Stetter, H. Harms, O. Eibl, *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 426*, 833 (1996)
- [Pue96] K. Puech, S. Zott, K. Leo, M. Ruckh, H.W. Schock, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3375 (1996)
- [Rau98a] U. Rau, M. Schmitt, J. Parisi, W. Riedl, F. Karg, *Appl. Phys. Lett.* **73**(2), 223 (1998)
- [Rau98b] U. Rau, M. Schmitt, F. Engelhardt, O. Seifert, J. Parisi, W. Riedl, J. Rimmasch, F. Karg, *Sol. Stat. Com.* **107**(2), 59 (1998)
- [Rau98c] U. Rau, D. Braunger, H.W. Schock, *Proc. POLYSE 98, Stuttgart* (1998)
- [Rau99a] U. Rau, H.W. Schock, *Appl. Phys. A* **69**, 131 (1999)
- [Rau99b] U. Rau, D. Braunger, R. Herberholz, H.W. Schock, J.-F. Guillemoles, L. Kronik, D. Cahen, *J. Appl. Phys.* **86**, 497 (1999)
- [Rin86] C. Rincon, C. Bellaborba, J. Gonzalez, G.S. Perez, *Sol. Cells* **16**, 335 (1986)
- [Rin95] C. Rincon, S.M. Wasim, J.L. Ochoa, *phys. stat. sol. (a)* **148**, 251 (1995)
- [Rin98] C. Rincon, E. Hernandez, S.M. Wasim, I. Molina, *J. Phys. Chem. Solids* **59**(6-7), 1015 (1998)
- [Roc91] A. Rockett and R.W. Birkmire, *J. Appl. Phys.* **70**, R81 (1991)
- [Ruc94a] M. Ruckh, D. Schmid, H.W. Schock, *J. Appl. Phys.* **76**, 5945 (1994)
- [Ruc94b] M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schäffler, T. Walter, H.W. Schock, *Proc. 1st World Conf. on Photovolt. Solar Energy Conv., IEEE, New York*, 156 (1994)
- [Sat96] K. Sato, N. Nishikawa, I. Aksenov, T. Shinzato, H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 2061 (1996)
- [Schm96] D. Schmid, M. Ruckh, H.W. Schock, *Appl. Surf. Sci.* **103**, 409 (1996)
- [Scho97] H.W. Schock, A. Shah, *Proc. 14th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf., ed. by H.A. Ossenbrink, et al., Stephens, Bedford* (1997)
- [Schö97] J.H. Schön, V. Alberts, E. Bucher, *J. Appl. Phys.* **81**(6), 2799 (1997)
- [Schr96] D.J. Schroeder, G.D. Berry, A.A. Rockett, *Appl. Phys. Lett.* **69**(26), 4068 (1996)
- [Schr98] D.J. Schroeder, J. L. Hernandez, G.D. Berry, A.A. Rockett, *J. Appl. Phys.* **83**(3), 1519 (1998)
- [Schu88] P.J. Schultz, K.G. Lynn, *Rev. Mod. Phys.* **60**(3), 701 (1988)
- [Sha96] W.N. Shafarman, R. Klenk, B.E. McCandleness, *J. Appl. Phys.* **79**, 7324 (1996)
- [Shk84] B.I. Shklovskii, A.L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer, Berlin (1984)
- [Sit96] J.R. Sites, X. Liu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **41/42**, 373 (1996)
- [Sta89] H.I. Starnberg, P. Soukiassian, Z. Hurych, *Phys. Rev.* **B39**, 12775 (1989)
- [Sta96] F. Staiß, *Photovoltaik; Technik, Potentiale und Perspektiven der solaren Stromversorgung*, vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (1996)

- [Sto93] L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K.O. Velthaus, H.W. Schock, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 597 (1993)
- [Sto95] L. Stolt, K. Granath, E. Niemi, M. Bodegard, J. Hedström, S. Bocking, M. Cater, M. Burgelman, B. Dimmler, R. Menner, M. Powalla, U. Rühle, H.W. Schock, *Proc. 13th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.*, Stephens, Bedford 1451 (1995)
- [Su98] D.S. Su, W. Neumann, R. Hunger, P. Schubert-Bischoff, M. Giersig, H.J. Lewerenz, R. Scheer, E. Zeitler, *Appl. Phys. Lett.* **73**(6), 785 (1998)
- [Suz98] R. Suzuki, T. Ohdaira, S. Ishibashi, S. Niki, P.J. Fons, A. Yamada, T. Mikado, T. Yamazaki, A. Uedono, S. Tanigawa, *Proc. 2nd World Conf. on Photovolt. Solar Energy Conv.*, ed. by J. Schmid, et al., E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 620 (1998)
- [Szo89] J. Szot, U. Prinz, *J. Appl. Phys.* **66**(12), 6077 (1989)
- [Tan92] H. Tanino, T. Maeda, H. Fujikake, H. Nakanishi, S. Endo and T. Irie, *Phys. Rev. B* **45**, 13323 (1992)
- [Tho65] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustyniak, *Phys. Rev.* **140**, A202 (1965)
- [Tut95] J.R. Tuttle, M. Contreras, M.H. Bode, D. Niles, D.S. Albin, R. Matson, A.M. Gabor, A. Tennant, A. Duda, R. Noufi, *J. Appl. Phys.* **77**(1), 153 (1995)
- [Tut96] J.R. Tuttle, J.S. Ward, T.A. Berens, M.A. Contreras, K.R. Ramanathan, A.L. Tennant, J. Keane, E.D. Cole, K. Emery, R. Noufi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **426**, 143 (1996)
- [Wag97] Mt. Wagner, Diplomarbeit, Technische Universität München (1997)
- [Wag98a] Mt. Wagner, I. Dirnstorfer, D.M. Hofmann, M.D. Lampert, F. Karg, B.K. Meyer, *phys. stat. sol. (a)* **167**, 131 (1998)
- [Wag98b] Mt. Wagner, D.M. Hofmann, I. Dirnstorfer, M.D. Lampert, F. Karg, B.K. Meyer, *phys. stat. sol. (a)* **168**, 153 (1998)
- [Wal94] T. Walter, R. Menner, Ch. Köble, H.W. Schock, *Proc. 12th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.*, ed. by R. Hill et al., Stephens, Bedford 1755 (1994)
- [Wei98] R. Weigand, G. Bacher, B. Ohnesorge, A. Forchel, W. Riedl, F. Karg, *Proc. 2nd World Conf. on Photovolt. Solar Energy Conv.*, ed. by J. Schmid, et al., E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 573 (1998)
- [Wei99a] S.H. Wei, S.B. Zhang, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **59**(4), 2478 (1999)
- [Wei99b] S.H. Wei, S.B. Zhang, A. Zunger, *J. Appl. Phys.* **85**, 7214 (1999)
- [Wol98] D. Wolf, G. Müller, W. Stetter, F. Karg, *Proc. 2nd World Conf. on Photovolt. Solar Energy Conv.*, ed. by J. Schmid, et al., E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 2426 (1998)
- [Yam96] A. Yamada, Y. Makita, S. Niki, A. Obara, P. Fons, H. Shibata M. Kawai, S. Chichibu, H. Nakanishi, *J. Appl. Phys.* **79**, 4318 (1996)
- [Zde86] P. Zdebskii, V.K. Korchnaya, T.V. Torchinskaya, M.K. Sheinkman, *Sov. Tech. Phys. Lett.* **12** 31 (1986)
- [Zde87] P. Zdebskii, M.I. Lisyanskii, N.B. Luk'yanchikova, M.K. Sheinkman, *Sov. Tech. Phys. Lett.* **13**, 421 (1987)
- [Zha97] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4059 (1997)

-
- [Zha98] J. Zhao, A. Wang, M.A. Green, A. Ferrazza, Appl. Phys. Lett. **73**, 1991 (1998)
[Zot96] S. Zott, K. Leo, K. Ruckh, H.W. Schock, Appl. Phys. Lett. **68**(8), 1144 (1996)
[Zot97] S. Zott, K. Leo, K. Ruckh, H.W. Schock, J. Appl. Phys. **82**(1), 356 (1997)
[Zwe97] S. Zweigart, H.W. Schock, M. Powalla, Proc. 14th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf., ed. by H.A. Ossenbrink, et al., Stephens, Bedford, 1254 (1997)

Publikationen

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Artikel veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung eingereicht worden:

- 1) M. Topf, D. Meister, I. Dirnstorfer, G. Steude, S. Fischer, B.K. Meyer, A. Kritschl, H. Witte, J. Christen, T.U. Kampen, W. Mönch
“Electrical and optical properties of *p*-SiC/*n*-GaN heterostructures”
Mat. Sci. Eng. B **50**, 302 – 306 (1997)
- 2) M. Topf, S. Koynov, S. Fischer, I. Dirnstorfer, W. Kriegseis, W. Burkhardt, B.K. Meyer
“Low pressure CVD of GaN from GaCl₃ and NH₃”
in III-V Nitrides, eds. T.D. Moustakas, I. Akasaki, B. Monemar, F.A. Ponce, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **449**, 307 (1997)
- 3) B.K. Meyer, Mt. Wagner, I. Dirnstorfer, D.M. Hofmann, F. Karg
“Magneto-optical characterization of CuIn(Ga)Se₂”
Materials Science Forum Vols. **258-263**, 1467-1472 (1997)
- 4) M. Topf, W. Kriegseis, W. Burkhardt, I. Dirnstorfer, D. Meister, B.K. Meyer
“Residual donors in GaN epitaxial films - a correlation of HALL, SIMS and photoluminescence data”
Proc. ICSC III-N'97, Stockholm, Sweden (1997)
- 5) H. Metzner, Th. Hahn., J.-H. Bremer, A.W.R. Leitch, I. Dirnstorfer
“Structural characterization and photoluminescence of epitaxial CuInS₂ films”
Proc. 14th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf., ed. by H.A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, Stephens, Bedford, 1283 (1997)
- 6) I. Dirnstorfer, Mt. Wagner, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, M.D. Lampert, F. Karg
“Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: Characterization of the absorber material”
Inst. Phys. Conf. Ser., **152B**, 233 (1998)

- 7) C. Beilharz, K.W. Benz, I. Dirnstorfer, B.K. Meyer
“Bulk crystals in the system Cu-In-Ga-Se with initial Ga/(Ga+In)=0.1 to 0.3. Growth from the melt and characterization”
Inst. Phys. Conf. Ser., **152A**, 19 (1998)
- 8) Mt. Wagner, I. Dirnstorfer, D.M. Hofmann, M.D. Lampert, F. Karg, B.K. Meyer
“Characterization of CuIn(Ga)Se₂-thin films: Part A: Cu-rich layers”
Phys. Stat. Sol. (a) **167**, 131 (1998).
- 9) Mt. Wagner, I. Dirnstorfer, D.M. Hofmann, M.D. Lampert, F. Karg, B.K. Meyer
“Characterization of CuIn(Ga)Se₂-thin films: Part B: Magneto-Optical Properties of Cu- and In-rich layers”
Phys. Stat. Sol. (a) **168**, 153 (1998)
- 10) I. Dirnstorfer, Mt. Wagner, D.M. Hofmann, M.D. Lampert, F. Karg, B.K. Meyer
“Characterization of CuIn(Ga)Se₂-thin films: Part C: In-rich layers”
Phys. Stat. Sol. (a) **168**, 163 (1998)
- 11) I. Dirnstorfer, D.M. Hofmann, D. Meister, B.K. Meyer, F. Börner, R. Krause-Rehberg, F. Karg,
“Defects in CuIn(Ga)Se₂: Postgrowth and annealing effects”
Proc. 2nd World Conf. on Photovolt. Solar Energy Convers., ed. by J. Schmid, H.A. Ossenbrink, P. Helm, H.Ehmann, and E.D. Dunlop, E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1165 (1998)
- 12) M. Topf, G. Steude, S. Fischer, W. Kriegseis, I. Dirnstorfer, D. Meister, B.K. Meyer
“Low pressure chemical vapor deposition of GaN epitaxial films”
J. Cryst. Growth **189-190**, 1-4, 330-334 (1998)
- 13) I. Dirnstorfer, D.M. Hofmann, D. Meister, W. Riedl, F. Karg, B.K. Meyer
“Postgrowth thermal treatment of CuIn(Ga)Se₂: Characterization of doping levels in In-rich thin films”
J. Appl. Phys., **85(3)**, 1423 (1999)
- 14) I. Dirnstorfer, W. Burkhardt, W. Kriegseis, I. Österreicher, H. Alves, D.M. Hofmann, O. Ka, A. Polity, B.K. Meyer, and D. Braunger
“Annealing studies on CuIn(Ga)Se₂: The influence of Gallium”
Proc. E-MRS, Strasbourg, France (1999), to be published in thin solid films

-
- 15) H. Metzner, Th. Hahn, J.H. Bremer, M. Seibt, B. Plikat, I. Dirnstorfer, B.K. Meyer
“Structural and electronic properties of epitaxially grown CuInS₂ films”
Proc. E-MRS, Strasbourg, France (1999), to be published in thin solid films
- 16) O. Ka, H. Alves, I. Dirnstorfer, T. Christmann, B.K. Meyer,
“Investigation of post-growth Cu-diffusion in In-rich films”
Proc. E-MRS, Strasbourg, France (1999), to be published in thin solid films
- 17) D. Meister, M. Topf, I. Dirnstorfer, B.K. Meyer, R. Schwarz, M. Heuken,
“Photoconductivity in Al_xGa_{1-x}N with different Al contents”
Phys. Stat. Sol. (b) **216**, 749 (1999)
- 18) F. Börner, J. Gebauer, S. Eichler, R. Krause-Rehberg, I. Dirnstorfer, B.K. Meyer,
F. Karg
**“Defects in CuIn(Ga)Se₂ solar cell material characterized by positron
annihilation: post-growth annealing effects”**
Proc. 20th ICDS, Berkeley, USA (1999)

Danksagung

An erster Stelle bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. B.K. Meyer, der mich mit diesem sehr interessanten Promotionsthema von München nach Gießen lockte. Er übertrug mir einerseits große Verantwortung bei der Zusammenarbeit mit den Projektpartnern und unterstützte diese Arbeit andererseits mit Rat und Tat. Seine große fachliche Kompetenz, seine stete Diskussionsbereitschaft sowie sein freundlicher Umgang haben ganz entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Priv. Doz. Dr. D.M. Hofmann war mein Ansprechpartner in guten und schlechten Zeiten. Ihm danke ich für die zahlreichen Diskussionen und für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit.

Ein Teil dieser Arbeit wurde am Center for Microelectronics Research (CMR) an der University of South Florida in Tampa (USA) durchgeführt. Dabei möchte ich mich bei Herrn Ph.D. S. Ostapenko für die freundliche Aufnahme am CMR, die exzellente Einarbeitung und sein großes Interesse an diesem Projekt bedanken. Außerdem geht mein Dank an den DAAD, der diesen Aufenthalt mit einem HSP III Kurzzeitstipendium unterstützt hat.

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wären ohne der Vielfalt an hochwertigem Probenmaterial nicht möglich gewesen. Dabei möchte ich mich bedanken bei

- Dr. F. Karg und Dr. W. Riedl von Siemens Solar in München für die CuInSe₂-Schichten und Solarzellen aus dem RTP-Prozess
- Dr. D. Braunger und Dr. H.W. Schock vom Institut für Physikalische Elektronik in Stuttgart für die CuIn(Ga)Se₂-Schichten aus dem Koverdampfungsprozess
- Dr. C. Beilharz vom Kristallographischen Institut in Freiburg für die CuIn(Ga)Se₂ Einkristalle aus dem Bridgmanverfahren
- Priv. Doz. Dr. H. Metzner von der Friedrich-Schiller-Universität in Jena für die epitaktischen CuInS₂-Schichten.

Zur Charakterisierung dieser Proben wurden zahlreiche Messmethoden eingesetzt. Für die gute Zusammenarbeit bedanke ich mich bei W. Burkhardt und Dr. W. Kriegseis (SIMS), U. Frisch (XRD), D. Meister (HALL), I. Österreicher (XPS), F. Börner von der Martin-

Luther-Universität Halle (Positronenannihilation), M. Gossla vom Hahn-Meitner-Institut in Berlin (EDX) und A. Tilke von der Ludwig-Maximilians-Universität München (REM).

Außerdem bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des I. Physikalischen Instituts in Gießen für das sehr angenehme Arbeitsklima.

Besonders hervorzuheben sind dabei Herr Prof. Fischer, der große Formulierungskünstler, der mich in die Geheimnisse der erfolgreichen Arbeit einwies, Herr Dr. G. Steude, der mir half das bayerische Alpenland nicht zu vermissen und Herr Dr. M. Topf, der große Kenner von Karl Popper, der diese Arbeit erkenntnistheoretisch betreute.

Meinen drei Diplomanden F. Kurth, B. Farangis und H. Alves danke ich für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit. Frau C. Pausch danke ich für die regelmäßige Hilfe bei umfangreichen Literaturrecherchen, Herrn H.P. Jorde für die Einführung in die hessische Kultur und Herrn N. Kurmann für die Lösung von anspruchsvollen mechanischen Problemen.

Mein Dank gilt außerdem den Angehörigen der Elektronik- und der Mechanik-Werkstätten für die Hilfe beim Aufbau und bei den Reparaturen der Photolumineszenz Messapparatur sowie dem Sekretariat für die stete Unterstützung.

Abschließend danke ich der bayerischen Forschungsstiftung, die einen Teil dieser Arbeit im Rahmen des FORSOL-Projektes finanziert hat.