

**Untersuchungen zur Reaktionskinetik  
und Rückkontaktmorphologie von  
CuInSe<sub>2</sub>-Dünnschichtsolarzellen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Physiker Michael Oertel  
geboren am 21.05.1983 in Ebersdorf

**Gutachter:**

- |                                |                                     |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Prof. Dr. Carsten Ronning   | Friedrich-Schiller-Universität Jena |
| 2. Prof. Dr. Markus Rettenmayr | Friedrich-Schiller-Universität Jena |
| 3. Prof. Dr. Susan Schorr      | Helmholtz-Zentrum Berlin            |

**Tag der Disputation:** 22.05.2012

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen zu CuInSe<sub>2</sub> als Absorber in der Photovoltaik</b>	<b>5</b>
2.1. Kristallographische und elektro-optische Eigenschaften von CuInSe <sub>2</sub> . . . . .	5
2.2. Bandlückenanpassung bei CuInSe <sub>2</sub> . . . . .	9
2.3. Natrium in CuInSe <sub>2</sub> . . . . .	10
2.4. Der Aufbau einer CuInSe <sub>2</sub> -Solarzelle . . . . .	13
2.5. Vakuumbasierte Prozesse zur CuInSe <sub>2</sub> -Absorberabscheidung . . . . .	17
2.5.1. Die Koverdampfung . . . . .	18
2.5.2. Die sequentielle Abscheidung . . . . .	19
2.6. Stand der Forschung zur Reaktionskinetik in sequentiellen Prozessen . . . . .	21
2.7. Schlussfolgerungen für die Prozessgestaltung . . . . .	24
<b>3. Charakterisierungsmethoden</b>	<b>25</b>
3.1. Elektronenstrahl-basierte Methoden . . . . .	25
3.1.1. Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	25
3.1.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	25
3.1.3. Kathodolumineszenz . . . . .	26
3.1.4. Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	26
3.2. Sekundärionenmassenspektrometrie . . . . .	27
3.3. Röntgenbeugung . . . . .	27
3.4. Elektro-optische Methoden . . . . .	28
3.4.1. Strom-Spannungsmessungen . . . . .	28
3.4.2. Kapazitäts-Spannungsmessungen . . . . .	29
3.4.3. Messung der externen Quanteneffizienz . . . . .	30
3.5. Bestimmung von spezifischen Kontaktwiderständen . . . . .	31
3.5.1. Das Transmissionslinienmodell . . . . .	31
3.5.2. Die Messstrukturen . . . . .	32
<b>4. Die Selenisierungsanlage</b>	<b>34</b>
<b>5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen</b>	<b>36</b>
5.1. Der Precursor . . . . .	36

## Inhaltsverzeichnis

5.2.	Die Phasenevolution mit wachsender Selenmenge . . . . .	37
5.2.1.	260 °C Substratheizertemperatur . . . . .	38
5.2.2.	340 °C Substratheizertemperatur . . . . .	42
5.3.	Die Phasenevolution bei verschiedenen Selenraten . . . . .	47
5.3.1.	260 °C Substratheizertemperatur . . . . .	47
5.3.2.	340 °C Substratheizertemperatur . . . . .	51
5.4.	Zusammenfassende Diskussion . . . . .	54
<b>6.</b>	<b>Experimentelles Vorgehen</b>	<b>57</b>
6.1.	Trennung der Prozesseinflüsse . . . . .	57
6.2.	Die Substratvorbehandlung . . . . .	59
6.3.	Die Abscheidung des Molybdänrückkontaktes . . . . .	59
6.4.	Die Abscheidung des Cu/In-Precursors . . . . .	60
6.5.	Die Selenisierung . . . . .	62
6.6.	Die Cadmiumsulfid-Abscheidung im chemischen Bad . . . . .	64
6.7.	Die Zinkoxid-Fensterschichtabscheidung . . . . .	65
6.8.	Die Abscheidung des Frontgrids . . . . .	66
<b>7.</b>	<b>Variation des Cu/In-Verhältnis</b>	<b>67</b>
7.1.	Elektro-optische Charakterisierung . . . . .	67
7.2.	Strukturelle Charakterisierung . . . . .	71
7.3.	Zusammenfassung und Diskussion im Rahmen von Defektmodellen . . . . .	72
<b>8.</b>	<b>Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle</b>	<b>74</b>
8.1.	Eigenschaftsänderungen der Molybdänschichten . . . . .	74
8.2.	Einfluss auf die Eigenschaften der CuInSe <sub>2</sub> -Absorberschicht . . . . .	79
8.2.1.	Elektrische Charakterisierung . . . . .	79
8.2.2.	Strukturelle Charakterisierung . . . . .	82
8.3.	Einfluss auf den Kontaktwiderstand zwischen Front- und Rückkontakt . . . . .	86
8.4.	Zusammenfassende Diskussion . . . . .	90
<b>9.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>93</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>97</b>
<b>A.</b>	<b>Phasendiagramme</b>	<b>114</b>
<b>B.</b>	<b>Nichtvakuumbasierte Prozesse zur CuInSe<sub>2</sub>-Absorberabscheidung</b>	<b>118</b>
B.1.	Die Elektrodeposition . . . . .	118

## *Inhaltsverzeichnis*

B.2. Die Absorberabscheidung mit Pasten und Tinten . . . . .	120
<b>C. Schichtsynthese- und Charakterisierungsanlagen</b>	<b>122</b>
C.1. Die Sputteranlagen . . . . .	122
C.1.1. Die DC-Sputteranlage . . . . .	122
C.1.2. Die HF-Sputteranlage . . . . .	123
C.2. Das chemische Bad . . . . .	124
C.3. Das Röntgendiffraktometer URD-65 . . . . .	125
<b>D. Zusätzliche Messdaten</b>	<b>126</b>
D.1. Optische Kennwerte der Fensterschichten . . . . .	126
D.2. EQE und CL an Absorbern mit verschiedenen Cu/In-Verhältnissen . . . . .	127
D.3. Tiefenaufgelöste Messung des Cu/In-Verhältnis von Standardabsorbern . . . . .	128
D.4. Messungen am Institut für Solare Energiesysteme . . . . .	129
<b>E. Werte für SCAPS-1D Simulationen</b>	<b>130</b>
<b>F. Beschreibung der TLM-Masken</b>	<b>131</b>
<b>Liste der Publikationen und Präsentationen</b>	<b>133</b>
<b>Danksagung</b>	<b>134</b>
<b>Ehrenwörtliche Erklärung</b>	<b>135</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>137</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1.	Schematische Darstellung des Sphalerit- und Chalkopyritekristallgitters . . . . .	6
2.2.	Absorptionskoeffizienten verschiedener Halbleitermaterialien . . . . .	7
2.3.	Pseudobinäres Phasendiagramm zwischen $\text{Cu}_2\text{Se}$ und $\text{In}_2\text{Se}_3$ . . . . .	8
2.4.	Photolumineszenzspektren von $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichten mit verschiedenen Stöchiometrien . . . . .	9
2.5.	Theoretische Effizienz einer Solarzelle bei variabler Bandlücke und ein Vergleich verschiedener Bandlücken der Chalkopyritfamilie . . . . .	10
2.6.	Konzentrationsverteilung von Natrium in $\text{Na}:\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ . . . . .	11
2.7.	Schematischer Aufbau einer $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichtsolarzelle . . . . .	13
2.8.	Energiebandschema einer $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichtsolarzelle mit und ohne Rückkontaktbarriere mit den entsprechenden Kennlinien . . . . .	14
2.9.	Bandschema des p-n-Übergangs einer $\text{CuInSe}_2$ -Solarzelle in Abhängigkeit der Pufferdotierung . . . . .	16
2.10.	Übersicht der vakuumbasierten Herstellungsmethoden für $\text{CuInSe}_2$ -Absorber . . . . .	18
2.11.	Profile der Aufdampfzeiten der Elemente und Substrattemperaturen bei verschiedenen Variationen der Koverdampfung . . . . .	19
2.12.	Schematische Darstellung einer Prozesskette zur Abscheidung von $\text{CuInSe}_2$ in einem sequentiellen Verfahren. . . . .	20
2.13.	Qualitatives Schema der Phasenkinetik des SEL/RTP-Verfahrens für Heizraten von 50 K/min . . . . .	22
3.1.	Schema eines Metall-Halbleiter-Kontaktes mit zugehörigem Ersatzschaltbild . . . . .	32
3.2.	Schematischer Aufbau der Messtrukturen zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes am Bsp. des Kontaktes $\text{Mo}/\text{Al}:\text{ZnO}$ mit der Erläuterung der geometrischen Dimensionen . . . . .	33
4.1.	Der Schematische Aufbau der Selenisierungsanlage ULS400. . . . .	34
4.2.	Schema der Anordnung der Druckmessröhren und die graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Differenzdruck und Selenrate . . . . .	35
5.1.	Röntgendiffraktogramm und EDX-Linienscan einer Bruchkante eines Standardprecursors . . . . .	37
5.2.	EDX-Linienscans der mit $T_{\text{Heiz}} = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ und $r_{\text{Se}} = 175 \text{ nm/min}$ selenisierten Proben nach $t = 3, 7, 11, 15 \text{ min}$ . . . . .	38

## Abbildungsverzeichnis

5.3.	Röntgendiffraktogramme der mit $T_{\text{Heiz}} = 260\text{ °C}$ und $r_{\text{Se}} = 175\text{ nm/min}$ selenisierten Proben nach $t = 3, 7, 11, 15\text{ min}$ . . . . .	39
5.4.	EDX-Linienscans der mit $T_{\text{Heiz}} = 340\text{ °C}$ und $r_{\text{Se}} = 175\text{ nm/min}$ selenisierten Proben nach $t = 3, 7, 11, 15\text{ min}$ . . . . .	43
5.5.	Röntgendiffraktogramme der mit $T_{\text{Heiz}} = 340\text{ °C}$ und $r_{\text{Se}} = 175\text{ nm/min}$ selenisierten Proben nach $t = 3, 7, 11, 15\text{ min}$ . . . . .	44
5.6.	EDX-Linienscans der mit $T_{\text{Heiz}} = 260\text{ °C}$ und $r_{\text{Se}} = 45, 95, 175\text{ nm/min}$ selenisierten Proben nach $t = 15\text{ min}$ . . . . .	48
5.7.	Röntgendiffraktogramme der mit $T_{\text{Heiz}} = 260\text{ °C}$ und $r_{\text{Se}} = 45, 95, 175\text{ nm/min}$ selenisierten Proben nach $t = 15\text{ min}$ . . . . .	48
5.8.	EDX-Linienscans der mit $T_{\text{Heiz}} = 300\text{ °C}$ und $r_{\text{Se}} = 45\text{ nm/min}$ , $T_{\text{Heiz}} = 340\text{ °C}$ und $r_{\text{Se}} = 95\text{ nm/min}$ und $175\text{ nm/min}$ selenisierten Proben nach $t = 15\text{ min}$ . . . . .	51
5.9.	Röntgendiffraktogramme der mit $T_{\text{Heiz}} = 300\text{ °C}$ und $r_{\text{Se}} = 45\text{ nm/min}$ , $T_{\text{Heiz}} = 340\text{ °C}$ und $r_{\text{Se}} = 95\text{ nm/min}$ und $175\text{ nm/min}$ selenisierten Proben nach $t = 15\text{ min}$ . . . . .	52
6.1.	Veranschaulichung der Probenrotation zwischen zwei Prozessschritten. . . . .	58
6.2.	Auswirkung der Korrelation zweier Prozesse auf die Verteilung der Messwerte. . . . .	58
6.3.	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Standardmolybdänrückkontaktes auf Glas mit den Abscheideparametern des 3-Schichtsystems. . . . .	60
6.4.	Darstellung der Schichtdickenverteilung des Molybdänrückkontaktes . . . . .	60
6.5.	Relative Flächenbelegung der Indium- und Kupferteilchen über die gesamte Probenfläche. . . . .	61
6.6.	Das Cu/In-Verhältnis über einer $100 \cdot 100\text{ mm}^2$ -Probe. . . . .	62
6.7.	Temperatur- und Differenzdruckprofil der Selenisierung . . . . .	63
6.8.	Schichtdickenverteilung der intrinsischen und aluminiumdotierten ZnO-Fensterschicht über der gesamten Probenfläche. . . . .	65
6.9.	Darstellung der Anordnung der metallischen Kontaktfinger bei einer $50 \cdot 50\text{ mm}^2$ -Probe. . . . .	66
7.1.	Kenndaten von $\text{CuInSe}_2$ -Solarzellen in Abhängigkeit ihres mittleren Cu/In-Verhältnisses bei Raumtemperatur(Teil 1) . . . . .	68
7.2.	Kenndaten von $\text{CuInSe}_2$ -Solarzellen in Abhängigkeit ihres mittleren Cu/In-Verhältnisses bei Raumtemperatur(Teil 2) . . . . .	69
7.3.	Beispiel einer Modellierung einer EQE-Messkurve . . . . .	70
7.4.	Abhängigkeit der Dotierkonzentration, Breite der Raumladungszone und Lebensdauer der Minoritätsladungsträger vom Cu/In-Verhältnis des Absorbers . . . . .	70
7.5.	Messungen der Zusammensetzung der Absorber mit verschiedenen Cu/In-Verhältnissen, mittels EDX und XRD . . . . .	71

## Abbildungsverzeichnis

8.1. Ergebnisse der XRD-Messungen der bei verschiedenen Argondrücken abgeschiedenen Molybdänschichten und die daraus ermittelte Abhängigkeit zwischen dem Sputterdruck und der Verspannung bzw. der Korngröße der Schichten . . . . .	75
8.2. REM-Bruchkanten-Aufnahmen der bei verschiedenen Sputterdrücken abgeschiedenen Molybdänschichten . . . . .	77
8.3. TEM-Querschnitt-Aufnahmen der bei verschiedenen Sputterdrücken abgeschiedenen Molybdänschichten . . . . .	77
8.4. Spezifischer Widerstand der Molybdänschichten in Abhängigkeit des Argondrucks bei der Schichtabscheidung mit linearer Anpassung. . . . .	78
8.5. Kenndaten der Solarzellen in Abhängigkeit des bei der Rückkontaktabscheidung verwendeten Argondrucks . . . . .	80
8.6. Dotierkonzentration und Breite der Raumladungszone $d_{RLZ}$ des $\text{CuInSe}_2$ -Absorbers in Abhängigkeit des bei der Rückkontaktabscheidung verwendeten Argondrucks . . . . .	81
8.7. Ergebnisse der XRD-Messungen an $\text{CuInSe}_2$ -Absorberschichten auf mit verschiedenen Argondrücken abgeschiedenen Rückkontaktschichten . . . . .	82
8.8. Verhältnis der Reflexintensität des $\text{CuInSe}_2$ -(112)- zum $\text{CuInSe}_2$ -(204)-Reflex in Abhängigkeit des bei der Rückkontaktabscheidung verwendeten Argondrucks . . . . .	83
8.9. SIMS-Profile der relativen Natriumverteilung in den Absorber- und im Rückkontaktschichten in Abhängigkeit des bei der Rückkontaktabscheidung verwendeten Argonsputterdrucks . . . . .	84
8.10. REM-Bruchkanten-aufnahmen von Absorbern auf bei verschiedenen Argondrücken abgeschiedenen Rückkontakten . . . . .	85
8.11. Darstellung des spezifischen Widerstandes der Al:ZnO-Schicht in Abhängigkeit ihrer Dicke und exemplarische Auswertung einer TLM Messung . . . . .	88
8.12. Abhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstands von der Schichtdicke des ZnO-Kontakts und den Molybdänsputterparametern . . . . .	89
9.1. Vergleich der in der Literatur gefundenen Rekordwirkungsgrade für $\text{CuInSe}_2$ -basierte Solarzellen . . . . .	96
A.1. Cu-In-Phasendiagramm . . . . .	114
A.2. Cu-Se-Phasendiagramm . . . . .	115
A.3. In-Se-Phasendiagramm . . . . .	115
A.4. Pseudobinäres Phasendiagramm zwischen $\text{Cu}_2\text{Se}$ und $\text{In}_2\text{Se}_3$ . . . . .	116
A.5. Ternäres Cu-In-Se-Phasendiagramm bei 300 °C . . . . .	117

## Abbildungsverzeichnis

B.1. Das elektrochemische Phasendiagramm und eine Übersicht der mit Elektrodeposition erreichten Effizienzen . . . . .	119
C.1. Schematischer Aufbau der DC-Sputteranlage Pfeiffer Classic 570SP . . . . .	122
C.2. Schematische Darstellung der HF-Sputteranlage. . . . .	124
C.3. Schematische Darstellung des Aufbaus des chemischen Bades zur CdS-Abscheidung. . . . .	124
D.1. Vergleich von Absorbtionskoeffizienten von CdS aus verschiedenen Abscheidungsverfahren . . . . .	126
D.2. Transmissionspektren von im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenem intrinsischem und aluminiumdotiertem ZnO . . . . .	126
D.3. EQE-Daten von CuInSe <sub>2</sub> -Solarzellen mit verschiedenen Cu/In-Verhältnissen des Absorbers. . . . .	127
D.4. Kathodolumineszenzspektren von CuInSe <sub>2</sub> -Absorbern mit verschiedenen Cu/In-Verhältnissen . . . . .	127
D.5. SIMS-Messungen des Cu/In-Tiefenprofils von CuInSe <sub>2</sub> -Absorberschichten . . . . .	128
D.6. Am ISE unter Standardtestbedingungen gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie der besten im Rahmen dieser Arbeit hergestellten CuInSe <sub>2</sub> -Solarzelle . . . . .	129
D.7. Am Institut für Solare Energiesysteme unter Standardtestbedingungen spektrale Empfindlichkeit der besten im Rahmen dieser Arbeit hergestellten CuInSe <sub>2</sub> -Solarzelle . . . . .	129
F.1. Dimensionierung der Schattenmaske zur Strukturierung der Leiterstreifen verschiedener Messstrukturen auf 100 · 100 mm <sup>2</sup> Glassubstraten . . . . .	131
F.2. Dimensionierung der Schattenmasken zur Strukturierung der Kontakte verschiedener Messstrukturen auf 100 · 100 mm <sup>2</sup> Glassubstraten . . . . .	131
F.3. Detaillierte Darstellung der Dimensionierung der Schattenmasken zur Strukturierung der Kontakte verschiedener Messstrukturen auf 100 · 100 mm <sup>2</sup> Glassubstraten . . . . .	132

# Tabellenverzeichnis

2.1. Liste der möglichen Punktdefekte in CuInSe <sub>2</sub> . . . . .	8
2.2. Reaktionspfade für die Darstellung von CuInSe <sub>2</sub> . . . . .	21
5.1. Quantitative Phasenanalyse des Precursors . . . . .	36
5.2. Die Ergebnisse der EDX-Punktmessungen in verschiedenen Schichttiefen an der mit T <sub>Heiz</sub> = 260 °C und r <sub>Se</sub> = 175 nm/min selenisierten Probe nach t = 15 min. . . . .	41
5.3. Die Ergebnisse der EDX-Punktmessungen in verschiedenen Schichttiefen an der mit T <sub>Heiz</sub> = 340 °C und r <sub>Se</sub> = 175 nm/min selenisierten Probe nach t = 15 min. . . . .	45
5.4. Die Ergebnisse der EDX-Punktmessungen in verschiedenen Schichttiefen an der mit T <sub>Heiz</sub> = 260 °C und r <sub>Se</sub> = 45 nm/min selenisierten Probe nach t = 15 min. . . . .	49
5.5. Die Ergebnisse der EDX-Punktmessungen in verschiedenen Schichttiefen an der mit T <sub>Heiz</sub> = 260 °C und r <sub>Se</sub> = 95 nm/min selenisierten Probe nach t = 15 min. . . . .	50
5.6. Die Ergebnisse der EDX-Punktmessungen in verschiedenen Schichttiefen an der mit T <sub>Heiz</sub> = 300 °C und r <sub>Se</sub> = 45 nm/min selenisierten Probe nach t = 15 min. . . . .	52
5.7. Ergebnisse der EDX-Punktmessungen in verschiedenen Schichttiefen an der bei 340 °C für 15 min mit einer Selenrate von 95 nm/min selenisierten Probe . . . . .	53
8.1. Ergebnisse der linearen Anpassung der Messpunkte aus Abbildung 8.11b. . . . .	88
C.1. Geometrische Dimensionen und Blendengrößen des Röntgendiffraktometers. . . . .	125
E.1. Schichtparameter der SCAPS-1D-Simulation für den CuInSe <sub>2</sub> -Absorber . . . . .	130

# 1. Einleitung

Derzeitige Energieszenarien sehen einen Anstieg des weltweiten Energiebedarfs von derzeit etwa 10 TW/a auf 30 TW/a bis zum Jahr 2050 voraus [RFM<sup>+</sup>11]. Dieser zusätzliche Energiebedarf muss aus ökologischen Gründen [BPR08] nahezu vollständig durch regenerative Energien gedeckt werden. Da die Sonne täglich ein Vielfaches der Energie einstrahlt, die die Menschheit im Jahr verbraucht, ist es nur logisch, dass die Photovoltaik den überwiegenden Anteil der zusätzlich benötigten Energie liefern sollte.

Neben den ökologischen Gesichtspunkten besitzt der Photovoltaikmarkt auch ein enormes wirtschaftliches Potential. So zählt die Photovoltaikindustrie inzwischen weltweit zu den am stärksten wachsenden Industrien mit Wachstumsraten zwischen 30 und 40 % [RFM<sup>+</sup>11]. Diese Raten entsprechen etwa der Telekommunikations- oder Computerbranche [RFM<sup>+</sup>11]. Besonders in Deutschland zählt die PV-Industrie zu den wachstumsstärksten Branchen. Umsatzzuwächse von über 1000 % ausgehend vom heutigen Stand gegenüber dem Jahr 2003 belegen dies eindrucksvoll [RLS<sup>+</sup>08]. Der Bundesverband Solarwirtschaft ging 2008 davon aus, dass bis 2020 die Umsätze über die der Luft- und Raumfahrtindustrie (etwa 20 Mrd. €) steigen [Bun08]. Trotz der Kürzung der Solarstromförderung in Deutschland blieben, durch eine neu installierte PV-Leistung von etwa 7,5 GW, die Umsätze der deutschen PV-Industrie auch im Jahr 2011 stabil [IWR12] und es wird von einem weiteren Wachstum in den nächsten Jahren ausgegangen. Dieser wird vor allem durch den Export erzeugt werden [Bun12].

Dabei wird der Dünnschichttechnologie ein immer größeres wirtschaftliches Potential vorhergesagt [RLS<sup>+</sup>08]. Dies hat im wesentlichen zwei Gründe:

1. Ziel der Photovoltaik ist die Netzparität, das heißt die gleichen Preise für photovoltaisch erzeugten Strom und für konventionellen Strom. Durch die geringeren Material- und Energiekosten hat hier die Dünnschichttechnologie eindeutig Vorteile gegenüber der kristallinen Siliziumtechnologie. Ein Vergleich der derzeitigen Produktionskosten eines mono- bzw. multikristallinen Siliziummoduls von etwa \$ 1,50/W<sub>p</sub> mit den Kosten eines CdTe-Dünnschichtmoduls von etwa \$ 0,76/W<sub>p</sub> macht dies deutlich [RFM<sup>+</sup>11].
2. Ein weiterer Punkt ist die Verfügbarkeit von Silizium. Diese ist derzeit zwar mehr als ausreichend, aber in Anbetracht des stark erhöhten Energiebedarfs der Zukunft muss bezweifelt werden, dass dies auch weiterhin gilt [RFM<sup>+</sup>11].

Unter den polykristallinen Dünnschichtmaterialien zeichnet sich die Gruppe der CIS-Materialien<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Die Gruppe aller Verbindungshalbleiter auf der Basis von CuInSe<sub>2</sub>.

## 1. Einleitung

durch die höchsten Wirkungsgrade aus. Mit Effizienzen bis zu 20,3 % haben sie derzeit das Niveau von multikristallinem Silizium erreicht [GEH<sup>+</sup>11]. Wie aktuelle Untersuchungen aufzeigen, kann dieser Wirkungsgrad noch deutlich über 25 % und damit über den derzeitigen Rekordwirkungsgrad monokristalliner Siliziumzellen gesteigert werden [Sie11, GEH<sup>+</sup>11]. Die Verbesserung der Absorberqualität ist ein entscheidender Punkt, um diese hohen Effizienzen zu erreichen [Sie11].

Bei der Absorberabscheidung werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. In der industriellen Herstellung von CuInSe<sub>2</sub>-basierten Solarzellen dominieren die sequentiellen Verfahren, die aufgrund ihrer besseren Skalierbarkeit, des geringeren Materialverbrauchs und des schnelleren Schichtwachstums bevorzugt werden. Das Wort sequentiell bezieht sich dabei auf die Trennung der Deposition der Materialien und deren Reaktion zum Absorber (vgl. Abschnitt 2.5). In der Forschung hingegen kommen aufgrund der besseren Kontrolle des Absorberwachstums und den daraus resultierenden höheren Wirkungsgraden [JHL<sup>+</sup>11] hauptsächlich Koverdampfungsverfahren zum Einsatz. Daraus ergibt sich das Problem, dass die Optimierung der Absorberabscheidung in industriell genutzten Verfahren nur geringfügig durch eine öffentliche Forschung gestützt wird.

Der am besten untersuchte sequentielle Prozess ist das SEL/RTP-Verfahren (Abschnitt 2.5). Bei diesem ist die Phasenkinetik auch quantitativ durch Arbeiten von D. Wolf [Wol98], P. Berwian [Ber05] und M. Purwins [Pur10] sehr gut verstanden. Diese Arbeiten zeigen aber deutlich auf, dass bei diesem Verfahren nur geringe Variationsmöglichkeiten bei der Absorberabscheidung vorhanden sind, was vor allem auf den geschlossenen Reaktionsraum zurückgeführt werden kann.

Untersuchungen zur Phasenkinetik bei sequentiellen Prozessen in offenen Systemen sind kaum vorhanden. Soweit bekannt ist, führten hierzu nur Djordjevic et al. [DRS06] detaillierte Experimente durch. Aber auch hier wurden kaum Ansätze verfolgt die Absorberbildung zu beeinflussen.

Alle bisherigen Untersuchungen zur Phasenkinetik haben die Tatsache gemein, dass aus den untersuchten Schichten keine Solarzellen präpariert wurden. Dadurch konnten selbst die wenigen gemachten Optimierungsvorschläge nicht auf ihre Wirkung hin überprüft werden.

Daher wird in dieser Arbeit ein ganzheitlicher Ansatz zur Optimierung der Absorberabscheidung von CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen in einem sequentiellen Prozess gewählt. Das bedeutet, dass zunächst die Phasenkinetik der Absorberbildung untersucht wird und anschließend daraus gewonnene Erkenntnisse in die Herstellung vollständiger CuInSe<sub>2</sub>-Dünnschichtsolarzellen einfließen.

Dazu werden metallische Kupfer-Indium-Schichten, die mittels Magnetronspütern auf molyb-

## 1. Einleitung

dänbeschichtete Glassubstrate abgeschieden werden, in einem offenen System selenisiert. Die reaktive Atmosphäre aus elementarem Selen wird mit Hilfe einer knudsenartigen Verdampferquelle erzeugt. Das offene System bietet durch eine in-situ Kontrolle aller Prozessparameter eine hohe Flexibilität und ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten.

Der ganzheitliche Ansatz erfordert den Aufbau einer vollständigen Prozesskette mit vielen komplexen Einzelprozessen. Außerdem ist die Selenisierung im offenen System bisher nur wenig untersucht. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit alle Experimente am reinen Cu-In-Se-System durchgeführt, um zusätzliche Komplikationen zu vermeiden, die im Allgemeinen durch die teilweise Ersetzung des Indiums durch Gallium entstehen [Ber05, Pur10]. Das reine Cu-In-Se-System gewinnt darüber hinaus auch zunehmend an Bedeutung, da es sich aufgrund seiner relativ geringen Bandlücke sehr gut als „bottom Zelle“ in Tandemsolarzellen eignet [ANJ<sup>+</sup>05].

Neben der Untersuchung der Phasenkinetik ist ein weiterer wesentlicher Punkt bei den CuInSe<sub>2</sub>-basierten Materialien die Verbesserung der Solarzeleigenschaften durch geringe Mengen Natrium [RSK<sup>+</sup>96]. Dieses diffundiert, bei der Verwendung von Kalknatrongläsern, durch den Rückkontakt in den Absorber [RSK<sup>+</sup>96]. Da die Diffusion dabei stark prozessabhängig ist [RGA<sup>+</sup>99], wird sie für den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Prozess gesondert untersucht. Es wird im Besonderen auf die Einflüsse der Rückkontaktmorphologie auf den Natriumtransport eingegangen. Die Morphologie wird mit Hilfe des Argondrucks bei der Rückkontaktabscheidung variiert und anschließend analysiert. Ziel dieser Untersuchung ist es Einflussgrößen für die Diffusion des Natriums zu finden, mit deren Hilfe eine Anpassung der Natriumdifffusion an veränderte Prozessparameter erfolgen kann. Dadurch wird eine gezielte Steuerung der Natriumkonzentration im Absorber möglich.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

- In Kapitel 2 werden die physikalischen Grundlagen des Halbleiters CuInSe<sub>2</sub> und dessen Einsatz in der Photovoltaik beschrieben. Es wird der Aufbau einer CuInSe<sub>2</sub>-basierten Solarzelle erläutert und auf deren Besonderheiten eingegangen. Anschließend werden dem Leser die Koverdampfung und die sequentielle Absorberabscheidung nähergebracht. In gesonderten Abschnitten werden die bisherigen Erkenntnisse der Reaktionskinetik der CuInSe<sub>2</sub>-Absorberbildung in sequentiellen Verfahren zusammengefasst und Schlussfolgerungen für die Prozessgestaltung im Rahmen dieser Arbeit gezogen.
- Kapitel 3 geht auf die Methoden zur Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen ein. Das Kapitel unterteilt sich in die Elektronenstrahl basierten Verfahren, Sekundärionenmassenspektrometrie, Röntgenbeugung, elektro-optische Verfahren und die Bestimmung von spezifischen Kontaktwiderständen.

## 1. Einleitung

- In Kapitel 4 wird die zur Absorberbildung verwendete Selenisierungsanlage vorgestellt. Im Besonderen wird dabei auf die Methode der Differenzdruckmessung, zur in-situ Kontrolle der Selenrate, eingegangen.
- In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der Analyse der Phasenkinetik des Selenisierungsprozesses vorgestellt. Es wird im Besonderen auf die Variation der Parameter und ihre Folgen für die Phasenbildung eingegangen. Die Ergebnisse fließen direkt in die Prozessgestaltung zur Herstellung von  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichtabsorbern und Solarzellen ein.
- Kapitel 6 gibt eine detaillierte Beschreibung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Prozesses wieder. Dabei wird jeder Prozessschritt einzeln erläutert und auf dessen Charakteristika eingegangen.
- In Kapitel 7 wird die Auswirkung einer Variation des Cu/In-Verhältnis auf die elektrooptischen und strukturellen Eigenschaften der hergestellten  $\text{CuInSe}_2$ -Absorber und Solarzellen untersucht. Da eine Veränderung des Cu/In-Verhältnisses direkte Auswirkungen auf die intrinsischen Defekte im Absorber hat [SSTS11], lassen die gemessenen Eigenschaftsänderungen Rückschlüsse auf die Wirkung dieser Defekte in Bezug auf die Funktion der Solarzelle zu.
- Kapitel 8 stellt die Ergebnisse der Variation der Rückkontaktmorphologie, durch eine Variation des Argondrucks bei der Rückkontaktabscheidung, vor. Dabei werden zunächst die Auswirkungen der Variation des Argondrucks auf die Morphologie des Rückkontakts selbst untersucht und diskutiert. Anschließend werden diese Ergebnisse benutzt, um die Einflüsse auf die Eigenschaften der auf den verschiedenen Rückkontakten abgeschiedenen  $\text{CuInSe}_2$ -Absorber zu beschreiben. In einem dritten Abschnitt wird die Auswirkung der Rückkontaktmorphologie auf den spezifischen Kontaktwiderstand zwischen Molybdän und aluminiumdotiertem Zinkoxid untersucht, wie er in der monolithischen Serienschaltung von  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichtsolarmodulen vorkommt.
- Am Ende der Arbeit werden die erzielten Ergebnisse zusammengefasst und im Hinblick auf zukünftige Untersuchungen eingeordnet.

## 2. Grundlagen zu $\text{CuInSe}_2$ als Absorber in der Photovoltaik

Um die Relevanz des ternären Verbindungshalbleiters  $\text{CuInSe}_2$  für die Dünnschichtphotovoltaik zu verstehen, bedarf es der Kenntnis einiger wesentlicher Eigenschaften dieses Materials. Diese sollen im Folgenden vorgestellt werden. Neben den nativen Eigenschaften des Materials  $\text{CuInSe}_2$ , spielt auch die Möglichkeit, Atome eines Elements durch Atome gleichwertiger Elemente zu ersetzen, eine entscheidende Rolle. Als wesentlich für die mit diesem Materialsystem erreichten hohen Wirkungsgrade, wird dabei die Dotierung der Absorberschichten mit Natrium angesehen. Deshalb wird auch auf die Eigenschaftsänderungen des  $\text{CuInSe}_2$  durch die Natriumdotierung näher eingegangen.

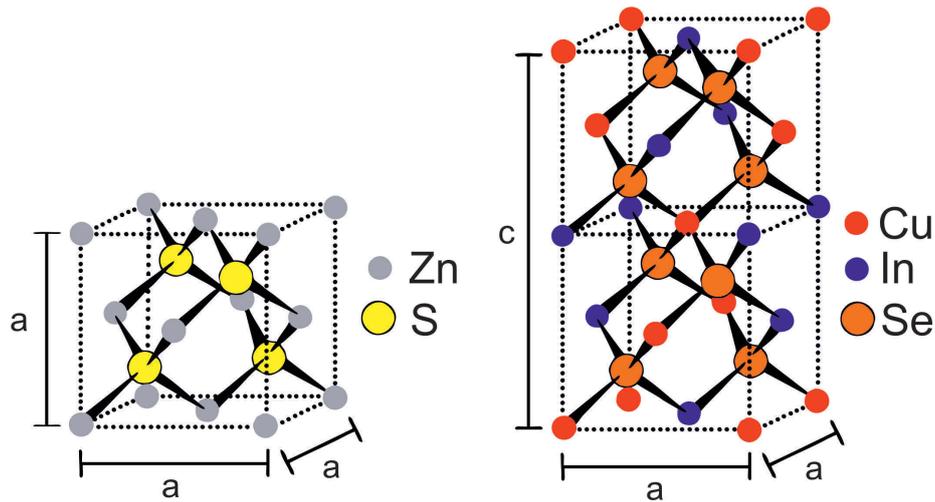
Da die Funktionsweise einer  $\text{CuInSe}_2$ -Solarzelle nicht allein durch Kenntnisse über den Absorber verstanden werden kann, wird der Aufbau und die Funktionsweise einer  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschicht solarzelle und ihrer funktionalen Schichten näher beschrieben.

Ein wesentlicher Punkt dieser Arbeit ist der Aufbau einer vakuumbasierten Prozesskette zur Herstellung von  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschicht solarzellen mit einer optimierten Absorberbildung. Um diesen Prozess besser einordnen zu können, werden kurz die relevanten vakuumbasierten Abscheidemethoden für  $\text{CuInSe}_2$ -Absorber vorgestellt. Die Optimierung der Absorberbildung kann nur durch genaue Kenntnis der zugrundeliegenden Reaktionskinetik erfolgen. Ein Überblick, über den derzeitigen Stand der Forschung auf diesem Gebiet für sequentielle Prozesse, wird am Ende dieses Kapitel gegeben. Daraus werden erste Schlussfolgerungen für eine Optimierung der Absorberbildung im Rahmen dieser Arbeit gezogen.

### 2.1. Kristallographische und elektro-optische Eigenschaften von $\text{CuInSe}_2$

Mit der Raumgruppenbezeichnung  $\bar{1}42d$  gehört  $\text{CuInSe}_2$  kristallographisch zur Gruppe der Chalkopyrite [Sta02]. Diese Kristallstruktur lässt sich aus der Zinkblendestruktur (Sphaleritstruktur) ableiten, wobei das *fcc* Kationenuntergitter in zwei Untergitter aufgeteilt wird, die im idealen Kristall jeweils mit den Kupfer- oder Indiumionen besetzt sind. Die Chalkogenidanionen sitzen auf einem weiteren *fcc* Untergitter. Jedes Chalkogenidanion ist dabei von jeweils zwei Kationen umgeben, die mit diesen tetragonal koordiniert sind, wie es in Abbildung 2.1 zu sehen ist. Als Folge der Aufteilung des Kationenuntergitters in ein Gruppe-I- und ein Gruppe-III-Element-Untergitter kommt es zu Änderungen der Eigenschaften des I-III-VI<sub>2</sub>-Chalkopyrits ( $\text{CuInSe}_2$ )

## 2. Grundlagen zu $\text{CuInSe}_2$ als Absorber in der Photovoltaik



**Abb. 2.1.:** Schematische Darstellung der Zinkblendestruktur (links) und der Chalkopyritstruktur (rechts).

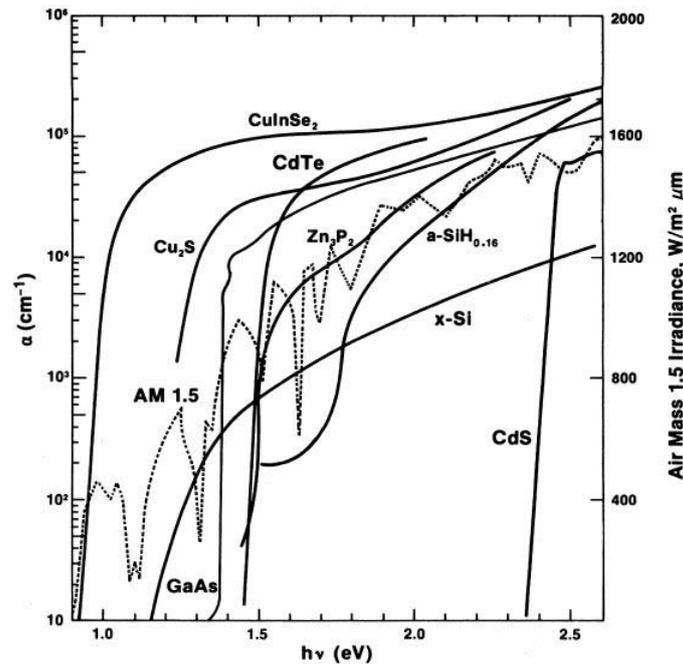
gegenüber seines II-VI-Sphaleritanalogons ( $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Se}$ ). So vergrößert sich die Einheitszelle auf etwa die doppelte Höhe. Durch die verschiedenen Bindungslängen zwischen den elektrochemisch sehr unterschiedlichen Ionen, kommt es zu einer Verzerrung des Gitters. Aufgrund dessen ist das Verhältnis von c-Achse zu a-Achse nicht exakt zwei. Diese tetragonale Verzerrung  $z$  wird über die Formel  $z = c/2a$  berechnet und beträgt bei  $\text{CuInSe}_2$  etwa 1,003 [VCVC85]. Das führt zu internen Verspannungen und erschwert in Verbindung mit den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der a- und der c-Achse<sup>1</sup> ein epitaktisches Wachstum von  $\text{CuInSe}_2$ , weshalb in der Photovoltaik polykristallines Material zum Einsatz kommt. Dabei haben die Korngrenzen im System keine negative Auswirkungen auf dessen Effizienz, da sie im Gegensatz zu anderen Halbleitern elektrisch neutral sind [YJN<sup>+</sup>07]. Neben der tetragonalen Verzerrung verschiebt sich durch die unterschiedlichen Bindungslängen der Cu-Se- und der In-Se-Bindungen auch die Gleichgewichtslage  $u$  des Selenatoms von 0,25 zu etwa 0,224 [JZ84]. Durch die Verschiebung kommt es zu einer Se(p)-Cu(d)-Hybridisierung, deren antibindender Zustand das Valenzbandmaximum bildet [JZ84]. Diese beiden Veränderungen verringern die Bandlücke von  $\text{CuInSe}_2$  gegenüber seinem II-VI-Analogons ( $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Se}$ ) auf  $1,04 \text{ eV}^2$  [STKS73]. Damit ist sie vergleichbar mit der Bandlücke kristallinem Siliziums. Aus der pd-Hybridisierung, durch die ein Valenzbandmaximum am  $\Gamma$ -Punkt entsteht, resultiert außerdem ein direkter Übergang [STKS73] und ein extrem hoher Absorptionskoeffizient, dargestellt in Abbildung 2.2, der einen Einsatz von  $\text{CuInSe}_2$  als Dünnschichtabsorber überhaupt erst ermöglicht.

Neben dem hohen Absorptionskoeffizienten weist  $\text{CuInSe}_2$  weiterhin sehr viele intrinsische Defekte auf. Ein Blick auf das pseudobinäre Phasendiagramm (Abbildung 2.3) macht deutlich wes-

<sup>1</sup> $\alpha_a = 11,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_c = 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [BS82]

<sup>2</sup>bei 77K

## 2. Grundlagen zu $\text{CuInSe}_2$ als Absorber in der Photovoltaik

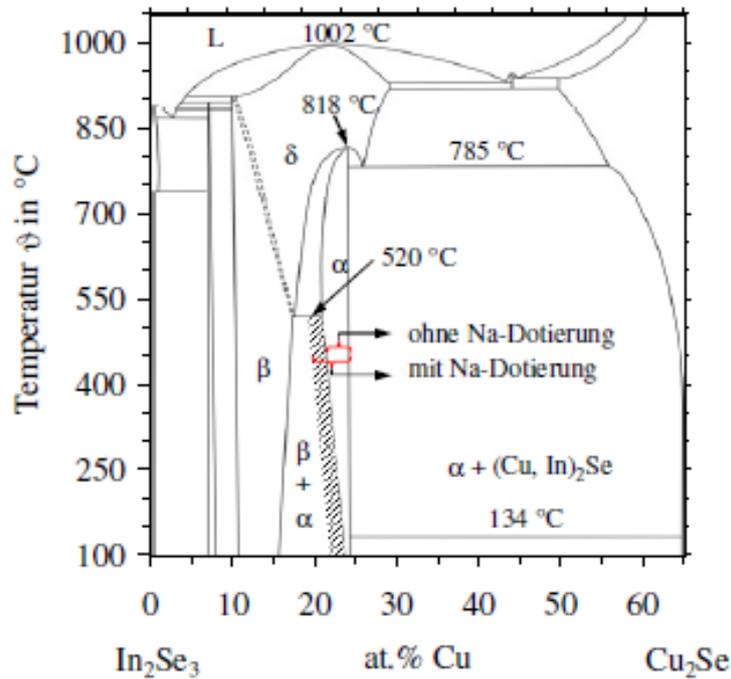


**Abb. 2.2.:** Verlauf der Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  verschiedener in der Photovoltaik verwendeter Halbleiter (durchgehende Linien) und das AM1.5g-Spektrum<sup>3</sup> (gestrichelte Linie) über der Photonenenergie  $h\nu$ . Übernommen aus [JZ84].

halb. Wie zu erkennen ist, existiert die für die Photovoltaik interessante  $\alpha$ -Phase bei Raumtemperatur nur in einem sehr schmalen Bereich, zwischen 24 at% und 24,5 at% Kupfer (siehe auch Abbildung A.4). Diese natürliche stöchiometrische Abweichung ermöglicht eine Vielzahl von Punktdefekten, die in Tabelle 2.1 aufgelistet sind. Dabei zeigen theoretische Rechnungen von Zhang et al. [ZWZKY98], dass Kupferleerstellen eine besonders niedrige Bildungsenergie haben. Diese wirken als dominanter flacher Akzeptor und sorgen damit für eine natürliche p-Dotierung. Im kupferarmen Material würden allerdings wesentlich mehr Akzeptoren entstehen, als es für ein Material mit guten elektronischen Eigenschaften nötig wäre. Ein Großteil dieser Leerstellen muss also kompensiert werden. Dies kann über Selenleerstellen erfolgen, die aber, unter den im Allgemeinen üblichen selenreichen Wachstumbedingungen, in viel zu geringer Anzahl entstehen. Daher wird ein weiterer Kompensationsmechanismus benötigt, der im Material über die Bildung von Defektkomplexen realisiert ist. Die Besetzung eines Kupfergitterplatzes mit einem Indiumatom spielt dabei eine besondere Rolle. Dieser energetisch tief in der Bandlücke liegende Defekt würde die elektronischen Eigenschaften des Materials stark verschlechtern. In Verbindung mit zwei Kupferleerstellen entsteht jedoch ein neutraler Defektkomplex, der kein Niveau innerhalb der Bandlücke besitzt [ZWZKY98]. Zudem hat ein solcher Defektkomplex

<sup>3</sup>Dabei handelt es sich um das Solare Spektrum auf eine um  $37^\circ$  gegenüber der Horizontalen geneigten Ebene auf der Erdoberfläche bei einem Lichtweg der Sonnenstrahlung durch die Erdatmosphäre mit einem Einfallswinkel von  $48,2^\circ$  gegenüber der Senkrechten entsprechend der internationalen Norm ISO 9845-1:1992.

## 2. Grundlagen zu $\text{CuInSe}_2$ als Absorber in der Photovoltaik



**Abb. 2.3.:** Pseudobinäres Phasendiagramm zwischen  $\text{Cu}_2\text{Se}$  und  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Der Einfluss der Natriumdotierung wird in Abschnitt 2.3 beschrieben. Übernommen aus [Pur10].

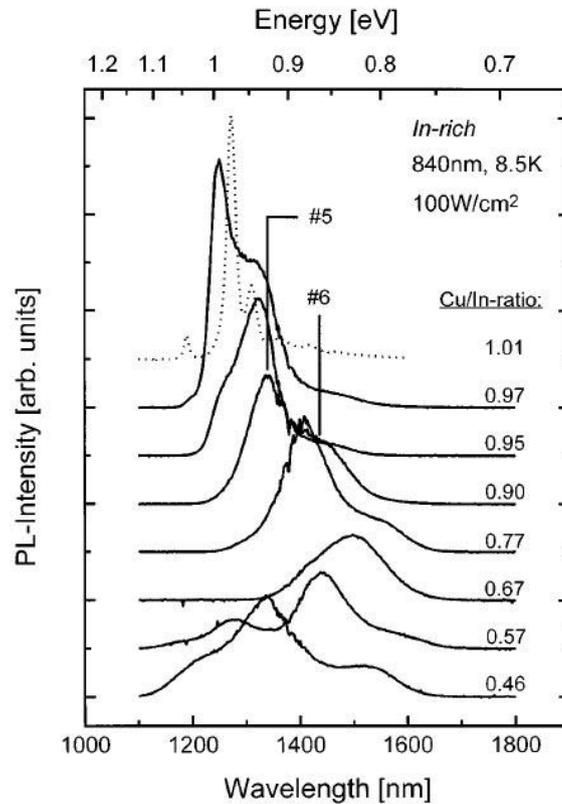
eine sehr niedrige Bildungsenergie, die mit wachsendem Indiumanteil weiter sinkt. Ordnen sich solche Komplexe, dann entsteht  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  oder  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ . Deshalb werden diese Phasen auch als geordnete Defektphasen bezeichnet. Die Vielzahl an Defekten im Material führt unter anderem auch zu typischen Lumineszenzspektren bei kupferarmem Material, wie sie Abbildung 2.4 zeigt. Dabei handelt es sich um die Lumineszenz eines Donator-Akzeptorübergangs [ZLRS97]. Die Linie ist jedoch stark verbreitert und unsymmetrisch, was beispielsweise in kupferreichem  $\text{CuInSe}_2$  nicht der Fall ist. Die Verformung des Lumineszenzpeaks ist eine Folge der Fluktuation der Bandlücke, die durch die Variation der Zusammensetzung aufgrund der Defekte im Material

Punktdefekt	elektrische Aktivität
$\text{Cu}_i, \text{Se}_{\text{Cu}}, \text{In}_{\text{Se}}$	einfach geladener Donator
$\text{V}_{\text{Se}}, \text{In}_{\text{Cu}}$	zweifach geladener Donator
$\text{In}_i$	dreifach geladener Donator
$\text{V}_{\text{Cu}}, \text{In}_{\text{Cu}}, \text{Cu}_{\text{Se}}$	einfach geladener Akzeptor
$\text{Se}_i, \text{Cu}_{\text{In}}$	zweifach geladener Akzeptor
$\text{V}_{\text{In}}$	dreifach geladener Akzeptor

**Tab. 2.1.:** Liste der möglichen Punktdefekte in  $\text{CuInSe}_2$ .  $\text{V}_X$  entspricht einer Leerstelle auf der Gitterposition von Element X,  $\text{X}_i$  bezeichnet einen Zwischengitterplatz des Elements X und  $\text{X}_Y$  steht für eine Fehlbesetzung des Gitterplatzes von Element Y mit Element X. Übernommen aus [RM99].

## 2. Grundlagen zu $\text{CuInSe}_2$ als Absorber in der Photovoltaik

zustande kommt [Sta02, ZLRS97]. Dadurch kommt es zu Verschiebungen der absoluten Defektenenergien, wodurch faktisch nicht eine Übergangsenergie vorhanden ist, sondern eine Vielzahl von Energien, die zu größeren Wellenlängen hin exponentiell abnehmen.



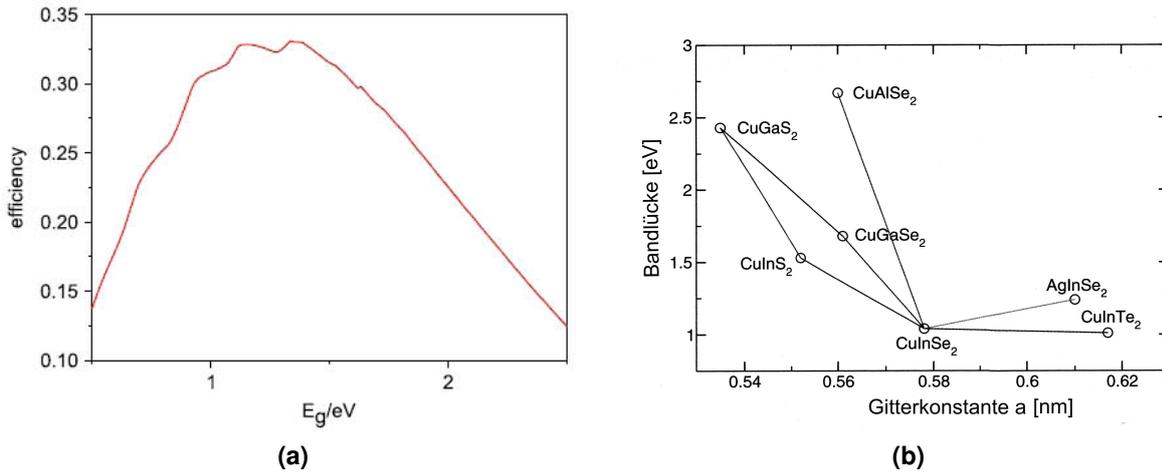
**Abb. 2.4.:** Photolumineszenzspektren von  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichten mit verschiedenen Cu/In-Verhältnissen. Dargestellt ist die Intensität über der Wellenlänge bzw. Energie. Übernommen aus [ZLRS97].

## 2.2. Bandlücken Anpassung bei $\text{CuInSe}_2$

Häufig werden der ternären Verbindung  $\text{CuInSe}_2$  weitere Elemente, wie Gallium oder Schwefel, beigemischt, das heißt, es findet ein teilweiser oder kompletter Austausch der gleichwertigen Elemente statt. Die Frage, warum die Elemente Gallium und Schwefel zusätzlich in  $\text{CuInSe}_2$  eingebaut werden, lässt sich mit einem Blick auf Abbildung 2.5a beantworten.

Wie darin veranschaulicht wird, befindet sich das theoretische Optimum zwischen Effizienz und Bandlücke des Absorbers bei Bandlücken von etwa 1,2 eV und 1,4 eV. Damit ist die Bandlücke von reinem  $\text{CuInSe}_2$  etwas zu klein. Wie allerdings Abbildung 2.5b zeigt, gibt es in der Chalkopyritfamilie ähnliche Materialien mit größerer Bandlücke, und zwischen vielen existiert keine Mischungslücke. Das bedeutet, es kann praktisch jede Bandlücke zwischen zwei Endpunkten eingestellt werden. Auch sind durch eine gezielte Prozesssteuerung Bandlückengradienten mög-

## 2. Grundlagen zu $\text{CuInSe}_2$ als Absorber in der Photovoltaik



**Abb. 2.5.:** (a) theoretische Effizienz einer Solarzelle beleuchtet mit dem AM1.5g-Spektrum aufgetragen über der Bandlücke des Absorber. Übernommen aus [Sie11]. (b) Bandlücken verschiedener Chalkopyrite aufgetragen über ihrem Gitterparameter  $a$ . Übernommen aus [PA08].

lich [DHSK<sup>+</sup>00], das heißt, die Bandlücke variiert mit der Schichttiefe. Es wird dadurch möglich, in gewissen Grenzen, Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom separat zu optimieren. Außerdem lassen sich dadurch interne elektrische Felder erzeugen, die einen Ladungsträgertransport unterstützen und Ladungsträger von Bereichen erhöhter Rekombination, wie zum Beispiel Grenzflächen, fernhalten [LES05]. Die Fähigkeit von  $\text{CuInSe}_2$  viele chemisch gleichwertige Elemente ohne Mischungslücke aufnehmen zu können und dadurch eine Veränderung der Bandlücke zu bewirken, unterstreicht noch einmal die hervorragende Eignung als Absorbermaterial in der Photovoltaik.

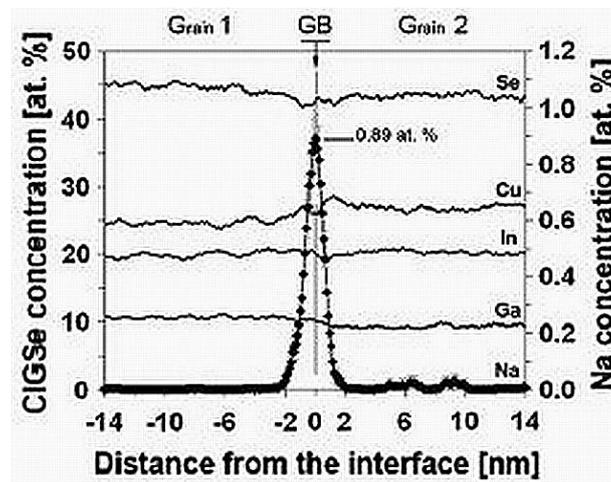
### 2.3. Natrium in $\text{CuInSe}_2$

Bei Experimenten mit verschiedenen Substraten für  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichtsolarzellen zeigte sich, dass Solarzellen auf Natriumsilikatglas eine deutlich bessere Effizienz aufweisen als Solarzellen, die auf natriumfreien Substraten hergestellt wurden [RSK<sup>+</sup>96]. Durch Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) konnte gezeigt werden, dass nach der Herstellung bis zu 0,4 at% Natrium im  $\text{CuInSe}_2$ -Absorber gefunden werden können [BHB<sup>+</sup>00]. Das offenbar aus dem Glas eindiffundierte Natrium musste also der Grund für die Leistungsverbesserung sein. Aufgrund dieser Tatsache sollen in diesem Abschnitt die bisher in der Literatur gewonnenen Erkenntnisse, über die Wirkung des Natriums im  $\text{CuInSe}_2$ , zusammengefasst werden.

Um die Wirkung des Natriums zu verstehen, muss zunächst geklärt werden, wie es im Absorber verteilt ist. Die Messung der Verteilung von Natrium ist jedoch aufgrund des mikroskopischen bzw. atomaren Maßstabes extrem schwierig. Daher wurde zunächst nur aus der Korrelation zwischen SIMS-Daten und Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM) geschlussfolgert,

## 2. Grundlagen zu $\text{CuInSe}_2$ als Absorber in der Photovoltaik

dass sich Natrium an den Korngrenzen anlagert [BHB<sup>+</sup>00, RGA<sup>+</sup>99, RBG<sup>+</sup>00]. Die direkte Messung der Verteilung gelang erst durch eine Atomsondenuntersuchung [CBKP10]. Diese bestätigte, wie in Abbildung 2.6 zu sehen ist, die Annahme, dass sich nahezu das gesamte Natrium in den Korngrenzen befindet. Durch das sehr kleine Verhältnis zwischen dem Volumen der Korngrenzen und der Körner kann die lokale Natriumkonzentration in den Korngrenzen bis zu einem Atomprozent betragen. Ebenfalls zeigte sich jedoch, dass auch sehr geringe Mengen an Natrium in die Körner diffundiert. Somit muss zwischen einem Effekt des Natriums in den Körnern und an den Korngrenzen unterschieden werden.



**Abb. 2.6.:** Konzentration der Natriumatome über zwei  $\text{Na:Cu(In,Ga)Se}_2$  Körner mit Korngrenze gemessen mit einer Atomsonde. Zusätzlich ist die Konzentration der Basiselemente angegeben. Übernommen aus [CBKP10].

Es wird davon ausgegangen, dass Natrium in den Korngrenzen zu einer Passivierung selbiger führt [KCS98]. Dies geschieht durch die Besetzung von an Indium gebundene Selenleerstellen mit Sauerstoffatomen. Natrium wirkt dabei als Katalysator, da es die Bindung eines in der Oberfläche adsorbierten  $\text{O}_2$ -Moleküls polarisiert und gleichzeitig die Oberflächenaustrittsarbeit senkt, wodurch mehr  $\text{O}_2^-$ -Moleküle entstehen. Diese dissoziieren wiederum leichter in Sauerstoffatome als neutrale Sauerstoffmoleküle. So entstehende Sauerstoffatome besetzen dann die Selenleerstelle. Wie in Tabelle 2.1 aufgeführt ist, handelt es sich bei einer Selenleerstelle um einen zweifach geladenen Donator. Durch die Besetzung dieser Leerstelle mit Sauerstoff wird der Donator neutralisiert, was zu einer Erhöhung der p-Dotierung führt und gleichzeitig die Rekombination an den Korngrenzen senkt. Zusätzlich ist der Defekt eines Sauerstoffatoms auf einem Selenplatz ein Akzeptor. Dieser liegt zwar im Volumenmaterial energetisch zu tief, um Löcher zu generieren, wird an der Oberfläche allerdings flacher, was die Dotierung zusätzlich erhöhen kann [WZZ99]. Durch die Passivierung der Korngrenzen sinken außerdem deren elektrostatische Barrierenhöhen [VLP<sup>+</sup>06].

## 2. Grundlagen zu $\text{CuInSe}_2$ als Absorber in der Photovoltaik

Neben der katalytischen Wirkung von Natrium wird weiterhin bei hohen Natriumkonzentrationen, wie sie an Korngrenzen vorliegen können, die Bildung einer  $\text{NaInSe}_2$ -Phase vorhergesagt. Diese weist im Vergleich zu  $\text{CuInSe}_2$  eine größere Bandlücke auf [WZZ99].

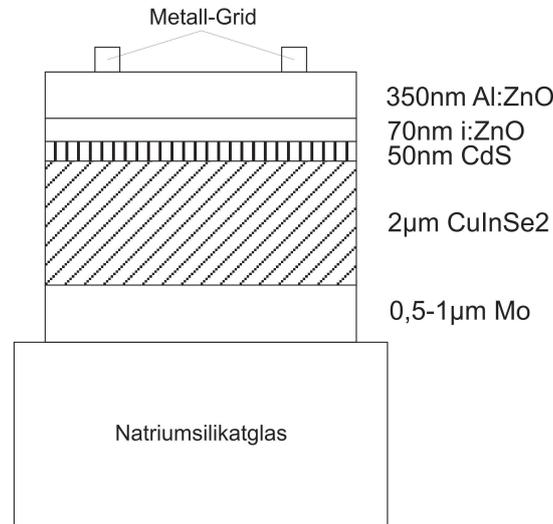
Liegt Natrium in geringen Konzentrationen vor, wie im Inneren der Körner, so zeigen theoretische Rechnungen, dass es auch direkt Punktdefekte bilden kann [WZZ99]. Im kupferarmen  $\text{CuInSe}_2$  besteht für das Natriumatom die Möglichkeit sowohl eine Kupferleerstelle zu besetzen ( $\text{Na}_{\text{Cu}}$ ) als auch ein Indiumatom, das eine Kupferleerstelle besetzt hatte, zu verdrängen ( $\text{Na}_{\text{InCu}}$ ). Dabei ist der zweite Defekt energetisch bevorzugt, was zur Folge hat, dass mehr Indiumatome von Kupferplätzen verdrängt werden, als freie Kupferplätze besetzt. Das erhöht wiederum die p-Dotierung, denn obwohl  $\text{Na}_{\text{Cu}}$  neutral ist, also kein Niveau innerhalb der Bandlücke erzeugt, wird durch die Verdrängung des Indiumatoms vom Kupferplatz ein Donator entfernt. Außerdem bilden sich weniger  $(2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}})$ -Defektkomplexe, wodurch die Bildung von geordneten Defektphasen erschwert wird. Dadurch erweitert sich der Existenzbereich der Chalkopyritphase im Phasendiagramm zum kupferärmeren Bereich hin, wie dies auch in Abbildung 2.3 dargestellt ist.

Zusammenfassend lässt sich die positive Wirkung von Natrium also im Wesentlichen auf eine Passivierung der Korngrenzen und eine Erhöhung der p-Dotierung sowohl an Korngrenzen als auch in den Körnern zurückführen. Dies hat eine Verringerung des Schichtwiderstandes, eine Erhöhung des Füllfaktors und eine Erhöhung der Leerlaufspannung der Solarzelle zur Folge. Zusätzlich erweitert es den Existenzbereich der Chalkopyritphase, was Schwankungen der Bandlücke durch stöchiometrische Inhomogenitäten reduziert.

Neben der Wirkung von Natrium auf die elektronischen Eigenschaften von  $\text{CuInSe}_2$  wird auch eine Wirkung auf dessen Wachstumsmechanismus in der Literatur viel diskutiert. Natrium zeigt eine große Affinität zu Selen. Beim Absorberwachstum verbindet sich auf den Korngrenzen befindliches Natrium mit Selen aus der Reaktionsatmosphäre zu  $\text{Na}_2\text{Se}_x$  [BHB<sup>+</sup>00]. Diese Verbindung kann während des  $\text{CuInSe}_2$ -Wachstums Selen abgeben, dass anschließend mit den Metallen reagiert. Damit spielt Natrium eine wichtige Rolle während des Wachstums. Eine Folge dieses Mechanismus ist eine stärkere (112)-Orientierung der  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten [IYI<sup>+</sup>09, RBK<sup>+</sup>03, BGS00]. Bei dem Einfluss von Natrium auf die Korngröße existieren widersprüchliche Aussagen. So sehen Ishizuka et al. [IYI<sup>+</sup>09] und Rudmann et al. [RBK<sup>+</sup>03] eine Abnahme der Korngröße mit zunehmenden Natriumgehalt, wohingegen Bodegard et al. [BGS00] ein Kornwachstum von natriumhaltigen gegenüber natriumfreien  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten beobachten. Wie man sieht, sind noch nicht alle Effekte im Zusammenhang mit Natrium verstanden und bedürfen noch weiterer Untersuchungen.

## 2.4. Der Aufbau einer $\text{CuInSe}_2$ -Solarzelle

Wie in Abbildung 2.7 dargestellt ist, besteht eine  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichtsolarzelle aus vergleichsweise vielen verschiedenen funktionalen Schichten. Deren Eigenschaften und ihren Beitrag zur Funktion einer  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichtsolarzelle werden im Folgenden kurz vorgestellt.



**Abb. 2.7.:** Schematischer Aufbau einer  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichtsolarzelle mit Angabe von üblichen Dicken der funktionalen Schichten (nicht maßstäblich).

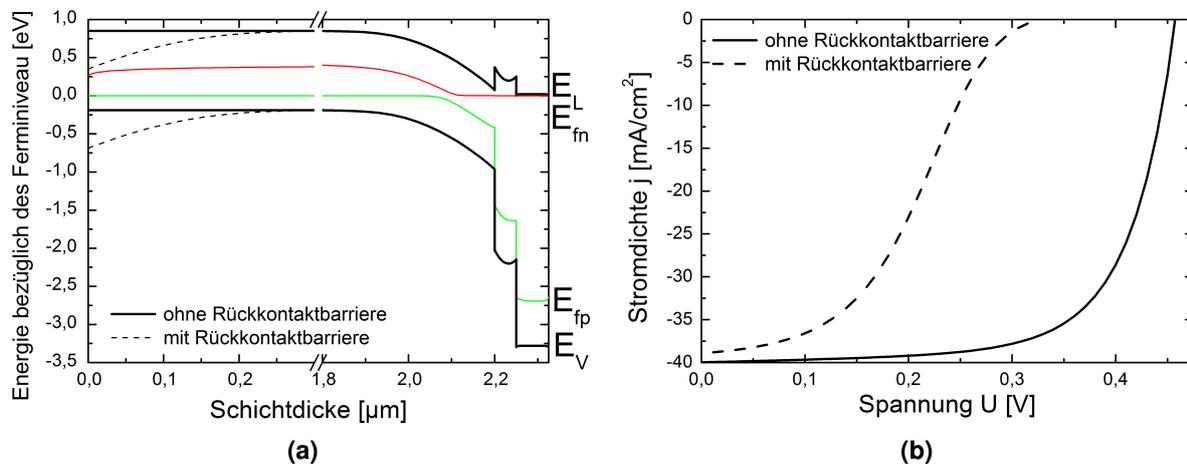
Eine  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichtsolarzelle wird bis auf wenige Ausnahmen [NKK98] in einer Substratkonfiguration gefertigt, das heißt, das Trägermaterial ist unter der Solarzelle. Als Substrat wird hauptsächlich Natriumsilikatglas verwendet. Dies ist kostengünstig in großen Mengen verfügbar und kann außerdem als Natriumlieferant dienen [RSK<sup>+</sup>96]. Daneben finden auch Polymer- und Metallfolien [RBZT05, IYFN09] mit zusätzlichem Natriumprecursor erfolgreich Anwendung. Wichtig für die Auswahl des Substrats ist die Anpasstheit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten an den  $\text{CuInSe}_2$ -Absorber (vgl. Abschnitt 2.1), um mechanische Spannungen im Absorber zu vermeiden, die zu Effizienzeinbußen oder sogar zu einem Ablösen des Absorbers führen können [IYFN09].

Auf das Substrat wird der Rückkontakt aufgebracht. Dafür wird hauptsächlich Molybdän verwendet. Molybdän hat einen niedrigen spezifischen Widerstand von rund  $20\mu\Omega\text{cm}^4$ , der allerdings stark vom Abscheideprozess und den verwendeten Parametern abhängig ist [MG03, GGH98, SDA<sup>+</sup>95]. Weiterhin verhält es sich bei den hohen Prozesstemperaturen während der

<sup>4</sup>Bei Molybdändünnschichten ist der spezifische Widerstand deutlich größer als bei Molybdänbulkmaterial, das einen spezifischen Widerstand von  $5,5\mu\Omega\text{cm}$  aufweist [HM82a].

## 2. Grundlagen zu CuInSe<sub>2</sub> als Absorber in der Photovoltaik

Absorberabscheidung chemisch inert gegenüber Kupfer und Indium und bildet eine stabile Grenzfläche, ohne in den Absorber zu diffundieren [GKC<sup>+</sup>00]. Durch die hohen Temperaturen bei der Absorberabscheidung reagiert Molybdän mit Selen und es kommt zur Bildung einer dünnen MoSe<sub>2</sub>-Schicht [ABD<sup>+</sup>05]. Ohne diese Schicht entspräche der Übergang CuInSe<sub>2</sub>/Mo einer Schottky-Barriere mit einer Barrierenhöhe von 0,3 eV [SRS96] bis 0,8 eV [SR06]. Durch die Bildung der MoSe<sub>2</sub>-Schicht an der Mo/CuInSe<sub>2</sub>-Grenzfläche entsteht ein ohmscher Kontakt mit einem spezifischen Kontaktwiderstand im Bereich von 0,05 Ωcm<sup>2</sup> [ABD<sup>+</sup>05, GGH98]. Die Verbiegung der Energiebänder, durch eine Schottky-Barriere am Rückkontakt, wie sie in Abbildung 2.8a für eine Barrierenhöhe von 0,5 eV dargestellt ist, verringert die Effizienz der Solarzelle deutlich. Dies zeigt der Verlauf der simulierten Kennlinien in Abbildung 2.8b deutlich. Neben Molybdän existieren weitere Metalle, die sich ebenfalls als Rückkontakt eignen [OSW03].



**Abb. 2.8.:** (a) Energiebandschema einer CuInSe<sub>2</sub>-Dünnschichtsolarzelle am  $\Gamma$ -Punkt, simuliert mit SCAPS-1D [BND00]. Eingezeichnet sind die Valenz- und Leitungsbandkante,  $E_V$  und  $E_L$ , mit und ohne einer Rückkontaktbarriere von 0,5 eV und die Quasiferminiveaus der Löcher  $E_{fp}$  (grün) und Elektronen  $E_{fn}$  (rot) ohne Barriere. (b) Simulierte Kennlinien einer CuInSe<sub>2</sub>-Dünnschichtsolarzelle mit und ohne einer Rückkontaktbarriere von 0,5 eV. Die Parameter für die Simulationen sind in Anhang E nachzulesen.

Auf dem Rückkontakt wird der Absorber abgeschieden (siehe Abschnitt 2.5). Dieser zeichnet sich neben den in Abschnitt 2.1 beschriebenen Eigenschaften durch eine besondere Oberfläche aus. Anders als bei II-VI Halbleitern ist nicht die nichtpolare (110)-Oberfläche die stabilste, sondern die polare (112)-Kationen-/ $\overline{(112)}$ -Anionenoberfläche<sup>5</sup> [JZ01], obwohl diese eine deutlich größere, facettierte Oberfläche aufweist [SPALS06]. Möglich ist dies aufgrund der Oberflächendefekte von CuInSe<sub>2</sub>. Wie auch im Bulkmaterial spielen bei kupferarmen CuInSe<sub>2</sub> vor allem Kupferleerstellen ( $V_{Cu}$ ) eine entscheidende Rolle. Diese ordnen sich in der obersten Atomlage der (112)-Kationenoberfläche an, wobei zwei Kupferleerstellen pro Einheitszelle eine totale Ver-

<sup>5</sup>Entspricht der (111)/ $\overline{(111)}$ -Oberfläche im kubischen Kristallgitter.

## 2. Grundlagen zu $\text{CuInSe}_2$ als Absorber in der Photovoltaik

armung der Oberfläche mit Kupfer bedeuten [ZW02]. Dadurch sinken die Indiumatome nahezu in eine Ebene mit den Selenatomen. Die  $V_{\text{Cu}}$  der (112)-Oberfläche werden durch eine Verbiegung des Valenzbandes ionisiert. Es entstehen jedoch keine freien Ladungsträger, die ins Volumen wandern, sondern diese Ladungen werden durch die  $(\overline{112})$ -Anionenoberfläche kompensiert, wenn diese ebenfalls Anionenvakanzen ( $V_{\text{Se}}$ ) aufweisen [JZ01].

Bis vor wenigen Jahren konnte eine solche Oberflächenrekonstruktion nur theoretisch vorhergesagt werden. Experimentell wurde von Schmid et al. [SRS96] eine  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ -Defektphase auf der  $\text{CuInSe}_2$ -Oberfläche nachgewiesen, die n-dotiert ist und eine Bandlücke von 1,3 eV aufweist. Erst Mönig et al. [MFC<sup>+</sup>09] konnte mittels HAX-PES<sup>6</sup> eine total kupferverarmte Oberflächenschicht nachweisen. Außerdem konnten die Ergebnisse von Schmid et al., mittels theoretischer Rechnungen, unter Einbeziehung der Auflösung der von Schmid verwendeten Methode, mit einer kupferverarmten Monolage in Einklang gebracht werden. Trotzdem werden beide Theorien über die Struktur der  $\text{CuInSe}_2$ -Oberfläche weiterhin diskutiert.

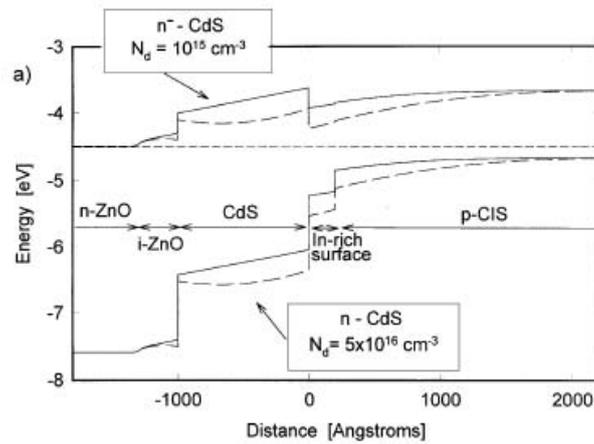
Entscheidend für die Funktion der Zelle ist außerdem die  $\text{CuInSe}_2$ -Oberfläche in Kontakt mit der Pufferschicht, die bei den effizientesten Zellen aus einer im chemischen Bad abgeschiedenen CdS-Schicht besteht [JHL<sup>+</sup>11]. Mit einer Bandlücke von 2,42(5) eV [SRGS93] absorbiert Cadmiumsulfid bei Wellenlängen kleiner 510 nm. Um größere Verluste durch Absorption zu vermeiden, beträgt die Schichtdicke deshalb nur einige zehn Nanometer. Die Abscheidung im chemischen Bad beseitigt dabei zusätzlich Oxide und andere Verunreinigungen von der  $\text{CuInSe}_2$ -Oberfläche [NARA<sup>+</sup>10]. Cadmiumsulfid dringt tief in die Poren des Absorbers ein, was den Ladungsträgertransport verbessert [CMCWR11]. Während der Abscheidung kommt es zur Interdiffusion zwischen der CdS-Schicht und der  $\text{CuInSe}_2$ -Oberfläche [CMCWR11, HEF<sup>+</sup>99], obwohl typische Temperaturen im chemischen Bad nur zwischen 60 und 90 °C liegen [CRT<sup>+</sup>02]. Dabei dringen die  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen nur ein bis zwei Nanometer in die Oberfläche ein. Aufgrund der nahezu identischen Ionenradien von  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Cd}^{2+}$  liegt die Vermutung nahe, dass sich die Cadmiumionen auf die Plätze der in der Oberfläche fehlenden Kupferionen setzen [CMCWR11]. Diese würden dann ein flaches Donatorniveau erzeugen und aufgrund ihrer großen Anzahl<sup>7</sup> die Oberfläche von p- zu n-Typ invertieren. Dadurch wird das Fermi-niveau der Absorberoberfläche nahe am Leitungsband fixiert. Doch auch ohne direkte Konversion der Absorberoberfläche von p- zu n-Typ ist in Verbindung mit einer hoch n-dotierten CdS-Puffer- und ZnO-Fensterschicht ein Bandverlauf, wie er in Abbildung 2.8a dargestellt ist, möglich, der als optimal angesehen wird [Kle01]. Auffällig ist die Leitungsbanddiskontinuität<sup>8</sup> an der Grenzfläche. Dieser sogenannte „Spike“, in Verbindung mit dem hoch n-dotierten CdS-Puffer und der daraus resultierenden Po-

<sup>6</sup>Photoelektronenspektroskopie mit harter Röntgenstrahlung

<sup>7</sup>Rund  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  nach der Messung von Cojocaru et al. [CMCWR11].

<sup>8</sup>Diese beträgt 0,31 eV nach Wei et al. [WZ93].

## 2. Grundlagen zu $\text{CuInSe}_2$ als Absorber in der Photovoltaik



**Abb. 2.9.:** Darstellung des Effekts der Photoleitfähigkeit des CdS-Puffers auf den Bandverlauf des CdS/ $\text{CuInSe}_2$ -Heteroübergangs. Entnommen aus [EGS<sup>+</sup>98].

sitionierung des Fermi-niveaus nahe der Leitungsbandkante an der  $\text{CuInSe}_2$ -Absorberoberfläche, ermöglicht eine optimale Solarzelleffizienz. Es wird dadurch die Rekombination der Elektronen an der Absorber/Puffer-Grenzfläche stark reduziert [Kle01, NBV95]. Das beruht auf der Tatsache, dass die im p- $\text{CuInSe}_2$  erzeugten Elektronen an der Grenzfläche Majoritätsladungsträger<sup>9</sup> sind, was die Anzahl der möglichen Rekombinationspfade stark reduziert [NBV95]. Neben den Cadmiumionen, die in die Absorberoberfläche diffundieren, diffundieren auch die Elemente des  $\text{CuInSe}_2$ -Absorbers in den CdS-Puffer [HEF<sup>+</sup>99, CMCWR11], so dass kein abrupter Übergang entsteht, sondern ein durchmischter, was ebenfalls positiv auf die Solarzelleffizienz wirken kann [Kle01]. Höhere Temperaturen würden zu einer stärkeren Diffusion führen und den dünnen CdS-Puffer vollständig mit dem Absorber diffundieren lassen. Die eben beschriebenen positiven Eigenschaften der  $\text{CuInSe}_2$ /CdS-Grenzfläche hängen, wie gesagt, stark von der Dotierung des Puffers ab, die ausreichend hoch sein muss, was nicht immer gegeben ist. Wie von Eisgruber et al. [EGS<sup>+</sup>98] gezeigt werden konnte, erhöht sich jedoch die Dotierung des Puffers zusätzlich bei Beleuchtung der Solarzelle mit Photonen oberhalb der CdS-Bandlücke. Erklärt werden kann diese Beobachtung mit tiefen Akzeptoren im CdS-Puffer, die einen deutlich größeren Einfangquerschnitt für Löcher, als für Elektronen aufweisen müssen. Durch Lichteinfall induzierte Löcher werden von den Akzeptoren eingefangen und passivieren diese [GKC<sup>+</sup>00, EGS<sup>+</sup>98]. Dadurch erhöht sich die Nettodotierung im Puffer, was zur Folge hat, dass das Fermi-niveau näher an die Leitungsbandkante geschoben wird, was in Abbildung 2.9 dargestellt ist. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Photoleitfähigkeit. Neben den eben vorgestellten Eigenschaften der CdS-Schicht, schützt sie außerdem den Absorber vor Schäden während der ZnO-Abscheidung.

<sup>9</sup>Grundlegende Betrachtungen zu Rekombinationsmechanismen in Halbleitern finden sich in „Physics of Semiconductor devices“ von Sze und Ng [SN07].

## 2. Grundlagen zu $\text{CuInSe}_2$ als Absorber in der Photovoltaik

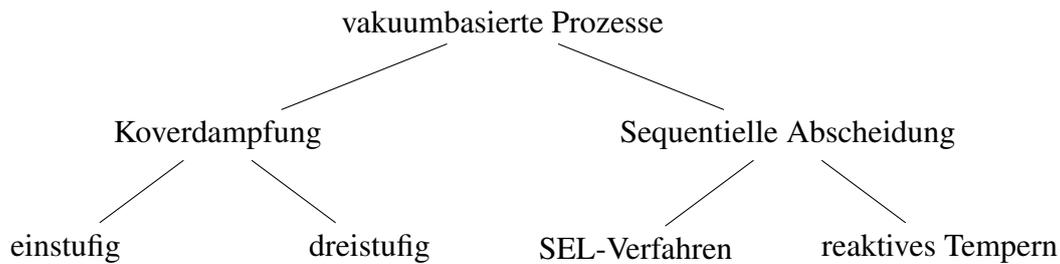
Auf die Pufferschicht wird die ZnO-Festerschicht abgeschieden. Diese besteht aus einer einige zehn Nanometer dicken intrinsischen ZnO-Schicht (i:ZnO) und einer wenige hundert Nanometer dicken n-dotierten ZnO-Schicht. Die intrinsische Schicht ist mit einem spezifischen Widerstand von bis zu  $10^6 \Omega\text{cm}$  [LKK<sup>+</sup>00] sehr hochohmig. Dadurch isoliert sie Bereiche der Solarzelle mit schlechten elektrischen Eigenschaften, wie Kurzschlüsse durch Löcher im Absorber oder Bereiche erhöhter Rekombination, von Bereichen mit guten elektrischen Eigenschaften. Dadurch wird die Leerlaufspannung und der Füllfaktor der gesamten Zelle kaum von den schlechten Bereichen beeinflusst [RS01]. Trotz ihres hohen spezifischen Widerstandes behindert die i:ZnO-Schicht aufgrund ihrer geringen Dicke den Stromtransport in vertikaler Richtung nicht. Hauptsächlich für den Stromtransport zuständig ist die dotierte ZnO-Schicht. Meist erfolgt die Dotierung mit etwa zwei Gewichtsprozent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Al:ZnO) [GH09, LKK<sup>+</sup>00]. Der spezifische Widerstand der Schicht sinkt dadurch auf etwa einen  $\text{m}\Omega\text{cm}$ , ist jedoch leicht Schichtdicken abhängig und kann von der Substrattemperatur, während der Abscheidung, beeinflusst werden [LKK<sup>+</sup>00]. Zur besseren Stromsammlung werden auf die Fensterschicht noch metallische Kontakte aufgebracht, die aber möglichst wenig Fläche abdecken dürfen. Als Kontaktmaterial wird meist ein zweischichtiges System aus Nickel und Aluminium verwendet, wobei Nickel in direktem Kontakt mit dem Al:ZnO ist.

Wie in diesem Abschnitt beschrieben, besteht eine  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichtsolarzelle aus vielen verschiedenen Schichten, von denen jede ihre Besonderheiten aufweist und oft nur in Verbindung mit den anderen Schichten ihre Aufgabe optimal erfüllen kann. Aus diesem Grund ist eine Optimierung einer  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichtsolarzelle mitunter kompliziert, da jede Änderung eines Schichtparameters einer Schicht auch Auswirkungen auf die Funktionalität der anderen Schichten haben kann, die dann wiederum angepasst werden müssen.

### 2.5. Vakuumbasierte Prozesse zur $\text{CuInSe}_2$ -Absorberabscheidung

Obwohl Vakuumanlagen ein relativ hohes Investitionskapital erfordern, sind vakuumbasierte Prozesse sowohl in Industrie und Forschung weit verbreitet, da sie derzeit noch deutlich bessere Wirkungsgrade erzielen und besser industriell skaliert werden können. Zur Veranschaulichung der Vakuumprozesse zeigt Abbildung 2.10 ein Schema der verschiedenen Möglichkeiten einer vakuumbasierten Prozessführung (ein Überblick nicht vakuumbasierter Prozesse findet sich in Anhang B). Natürlich existieren für jede genannte Variante viele kleinere Modifikationen, deren Zahl in etwa so groß ist, wie die Anzahl der verschiedenen Gruppen, die sich mit diesem Materialsystem beschäftigen. Diese Modifikationen ändern aber meist nicht den wesentlichen Ablauf der Absorberabscheidung, weshalb darauf verzichtet wird jede einzeln aufzuzählen.

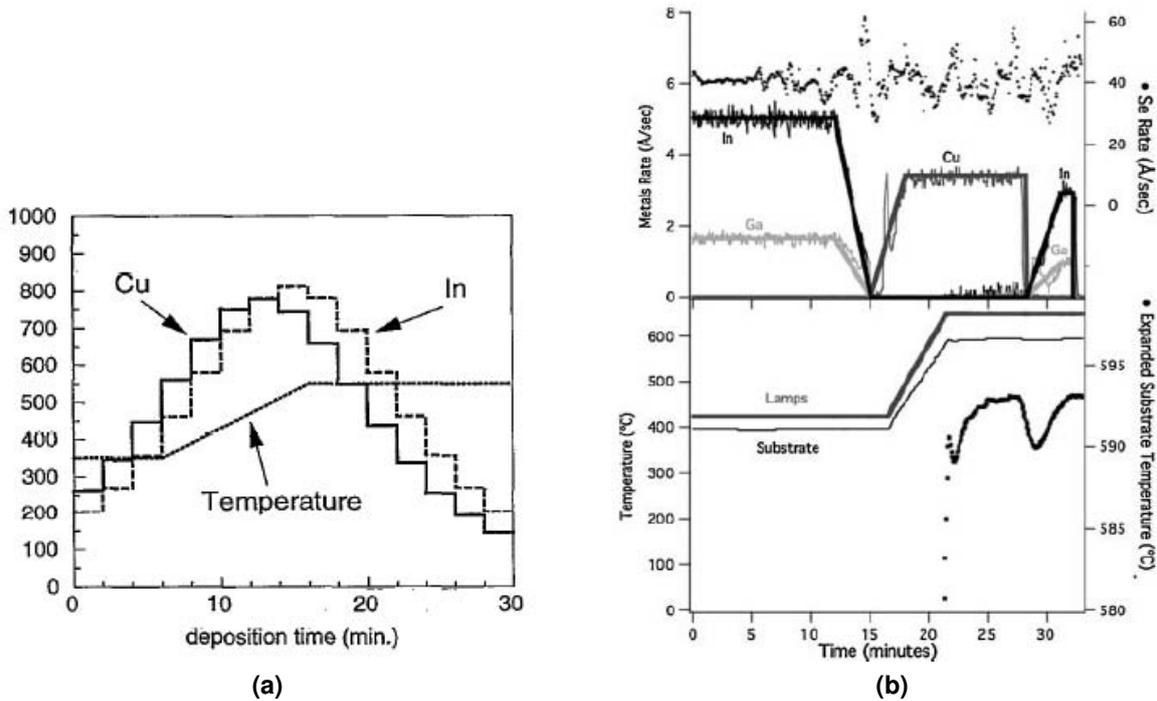
## 2. Grundlagen zu $\text{CuInSe}_2$ als Absorber in der Photovoltaik



**Abb. 2.10.:** Übersicht über die vakuumbasierten Herstellungsverfahren für  $\text{CuInSe}_2$ -Absorber.

### 2.5.1. Die Koverdampfung

Bei der Koverdampfung werden in einer Hochvakuumanlage alle Elemente aus Verdampferquellen auf ein geheiztes Substrat aufgedampft, wo sie direkt miteinander reagieren und  $\text{CuInSe}_2$  bilden. Diese Technik ist sehr gut reproduzierbar und lässt viele Eingriffe in das Absorberwachstum durch die Steuerung der Dampfraten und Substrattemperatur zu [RCE<sup>+</sup>08, DHSK<sup>+</sup>00]. Abbildung 2.11a zeigt die Dampfraten für Kupfer und Indium bei einer Standardkoverdampfung. Die Selenrate ist nicht mit eingezeichnet. Es kann aber von einer konstanten Rate ausgegangen werden. Wie man sieht, werden zunächst alle Elemente bei einer Substrattemperatur von etwa 350 °C aufgedampft. Ab etwa einem Viertel der Prozesszeit wird die Substrattemperatur über mehrere Minuten auf 550 °C angehoben und bis zum Prozessende gehalten. Mit Erreichen der Endtemperatur werden die Dampfraten von Kupfer und Indium abgesenkt. Wie in Abbildung 2.11a zu erkennen ist, ist die Kupferrate bis zum Erreichen der maximalen Substrattemperatur leicht höher als die Indiumrate und nach diesem Punkt niedriger. Dadurch wachsen die Schichten bis zur maximalen Substrattemperatur kupferreich und erst danach kupferarm. Dieses Vorgehen wird angewandt, um möglichst große Kristallite zu wachsen, was besonders unter kupferreichen Bedingungen der Fall ist [BPCD<sup>+</sup>10]. Das „National Renewable Energy Lab“ (NREL) entwickelte diese Idee weiter in den sogenannten „3-Stufen-Prozess“ [ACT<sup>+</sup>95, NGT<sup>+</sup>95], dessen typische Dampfraten- und Temperaturprofile in Abbildung 2.11b dargestellt sind. Dieser Prozess muss gesondert erwähnt werden, da diese spezielle Prozessführung die weltweit besten Wirkungsgrade auf dem Gebiet der Dünnschichtsolarzellen erzielt [GEH<sup>+</sup>11]. Kern des Prozesses ist eine Aufteilung des Schichtwachstums in drei Stufen. In der ersten wird bei relativ niedrigen Substrattemperaturen  $\text{In}_2\text{Se}_3$  bzw.  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  abgeschieden. In der zweiten Stufe wird nur noch Kupfer und Selen aufgedampft, während die Substrattemperatur deutlich angehoben wird. In dieser Stufe bildet sich der eigentliche Absorber. Wieder wird Kupfer bis über den Stöchiometriepunkt hinaus aufgedampft. Das bedeutet die Schichten sind am Ende der zweiten Stufe kupferreich. Dies führt wieder zu einem größeren Kornwachstum gegenüber kupferarmen Bedingungen [BPCD<sup>+</sup>10]. In der dritten Stufe wird wieder Indium bzw. Indium und Gallium und Selen aufgedampft, um die endgültige kupferarme Stöchiometrie zu erzielen. Nachteile der Ko-



**Abb. 2.11.:** Prozessprofile der Aufdampfraten und Substrattemperaturen einer a) einstufigen Koverdampfung, mit den Raten der Elemente Kupfer und Indium [SHK<sup>+</sup>93] und b) dreistufigen Koverdampfung mit den Raten der Elemente Kupfer, Indium, Gallium und Selen [RCE<sup>+</sup>08].

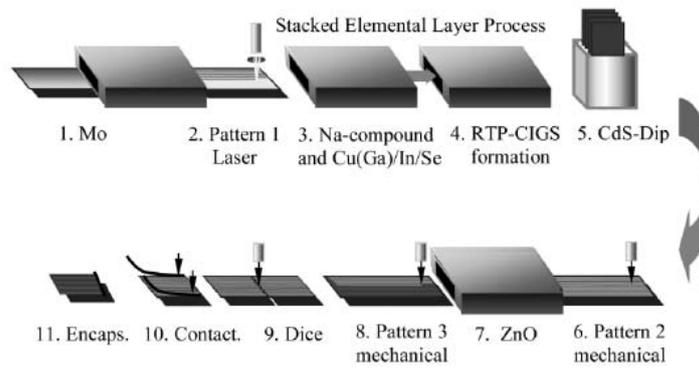
verdampfung sind die relativ schlechte Skalierbarkeit der Verdampferquellen auf einen industrierelevanten Maßstab und die relativ langsamen Wachstumsraten, wobei an beiden Problemen stetig gearbeitet wird [PCE<sup>+</sup>06]. Nach der Übergabe der Würth Solar GmbH an die Manz AG [Wur11] ist derzeit, innerhalb Deutschlands, die Solibro GmbH der einzige Modulhersteller, der großindustriell mit dem Prinzip der Koverdampfung arbeitet [NCR<sup>+</sup>10].

## 2.5.2. Die sequentielle Abscheidung

Bei der sequentiellen Abscheidung erfolgt eine Trennung zwischen der Deposition der Absorbiermaterialien und der Phasenumwandlung dieser Materialien zum Absorber. Es wird dabei auf Techniken zurückgegriffen, die auch für andere industrielle Beschichtungen genutzt werden. Daher ist der größte Vorteil die gute Skalierbarkeit der Prozesse auf einen industrierelevanten Maßstab und ein geringerer Materialverbrauch gegenüber der Koverdampfung. Abbildung 2.12 zeigt eine schematische Darstellung des Ablaufs einer sequentiellen Prozessführung.

Auf das mit dem Rückkontakt beschichtete Substrat wird metallisches Indium und Kupfer bzw. Kupfergallium, der sogenannte Precursor, abgeschieden. Weit verbreitet ist die Deposition der Schichten mittels Magnetronspütern [PPB<sup>+</sup>03], da sehr schnell große Flächen homogen beschichtet werden können. Danach gibt es verschiedene Möglichkeiten, den Precursor zu  $\text{CuInSe}_2$

## 2. Grundlagen zu $\text{CuInSe}_2$ als Absorber in der Photovoltaik



**Abb. 2.12.:** Schematische Darstellung einer Prozesskette zur Abscheidung von  $\text{CuInSe}_2$  in einem sequentiellen Verfahren. Übernommen aus [PPB<sup>+</sup>03].

umzusetzen. In Abbildung 2.12 ist das sogenannte „stacked elemental layer“ (SEL)-Verfahren gezeigt. Dabei wird neben den Metallen auch metallisches Selen als Schicht auf den Precursor aufgedampft. Da während des Heizens Selen abdampft, wird deutlich mehr Selen aufgedampft als nötig wäre. Nach dem Transfer der Schichten in den Ofen wird dieser abgepumpt und hermetisch verschlossen, so dass sich während des Heizens eine Selenatmosphäre aufbaut. Zusätzlich kann eine schwefelhaltige Atmosphäre (meist  $\text{H}_2\text{S} + \text{Ar}$ ) eingebracht werden, um zusätzlich Schwefel in die Schicht einzubauen. Der eigentliche Umsetzungsprozess findet also nicht wirklich im Vakuum statt, was zeigt, dass eine klare Einteilung der Prozesse schwierig ist. Zusätzlich kann das Heizen sehr schnell erfolgen (Rapid Thermal Annealing-RTP). Das bedeutet, es werden Raten von bis zu 10 K/s verwendet [PPK04]. Das verhindert eine Entnetzung der Oberfläche mit Selen während des Heizens und erhöht damit die Homogenität des Seleneinbaus. Dieses Verfahren wurde von Arco Solar Inc. entwickelt und von Siemens und der Shell Solar GmbH zur Produktionsreife gebracht [NCR<sup>+</sup>10, PPK04]. Derzeit wird es von der AVANCIS GmbH & Co. KG, die aus der Shell Solar GmbH hervorgegangen ist, eingesetzt.

Neben dem SEL-Verfahren besteht auch die Möglichkeit, Selen in der Gasphase während des Heizens anzubieten. Dieses Verfahren wird zur Abgrenzung zum SEL-Verfahren meist nur reaktives Tempern genannt. Das gasförmige Selen wird dabei, entweder durch Verdampfen von elementarem Selen oder durch Einbringen eines selenhaltigen Gases (z.B.  $\text{H}_2\text{Se}$ ), angeboten [ZSK<sup>+</sup>95, DL96, Alb06]. Die Bosch Solar CISTech GmbH (früher Johanna Solar Technology GmbH) arbeitet mit diesem Verfahren [Alb09].

Der Nachteil der sequentiellen Prozessführung gegenüber der Koverdampfung liegt in den geringeren Variationsmöglichkeiten während der Absorberbildung, die in Abschnitt 2.6 näher erläutert werden. Mit dem Prinzip der sequentiellen Prozessierung von  $\text{CuInSe}_2$ - und damit verwandten Dünnschichtsolarzellen arbeitet neben den bereits genannten Firmen auch Solar Frontier, der weltweit größte Hersteller für Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen.

## 2.6. Stand der Forschung zur Reaktionskinetik in sequentiellen Prozessen

Die Kenntnis und Kontrolle der Reaktionskinetik der Absorberbildung ist der Schlüssel zur Verbesserung der Effizienzen der CuInSe<sub>2</sub>-Dünnschichtsolarzelle. Aufgrund der Anzahl der enthaltenen Elemente existieren allerdings die verschiedensten Reaktionspfade für die Darstellung dieses Materials. Tabelle 2.2 listet die in der Literatur nachgewiesenen Reaktionspfade für die Darstellung von CuInSe<sub>2</sub> auf. Dabei sind nur die Reaktionen aufgeführt, die CuInSe<sub>2</sub> als Reaktionsprodukt haben. Hinzu kommen die Reaktionen, aus denen die Kupfer- und Indiumselenide entstehen, die meist die Edukte der CuInSe<sub>2</sub>-Darstellung sind.

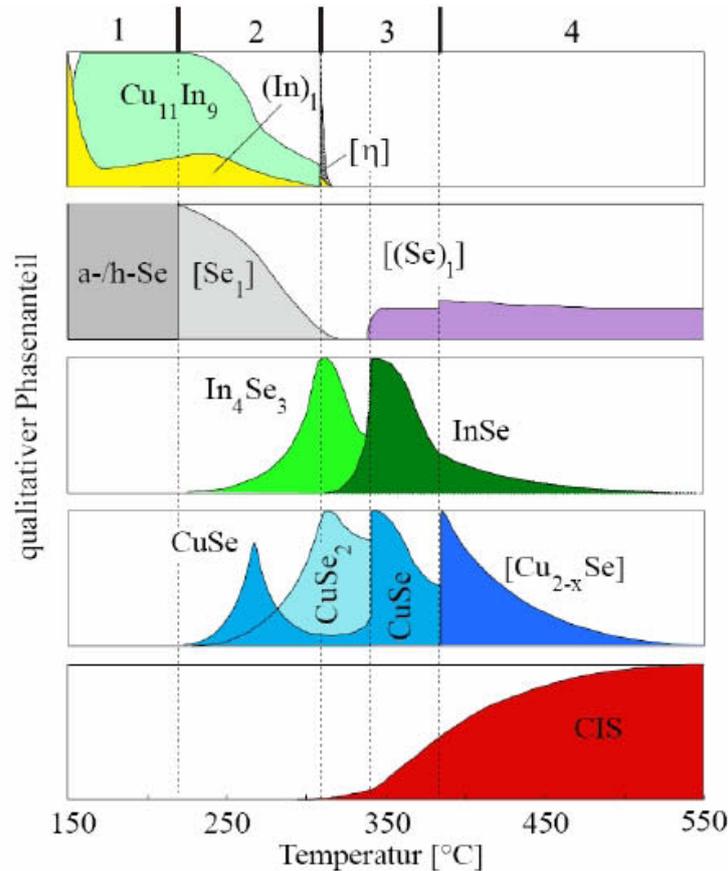
	Reaktionsgleichung	Quelle
A	$\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{Se} + \frac{1}{2}\text{In}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{CuInSe}_2$	[CEK <sup>+</sup> 00, Zwe00]
B	$\text{CuSe} + \text{In}(l) + \text{Se} \rightarrow \text{CuInSe}_2$	[LR96]
C	$\text{CuSe} + \text{InSe} \rightarrow \text{CuInSe}_2$	[HHW <sup>+</sup> 05]
D	$\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{Se} + \text{InSe} + \frac{1}{2}\text{Se} \rightarrow \text{CuInSe}_2$	[ONBR98, HHW <sup>+</sup> 05, BHB <sup>+</sup> 03]
E	$\text{CuSe} + \frac{1}{2}\text{In}_2\text{Se}_3 - \frac{1}{2}\text{Se} \rightarrow \text{CuInSe}_2$	[ASK <sup>+</sup> 99, HJHP06]
F	$\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{Se} + \frac{1}{2}\text{In}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{CuInSe}_2$	[GH95, ACH95, AJM <sup>+</sup> 04]
G	$\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{Se} + \frac{1}{2}\text{In}_2\text{Se} + \text{Se} \rightarrow \text{CuInSe}_2$	[AT99]

**Tab. 2.2.:** Zusammenstellung der in der Literatur genannten Reaktionspfade für die Darstellung von CuInSe<sub>2</sub>.

Bei den am besten untersuchten Reaktionen C und D aus Tabelle 2.2 handelt es sich um eindimensionale diffusionsgesteuerte Keimbildungs-/Keimwachstumsprozesse [Ber05, Pur10]. Dabei bestimmt die Diffusionsrate der Edukte die Bildungsgeschwindigkeit des CuInSe<sub>2</sub>. Wird zusätzliches Selen für die Reaktion benötigt, so muss auch dessen Diffusionsgeschwindigkeit berücksichtigt werden. Da eine flüssige Selenphase eine höhere Beweglichkeit der Selenteilchen zulässt, erhöht sich oftmals die Reaktionsgeschwindigkeit der CuInSe<sub>2</sub>-Bildung, sobald eine flüssige Selenphase auftritt [Ber05, Pur10].

Wie Park et al. [PDKP00] zeigt, ist die Diffusion der Metallionen über Kupferleerstellen ( $V_{\text{Cu}}$ ) im Kristallgitter der beteiligten Verbindungen besonders schnell. Diese Leerstellen ermöglichen In<sup>3+</sup>-Ionen eine ebenso schnelle Diffusion, wie den im Allgemeinen wesentlich beweglicheren Cu<sup>+</sup>-Ionen. Dies kann die größere Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Cu<sub>2</sub>Se und InSe gegenüber CuSe und InSe zu CuInSe<sub>2</sub> erklären, wie sie von Hergert et al. [HHW<sup>+</sup>05] beobachtet wurde. Cu<sub>2</sub>Se kann ähnlich wie CuInSe<sub>2</sub> große stöchiometrische Abweichungen in den kupferärmeren Bereich des Phasendiagramms durch die Bildung von Kupferleerstellen kompensieren, was dann durch die Änderung der chemischen Formel zu Cu<sub>2-x</sub>Se zum Ausdruck kommt.

## 2. Grundlagen zu $\text{CuInSe}_2$ als Absorber in der Photovoltaik



**Abb. 2.13.:** Qualitatives Schema der Phasenkinetik des SEL/RTP-Verfahrens für Heizraten von 50 K/min. Übernommen aus [Pur10]

Das phasenkinetisch bisher am besten untersuchte sequentielle Verfahren ist das SEL/RTP-Verfahren (siehe Abschnitt 2.5). Ein qualitatives Schema der dabei ablaufenden Reaktionen bei einer Heizrate von 50 K/min ist in Abbildung 2.13 abgebildet. Wie zu sehen ist, wird der metallische Precursor, bestehend aus den Phasen  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ , reinem Indium und einer aufgedampften Schicht metallischen Selens, während des Aufheizens, ab dem Schmelzpunkt des Selens, zu Metallseleniden umgesetzt. Trotz des großen Selenüberschusses bilden sich nicht sofort selenreiche Metallselenide, sondern  $\text{In}_4\text{Se}_3$  und  $\text{CuSe}$ . Dieses wandelt sich jedoch sehr schnell zu  $\text{CuSe}_2$  um. Bei etwa 340 °C zerfällt das  $\text{CuSe}_2$  peritektisch in  $\text{CuSe}$ , wie ein Vergleich mit dem Cu-Se-Phasendiagramm (siehe Anhang A) zeigt [Ber05, Pur10]. Durch das freiwerdende Selen bildet sich  $\text{InSe}$ . Daneben bildet sich ab dieser Temperatur aus  $\text{InSe}$  und  $\text{CuSe}$  auch  $\text{CuInSe}_2$  [Ber05]. Nach einem weiteren peritektischen Zerfall des  $\text{CuSe}$  in  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , bei etwa 380 °C, reagiert dieses Kupferselenid mit  $\text{InSe}$  zu  $\text{CuInSe}_2$ .

Das Reaktionsschema zeigt also, dass beim SEL/RTP-Verfahren mehrere Reaktionen gleichzeitig ablaufen. Die Umwandlung von Kupfer zu Kupferseleniden folgt der Thermodynamik

## 2. Grundlagen zu $\text{CuInSe}_2$ als Absorber in der Photovoltaik

[Ber05]. Die Bildung der Indiumselenide ist durch deren Keimbildungs- und Keimwachstumsrate bestimmt [Ber05]. Begrenzt wird die Bildung der Metallselenide jedoch durch die Zersetzungsgeschwindigkeit der  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Phase [Ber05]. Die  $\text{CuInSe}_2$ -Bildung läuft über zwei verschiedene topotaktisch unterstützte Reaktionen ab, wird aber durch den peritektischen Zerfall des  $\text{CuSe}$  zu  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  unterbrochen [Ber05, HJHP06].

Durch die Umsetzung des SEL-Schichtpakets in einem geschlossenen System sind die Variationsmöglichkeiten der Phasenkinetik limitiert. Sie beziehen sich im Wesentlichen auf die Optimierung der chemischen Homogenität der metallischen Precursor und die Variation der Heizrate [Ber05, Pur10]. Durch die Variation der Heizrate können sowohl die Indiumselenidumwandlungen als auch die  $\text{CuInSe}_2$ -Bildungsreaktion zu höheren Temperaturen verschoben werden [Ber05, Pur10].

Neben dem SEL/RTP-Verfahren wurde auch die Phasenkinetik von Selenisierungen in offenen Systemen untersucht, in denen das Selen aus der Gasphase sowohl als  $\text{H}_2\text{Se}$  [VOBR96] als auch als elementares Selen angeboten wurde [DRS06]. Dabei kam es im Gegensatz zum SEL/RTP-Verfahren nicht zur Bildung selenreicher Kupferverbindungen. Es bildete sich lediglich eine  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  an der Schichtoberfläche [DRS06]. Diese Beobachtung entspricht dem Cu-Se-Phasendiagramm (siehe Anhang A), wenn man bedenkt, dass aufgrund der Festkörper-Gasphasenreaktion nur eine Schicht aus wenigen Monolagen adsorbierten Selens mit dem Precursor reagiert [DRS06]. Da die Diffusion der Kupferionen im Precursor sehr schnell erfolgt, wird für die Reaktion der metallischen Schichten mit elementarem Selen von Djordjevic et al. [DRS06] die oberflächengesteuerte Reaktion des Seleneinbaus als maßgeblich für die Reaktionsgeschwindigkeit der Schichten angesehen. Die Indiumselenide verhalten sich ähnlich dem SEL/RTP-Verfahren, außer dass die  $\text{In}_4\text{Se}_3$ -Bildung bereits bei etwa  $190^\circ\text{C}$  einsetzt, also etwas früher.

Die untersuchten Möglichkeiten zur Variation der Phasenkinetik beschränken sich bei Djordjevic et al. [DRS06] auf die Variation der Precursorstöchiometrie zu kupferreichen Precursoren. Diese sind aber für die Photovoltaik, aufgrund der Ausscheidung von  $\text{Cu}_2\text{Se}$  an der Oberfläche, nicht interessant [DRS06].

Sowohl bei Verfahren im geschlossenen System als auch im offenem System entmischen sich die Metallselenide, wobei in beiden Verfahren Kupferselenide die Oberflächenschicht bilden [Pur10, DRS06]. Eine Erklärung für dieses Phänomen wird allerdings nicht gegeben.

## 2.7. Schlussfolgerungen für die Prozessgestaltung

Wie an den Ausführungen des vorigen Abschnitts deutlich wird, existieren gute Kenntnisse zur Phasenkinetik bei sequentiellen Prozessen. Besonders für den SEL/RTP-Prozess konnten auch sehr gute quantitative Aussagen getroffen werden [Pur10, Ber05, HHW<sup>+</sup>05]. Leider bietet dieser Prozess sehr wenige Möglichkeiten, die Phasenbildung auch zu beeinflussen. Andere Prozesse, mit größerem Potential in dieser Hinsicht, sind bis jetzt nicht ausreichend untersucht wurden.

Auch stellt sich die Frage, welche der Reaktionen in Tabelle 2.2 für die  $\text{CuInSe}_2$ -Bildung am besten geeignet ist. Eine Antwort darauf könnte der 3-Stufen-Koverdampfungsprozess (siehe Abschnitt 2.5) geben. Dieser erzielt sowohl für  $\text{CuInSe}_2$  als auch für  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  die besten Wirkungsgrade [ANJ<sup>+</sup>05, JHL<sup>+</sup>11]. Der Prozess verwendet dabei die Reaktion A oder F aus Tabelle 2.2 [CEK<sup>+</sup>00, AJM<sup>+</sup>04]. Auch S. Zweigart [Zwe00] konnte bei der sequentiellen Selenisierung von  $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{Cu}$ -Schichtstapeln in einer Selenatmosphäre (Reaktion A) sehr gute Wirkungsgrade erzielen.

Es scheint also lohnenswert, die Phasenbildung der sequentiellen Prozessführung ohne Verwendung selenidhaltiger Precursor dahingehend zu beeinflussen, dass lediglich die Reaktion zwischen Kupfer oder  $\text{Cu}_2\text{Se}$  und  $\text{In}_2\text{Se}_3$  zur Bildung des  $\text{CuInSe}_2$ -Absorbers genutzt wird. Auch wäre eine Minimierung der Grenzfläche zwischen den Metallseleniden wünschenswert, wie sie M. Purwins [Pur10] vorschlägt, um die Keimdichte der sich bildenden  $\text{CuInSe}_2$ -Kristalle gering zu halten und damit das Wachstum der Kristallite zu verbessern.

Da dies, wie aus den bisherigen Untersuchungen geschlussfolgert werden kann, nicht in einem Prozess mit einfachen Temperaturprofil erreicht werden kann, wäre es denkbar den Prozess in zwei Stufen aufzuteilen. Dabei sollte in der ersten Stufe der metallische Precursor, durch geeignete Selenisierungsparameter, zu den entsprechenden Metallselenidschichten umgewandelt werden. In der zweiten Stufe erfolgt dann die eigentliche Absorberbildung.

# 3. Charakterisierungsmethoden

## 3.1. Elektronenstrahl-basierte Methoden

### 3.1.1. Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine Standardtechnik für die Aufnahme von hochauflösenden Bildern. Es wird hier daher nicht weiter auf die Physik und Technik der Rasterelektronenmikroskopie eingegangen, die beispielsweise in [Rei98, Gol07] ausführlich beschrieben ist. Es sollen lediglich kurz die verwendeten Geräte beschrieben werden.

Im Rahmen dieser Arbeit standen sowohl ein Elektronenmikroskop JSM-6490 des Herstellers JEOL Ltd. als auch ein Helios NanoLab 600i des Herstellers FEI [FEI10] zur Verfügung. Im JEOL-Gerät wird der Elektronenstrahl mit Hilfe von thermischer Emission aus einem  $\text{LaB}_6$ -Kristall erzeugt. Die maximale Auflösung damit beträgt 2,5 nm. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen kann zwischen 0,3 und 30 kV und der Strahlstrom zwischen 1 pA und 100 nA variiert werden. Die Sekundärelektronen werden mit einem Everhart-Thornley-Detektor gesammelt. Im FEI-Gerät wird der Elektronenstrahl über Feldemission erzeugt. Damit ist eine Auflösung bis 0,8 nm möglich. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen kann hier zwischen 0,35 V und 30 kV variiert werden. Der maximale Strahlstrom beträgt 22 nA. Die Sekundärelektronen können sowohl mit einem „in lens“-Detektor [FEI10, KS09] als auch mit einem „out-lens“-Everhart-Thornley-Detektor detektiert werden.

### 3.1.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) dient der Bestimmung der Zusammensetzung der untersuchten Probe und ist mittlerweile ebenfalls ein Standardverfahren, welches ebenfalls in [Rei98, Gol07] ausführlich beschrieben wird. Die Zusammensetzung der Probe kann dabei mit einer Genauigkeit von etwa 1 at% bestimmt werden. Die Ortsauflösung, die in erster Linie von der Beschleunigungsspannung der Elektronen abhängt, ist außerdem noch proben- und elementabhängig. Unter optimalen Bedingungen können Auflösungen von wenigen hundert Nanometern erreicht werden.

Die Messungen erfolgten mit einem EDX-Genesis-System der Firma EDAX Inc., welches am im vorigen Abschnitt beschriebenen Rasterelektronenmikroskop JSM-6490 installiert ist. Der Detektor besteht aus einem Si(Li)-Kristall mit einer Energieauflösung von etwa 130 eV (bei  $\text{MnK}\alpha$ -Linie). Er wird durch ein 1,3  $\mu\text{m}$  dickes Polymerfenster von der Probenkammer getrennt. Mit dem Detektor können die charakteristischen Röntgenlinien aller Elemente ab Bor detektiert werden. Für tiefenaufgelöste Messungen an Probenquerschnitten wurden die Bruchkanten der

### 3. Charakterisierungsmethoden

Solarzellen vorher mechanisch poliert. Die Standardbeschleunigungsspannung der Elektronen betrug 10 kV. Dadurch konnte eine Ortsauflösung von 150-250 nm erreicht werden.

#### 3.1.3. Kathodolumineszenz

Lumineszenzmethoden werden benutzt, um die strahlende Rekombination von Halbleitern zu untersuchen. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse lassen Rückschlüsse auf die Bandlückenenergie und Defektniveaus des untersuchten Materials zu. Die Besonderheit der Kathodolumineszenz (CL) ist dabei die Anregung des Halbleiters mit einem Elektronenstrahl, was eine sehr gute Ortsauflösung zur Folge hat. Weitere Details zur CL finden sich beispielsweise in [YH86].

Die CL-Untersuchungen in dieser Arbeit wurden mit einem mono-CL3-System [Gat08] des Herstellers Gatan UK durchgeführt, welches ebenfalls am Rasterelektronenmikroskop JSM-6490 installiert ist. Die Probe wurde, mittels eines flüssighelium-gekühlten Probenstisches, auf eine Solltemperatur von 8 K abgekühlt. Die tatsächliche Proben temperatur ist aber, aufgrund von Wärmeleitungsverlusten, etwas größer und beträgt etwa 10-20 K. Die von der Probe emittierte Lumineszenz wird mittels eines Hohlspiegels, in dessen Brennpunkt sich die Probe befindet, gesammelt und über einen Monochromator zu einem infrarot-empfindlichen (In,Ga)As-Photovervielfacher R5509-73 des Herstellers Hamamatsu Photonics K.K. gelenkt. Der Elektronenstrahl regt die Probe durch ein Loch im Hohlspiegel an. Üblicherweise wurde zur Anregung eine Beschleunigungsspannung von 10 kV und ein Strahlstrom von etwa 250 pA verwendet. Das Monochromatorgitter hat 600 Linien/mm mit einer maximalen Intensitätsausbeute bei einer Wellenlänge von 1600 nm.

#### 3.1.4. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht hochaufgelöste Einblicke in den Aufbau der Materie bis in atomare Größenskalen. Mit ihrer Hilfe lassen sich Kristallstrukturen und Defekte lokal sichtbar machen. Sie ist damit ein unverzichtbares Werkzeug bei der Untersuchung von Halbleitern. Aufgrund des großen Streu- und Absorptionsquerschnittes von Elektronen in Materie bedarf es allerdings sehr dünner Proben ( $< 100$  nm), was eine aufwendige Probenpräparation zur Folge hat. Einzelheiten zur TEM-Methode und Technik können beispielsweise in [FH08] nachgelesen werden.

TEM-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an einem JEM-3010 Transmissionselektronenmikroskop des Herstellers JEOL Ltd. durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen ist bei diesem Gerät zwischen 100 und 300 kV regelbar, wobei als Standard mit 300 kV gearbeitet wird. Die maximale Auflösung liegt bei 0,17 nm. Die Präparation der TEM-Lamelle erfolgte mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (FIB) am Helios NanoLab 600i. Einzelheiten über die Präparation von TEM-Lamellen, mit Hilfe des FIB, finden sich beispielsweise

in [WF10, ITYK94].

Die TEM-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit Steffen Milz durchgeführt. Die dazu benötigten TEM-Lamellen präparierte Carmen Voigt.

## 3.2. Sekundärionenmassenspektrometrie

Mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) lassen sich Elementkonzentrationen in einer Verbindung bis in den ppm-Bereich nachweisen. Sie stellt damit eine ausgezeichnete Methode zur tiefe aufgelösten Messung von Spurenelementen in Dünnschichtsystemen dar. Mittels eines Ionenstrahls werden aus der zu untersuchenden Probe Sekundärionen herausgelöst, die mit Hilfe eines Massenspektrometers nachgewiesen werden. Zur quantitativen Analyse wird ein Vergleichsstandard benötigt, da sowohl die Sputterraten als auch die Ionisations- und damit die Nachweiswahrscheinlichkeit jedes Isotops von der Probenzusammensetzung selbst abhängt. Details zur SIMS finden sich unter anderem in [BWR87].

Alle in dieser Arbeit gezeigten SIMS-Messungen wurden, im Rahmen einer Kooperation, von Björn Eisenhawer am Institut für Photonische Technologien Jena e.V. durchgeführt. Die Auswertung der Daten erfolgte gemeinsam. Aufgrund der Kenntnis der Schichtdicken der untersuchten Schichten, aus REM-Querschnittsaufnahmen, konnte die Tiefenskala der SIMS-Messungen kalibriert werden.

## 3.3. Röntgenbeugung

Röntgenbeugung gehört zu den wichtigsten Verfahren der Materialanalytik. Mit ihrer Hilfe lassen sich umfangreiche strukturelle Informationen über Festkörper gewinnen. Dies beginnt mit der kristallographischen Natur des Stoffes und geht hin bis zu Aussagen über Defekte und Mikroverspannungen im Kristallgitter. Aufgrund der Fülle an Möglichkeiten, die sich aus der Röntgenbeugung ergeben, sei auch auf zusätzlich Literatur zu diesem Thema verwiesen, wie beispielsweise [STSG09].

Die Röntgenbeugungsexperimente im Rahmen dieser Arbeit wurden an einem URD-65 Diffraktometer des Herstellers Seifert (früher Freiburger Präzisionsmesstechnik) in einer Bragg-Bretano-Geometrie [STSG09] durchgeführt. Die geometrischen Dimensionen und verwendeten Blendengrößen finden sich in Abschnitt C.3. Als Röntgenstrahlenquelle diente eine Röntgenröhre mit Kupferanode, die bei allen Messungen mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Strom von 30 mA betrieben wurde. Vor dem Detektor befand sich ein Graphitmonochromator, der Brems- und Sekundärröntgenstrahlung herausfilterte.

Die gemessenen Diffraktogramme der untersuchten Schichtsysteme wurden hauptsächlich mit dem Rietveld-Programm BGMN [BT06] ausgewertet. Das Prinzip einer Anpassung nach Rietveld ist beispielsweise in [STSG09] erläutert. Die dafür benötigten kristallographischen Daten

### 3. Charakterisierungsmethoden

wurden [VCVC85] entnommen. Diese Auswertungsmethode diene hauptsächlich der qualitativen und quantitativen Phasenanalyse [STSG09].

Auch klassische Methoden fanden bei der Auswertung von ausgewählten Reflexen Anwendung. So kann, bei Verwendung einer monochromatischen Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda$ , der Reflexwinkel  $2\Theta$  der  $n$ -ten Ordnung, über die Bragg-Gleichung [STSG09]

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \cdot \sin \Theta \quad (3.1)$$

mit dem Abstand  $d_{(hkl)}$ , der zum Reflex beitragenden Netzebenenchar mit der Indizierung (hkl), verknüpft werden. Die Verbreiterung eines Reflexes  $\beta$  resultiert im Wesentlichen aus einer endlichen Korngröße der Kristallite, Spannungen in den Kristalliten und Abweichungen des Messaufbaus vom Ideal. Dies läßt sich wie folgt zusammenfassen [STSG09].

$$\beta = \underbrace{\frac{K \cdot \lambda}{D_{hkl} \cdot \cos \Theta}}_{\beta_K} + \underbrace{4\epsilon_{hkl} \cdot \tan \Theta}_{\beta_S} + \beta_I \quad (3.2)$$

Die Verbreiterung des Reflexes beim Beugungswinkel  $\Theta$ , resultierend aus der Korngröße  $\beta_K$ , wird mit Hilfe der Scherrer-Formel berechnet [STSG09]. Der Faktor  $K$  nimmt bei Verwendung der Halbwertsbreite der Reflexintensität den Wert 0,89 an [STSG09]. Die scheinbare Ausdehnung des zum Beugungsreflex beitragenden Kristallits wird mit  $D_{hkl}$  bezeichnet. Da nur die kohärent streuenden Bereiche einen Beitrag liefern, kann die tatsächliche Ausdehnung des Kristallits auch deutlich größer sein. Zu diesem Anteil wird der aus der Verspannung  $\epsilon_{hkl}$  resultierende Anteil  $\beta_S$ , des zum Beugungsreflex beitragenden Kristallits, addiert. Der dritte Summand von Gleichung 3.2  $\beta_I$  entspricht der Linienverbreiterung durch den Messaufbau. Dieser kann nach Eingabe der geometrischen Dimensionen und verwendeten Blendengrößen des Diffraktometers (siehe Abschnitt C.3) mit Hilfe des Rietveld-Programms BGMN [BT06] näherungsweise berechnet werden.

## 3.4. Elektro-optische Methoden

### 3.4.1. Strom-Spannungsmessungen

Die Aufnahme der Strom-Spannungskurven (IU-Kurven), der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen, erfolgte über ein Keithley 2420 3A SourceMeter, dessen Messwerte am PC ausgelesen wurden. Die Zellen wurden dabei, durch einen Solar Simulator WXS-90S-5,AM1.5G des Herstellers WACOM Electric Co., Ltd., mit einem standardisierten AM1.5G-Spektrum beleuchtet.

Ausgewertet wurden die aufgenommenen IU-Kurven mit Hilfe des Eindiodenmodells [HL09],

### 3. Charakterisierungsmethoden

welches mit der Gleichung

$$j = j'_{SC} - j_0 \left( e^{\frac{q(U+r_s j)}{n_{id} k T}} - 1 \right) - \frac{U + r_s j}{r_{shunt}} \quad (3.3)$$

beschrieben werden kann. Dabei entspricht  $j$  der gemessenen Stromdichte, in Abhängigkeit der an der Solarzelle angelegten Spannung  $U$ , bei der Temperatur  $T$ . Der Parameter  $j'_{SC}$  steht für die Kurzschlussstromdichte der Solarzelle bei Beleuchtung, ohne den Einfluss der parasitären Widerstände und  $j_0$  für die Sperrstromdichte. Die parasitären Widerstände sind der spezifische Serienwiderstand  $r_s$  und der spezifische Parallelwiderstand  $r_{shunt}$ . Der Diodenidealitätsfaktor  $n_{id}$  nimmt in diesem Modell typischerweise Werte zwischen eins und zwei an und macht eine Aussage über den Ort der dominanten Rekombination der Minoritätsladungsträger innerhalb des Absorbers [HL09]. Werte um eins treten bei einer Rekombination in der quasi-neutralen Zone auf. Werte, die gegen zwei gehen, sprechen für eine dominante Rekombination innerhalb der Raumladungszone [HL09]. Die Bestimmung der Diodenidealitätsfaktoren erfolgte graphisch, über den Leitwert  $dj/dU$ , mit Hilfe der von J. H. Werner [Wer88] entwickelten Methode. Die Konstanten  $k$  und  $q$  im Eindiodenmodell symbolisieren die Boltzmannkonstante und die Elementarladung.

#### 3.4.2. Kapazitäts-Spannungsmessungen

Zur Messung der spannungsabhängigen Kapazität (CV), der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen, wurde ein LCR-Meter Agilent 4284A verwendet. Für die Messung der Kapazität  $C$  überlagert das Gerät eine Gleichspannung  $U$  mit einer in Amplitude und Frequenz variierbaren Wechselspannung. Da der Einfluss des Innenwiderstandes des Messgerätes bei der Messung nicht kompensiert wird, wurde durch ein zur Solarzelle parallel geschaltetes Voltmeter zusätzlich die tatsächlich an der Zelle anliegende Spannung bestimmt. Die Messwertaufnahme erfolgte am PC. Um eine gute Vergleichbarkeit aller Messdaten zu gewährleisten, erfolgten alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit bei einer Amplitude der Wechselspannung von 10 mV und einer Frequenz von 10 kHz, ohne Beleuchtung. Die Amplitude der Gleichspannung wurde zwischen -1 V und +0,5 V variiert. Die Temperatur betrug immer Raumtemperatur.

Aus den gemessenen CV-Profilen lassen sich, mit Hilfe der Annahme eines  $n^+$ - $p$ -Übergangs, die Breite der Raumladungszone  $W$  und die Dotierkonzentration  $N$ , in Abhängigkeit der angelegten Spannung  $U$ , mit Hilfe der Gleichungen

$$W = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{C} \quad (3.4)$$

$$N = \frac{-2}{e \cdot \epsilon_r \epsilon_0 A^2} \left( \frac{\Delta C^{-2}}{\Delta U} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

### 3. Charakterisierungsmethoden

[BO92] berechnen. In beiden Gleichungen geht die Fläche  $A$  der Solarzelle, die relative Permittivität  $\epsilon_r$  von  $\text{CuInSe}_2$  und die elektrische Feldkonstante  $\epsilon_0$  ein. Für die Berechnung der Dotierung wird zusätzlich die Elementarladung  $e$  benötigt. Alle im Rahmen dieser Arbeit gemachten Angaben, bzgl. der Dotierkonzentration und der Breite der Raumladungszone, beziehen sich auf eine äußere angelegte Spannung von 0 V. Eine ausführliche Erläuterung von CV-Messungen an Halbleiterbauelementen mit einer detaillierten Herleitung von Gleichung 3.4 und Gleichung 3.5 findet sich in [BO92]. Die Auswertung und Interpretation der Daten erfolgte in Zusammenarbeit mit Sven Schönherr.

#### 3.4.3. Messung der externen Quanteneffizienz

Die externe Quanteneffizienz (EQE) gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein auf die Solarzelle einfallendes Photon der Wellenlänge  $\lambda$  ein Elektronen-Loch-Paar ( $e^-$ - $h$ ) erzeugt, das zum Kurzschlussstrom der Solarzelle beiträgt. Bei der Messung wird das Licht einer Xenon-Hochdruckdampflampe, das durch zwei Monochromatoren spektral bis zu einem Nanometer aufgelöst werden kann, auf die Solarzelle gelenkt. Der durch die Beleuchtung entstehende Strom in der Solarzelle wird über einen I-U-Wandler in ein Spannungssignal umgewandelt. Zur Trennung des Signals, das durch die monochromatische Beleuchtung der Xenon-Hochdrucklampe erzeugt wird, und des Signals, welches aus Umgebungs- und Streulicht resultiert, ist der direkte Lichtstrahl der Xenon-Hochdrucklampe, durch einen Chopper mit einer Frequenz von 137 Hz, moduliert. Durch die Modulation können die Signale mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers voneinander getrennt werden. Der durchstimmbare Wellenlängenbereich der Anordnung liegt zwischen 300 und 1200 nm. Für die Untersuchung von beleuchtungsabhängigen Effekten können die Solarzellen zusätzlich durch eine Halogentageslichtlampe bestrahlt werden. Die Kalibrierung des Aufbaus erfolgt mit einer Siliziumsolarzelle und zusätzlicher Beleuchtung, die 11 % der AM1.5-Intensität entspricht. Aus diesem Aufbau ergibt sich bei der Vermessung von  $\text{CuInSe}_2$ -Solarzellen das Problem, dass die der Bandlücke von  $\text{CuInSe}_2$  entsprechende Wellenlänge bei Raumtemperatur (etwa 1300 nm) über dem zur Verfügung stehenden Wellenlängenbereich liegt. Außerdem sinkt die Genauigkeit der Messung an den spektralen Grenzbereichen der Monochromatoren. Daher ist eine EQE-Messung an diesem Aufbau nur bis etwa 1150 nm vertrauenswürdig. Damit unterliegen alle Messungen einem nicht abschätzbaren, systematischen Fehler, der für viele Messwerte nur qualitative Aussagen zulässt.

Prinzipiell lässt sich die EQE einer  $\text{CuInSe}_2$ -Solarzelle mit der von Hädrich et al. [HMRK11] für CdTe-Solarzellen gefundenen Formel

$$\text{EQE} = \underbrace{T \cdot e^{-\alpha_{\text{cas}} d_{\text{cas}}}}_v \cdot h \cdot (\text{EQE}_{\text{RLZ}} + \text{EQE}_{\text{Basis}}) \quad (3.6)$$

### 3. Charakterisierungsmethoden

beschreiben. Der Vorfaktor  $v$  berücksichtigt die Verluste durch die Absorption, eines Teils des einfallenden Lichts, im Fenster. Im Fall von  $\text{CuInSe}_2$ -Solarzellen beschreibt  $T$  die Transmission der gesamten  $\text{ZnO}$ -Schicht. Die Absorption der  $\text{CdS}$ -Pufferschicht berechnet sich aus deren Absorptionkoeffizienten  $\alpha_{\text{CdS}}$  und Dicke  $d_{\text{CdS}}$ . Sowohl  $T$  als auch  $\alpha_{\text{CdS}}$  wurden durch optische Reflexions- und Transmissionsmessungen bestimmt und finden sich in Abschnitt D.1. Der Vorfaktor  $h$  beschreibt im Modell Stromverluste aufgrund von Grenzflächenrekombination. Beide Faktoren werden mit der Summe der Beiträge der EQE aus der Raumladungzone  $\text{EQE}_{\text{RLZ}}$  und der quasi-neutralen Zone  $\text{EQE}_{\text{Basis}}$  multipliziert. Die beiden Beiträge lassen sich für  $\text{CuInSe}_2$ -Solarzellen wie folgt bestimmen.

$$\text{EQE}_{\text{RLZ}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{L_{\text{Drift}} \cdot \alpha_{\text{CuInSe}_2}}} \cdot \left[ 1 - e^{-W \left( \alpha_{\text{CuInSe}_2} + \frac{1}{L_{\text{Drift}}} \right)} \right] \quad (3.7)$$

$$\text{EQE}_{\text{Basis}} = \frac{L_e}{L_e + \frac{1}{\alpha_{\text{CuInSe}_2}}} e^{-W \left( \alpha_{\text{CuInSe}_2} + \frac{1}{L_{\text{Drift}}} \right)} \quad (3.8)$$

Beide Anteile werden durch den Absorptionkoeffizienten  $\alpha_{\text{CuInSe}_2}$  des  $\text{CuInSe}_2$ , die Breite der Raumladungzone  $W$  und die Drift- sowie Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger  $L_{\text{Drift}}$  und  $L_e$  bestimmt. Letztere sind über die Beziehung

$$L_e^2 = \frac{kT}{e} \mu_e \tau_e = \frac{2kT}{eE_0} L_{\text{Drift}} \quad (3.9)$$

[SN07] miteinander und mit der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger  $\tau_e$  verknüpft. Der Absorptionkoeffizient  $\alpha_{\text{CuInSe}_2}$  wurde [Möl91] entnommen.

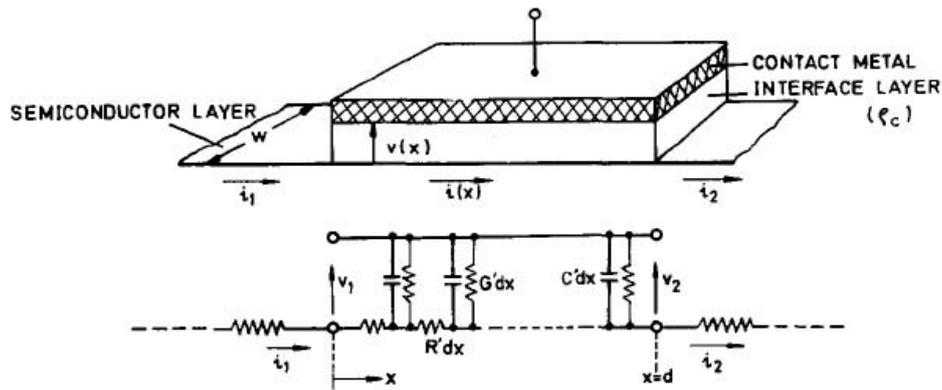
Zur Auswertung der Daten wurde das Modell in ein, von Sven Schönherr geschriebenes, Mathematica-Programm implementiert. Die Parameter des Modells können dabei über Schieberegler an die Messkurve angepasst werden. Ein Beispiel hierfür findet sich in Kapitel 7.

## 3.5. Bestimmung von spezifischen Kontaktwiderständen

### 3.5.1. Das Transmissionslinienmodell

Wie H. H. Berger [Ber72] gezeigt hat, lässt sich der Kontaktwiderstand  $R_C$  zwischen einem Halbleiter und einem Metall mit Hilfe des Transmissionslinienmodells beschreiben, wie dies in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Im Gleichstromfall können dabei die Kapazitäten im Ersatzschaltbild vernachlässigt werden. Handelt es sich zusätzlich um einen terminierenden Kontakt, das heißt, ist die Kontaktlänge  $d$  größer als die Transferlänge  $L_T$ , dann berechnet sich der Kontakt-

### 3. Charakterisierungsmethoden



**Abb. 3.1.:** Schema eines Metall-Halbleiter-Kontaktes mit zugehörigem Ersatzschaltbild nach H. H. Berger. Übernommen aus [Ber72].

widerstand zwischen Halbleiter und Metall über

$$R_C = \frac{\rho_C}{w \cdot L_T} \cdot \coth \frac{d}{L_T}. \quad (3.10)$$

Bei Kenntnis von  $R_C$ , der Breite des Kontaktes  $w$  und des Schichtwiderstandes des Halbleiters  $R_S$  lässt sich daraus der spezifische Kontaktwiderstand  $\rho_C$  berechnen. Die Transferlänge  $L_T$  stellt dabei eine charakteristische Größe des Schichtsystems dar. Sie berechnet sich über

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_C}{R_S}} \quad (3.11)$$

und gibt an, in welcher Kontaktlänge der Strom, der durch die Grenzfläche fließt, auf  $1/e$  abgefallen ist.

#### 3.5.2. Die Messstrukturen

Die Messung des Kontaktwiderstandes erfolgt üblicherweise mit der in Abbildung 3.2a gezeigten Messstruktur, mit den in Abbildung 3.2c dargestellten geometrischen Dimensionen.

Der Gesamtwiderstand der Struktur lässt sich dann mit Hilfe von

$$R(l) = 2R_C + \frac{R_S}{w} \cdot l \quad (3.12)$$

bestimmen. Variiert man nun den Abstand  $l$  der Kontakte und trägt die dabei gemessenen Widerstände  $R(l)$  über  $l$  auf, so erhält man durch Extrapolation auf  $l = 0$  den doppelten Kontaktwiderstand  $2R_C$ .

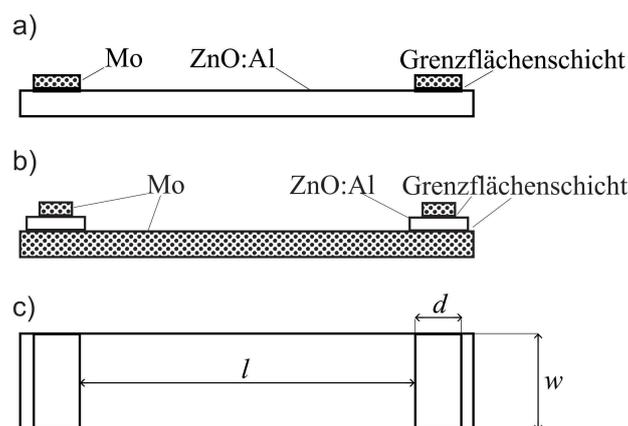
Ist der Schichtwiderstand des Leiterstreifens allerdings hoch und schwankt von Messung zu Messung, kommt es zu großen Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von  $R_C$ . Verringert sich jedoch der Schichtwiderstand, beispielsweise um einen Faktor 100, so sinkt der Fehler bei der

### 3. Charakterisierungsmethoden

Bestimmung von  $R_C$ , um den gleichen Faktor. Da aufgrund von Schichtinhomogenitäten schnell eine solche Schwankung bei  $R_S$  auftreten kann, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Messstruktur durch eine Invertierung der Materialien angepasst, wie dies Abbildung 3.2b zeigt. Aufgrund des viel geringeren Schichtwiderstandes des Metalls gegenüber des Halbleiters ist eine deutlich genauere Bestimmung von  $R_C$ , trotz der vorhandenen Inhomogenitäten, möglich. Da allerdings der Halbleiter aufgrund des relativ großen Widerstandes keine homogene Stromverteilung im Kontakt gewährleistet, wie das in der Theorie gefordert ist, wurde auf den Halbleiterkontakt ein zusätzlicher metallischer Kontakt aufgebracht. Dadurch entstehen, im Gegensatz zur Standardstruktur, pro Kontakt zwei Metall-Halbleiter-Grenzflächen. Um Leckströme zu vermeiden, ist der Halbleiterkontakt geringfügig größer dimensioniert, wie das auch Abbildung 3.2b zeigt. Um weiterhin das Transmissionslinienmodell anwenden zu können, ergeben sich einige Forderungen an die angepasste Messstruktur:

1. Alle Grenzflächen müssen vergleichbar miteinander sein, da über alle gemittelt wird.
2. Der vertikale Widerstand der Halbleiterschicht muss vernachlässigbar klein gegenüber dem Kontaktwiderstand sein.
3. Durch den Halbleiterkontakt darf lediglich ein vertikaler Strom fließen, wodurch sich auch die effektive Kontaktfläche auf die Dimensionen des zweiten, metallischen Kontaktes reduziert.

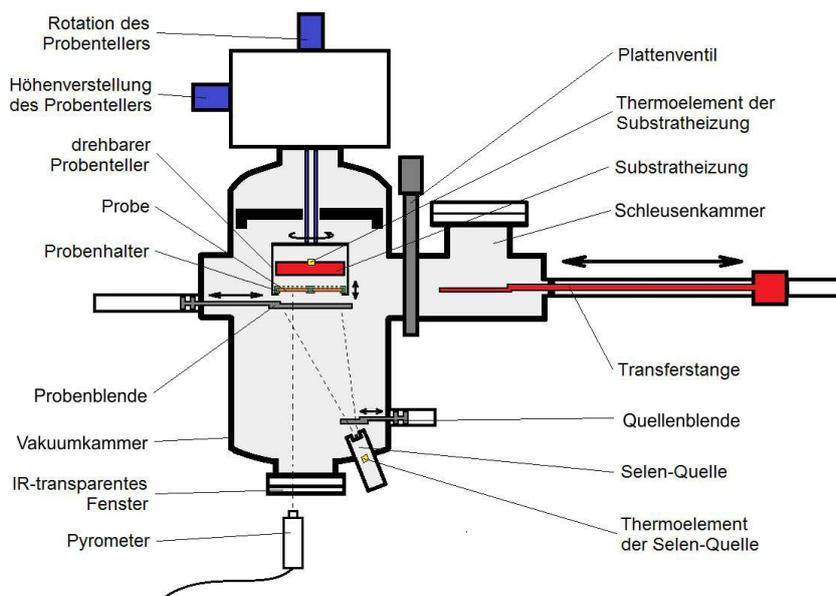
Bei Anwendung der angepassten Messstruktur gilt es diese Bedingungen zu prüfen.



**Abb. 3.2.:** Schematischer Aufbau der Messtrukturen zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes am Bsp. des Kontaktes Mo/Al:ZnO mit der Erläuterung der geometrischen Dimensionen. a) klassischer Aufbau, b) modifizierter Aufbau c) Erläuterung der geometrischen Dimensionen.

## 4. Die Selenisierungsanlage

Als Kernstück der in Kapitel 6 beschriebenen Prozesskette, soll die zur Selenisierung der metallischen Cu/In-Precursor verwendete Anlage hier kurz vorgestellt werden. Im Besonderen wird auf das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Konzept der Differenzdruckmessung zur in-situ Kontrolle der Selenrate eingegangen. Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage.



**Abb. 4.1.:** Der Schematische Aufbau der Selenisierungsanlage ULS400.

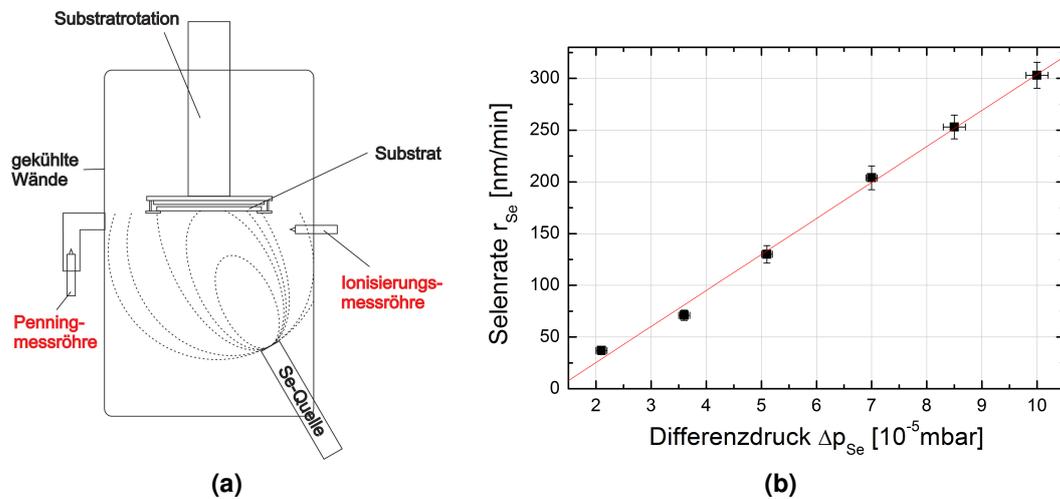
Es handelt sich um eine Koverdampfungsanlage ULS400 des Herstellers Balzers (mittlerweile Pfeiffer Vacuum), mit einem Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar. Die Anlage wurde im Rahmen dieser Arbeit, für die Erfordernisse der Selenisierung, modifiziert.

Wie bei allen Anlagen der Prozesskette können Probengrößen bis  $100 \cdot 100 \text{ mm}^2$  prozessiert werden. Der Probenteller ist unbegrenzt drehbar und in der Höhe verstellbar. Die Probentemperatur  $T_{\text{Sub}}$  wird kontaktfrei mit Hilfe eines Pyrometers, mit einem Messbereich von 100 bis  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , gemessen. Dieses wird durch ein für Infrarotstrahlung durchlässiges Fenster von außen in die Kammer eingekoppelt. Die Proben werden über einen Bornitridheizer mit einem Durchmesser von 15 cm geheizt. Dessen Temperatur wird, über ein an der Heizerrückseite befindliches Mantelthermoelement, gemessen. Der nur wenige Millimeter über den Proben befindliche Heizer ermöglicht Temperaturrampen von bis zu  $4 \text{ }^\circ\text{C/s}$  für Substratheizertemperaturen  $T_{\text{Heiz}}$  bis etwa  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bei  $T_{\text{Heiz}}$  von 350 bis  $620 \text{ }^\circ\text{C}$  können Rampen von bis zu  $2,4 \text{ }^\circ\text{C/s}$  realisiert werden. Unter dem Probenteller lässt sich eine Blende einfahren, die die Proben vor ungewollter

#### 4. Die Selenisierungsanlage

Bedampfung schützt. Der elementare Selendampf wird mit einer Knudsenverdampferquelle mit konischer Öffnung und separater Blende erzeugt. Der Durchmesser der Öffnung beträgt 1,4 mm und der Öffnungswinkel  $6,2^\circ$ . Der Abstand zwischen Quelle und Probe beträgt 38 cm.

Um die Beeinflussung der Phasenbildung über die Variation des Selenangebots zu ermöglichen, wurde eine in-situ Kontrolle der Selenrate  $r_{Se}$  benötigt. Wie sich zeigte, war die Quelltemperatur dafür nicht geeignet, da auch Faktoren wie der Füllstand der Quelle die Selenrate beeinflussen. Daher war es notwendig die Selenrate direkt messen zu können. Zu diesem Zweck wurde die Methode der Differenzdruckmessung eingeführt. Dabei wird die Selenrate, mit Hilfe der Bildung des Differenzdrucks  $\Delta p_{Se}$  zweier in der Kammer angebrachten Druckmessröhren, bestimmt. Die Position der Druckmessröhren im Bezug auf den Selenstrahl ist dabei besonders entscheidend. Abbildung 4.2a zeigt das Schema des Messaufbaus für eine Differenzdruckmessung.



**Abb. 4.2.:** (a) Das Schema der Anordnung der Druckmessröhren bzgl. des Selenstrahls für die Methode der Differenzdruckmessung. (b) Eine graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Differenzdruck  $\Delta p_{Se}$  und der Selenrate  $r_{Se}$  mit Fit (rote Linie).

Wie dargestellt ist, befindet sich die Ionisationsmessröhre am Rand des Selenstrahls. Sie misst daher einen zum Selenstrahl Druck äquivalenten Druck, der wiederum äquivalent zur Selenrate ist, plus den Hintergrunddruck der Anlage. Dagegen misst die Penningmessröhre lediglich den Hintergrunddruck der Anlage, da sie nicht dem direkten Selenstrahl ausgesetzt ist. Bildet man die Differenz beider Drücke, erhält man den Differenzdruck  $\Delta p_{Se}$ , der ein direktes Maß für die Selenrate  $r_{Se}$  ist. Es ergibt sich somit aus Abbildung 4.2b eine Rate von

$$r_{Se} = (35 \pm 1) \text{ nm}/\text{min}\cdot\text{mbar} \cdot \Delta p_{Se} - (44 \pm 7) \text{ nm}/\text{mbar}. \quad (4.1)$$

Durch die separate Messung des Hintergrunddruckes kann die Selenrate, unabhängig von dessen Änderungen, gemessen und gesteuert werden. Eine Änderung des Hintergrunddampfdruckes wird beispielweise durch das Einschalten der Substratheizung verursacht.

# 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen

Aus den in Abschnitt 2.7 gezogenen Schlussfolgerungen für die Prozessgestaltung folgt eine Aufteilung des Selenisierungsprozesses in zwei Stufen. Die Aufgabe der ersten Stufe ist die Umwandlung des metallischen Precursors in  $\text{Cu}_2\text{Se}$  und  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , ohne dabei in einer anderen Reaktion  $\text{CuInSe}_2$  zu bilden. Ebenso ist eine Minimierung der Grenzfläche zwischen Indiumseleniden und Kupferseleniden wünschenswert, um die Keimdichte der sich in der zweiten Stufe bildenden  $\text{CuInSe}_2$ -Kristallite gering zu halten [Pur10]. Es stellt sich daher die Frage, welche Prozessparameter in der ersten Temperaturstufe verwendet werden sollen, um diese Eigenschaften zu erhalten. Deshalb wurden Abbruchexperimente durchgeführt, um die ablaufenden Reaktionen zu charakterisieren und die Auswirkungen der Variation der Parameter Substrateizertemperatur  $T_{\text{Heiz}}$ , Selenisierungszeit  $t$  und Selenrate  $r_{\text{Se}}$  zu untersuchen. Die Proben wurden mit Hilfe von Röntgenbeugung (XRD) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) charakterisiert. EDX-Messungen an mechanisch polierten Bruchkanten erlaubten auch Einblicke in die tiefenaufgelöste Elementverteilung in den Schichten.

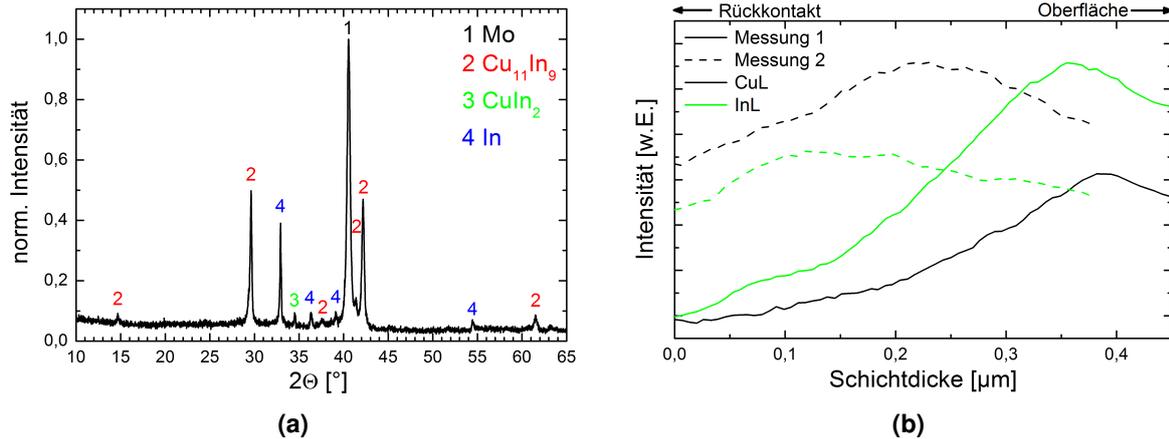
## 5.1. Der Precursor

Ausgangspunkt aller Experimente ist der metallische Precursor. Er wird als In/Cu-Multilagensystem auf das mit dem Rückkontakt beschichtete Glassubstrat aufgesputtert (siehe Kapitel 6). Das Cu/In-Verhältnis beträgt etwa 0,9. Abbildung 5.1 zeigt das Röntgendiffraktogramm und zwei EDX-Linienscans der Kupfer- und Indium-L-Linien an einer polierten Precursorbruchkante, aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 10 keV. Wie die Auswertung des Röntgendiffraktogramms zeigt, besteht der Precursor im Wesentlichen aus der Phase  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und reinem Indium. Außerdem sind geringe Anteile der Phase  $\text{CuIn}_2$  nachweisbar. Mit Hilfe der Daten wurde eine quantitative Phasenanalyse vorgenommen, deren Ergebnisse in Tabelle 5.1 aufgeführt sind.  $\text{CuIn}_2$ , das nur einen sehr kleinen Reflex zeigt, wurde nicht mit quantifiziert.

	Massenanteil [wt%]	atomarer Anteil [at%]
$\text{Cu}_{11}\text{In}_9$	85,4(1)	28,0(2)
In	14,6(1)	72,1(2)
Cu	39,9	48,7
In	60,1	51,3

**Tab. 5.1.:** Quantitative Phasenanalyse des Precursors ohne Einbeziehung der  $\text{CuIn}_2$ -Phase.

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen



**Abb. 5.1.:** (a) Röntgendiffraktogramm und (b) EDX-Linienscans eines Standardprecursors. Die ermittelten Phasen sind den Reflexen im Röntgendiffraktogramm zugeordnet. Die Normierung der Intensitätsachse erfolgt auf den Reflex des Molybdänrückkontaktes. Die EDX-Messungen erfolgten an einer polierten Precursorbruchkante von etwa 450 nm Schichtdicke mit einer Elektronenenergie von 10 keV.

Die bestimmten atomaren Anteile von Kupfer und Indium stimmen sehr gut mit dem eingestellten Verhältnis von  $\text{Cu}/\text{In} = 0,9$  überein. Das zeigt noch einmal, dass nur sehr geringe Anteile von  $\text{CuIn}_2$  enthalten sein können, da es sonst zu stärkeren Abweichungen kommen würde. Die gute Übereinstimmung des Ergebnisses mit dem eingestellten  $\text{Cu}/\text{In}$ -Verhältnis deutet außerdem auf eine relativ homogene Durchmischung des Precursors im Bezug auf die Elemente Kupfer und Indium hin, die auch durch die EDX-Messungen in Abbildung 5.1b bestätigt wird.

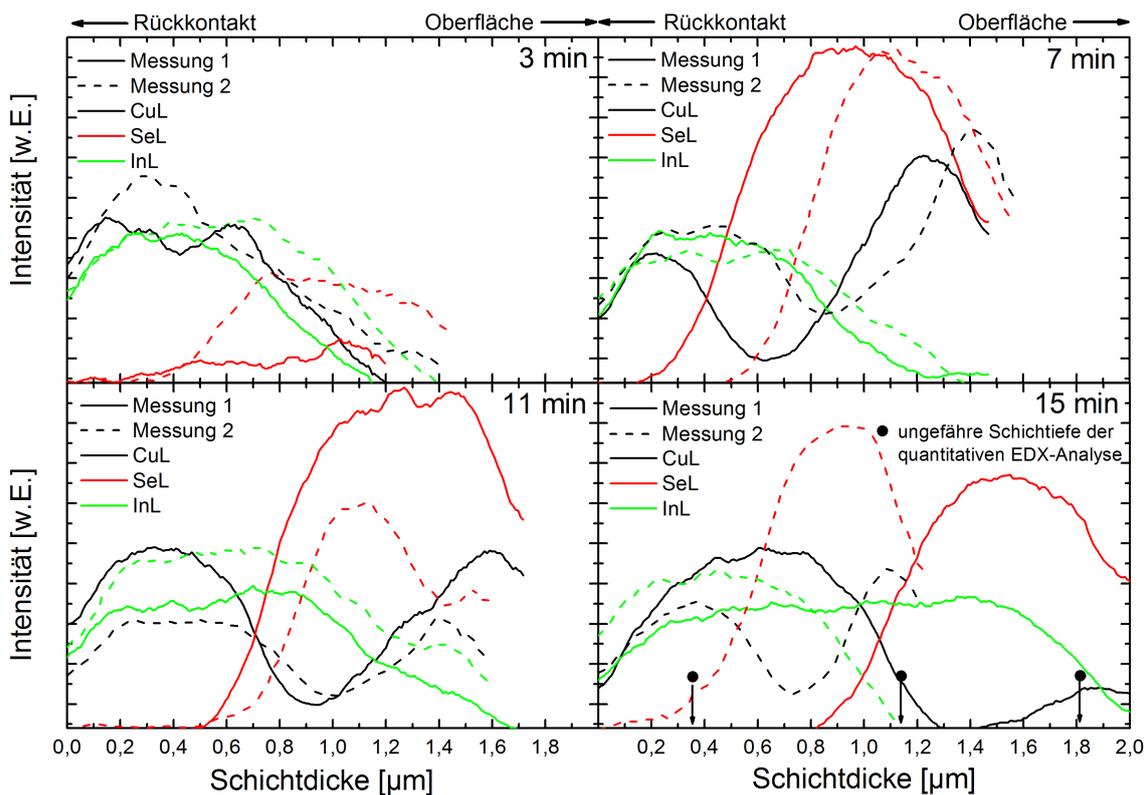
## 5.2. Die Phasenevolution mit wachsender Selenmenge

Zunächst soll geklärt werden, wie die Phasenbildung mit zunehmenden Seleneinbau bei verschiedenen Temperaturen abläuft. Zu diesem Zweck wurden Proben bei einer Selenrate  $r_{\text{Se}}$  von rund 175 nm/min und einer Heizertemperatur  $T_{\text{Heiz}}$  von 260 °C und 340 °C für 3, 7, 11 und 15 Minuten selenisiert. Die Vorgehensweise orientierte sich an der ersten Stufe der Selenisierung, mit dem Unterschied, dass nach dem Ablauf der Zeit ein Prozessabbruch erfolgte. Selenquelle und Substratheizer wurden sofort ausgeschaltet und die Quellen- und Substratblende geschlossen. Ein weiterer Unterschied zum Standardprozess war, das Vorheizen der Proben auf eine Temperatur von 130 °C während des Aufheizvorgangs der Selenquelle. Das Vorheizen der Proben sollte die Zeit bis zum Erreichen der Endtemperatur verkürzen, um diese auch bei 3 Minuten zu erreichen. Die Vorheiztemperatur wurde so gewählt, dass dadurch möglichst kein Selen vom Kammerinneren abdampft und schon vor dem Öffnen der Blenden mit den Proben reagiert.

### 5.2.1. 260 °C Substratheizertemperatur

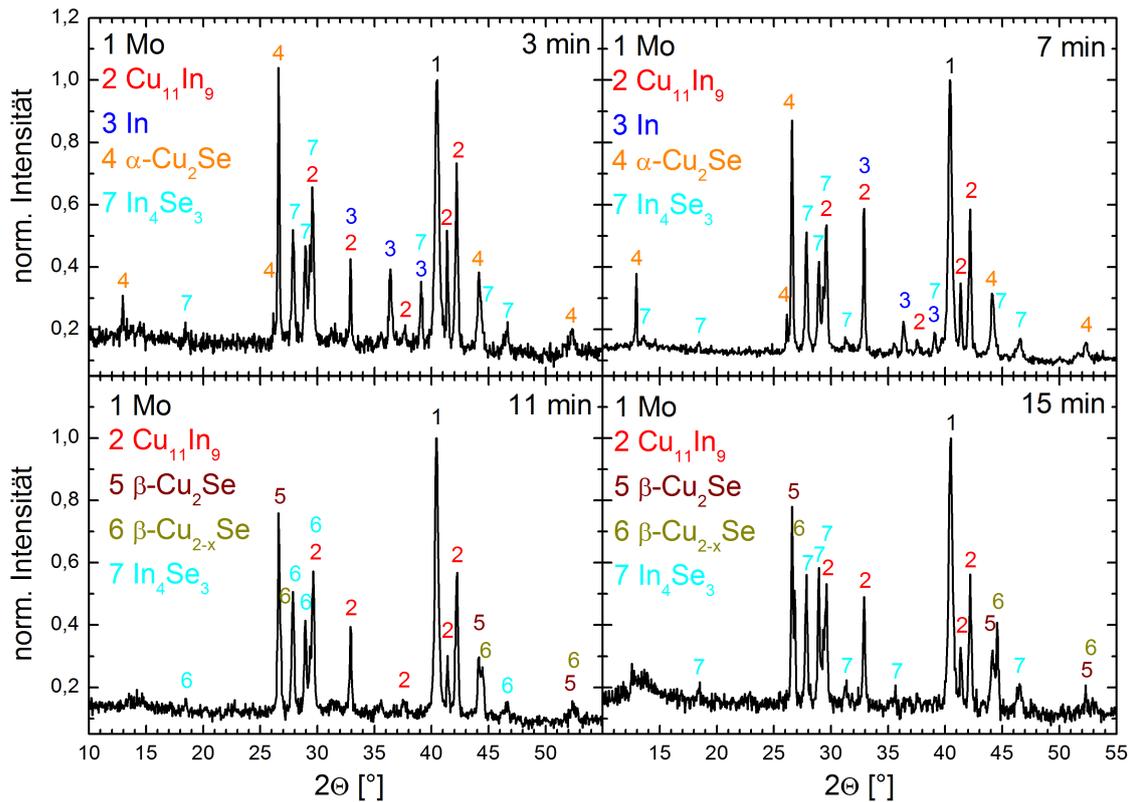
Zunächst soll die Phasenbildung bei 260 °C untersucht werden. Die Ergebnisse der EDX-Linienscans dieser Probenreihe sind in Abbildung 5.2 dargestellt und Abbildung 5.3 zeigt die dazugehörigen Röntgendiffraktogramme.

**3 min** Die EDX-Linienscans der 3-min-Probe in Abbildung 5.2 zeigen, dass Selen von der Oberfläche in die Probe eindiffundiert ist. Dadurch wächst die Schichtdicke der Schicht auf über 1,2 µm an. Die Schwankung der Schichtdicke liegt im Bereich der normalen Schichtraueheit. Die Selendiffusion endet 500 bis 600 nm vor dem Rückkontakt. Direkt am Rückkontakt findet man daher weiterhin nur die Metalle. Ein Vergleich der beiden EDX-Messungen zeigt außerdem, dass der Seleneinbau recht inhomogen erfolgt. Beide, an unterschiedlichen Orten durchgeführten Messungen, weisen eine sehr unterschiedliche Selenverteilung auf. Anhand des Diffraktogramms der 3-min-Probe (Abbildung 5.3) ist, neben den bereits im Precursor vorhandenen Phasen  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und Indium, die Bildung von  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  und  $\text{In}_4\text{Se}_3$  nachweisbar. In Ermangelung ausreichender kristallographischer Daten, für eine Rietveldauswertung, wurde die



**Abb. 5.2.:** EDX-Linienscans der mit  $T_{\text{Heiz}} = 260\text{ °C}$  und  $r_{\text{Se}} = 175\text{ nm/min}$  selenisierten Proben nach  $t = 3\text{ min}$  (l. o.),  $7\text{ min}$  (r. o.),  $11\text{ min}$  (l. u.),  $15\text{ min}$  (r. u.). Es wurden die L-Linien der Elemente mit einer Elektronenenergie von  $10\text{ keV}$  angeregt. Die Ergebnisse der quantitativen Messungen der 15-min-Probe sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen



**Abb. 5.3.:** Röntgendiffraktogramme der mit  $T_{\text{Heiz}}=260\text{ °C}$  und  $r_{\text{Se}}=175\text{ nm/min}$  selenisierten Proben nach  $t=3\text{ min}$  (l.o.),  $7\text{ min}$  (r.o.),  $11\text{ min}$  (l.u.),  $15\text{ min}$  (r.u.). Die Normierung der Intensität erfolgte auf den Reflex des Molybdänrückkontakts. Die ermittelten Phasen sind den entsprechenden Reflexen zugeordnet.

$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ -Phase durch einen Vergleich mit in der Literatur dargestellten Diffraktogrammen bestimmt [OS04, STBF06]. Markant sind dabei die Reflexe bei  $2\Theta \approx 13,0^\circ$  und  $2\Theta \approx 26,1^\circ$ , durch die sich die monokline  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ -Phase von der kubischen  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ -Phase unterscheidet. Das Auftreten dieser Phase ist insofern besonders, da der Übergang von  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  zu  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  für eine Temperatur von etwa  $123\text{ °C}$  vorhergesagt ist [GPF00]. Diese ist aber bei einer Haltezeit von  $3\text{ min}$  deutlich überschritten. Daher scheint die Umwandlung in die Hochtemperaturphase kinetisch gehemmt zu sein. Es kann allerdings aufgrund der identischen Hauptreflexe nicht ausgeschlossen werden, dass auch die  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ -Phase in der Probe enthalten ist.

**7 min** Wie an den EDX-Daten in Abbildung 5.2 ersichtlich ist, hat der Seleneinbau in die Schichten nach  $7\text{ min}$  deutlich zugenommen. Die Schichtdicke ist auf über  $1,4\text{ }\mu\text{m}$  angewachsen. Der Seleneinbau endet wieder bei etwa der halben Schichtdicke, zwischen  $500$  und  $700\text{ nm}$  vor dem Rückkontakt, ist aber deutlich homogener als nach  $3\text{ Minuten}$ . In dem Bereich der Schicht, in dem Selen eingebaut ist, ist deutlich eine räumliche Trennung zwischen Kupfer und Indium bzw. deren Seleniden zu erkennen. Kupfer bewegt sich zur Oberfläche, wohingegen Indium zum Rückkontakt diffundiert. Direkt am Rückkontakt, wo sich kein Selen befindet, verbleibt eine rein

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen

metallische Verbindung. Der Vergleich mit dem Diffraktogramm in Abbildung 5.3 macht deutlich, dass es sich dabei nur um eine Mischung aus  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  mit etwas Indium handeln kann. Auf dieser Schicht muss sich eine Schicht aus  $\text{In}_4\text{Se}_3$  befinden, auf der sich wiederum eine Schicht aus  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  befindet. Unter Einbeziehung der Auflösung der EDX-Messung ist der Übergang zwischen der rein metallischen Schicht und dem selenenthaltenden Bereich der Schicht sehr abrupt, was sich mit den Ergebnissen von P. Berwian [Ber05] deckt. Dagegen scheinen die Metallselenidschichten ineinander zu diffundieren.

**11 min** Nach 11 min verändert sich an den Ergebnissen der EDX-Messungen, dargestellt in Abbildung 5.2, auf den ersten Blick nur wenig. Nur anhand der Zunahme der Schichtdicke auf  $1,6\ \mu\text{m}$  lässt sich ein weiterer Seleneinbau erkennen, wobei dieser weiterhin etwa 700 bis 800 nm vor dem Rückkontakt, also bei etwa der Hälfte der Schichtdicke, endet. Der Seleneinbau ist wieder inhomogener. Bei genauerer Betrachtung und Vergleich mit der 7-min-Probe fallen jedoch die etwas schwächer abfallende Flanken der Kupfer- und Indiumlinie im vorderen Bereich der Schicht auf. Dies spricht für eine stärkere Vermischung der Metallselenidschichten. Weiterhin wird an der Oberfläche eine etwas größere Intensität der Selen-L-Linie relativ zur Kupfer-L-Linie gemessen, was für eine selenreichere Oberfläche spricht als noch bei der 7-min-Probe. Das bestätigt auch das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 5.3. Wie zu erkennen ist, sind die für die monokline Phase typischen Reflexe bei  $13,0^\circ$  und  $26,1^\circ$  verschwunden. Das lässt auf die erfolgte Umwandlung des  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  zu  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  schließen. Weiterhin findet man bei genauerer Betrachtung einen zweiten Reflex bei  $26,8^\circ$  in der Flanke des Hauptreflexes bei  $26,5^\circ$  und eine Aufspaltung des bisherigen Reflexes bei etwa  $44,1^\circ$  in zwei Reflexe bei  $44,1^\circ$  und  $44,5^\circ$ . Ursache hierfür ist, nach den vorliegenden Daten, der Einbau von Kupferleerstellen in die  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ -Phase, die jetzt mit  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$  ( $x > 0$ ) bezeichnet wird. Dadurch verkleinert sich die Gitterkonstante und damit auch der Netzebenenabstand [STBF06]. Die bestimmte Gitterkonstante  $a$  der Phase stimmt mit einem Wert von  $(5,76 \pm 0,04)\ \text{\AA}$  sehr gut mit einem Kupfergehalt von 1,75 bis 1,80 überein [STBF06]. Der Wert  $x$  beträgt demnach 0,20 bis 0,25. Neben dieser Phase findet man die bereits bekannten Phasen  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Die Reflexe des elementaren Indium sind verschwunden.

**15 min** Bei der für 15 min selenisierten Probe setzt sich die bisher beobachtete Entwicklung fort. Der Seleneinbau endet weiterhin bei der Hälfte der Schichtdicke, wobei diese bei dieser Probe stark variiert, wie in Abbildung 5.2 zu sehen ist. Ob diese Variation durch den Wachstumsprozess oder durch die Präparation entstanden ist, lässt sich nicht klären. Unabhängig davon setzt sich die Diffusion von Indium zur Schichtoberfläche fort. Zur Quantifizierung der Zusammensetzung der Probe wurden, zusätzlich zu den Linienscans, quantitative EDX-Punktmessungen in verschiedenen Schichttiefen, entlang der Messlinie von Messung 1, vorgenommen. Die ungefähren Schichttiefen der Quantifizierungen sind in Abbildung 5.2 markiert. Tabelle 5.2 listet die Ergebnisse auf.

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen

Röntgenlinie	Zusammensetzung [at%]		
	rückkontaktnah	mittig	oberflächennah
CuL	52,8(10)	9,7(10)	18,8(10)
InL	46,5(10)	48,2(10)	32,3(10)
SeL	0,7(10)	42,2(10)	48,9(10)

**Tab. 5.2.:** Die Ergebnisse der EDX-Punktmessungen in verschiedenen Schichttiefen an der mit  $T_{\text{Heiz}} = 260 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $r_{\text{Se}} = 175 \text{ nm/min}$  selenisierten Probe nach  $t = 15 \text{ min}$ .

Die Quantifizierung der Zusammensetzung bestätigt die bereits bei kürzeren Selenisierungszeiten gezogene Schlussfolgerung, dass sich direkt am Rückkontakt  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  anlagert. Das gemessene Cu/In-Verhältnis entspricht sehr gut dieser Zusammensetzung. Ebenso bestätigen die EDX-Punktmessungen, dass sich auf der metallischen Phase hauptsächlich  $\text{In}_4\text{Se}_3$  befindet. Die Schicht setzt sich in dieser Schichttiefe fast ausschließlich aus Indium und Selen, im entsprechenden Verhältnis, zusammen. Im Bereich der Oberfläche lässt die gemessene Zusammensetzung keine Rückschlüsse auf die enthaltenen Phasen zu. Hier scheinen sich also verschiedene Phasen zu mischen. Die Ergebnisse der EDX-Untersuchung werden durch die Ergebnisse der XRD-Untersuchung in Abbildung 5.3 bestätigt. Auch im Röntgendiffraktogramm können  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und  $\text{In}_4\text{Se}_3$  eindeutig nachgewiesen werden. Daneben findet man wieder  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  und  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ . Durch den fortschreitenden Seleneinbau haben sich nach 15 min die Reflexe der kupferverarmten Phase, bei  $26,8^\circ$  und  $44,5^\circ$ , deutlich gegenüber der für 11 min selenisierten Probe verstärkt, was für einen größeren Anteil der Phase an der Schicht spricht. Es scheint aber keinen kontinuierlichen Übergang im Kupfergehalt der  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ -Phase zu geben, da sonst ein breiter unsymmetrischer Reflex messbar wäre. Auch Skomorokhov et al. [STBF06] finden bei einer intergralen Zusammensetzung von  $\beta\text{-Cu}_{1,85}\text{Se}$ , bei Raumtemperatur, eine Mischung aus  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  und  $\beta\text{-Cu}_{1,80}\text{Se}$ . Möglicherweise tritt diese Mischungslücke auch mit  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  auf. Eine weitere Erklärung wäre, dass der Reflex bei  $26,5^\circ$  und  $44,1^\circ$  nicht der  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ -Phase zugeordnet werden muss, sondern der  $\text{CuInSe}_2$ -Phase. Deren (112)- und (204/220)-Reflexe haben den gleichen Reflexionswinkel. Allerdings sind keine weiteren typischen  $\text{CuInSe}_2$ -Reflexe sichtbar, was die eindeutige Zuordnung der Reflexe zu  $\text{CuInSe}_2$  nicht erlaubt. Eine Mischung aus beiden Phasen ist ebenfalls möglich.

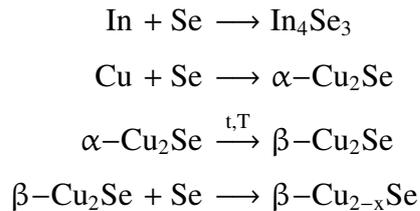
**Zusammenfassung** Anhand der Daten lassen sich folgende Ergebnisse für die 15-minütige Selenisierung des metallischen Cu/In-Precursors mit Selen, bei einer Heizertemperatur von  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Selenrate von  $175 \text{ nm/min}$ , zusammenfassen.

1. Es erfolgt kein vollständiger Umsatz des Precursors zu Metallseleniden, da Selen nur bis etwa zur Hälfte der Schichtdicke in die Schicht eindiffundiert.
2. Der Seleneinbau erfolgt relativ inhomogen.
3. Während der Reaktion der metallischen Precursorschicht mit Selen kommt es zu einer Ent-

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen

mischung der sich bildenden Indium-Selen und Kupfer-Selen-Verbindungen. Die Indiumselenide lagern sich im unteren Bereich der Selen enthaltenden Schicht an, die Kupferselenide bilden die Oberflächenschicht. Zwischen den Schichten kommt es zu einer Diffusion, die aber in der Reaktionszeit zu keiner homogenen Elementverteilung innerhalb der Selen enthaltenden Schicht führt.

4. Die metallische  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Phase zersetzt sich unter Abgabe von Kupfer und Indium. Bei der Selenisierung der freiwerdenden Metalle laufen die folgenden Reaktionen ab (ohne Ausgleich der stöchiometrischen Koeffizienten).



Die Umwandlung von  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  zu  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  ist dabei kinetisch gehemmt. Sollte sich bereits  $\text{CuInSe}_2$  bilden, was nicht eindeutig nachweisbar ist, so erfolgt die Bildung höchstwahrscheinlich über die Reaktion

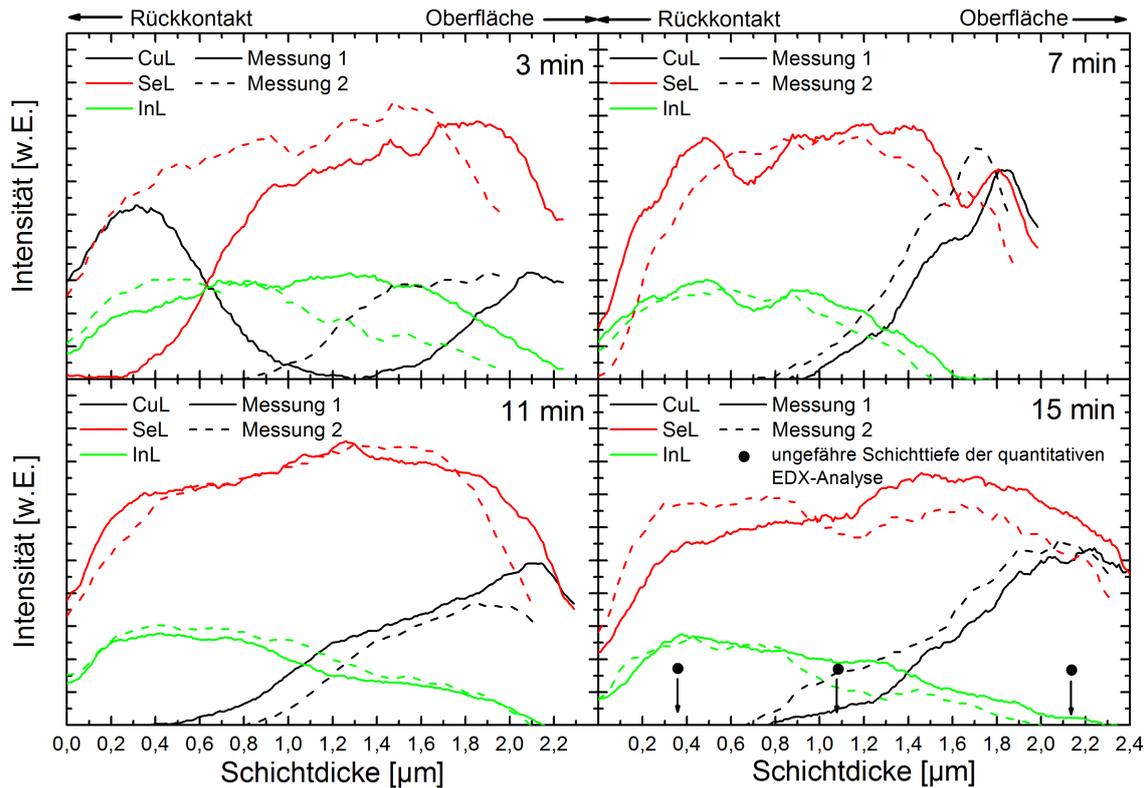


### 5.2.2. 340 °C Substratheizertemperatur

Nachdem die Reaktion des Cu/In-Precursors mit Selen bei einer Heizertemperatur von 260 °C und einer Selenrate von 175 nm/min analysiert wurde, wurde das gleiche Experiment für eine Heizertemperatur von 340 °C durchgeführt. Abbildung 5.4 zeigt die Ergebnisse der EDX-Linienscans dieser Probenreihe. Die dazugehörigen Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

**3 min** Die EDX-Linienscans in Abbildung 5.4 zeigen, nach einer Reaktionszeit von 3 min, einen deutlich stärkeren Seleneinbau als noch bei 260 °C. Wie zu erkennen ist, diffundiert Selen teilweise bis zum Rückkontakt. Wo dies noch nicht der Fall ist, befindet sich direkt am Rückkontakt eine sehr kupferreiche Kupfer-Indiumverbindung. Durch den Seleneinbau ist die Schichtdicke nach 3 min bereits auf 2,0  $\mu\text{m}$  angewachsen. Außerdem haben sich unter dem Einfluss des Selens wieder Indium und Kupfer voneinander separiert. Mit Hilfe des Röntgendiffraktogramms, das in Abbildung 5.5 dargestellt ist, können die Reste des metallischen Precursors als  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  identifiziert werden. Innerhalb der drei Minuten hat also bereits eine Umwandlung der  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Phase des Precursors zu  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  stattgefunden, wodurch sehr viel elementares Indium frei wird. Dieses ist allerdings nicht mehr nachweisbar und muss folglich bereits zu den Phasen  $\text{In}_4\text{Se}_3$

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen

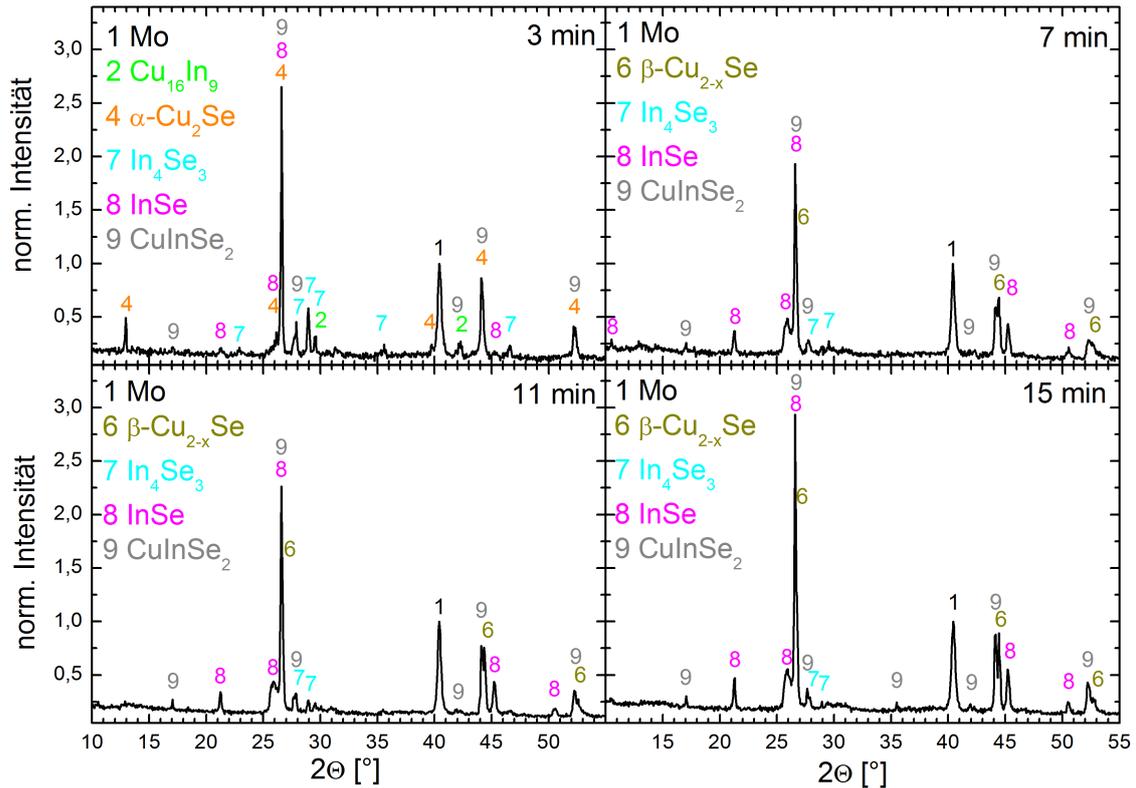


**Abb. 5.4.:** EDX-Linienscans der mit  $T_{\text{Heiz}}=340^\circ\text{C}$  und  $r_{\text{Se}}=175\text{ nm/min}$  selenisierten Proben nach  $t=3\text{ min}$  (l. o.),  $7\text{ min}$  (r. o.),  $11\text{ min}$  (l. u.),  $15\text{ min}$  (r. u.). Es wurden die L-Linien der Elemente mit einer Elektronenenergie von  $10\text{ keV}$  angeregt. Die Ergebnisse der quantitativen Messungen bei der 15-min-Probe sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

und InSe weiter reagiert sein, die beide in der Probe gefunden wurden. Anhand des markanten Reflexes bei  $2\theta \approx 13,0^\circ$  lässt sich auch  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  nachweisen. Im Gegensatz zur Selenisierung bei einer Temperatur von  $260^\circ\text{C}$ , finden sich bei einer Temperatur von  $340^\circ\text{C}$  zwei schwache Reflexe, bei  $2\theta \approx 17,0^\circ$  und  $2\theta \approx 27,6^\circ$ , die nur durch die Chalkopyritstruktur der  $\text{CuInSe}_2$ -Phase hervorgerufen werden können. Es hat sich also bereits nach  $3\text{ min}$  nachweisbar  $\text{CuInSe}_2$  gebildet. Die stärksten Reflexe von  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  und  $\text{CuInSe}_2$  überlagern sich allerdings, was eine Abschätzung der relativen Anteile in der Schicht für die gegebene Messung unmöglich macht. Im Gegensatz zur  $260^\circ\text{C}$ -Probe ist, durch den starken Seleneinbau, der größte Reflex der Schicht bei  $26,5^\circ$  jetzt deutlich größer als der Reflex des Molybdänrückkontaktes bei  $40,4^\circ$ .

**7 min** Wie Abbildung 5.4 zeigt, ist das Selen, nach einer Reaktionszeit von  $7\text{ min}$ , in beiden Messungen bis zum Rückkontakt in die Schichten eindiffundiert. Die Schichtdicke beträgt etwa  $1,9\text{ }\mu\text{m}$ , ist also nahezu unverändert. Die Separierung zwischen Indium und Kupfer ist wesentlich stärker ausgeprägt als bei der 3-min-Probe. Neben dem in der Probe relativ gleichmäßig verteiltem Selen, befindet sich am Rückkontakt nur noch Indium und an der Oberfläche nur noch Kupfer. Im Grenzbereich diffundieren beide Schichten ineinander. Anhand des Röntgen-

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen



**Abb. 5.5.:** Röntgendiffraktogramme der mit  $T_{\text{Heiz}}=340^\circ\text{C}$  und  $r_{\text{Se}}=175\text{ nm/min}$  selenisierten Proben nach  $t=3\text{ min}$  (l.o.),  $7\text{ min}$  (r.o.),  $11\text{ min}$  (l.u.),  $15\text{ min}$  (r.u.). Die Normierung der Intensität erfolgte auf den Reflex des Molybdänrückkontakts. Die ermittelten Phasen sind den entsprechenden Reflexen zugeordnet.

diffraktogramms der Probe, in Abbildung 5.5, ist ersichtlich, dass durch die Reaktion mit Selen alle Metalle in Selenide umgewandelt werden, da keine Reflexe mehr erkennbar sind, die einer rein metallischen Phase zugeordnet werden können. Weiterhin hat sich die  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ -Phase in  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$  umgewandelt. Der für die  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ -Phase typische Reflex bei  $13,0^\circ$  ist verschwunden. Gleichzeitig können die für die  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ -Phase typischen Reflexe bei  $26,8^\circ$  und  $44,5^\circ$  nachgewiesen werden. Die bestimmte Gitterkonstante  $a$  von  $(5,76 \pm 0,04)\text{ \AA}$  stimmt wieder sehr gut mit einem Wert für  $x$  von 0,20 bis 0,25 überein [STBF06]. Bei den Indiumseleniden hat sich  $\text{In}_4\text{Se}_3$  größtenteils in  $\text{InSe}$  umgewandelt, wie ein Vergleich der Reflexintensitäten beider Phasen mit denen der 3-min-Probe zeigt. Bei genauerer Betrachtung der EDX-Messungen lässt sich vermuten, dass sich nur noch direkt am Rückkontakt  $\text{In}_4\text{Se}_3$  befindet, da hier das Verhältnis der Indium-L-Linien zur Selen-L-Linie deutlich am größten ist. Auch der Anteil der  $\text{CuInSe}_2$ -Phase in der Schicht scheint etwas größer geworden zu sein, da die typischen Chalkopyritreflexe bei  $17,0^\circ$  und  $27,6^\circ$  jetzt deutlicher zu sehen sind.

**11 min** Auf den ersten Blick sind sowohl bei den EDX-Linienscans als auch im Röntgendiffraktogramm der 11-min-Probe, in den Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5, kaum Veränderun-

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen

gen gegenüber der 7-min-Probe festzustellen. Die Schichtdicke beträgt  $2,2 \mu\text{m}$  und bleibt damit relativ konstant. Anhand der EDX-Messungen ist eine stärkere Diffusion zwischen den Indium- und Kupferseleniden zu erkennen. Weiterhin ist das Verhältnis von Indium zu Selen vom Rückkontakt bis knapp zur Hälfte der Schichtdicke sehr konstant. Es scheint also im Wesentlichen eine Indium-Selen-Verbindung zu existieren. Wie das Röntgendiffraktogramm bestätigt, handelt es sich dabei um  $\text{InSe}$ . Daneben finden sich im Diffraktogramm im Bereich von  $27,8^\circ \leq 2\Theta \leq 32^\circ$  aber auch Reflexe, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Die Rietveldanpassung ordnete die intensivsten Reflexe der  $\text{In}_4\text{Se}_3$ -Phase zu. Es scheint jedoch auch noch mindestens eine weitere Phase enthalten zu sein, die aber aufgrund der geringen Anteile nicht mit angepasst werden konnte. Entsprechend der In-Se- und Cu-Se-Phasendiagramme (vgl. Anhang A) könnte es sich um die Phase  $\text{In}_2\text{Se}_3$  und/oder  $\text{CuSe}$  handeln. Das Vorhandensein von  $\text{In}_4\text{Se}_3$  bedeutet, dass in der Probe ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Indium-Selen-Phasen existiert, da die  $\text{In}_4\text{Se}_3$ -Reflexe etwa die gleiche Intensität aufweisen, wie bei der 7-min-Probe, also keine weitere Umwandlung zu  $\text{InSe}$  mehr stattgefunden hat. Die  $\text{CuInSe}_2$ -Reflexe hingegen wachsen gegenüber der 7-min-Probe etwas an, was einem größeren  $\text{CuInSe}_2$ -Anteil in der Schicht entspricht. Zwar könnte das auch aus der etwas größeren Schichtdicke, gegenüber der 7-min-Probe, resultieren, dementsprechend steht aber, dass die Reflexe der  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$  in ihrer Intensität unverändert bleiben.

**15 min** Auch nach einer Selenisierungszeit von 15 min haben keine weiteren deutlichen Veränderungen in der Probe stattgefunden. Die EDX-Messungen in Abbildung 5.4 zeigen wieder eine relativ homogene Selenverteilung über der gesamten Schichtdicke von rund  $2,3 \mu\text{m}$ . Indium lagert sich am Rückkontakt an, wohingegen sich Kupfer an der Schichtoberfläche befindet. Die Diffusion der Indium- und der Kupferselenide ineinander ist ähnlich stark ausgeprägt wie in den vorigen Proben. Wie schon bei der 15-min-Probe bei einer Heizertemperatur von  $260^\circ\text{C}$ , wurde auch bei dieser Probe die quantitative Zusammensetzung in verschiedenen Schichttiefen, mit Hilfe von EDX-Punktmessungen, bestimmt. Die ungefähren Messpositionen sind in Abbildung 5.4 markiert. Tabelle 5.3 listet die Ergebnisse der Messungen auf.

Die Ergebnisse weisen im Bereich des Rückkontakts eine sehr gute Übereinstimmung mit der  $\text{InSe}$ -Stöchiometrie auf. Der geringe Kupfergehalt in diesem Bereich kann durch ein nicht voll-

Röntgenlinie	Zusammensetzung [at%]		
	rückkontaktnah	mittig	oberflächennah
CuL	2,4(10)	9,4(10)	47,0(10)
InL	49,4(10)	36,1(10)	4,9(10)
SeL	48,1(10)	54,6(10)	48,1(10)

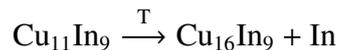
**Tab. 5.3.:** Die Ergebnisse der EDX-Punktmessungen in verschiedenen Schichttiefen an der mit  $T_{\text{Heiz}} = 340^\circ\text{C}$  und  $r_{\text{Se}} = 175 \text{ nm/min}$  selenisierten Probe nach  $t = 15 \text{ min}$ .

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen

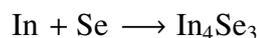
ständig korrigiertes Hintergrundrauschen erklärt werden, das im Messfehler nicht berücksichtigt ist. Auch in der Schichtmitte ist nur wenig Kupfer nachweisbar. Die Stöchiometrie könnte eine Mischung aus InSe und CuInSe<sub>2</sub> darstellen. An der Schichtoberfläche hingegen entspricht die Zusammensetzung sehr gut einer stöchiometrischen CuSe-Phase. Diese kann jedoch im Diffraktogramm, in Abbildung 5.5, nicht nachgewiesen werden. Obwohl sie für die Rietveldauswertung benutzt werden kann, fehlen im Röntgendiffraktogramm ihre intensivsten Reflexe. Daher kann nicht mit Sicherheit auf das Vorhandensein dieser Phase geschlossen werden. Auch gilt zu bedenken, dass die EDX-Punktmessung aufgrund der inhomogenen Elementverteilung im Wechselwirkungsbereich zwischen dem Elektronenstrahl und der Probe stark fehlerbehaftet sein kann. Im Gegensatz zu einer möglichen CuSe-Phase sind die Phasen InSe,  $\beta$ -Cu<sub>2-x</sub>Se und CuInSe<sub>2</sub> im Diffraktogramm deutlich zu identifizieren. In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> kann nur noch anhand sehr schwacher Reflexe identifiziert werden. Der Anteil dieser Phase ist also sehr nahe der Nachweisgrenze. Aufgrund der intensiveren CuInSe<sub>2</sub>-Reflexe könnte man auf eine weitere Erhöhung des Anteils in der Schicht schließen. Da allerdings auch alle anderen Reflexe gegenüber dem Molybdänreflex wachsen und gegenüber den CuInSe<sub>2</sub>-Reflexen nahezu unverändert bleiben, scheint dieser Eindruck nur auf der Normierung der Intensität auf die Intensität des Molybdänreflexes zu beruhen. Im Wesentlichen bestehen also im Röntgendiffraktogramm keine Unterschiede zwischen dieser Probe und der 7- und 11-min-Probe.

**Zusammenfassung** Für eine 15-minütige Selenisierung bei einer Heizertemperatur von 340 °C und einer Selenrate von rund 175 nm/min lassen sich anhand der Daten folgende Ergebnisse zusammenfassen.

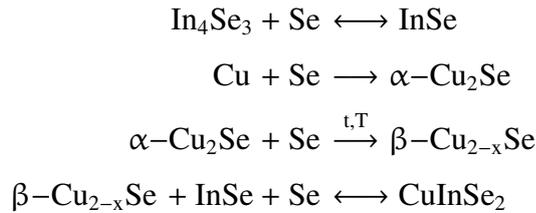
1. Bereits nach drei Minuten ist Selen bis zum Rückkontakt diffundiert. Nach maximal elf Minuten ist Selen relativ homogen in die Schichten eingebaut.
2. Mit dem Einbau des Selens bilden sich Indium-Selen- und Kupfer-Selenverbindungen, die sich voneinander separieren. Die Indiumselenide lagern sich nahe des Rückkontakts an, die Kupferselenide befinden sich an der Oberfläche. Zwischen den Schichten kommt es zur Diffusion, die aber bereits nach sieben Minuten nahezu zum Erliegen kommt, so dass der Schichtaufbau danach nahezu unverändert bleibt.
3. Aufgrund der Messungen konnten die folgenden Reaktionen in den Schichten nachgewiesen werden (ohne Ausgleich der stöchiometrischen Koeffizienten).



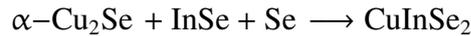
Cu<sub>16</sub>In<sub>9</sub> zersetzt sich zu Cu und In



## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen



Da  $\text{CuInSe}_2$  bereits nach drei Minuten nachgewiesen werden kann, zu diesem Zeitpunkt aber noch kein  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$  nachweisbar ist, ist ebenfalls die Reaktion



möglich.

4. Trotz der erhöhten Temperatur scheint sich bereits nach sieben Minuten ein nahezu stabiles Gleichgewicht zwischen den in der Schicht enthaltenen Phasen eingestellt zu haben. Es erscheint daher sehr fraglich, ob bei der gegebenen Temperatur und Selenrate auch nach einer deutlich längeren Reaktionszeit ein vollständiger Umsatz der Schicht zu  $\text{CuInSe}_2$  zu erreichen wäre.

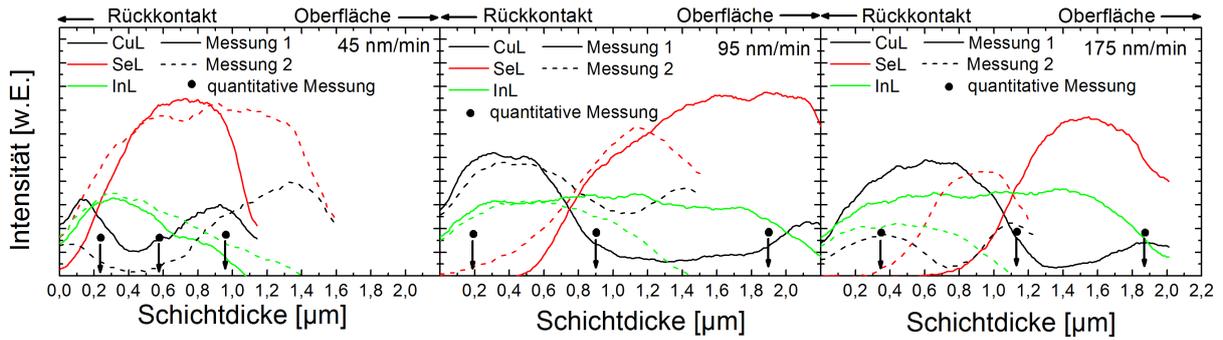
### 5.3. Die Phasenevolution bei verschiedenen Selenraten

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, wie die Phasenbildung mit voranschreitenden Seleneinbau stattfindet, wird in diesem Abschnitt untersucht, wie sich eine veränderte Selenrate  $r_{\text{Se}}$  auf die Phasenbildung auswirkt. Da die gesamte angebotene Selenmenge einerseits über die Zeit bei konstanter Selenrate gesteuert werden kann, andererseits über die Selenrate bei konstanter Zeit, ist ein Vergleich dieser beiden Methoden interessant. Sollte die Rate keinen Einfluss haben, so sind bei gleichen Selenmengen gleiche Ergebnisse zu erwarten. Zur Untersuchung des Einflusses der Selenrate wurden Proben mit drei verschiedene Raten, 45 nm/min, 95 nm/min und 175 nm/min, bei zwei verschiedenen Substratheizertemperaturen, 260 und 340 °C, selenisiert. Die Selenisierungszeit betrug bei allen Selenisierungen 15 min. Es wurden also insgesamt etwa 675 nm, 1425 nm und 2625 nm Selen angeboten.

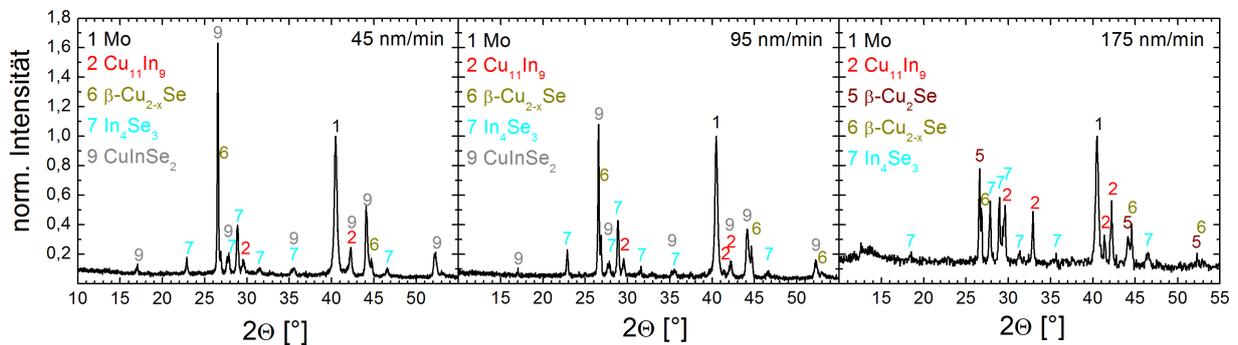
#### 5.3.1. 260 °C Substratheizertemperatur

**45 nm/min** Bei Betrachtung der EDX-Linienscans der 45-nm/min-Probe, dargestellt in Abbildung 5.6, fallen als erstes die deutlich unterschiedlichen, gemessenen Dicken der Probe auf. Diese beträgt bei Messung 1 1,1  $\mu\text{m}$  bei Messung 2 hingegen 1,6  $\mu\text{m}$ . Der Dickenunterschied kann sowohl aus der Herstellung der Probe als auch aus der Präparation der Bruchkante resultieren. Ansonsten weisen beide Messungen sehr ähnliche Verläufe der Elementlinien auf.

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen



**Abb. 5.6.:** EDX-Linienscans der mit  $T_{\text{Heiz}} = 260 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $r_{\text{Se}} = 45 \text{ nm/min}$  (l.),  $95 \text{ nm/min}$  (m.) und  $175 \text{ nm/min}$  (r.) selenisierten Proben nach  $t = 15 \text{ min}$ . Es wurden die L-Linien der Elemente mit einer Elektronenenergie von  $10 \text{ keV}$  angeregt. Die Ergebnisse der quantitativen Messungen sind in Tabelle 5.4, Tabelle 5.5 und Tabelle 5.2 aufgelistet.



**Abb. 5.7.:** Röntgendiffraktogramme der mit  $T_{\text{Heiz}} = 260 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $r_{\text{Se}} = 45 \text{ nm/min}$  (l.),  $95 \text{ nm/min}$  (m.) und  $175 \text{ nm/min}$  (r.) selenisierten Proben nach  $t = 15 \text{ min}$ . Die Normierung der Intensität erfolgte auf den Reflex des Molybdänrückkontakts. Die ermittelten Phasen sind den entsprechenden Reflexen zugeordnet.

Selen ist bis zum Rückkontakt in die Probe eingedrungen. Jedoch sinkt der relative Anteil an Selen zum Rückkontakt ab, was eine in der Tiefe inhomogene Verteilung bedeutet. In Verbindung mit Selen separieren sich Indium und Kupfer voneinander. Indium lagert sich am Rückkontakt an, Kupfer diffundiert zur Schichtoberfläche. Eine dünne Oberflächenschicht scheint sogar gänzlich indiumfrei zu sein. An der Grenzfläche zwischen Indium und Kupfer diffundieren die Schichten ineinander. Entlang der Messlinie des ersten EDX-Linienscans wurden zusätzlich EDX-Punktmessungen durchgeführt, um die Zusammensetzung bei verschiedenen Schichttiefen auch quantitativ zu erfassen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.

Wie die Daten zeigen, befinden sich im Bereich des Rückkontakts alle Elemente in ähnlichen Konzentrationen. Die Zusammensetzung lässt allerdings keine Aussage über mögliche Phasen zu. Etwas anders ist dies bei der EDX-Punktmessung in der Schichtmitte. Dort befindet sich fast ausschließlich Indium und Selen. Bei Vernachlässigung des Kupferanteils könnte hier eine  $\text{InSe}$ -Phase vorliegen. Ist noch etwas Selen an das Kupfer gebunden, ist auch eine  $\text{In}_4\text{Se}_3$ -Phase

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen

möglich. Die Zusammensetzung der Schichtoberfläche ist, wie die Linienscans schon zeigen, sehr indiumarm. Ein Rückschluss auf die vorhandenen Phasen kann jedoch anhand der Zusammensetzung nicht gezogen werden. Eine genaue Phasenanalyse kann mit Hilfe des Röntgendiffraktogramms, in Abbildung 5.7, gemacht werden. Wie sich zeigt, befindet sich in der Probe noch eine rein metallische  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Phase, die sich mit großer Wahrscheinlichkeit direkt am Rückkontakt befindet, da dort der selenärmste Bereich ist. Als einzige Indium-Selenverbindung wurde  $\text{In}_4\text{Se}_3$  gefunden, das sich unter Einbeziehung der EDX-Messungen im unteren Bereich der Schicht befinden muss. Als einzige Kupfer-Selenverbindung wurde  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$  identifiziert, wobei die bestimmte Gitterkonstante  $a$  von  $(5,72 \pm 0,02) \text{ \AA}$  mit einem Kupfermangel  $x$  von  $\geq 0,25$  übereinstimmt [STBF06]. Diese Phase könnte die indiumfreie Oberflächenschicht darstellen. Auch  $\text{CuInSe}_2$  findet sich in der Schicht, das eindeutig durch die Reflexe bei  $2\Theta \approx 17,0^\circ$  und  $2\Theta \approx 27,6^\circ$  identifiziert werden kann. Durch die  $\text{CuInSe}_2$ -Reflexe der (112)- und (204/220)-Orientierung lässt sich nicht nachweisen, ob auch noch  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  in den Proben enthalten ist, da dessen Reflexe identische Winkel mit den  $\text{CuInSe}_2$ -Reflexen aufweisen.

**95 nm/min** Betrachtet man zunächst die Ergebnisse der EDX-Linienscans, die in Abbildung 5.6 dargestellt sind, so fällt erneut die große Differenz zwischen den bestimmten Schichtdicken auf. Die Dicke der Schichten liegt zwischen 1,5 und 2,2  $\mu\text{m}$  und ist damit deutlich größer als bei der geringeren Selenrate. Da die starke Schwankung der Schichtdicke offenbar gehäuft bei einer Substratheizertemperatur von 260 °C auftritt (vgl. Abschnitt 5.2), scheint sie kein Artefakt der Präparation zu sein, sondern der niedrigen Temperatur bei der Herstellung der Schichten geschuldet. Neben der Schichtdickendifferenz fällt im Vergleich zur vorigen Probe auf, dass durch die größere Selenrate der Seleneinbau etwa 600 nm vor dem Rückkontakt endet. Direkt am Rückkontakt lassen sich nur die Metalle nachweisen. Anhand von quantitativen EDX-Punktmessungen entlang der Messlinie des ersten EDX-Linienscans lässt sich die Zusammensetzung dieser metallischen Lage bestimmen. Wie in Tabelle 5.5 nachzulesen ist, stimmt ihre Zusammensetzung fast perfekt mit einer  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Phase überein. Die weiteren quantitativen Messungen lassen keine Rückschlüsse auf die beinhalteten Phasen zu. Die Oberfläche ist allerdings etwas indiumreicher als bei der Probe mit einer Selenrate von 45 nm/min. Insgesamt ist die Indiumverteilung deutlich homogener als in der Probe mit niedrigerer Selenrate. Die Auswertung

Röntgenlinie	Zusammensetzung [at%]		
	rückkontaktnah	mittig	oberflächennah
CuL	35,1(10)	9,0(10)	30,1(10)
InL	43,3(10)	46,3(10)	18,4(10)
SeL	21,7(10)	44,8(10)	51,5(10)

**Tab. 5.4.:** Die Ergebnisse der EDX-Punktmessungen in verschiedenen Schichttiefen an der mit  $T_{\text{Heiz}} = 260 \text{ °C}$  und  $r_{\text{Se}} = 45 \text{ nm/min}$  selenisierten Probe nach  $t = 15 \text{ min}$ .

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen

Röntgenlinie	Zusammensetzung [at%]		
	rückkontaktnah	mittig	oberflächennah
CuL	55,1(10)	22,9(10)	17,3(10)
InL	44,5(10)	47,7(10)	31,3(10)
SeL	0,4(10)	29,4(10)	51,5(10)

**Tab. 5.5.:** Die Ergebnisse der EDX-Punktmessungen in verschiedenen Schichttiefen an der mit  $T_{\text{Heiz}} = 260 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $r_{\text{Se}} = 95 \text{ nm/min}$  selenisierten Probe nach  $t = 15 \text{ min}$ .

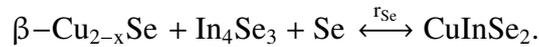
des Diffraktogramms der Probe (Abbildung 5.7) ergab qualitativ die gleiche Phasenzusammensetzung wie bei einer geringeren Selenrate. Allerdings haben sich die Intensitätsverhältnisse der Reflexe geändert. So zeigen die  $\text{In}_4\text{Se}_3$ - und  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ -Phase deutlich intensivere Reflexe, wohingegen die Reflexe der  $\text{CuInSe}_2$ -Phase kleiner geworden sind. Das deutet auf eine Verschiebung der relativen Anteile der Phasen in der Schicht hin. Inwiefern  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  zusätzlich in den Schichten enthalten ist, lässt sich auch bei dieser Probe nicht beantworten, da sich die Reflexe nicht von den Hauptreflexen der  $\text{CuInSe}_2$ -Phase trennen lassen.

**175 nm/min** Die Ergebnisse der Proben, die bei einer Heizertemperatur von  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Selenrate von  $175 \text{ nm/min}$  für  $15 \text{ min}$  selenisiert wurden, sind bereits im Abschnitt 5.2 vorgestellt und diskutiert wurden. Der Übersicht halber beinhalten die Abbildung 5.6 und die Abbildung 5.7 noch einmal die EDX-Linienscans und das Röntgendiffraktogramm der Probe. Die Ergebnisse der quantitativen EDX-Messungen sind in Tabelle 5.2 zu finden. Wie die Messungen zeigen, setzen sich die bisher beobachteten Entwicklungen der Probeneigenschaften fort. Wieder ist eine starke Schwankung der gemessenen Schichtdicke zu verzeichnen, die somit wohl eindeutig prozessbedingt ist. Die Indiumverteilung ist noch etwas homogener als bei den niedrigeren Selenraten. Auch die selenenthaltende Schicht ist, bezogen auf die gesamte Schichtdicke, dünner. Auf den ersten Blick gleichen sich auch wieder die Röntgendiffraktogramme. Es fehlen allerdings die für  $\text{CuInSe}_2$  typischen Reflexe, wie beispielsweise die bei  $2\Theta \approx 17,0^\circ$  und  $2\Theta \approx 27,6^\circ$ . Daher ist es wahrscheinlicher, dass der intensivste Reflex bei  $26,5^\circ$  der  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  zuzuordnen ist, ebenso wie der Reflex bei  $44,1^\circ$ . Die Intensität dieser Reflexe ist auch deutlich schwächer als bei den Proben mit geringerer Selenrate. Dagegen ist die Intensität der Reflexe der anderen Phasen deutlich gewachsen. Bei  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  kommt das eindeutig durch den geringeren Seleneinbau in die Schichten zustande, wodurch ein größerer Anteil an der metallischen Phase in der Schicht zurückbleibt. Die Anteile von  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$  und  $\text{In}_4\text{Se}_3$  in den Schichten können wachsen, da kein  $\text{CuInSe}_2$  aus ihnen gebildet wird.

**Zusammenfassung** Wie an den Ergebnissen dieser Messreihe deutlich wird, hat die Selenrate  $r_{\text{Se}}$  während der Selenisierung mit einer Heizertemperatur von  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  einen wesentlichen Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen. Erstens beeinflusst die angebotene Selenmenge die Reaktivität des Selens mit der metallischen Schicht. Diese ist deutlich größer bei einer kleineren

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen

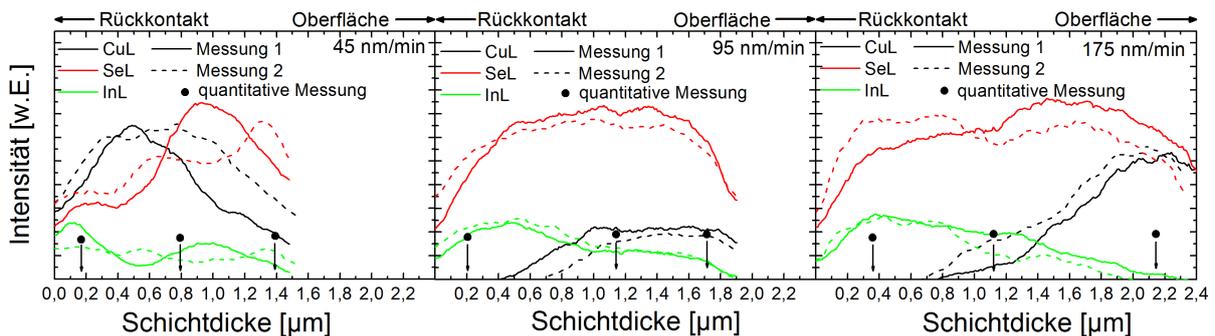
Selenmenge, was durch die Dicke der selenenthaltenden Schicht relativ zur Gesamtschichtdicke deutlich wird. Auch die Indiumverteilung in den Schichten homogenisiert sich mit wachsender Selenrate. Zweitens verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht zwischen den Metallseleniden und  $\text{CuInSe}_2$  mit wachsender Selenrate auf die Seite der Metallselenide. Die Reaktionsgleichung zur Bildung von  $\text{CuInSe}_2$ , bei einer Heizertemperatur von  $260^\circ\text{C}$ , lautet demnach



Ob auch eine Reaktion von  $\text{In}_4\text{Se}_3$  mit  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  stattfindet, lässt sich nicht beantworten.

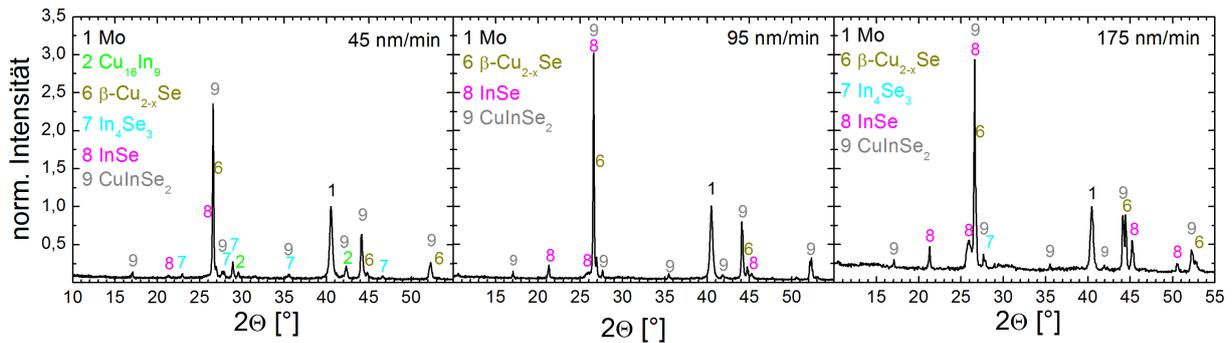
### 5.3.2. $340^\circ\text{C}$ Substratheizertemperatur

**45 nm/min** Wichtigstes Ergebnis der Selenisierung des Precursors für 15 min mit einer Substratheizertemperatur von  $340^\circ\text{C}$  und einer Selenrate von 45 nm/min ist, dass die Schicht während der Selenisierung abplatzte. Daher konnten keine Untersuchungen an ihr vorgenommen werden. Es wurde aber mit einer Heizertemperatur von  $300^\circ\text{C}$  und ansonsten gleichen Parametern eine Schicht hergestellt und charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 gezeigt. Bei einer ungefähren Schichtdicke von  $1,5\ \mu\text{m}$  zeigen die EDX-Linienscans einen Seleneinbau bis zum Rückkontakt. Das Selen ist allerdings nicht gleichmäßig in der Schicht verteilt, sondern nimmt ab der Schichtmitte bis zum Rückkontakt ab. Von der Schichtoberfläche bis in eine Tiefe von ca. 500 nm ist das Verhältnis von Cu:In:Se sehr konstant und entspricht einer relativen atomaren Zusammensetzung, die in Tabelle 5.6 angegeben ist. Mit Hilfe dieser Punktmessungen wird auch deutlich, dass Kupfer sehr homogen in der ganzen Probe verteilt ist. Die Indiumkonzentration hingegen fällt zur Oberfläche hin ab. Insgesamt ist nur am Rückkontakt etwas mehr Indium als Kupfer enthalten. Da die Gesamtzusammensetzung aber indiumreich sein sollte, stellt sich die Frage, was mit dem Indiumüberschuss passiert ist.



**Abb. 5.8.:** EDX-Linienscans der mit  $T_{\text{Heiz}}=300^\circ\text{C}$  und  $r_{\text{Se}}=45\ \text{nm/min}$  (l.),  $T_{\text{Heiz}}=340^\circ\text{C}$  und  $r_{\text{Se}}=95\ \text{nm/min}$  (m.) und  $175\ \text{nm/min}$  (r.) selenisierten Proben nach  $t=15\ \text{min}$ . Es wurden die L-Linien der Elemente mit einer Elektronenenergie von 10 keV angeregt. Die Ergebnisse der quantitativen Messungen sind in Tabelle 5.6, Tabelle 5.7 und Tabelle 5.3 aufgelistet.

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilag



**Abb. 5.9.:** Röntgendiffraktogramme der mit  $T_{\text{Heiz}} = 300\text{ °C}$  und  $r_{\text{Se}} = 45\text{ nm/min}$  (l.),  $T_{\text{Heiz}} = 340\text{ °C}$  und  $r_{\text{Se}} = 95\text{ nm/min}$  (m.) und  $175\text{ nm/min}$  (r.) selenisierten Proben nach  $t = 15\text{ min}$ . Die Normierung der Intensität erfolgte auf den Reflex des Molybdänrückkontakts. Die ermittelten Phasen sind den entsprechenden Reflexen zugeordnet.

Wie bereits in Abschnitt 2.6 dargelegt wurde, kann es bei einem mangelnden Selenangebot zur Bildung einer volatilen  $\text{In}_2\text{Se}$ -Phase kommen [HHW<sup>+</sup>05]. Diese Reaktion würde den offensichtlichen Indiumverlust in der Probe erklären. Das Röntgendiffraktogramm ergibt eine Phasenzusammensetzung der Schicht aus  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ ,  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ,  $\text{InSe}$ ,  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$  und  $\text{CuInSe}_2$ . Die bestimmte Gitterkonstante  $a$  der  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ -Phase beträgt  $(5,71 \pm 0,02)\text{ Å}$  und entspricht damit einem  $x$  von  $\geq 0,25$ [STBF06].

Röntgenlinie	Zusammensetzung [at%]		
	rückkontaktnah	mittig	oberflächennah
CuL	33, 1(10)	25, 7(10)	30, 1(10)
InL	41, 3(10)	21, 9(10)	16, 3(10)
SeL	25, 6(10)	42, 4(10)	53, 6(10)

**Tab. 5.6.:** Die Ergebnisse der EDX-Punktmessungen in verschiedenen Schichttiefen an der mit  $T_{\text{Heiz}} = 300\text{ °C}$  und  $r_{\text{Se}} = 45\text{ nm/min}$  selenisierten Probe nach  $t = 15\text{ min}$ .

**95 nm/min** Bei der Herstellung der Probe mit einer Heizertemperatur von  $340\text{ °C}$  und einer Selenrate von  $95\text{ nm/min}$  gab es keine Probleme mit der Haftung der Schicht auf dem Rückkontakt. Ihre Schichtdicke beträgt etwa  $1,9\text{ }\mu\text{m}$ . Selen ist sehr homogen bis zum Rückkontakt in die Probe eingebaut, was auch die quantitativen Messungen bestätigen, deren Ergebnisse in Tabelle 5.7 aufgelistet sind. Die Messungen zeigen weiterhin, dass sich am Rückkontakt nahezu kein Kupfer befindet, sondern etwa zu gleichen Teilen Selen und Indium. In der Schichtmitte entspricht die Zusammensetzung einer fast stöchiometrischen  $\text{CuInSe}_2$ -Phase. Diese Zusammensetzung bleibt konstant, von der Schichtmitte bis knapp an die Schichtoberfläche. Nur eine dünne Oberflächenschicht scheint kupferreich zu sein, da einerseits die Zusammensetzung leicht kupferreicher wird und andererseits die Intensität der CuL-Linie etwas nach der SeL- und InL-Linie an der Oberfläche abnimmt. Auch das Diffraktogramm in Abbildung 5.9 zeigt diese Dreiteilung.

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen

So scheint es sich bei der Indium-Selenverbindung im unteren Bereich der Schicht um InSe zu handeln. Darüber befindet sich folglich eine CuInSe<sub>2</sub>-Schicht. Die dünne kupferreiche Oberflächenschicht kann demnach nur aus  $\beta$ -Cu<sub>2-x</sub>Se mit einer Gitterkonstante  $a$  von  $(5,717 \pm 0,009)$  Å bestehen, was einem Wert für  $x$  von  $\geq 0,25$  entspricht [STBF06].

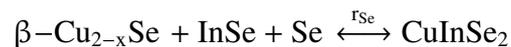
Röntgenlinie	Zusammensetzung [at%]		
	rückkontaktnah	mittig	oberflächennah
CuL	1,9(10)	22,9(10)	24,8(10)
InL	45,1(10)	23,2(10)	21,6(10)
SeL	53,0(10)	54,6(10)	53,6(10)

**Tab. 5.7.:** Ergebnisse der EDX-Punktmessungen in verschiedenen Schichttiefen an der bei 340 °C für 15 min mit einer Selenrate von 95 nm/min selenisierten Probe

**175 nm/min** Die Probe, die mit einer Selenrate von 175 nm/min und einer Heizertemperatur von 340 °C für 15 min selenisiert wurde, ist bereits in Abschnitt 5.2 diskutiert worden. Zum besseren Vergleich enthalten die Abbildung 5.8 und die Abbildung 5.9 noch einmal die Ergebnisse der EDX-Linienscans und Röntgenbeugungsmessungen. Die Ergebnisse der EDX-Punktmessungen sind in Tabelle 5.3 aufgelistet. Der Vergleich der Ergebnisse der EDX-Linienscans mit den Ergebnissen der Proben, die bei einer geringeren Selenrate hergestellt wurden, zeigt eine deutlich stärkere Separation der Metalle voneinander. Die Schichtdicke und die Homogenität des Selineinbaus ist vergleichbar mit der Probe, die mit einer Selenrate von 95 nm/min hergestellt wurde. Mit Hilfe des Röntgendiffraktogramms lässt sich die Phasenzusammensetzung der Schicht im Wesentlichen zu InSe,  $\beta$ -Cu<sub>2-x</sub>Se und CuInSe<sub>2</sub> bestimmen. Es sind jedoch auch schwache Reflexe der In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>-Phase detektierbar. Diese könnten allerdings auch von selenreicheren Kupfer-Selenverbindungen, wie CuSe, verursacht werden. Solche selenreicheren Kupferselenide werden durch die quantitativen EDX-Messungen impliziert. Ein eindeutiger Nachweis im Röntgendiffraktogramm ist allerdings nicht möglich. Ein Unterschied im Röntgendiffraktogramm gegenüber den Ergebnissen bei geringeren Selenraten ist, dass die Reflexe der verschiedenen Metallselenide deutlich intensiver gegenüber den CuInSe<sub>2</sub>-Reflexen sind. Wie in Abschnitt 5.2 bereits erläutert wurde, erscheinen aufgrund eines schwächeren Molybdänreflexes und der Normierung auf diesen alle Reflexe etwas intensiver als sie tatsächlich sind. Daher, und aus dem Vergleich der relativen Intensitäten der verschiedenen Phasen miteinander, lässt sich ein geringerer CuInSe<sub>2</sub>-Anteil in den Schichten erkennen, wohingegen der Anteil der Metallselenide in der Schicht deutlich größer ist, als bei den Proben, die mit einer geringeren Selenrate hergestellt wurden.

**Zusammenfassung** Wie schon bei einer Heizertemperatur von 260 °C, hat auch bei 340 °C die Selenrate einen deutlichen Einfluss auf die während der Selenisierung ablaufenden Reaktionen. Zwar steigt durch die höhere Temperatur die Reaktivität des Selens, so dass kein geringe-

rer Seleneinbau bei größerer Selenrate mehr festgestellt werden kann. Allerdings verschiebt die angebotene Selenmenge pro Zeit, auch bei höherer Temperatur, deutlich das Reaktionsgleichgewicht zwischen den Metallseleniden und  $\text{CuInSe}_2$  mit größeren Selenraten auf die Seite der Metallselenide. Möglicherweise erklärt diese Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts auch das Abplatzen der Schicht bei der geringsten Selenrate und einer Heizertemperatur von  $340^\circ\text{C}$ . Da bei diesen Parametern die größte Einbaurrate von Selen vorliegt und sich sehr schnell  $\text{CuInSe}_2$  bildet, ist eine sehr starke Volumenausdehnung der Schicht zu erwarten. Diese führt zu starken mechanischen Spannungen, die ein Abplatzen der Schicht hervorrufen können. Anhand der Experimente konnte die Reaktion



als wahrscheinlichste Bildungsreaktion für  $\text{CuInSe}_2$  bei dieser Temperatur ausgemacht werden.

## 5.4. Zusammenfassende Diskussion

In diesem Kapitel konnte, mit Hilfe von Abbruchexperimenten, die Phasenentwicklung während der Reaktion der metallischen Precursor, die im Wesentlichen aus  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und reinem In bestehen, mit Selendampf bei niedrigen Substrateizertemperaturen dokumentiert werden. Aus den Daten von EDX-Untersuchungen an mechanisch polierten Bruchkanten konnte gezeigt werden, dass durch den Seleneinbau in die Schichten eine Entmischung der Metallselenide stattfindet. In dieser Beziehung unterscheidet sich also die Phasenkinetik des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Selenisierungsverfahrens nicht von dem von M. Purwins untersuchten SEL/RTP-Verfahren [Pur10]. Die Entmischung kann durch Zuhilfenahme des Keimbildungs-Keimwachstums-Modell der Indiumselenide erklärt werden, welches P. Berwian [Ber05] beschreibt.

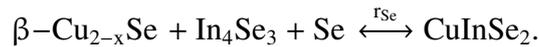
Das in den metallischen Precursoren enthaltene elementare Indium reagiert sehr schnell zu  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , besonders bei gesputterten Schichten [Ber05]. Dabei bilden sich an der Grenzfläche zur selenhaltenden Schicht, die zu Beginn des Prozesses die Schichtoberfläche darstellt, die ersten  $\text{In}_4\text{Se}_3$ -Keime [Ber05]. Diese wachsen zunächst zweidimensional, bis sich eine geschlossene Schicht gebildet hat [Ber05]. Erst danach setzt dreidimensionales Wachstum ein [Ber05]. Die Kupferionen, die durch die Zersetzung der metallischen Phasen  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  bzw.  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  frei werden, diffundieren durch diese Schicht hindurch, reagieren an der Oberfläche zu  $\text{Cu}_2\text{Se}$  und bilden ihrerseits eine  $\text{Cu}_2\text{Se}$ -Schicht. Das für das weitere Wachstum der  $\text{In}_4\text{Se}_3$ -Schicht benötigte Selen wird durch die Zersetzung der Kupferselenide an der Grenzfläche zu den Indiumseleniden bereitgestellt, da die Indiumselenide eine deutlich niedrigere Bildungsenthalpie aufweisen als die Kupferselenide [Ber05]. Das Schichtsystem wird erst durch das weitere Wachstum der Indiumselenide in die Kupferselenidschicht hinein aufgelöst, wie es im Rahmen dieser Untersuchung

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen

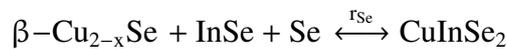
beobachtet werden konnte.

Durch die Bildung des Schichtsystems und die Wahl der richtigen Parameter ist es möglich eine minimierte Oberfläche zwischen den Indium- und Kupferseleniden zu erzeugen. Ein möglicher Parametersatz ist beispielsweise  $t = 7$  min,  $r_{\text{Se}} = 175$  nm/min und  $T_{\text{Heiz}} = 340$  °C.

Im Rahmen der Experimente konnte weiterhin der Einfluss der Selenrate und der Temperatur auf die ablaufenden Reaktionen geklärt werden. Wie sich zeigte, bildet sich schon bei einer Heizertemperatur von 260 °C, das entspricht einer Substrattemperatur von ca. 250 °C, CuInSe<sub>2</sub> aus der Reaktion



Wie die Gleichung impliziert, hängt das Reaktionsgleichgewicht stark von der Selenrate des Prozesses ab. Dies ist auch bei einer Heizertemperatur von 340 °C der Fall, bei der die Substrattemperatur rund 310 °C beträgt. Bei dieser Temperatur läuft die CuInSe<sub>2</sub>-Bildung über die Reaktion



ab. Beide Reaktionsgleichgewichte verschieben sich auf die CuInSe<sub>2</sub>-Seite bei einer Verringerung der Selenrate. Dieses Verhalten wurde bereits von Lakshmikumar et al. [LR96], für die Selenisierung von metallischen Precursoren in einer Inertgasatmosphäre, beobachtet. Dieser führte die veränderte Reaktionsgeschwindigkeit allerdings auf eine Veränderung des Reaktionsmechanismus bei verschiedenen Selenpartialdrücken zurück. Eine solche Veränderung konnte jedoch in den hier diskutierten Experimenten nicht beobachtet werden. Daher muss der Einfluss der Selenrate für den in dieser Arbeit verwendeten Prozess ein anderer sein.

Wie die beiden gefundenen Reaktionen zeigen, benötigen beide zusätzliches Selen aus der Atmosphäre zur Bildung von CuInSe<sub>2</sub>. Wie in den Experimenten gezeigt wurde, erhöht sich die Reaktivität der Schichten mit Selen und damit der Seleneinbau mit abnehmender Selenrate. Dies konnte durch einen Vergleich der Dicken der selenenthaltenden Schicht relativ zur Gesamtschichtdicke bei einer Heizertemperatur von 260 °C gezeigt werden. Durch den schnelleren Seleneinbau, bei geringeren Selenraten, steht mehr Selen für die CuInSe<sub>2</sub>-bildende Reaktion zur Verfügung, wodurch diese begünstigt wird. Begrenzender Faktor ist dabei die verfügbare Gesamtmenge an Selen, die bei der geringsten Selenrate von 45 nm/min nicht ausreicht, um in 15 Minuten einen vollständigen Umsatz der Schicht zu CuInSe<sub>2</sub> zu erreichen. Bei hohen Selenraten weisen die EDX-Untersuchungen auf die Existenz von CuSe in den Schichten hin. Die CuInSe<sub>2</sub>-Bildung über CuSe und InSe ist deutlich langsamer als über Cu<sub>2-x</sub>Se und InSe, wie Hergert et al. nachgewiesen hat [HHW<sup>+</sup>05]. Daher könnte auch eine CuSe-Phase für die geringere CuInSe<sub>2</sub>-Bildung bei hohen Selenraten verantwortlich sein.

Ähnlich wie die Selenrate, wirkt sich auch die Substrattemperatur aus. Die höheren Diffusionsgeschwindigkeiten und Weiten sowohl der Selen- als auch der Metallionen durch die erhöh-

## 5. Phasenkinetik bei der Selenisierung von Cu/In-Multilagen

te Temperatur steigern den Seleneinbau in die Schichten deutlich. Die metallischen Schichten sind bereits nach kurzer Zeit vollständig selenisiert. Durch den verstärkten Seleneinbau und die vollständige Auflösung des metallischen Precursors wandelt sich  $\text{In}_4\text{Se}_3$  in  $\text{InSe}$  um. Hinweise auf selenreichere Kupferselenide konnten nur bei sehr hohen Selenraten gefunden werden. Der Grund für die  $\text{InSe}$ -Bildung wurde bereits bei der Bildung des Schichtsystems diskutiert und beruht auf der niedrigen Bildungsenthalpie der Indiumselenide gegenüber den Kupferseleniden [Ber05]. Deshalb ist die Bildung selenreicherer Indiumselenide gegenüber der Bildung selenreicherer Kupferselenide bevorzugt. Neben den Seleniden enthalten die Schichten bei höheren Temperaturen auch schon deutliche Anteile der  $\text{CuInSe}_2$ -Phase. Die Anteile nehmen mit sinkender Selenrate zu. Bei einer zu geringen Selenrate verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht der Indiumselenide allerdings zur flüchtigen  $\text{In}_2\text{Se}_3$ -Phase, wodurch ein drastischer Indiumverlust in der Probe auftritt [HHW<sup>+</sup>05, LR96]. In den vorgestellten Experimenten trat dieser bereits bei einer Heizertemperatur von 300 °C und einer Selenrate von 45 nm/min auf.

Anhand dieser Ergebnisse lässt sich sagen, dass die Aufteilung des  $\text{CuInSe}_2$ -Absorberbildungsprozesses in zwei Stufen, die vollständige Trennung zwischen der Selenisierung der Metalle zu  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  und  $\text{In}_2\text{Se}_3$  und deren Diffusion zu  $\text{CuInSe}_2$ , schwierig umsetzbar ist. Einerseits konnte im untersuchten Parameterraum keine Bildung von  $\text{In}_2\text{Se}_3$  nachgewiesen werden. Es wurde lediglich die Bildung von  $\text{InSe}$  erreicht. Andererseits findet bei einer zu geringen Temperatur kein vollständiger Umsatz der Schichten zu den Seleniden statt. Zudem ist der Seleneinbau sehr inhomogen, was sich möglicherweise auch in der Homogenität der Absorbereigenschaften bemerkbar macht. Bei erhöhter Temperatur hingegen, bilden sich Metallselenide und  $\text{CuInSe}_2$  parallel. Möglicherweise könnte das durch eine sehr hohe Selenrate vollständig unterdrückt werden. Es würde aber einen unangemessen hohen Selenverbrauch zur Folge haben und möglicherweise die Bildung selenreicherer Kupferselenide ermöglichen.

Aus den hier vorgestellten Experimenten lassen sich ebenfalls Erkenntnisse für eine  $\text{CuInSe}_2$ -Absorberabscheidung bei Temperaturen unter 350 °C gewinnen. Die Probe, die mit einer Heizertemperatur von 340 °C und einer Selenrate von 95 nm/min hergestellt wurde, zeigt das eine kontrollierte Reaktion zur  $\text{CuInSe}_2$ -Bildung im sequentiellen Prozess auch bei niedrigen Temperaturen möglich ist. Die Reaktion von  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$  und  $\text{InSe}$  zu  $\text{CuInSe}_2$  war allerdings innerhalb der Prozesszeit von 15 min nicht abgeschlossen, so dass keine Aussagen über die Eignung dieser Schichten als Absorbermaterial gemacht werden können.

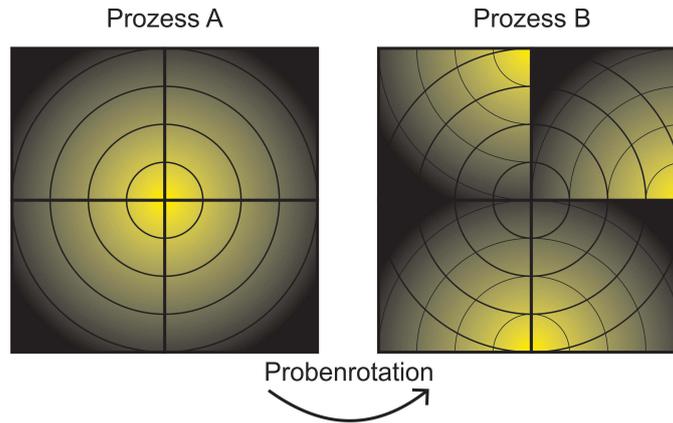
## 6. Experimentelles Vorgehen

Die genaue Kenntnis der Phasenbildung der Metallselenide, die im vorigen Kapitel untersucht wurde, ist eine entscheidende Grundlage für den Aufbau einer sequentiellen Prozesskette zur Herstellung von  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichtsolarzellen mit einer optimierten Absorberbildung. Das Kernstück der Prozesskette ist die Selenisierung, die Umsetzung der gesputterten metallischen Kupfer-Indium-Schichten zu  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichtabsorbern. Doch auch die weiteren Prozesse tragen wesentlich zur Funktionsweise der Solarzelle bei. Deshalb werden im Folgenden die Präparationsmethodik und wesentliche Charakteristika der einzelnen Prozesse näher erläutert. Obwohl alle Prozesse auf eine maximale Probengröße von  $100 \cdot 100 \text{ mm}^2$  ausgelegt sind, beträgt die Standardprobengröße  $50 \cdot 50 \text{ mm}^2$ . Das erlaubt die Variation (hier vierfach) von einzelnen Parametern in einem Prozess, an verschiedenen Proben, die in den anderen Prozessschritten gemeinsam prozessiert werden können. Sollte eine größere Anzahl an Variationen benötigt werden (z.B. 16-fach), können auch Probengrößen von  $25 \cdot 25 \text{ mm}^2$  verwendet werden. Der hier vorgestellte Prozess soll forthin als Standardprozess definiert werden, der als Grundlage für die Variation einzelner Prozessparameter dient.

### 6.1. Trennung der Prozesseinflüsse

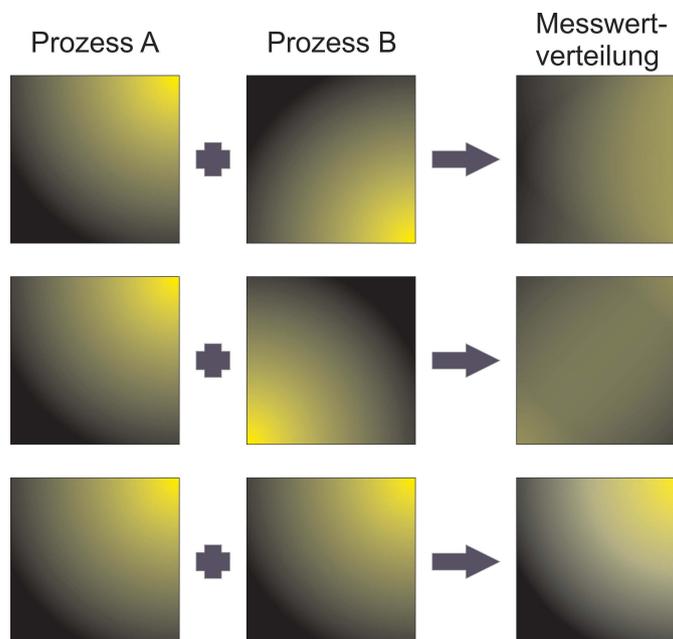
Da es, neben Prozessvariationen im Rahmen der Prozessoptimierung, auch zu zufälligen Variationen kommen kann, überlagern sich bei der Auswertung der Solarzellkenndaten die gewollten und die zufälligen bzw. systembedingten Variationen der einzelnen Prozesse. Daher muss kurz auf die im Rahmen dieser Arbeit angewandte Methode zur Trennung ihrer Einflüsse auf die Kennwerte der fertigen Solarzelle eingegangen werden. Im Allgemeinen fallen gewollte Variationen sehr viel größer aus als zufällige. Deshalb macht sich eine zufällige Variation vor allem dann bemerkbar, wenn sie nicht im gleichen Prozess auftritt, wie eine gewollte. Eine Möglichkeit Einflüsse von gewollten und zufälligen Variationen zu trennen, ist also, zu unterscheiden welcher Prozess für die Variation der Messergebnisse verantwortlich ist. Dabei kann man sich die Rotationssymmetrie der meisten Prozesse zunutze machen. Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, findet sich diese Symmetrie auch in den abgeschiedenen Schichten wieder, in Form von Inhomogenitäten. Korrelieren die Inhomogenitäten mit den Messergebnissen, lassen sich dadurch die unterschiedlichen Prozesse voneinander trennen. Dreht man die  $50 \cdot 50 \text{ mm}^2$  Proben vor jedem Prozessschritt mit einer anderen Ecke zum Mittelpunkt des jeweiligen Prozesses, so überlagern sich die Rotationssymmetrien der einzelnen Prozesse unterschiedlich, wie das in Abbildung 6.1 dargestellt ist. Durch einen Vergleich des Symmetriemittelpunktes der Messwerte mit den Symmetriemittelpunkten der Prozesse lässt sich der für die Variation verant-

## 6. Experimentelles Vorgehen



**Abb. 6.1.:** Veranschaulichung der Probenrotation zwischen zwei Prozessschritten.

wortliche Prozess identifizieren. Da es jedoch mehr Prozessschritte als Ecken einer Probe gibt, zeigt dieselbe Ecke einer Probe bei zwei verschiedenen Prozessen zu deren Mittelpunkten. Hier hilft die Auswertung mehrerer Proben, die bei den entsprechenden Prozessen unterschiedlich gedreht wurden. Korrelieren mehrere Prozesse miteinander, so lassen sich auch hier die einzelnen Auswirkungen der Prozesse voneinander trennen, wenn mehrere Proben in Bezug auf die Verteilung ihrer Messwerte untersucht werden. Die möglichen Messwertverteilungen bei zwei korrelierenden Prozessen ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Wie ersichtlich ist, sind mindestens zwei unterschiedlich rotierte Proben nötig, um die beiden Prozesse voneinander zu trennen. Dementsprechend ist ein wesentlicher Bestandteil des experimentellen Vorgehens das definierte Drehen der Proben zwischen den Prozessen.



**Abb. 6.2.:** Auswirkung der Korrelation zweier Prozesse auf die Verteilung der Messwerte.

## 6.2. Die Substratvorbehandlung

Als Substrat dient ein zwei Millimeter dickes Natriumsilikatfloatglas der Firma Pilkington mit dem Markennamen Optiwhite™ [Opt11]. Das in  $100 \cdot 100 \text{ mm}^2$  vorgeschchnittene Glas wird in  $50 \cdot 50 \text{ mm}^2$ -Stücke zerteilt und beschriftet. Es wird darauf geachtet, dass der Aufbau der Solarzelle auf der zinnfreien Seite des Floatglases<sup>1</sup> stattfindet. Beim Betrachten der Bruchkante des Glases und gleichzeitiger Beleuchtung mit UV-Licht fluoresziert die zinnhaltige Seite gelb und kann dadurch identifiziert werden. Zur Reinigung wird das Glas zunächst einer Betain HT Tensidlösung geschwenkt und anschließend mit einem in der Lösung getränktem Zellstofftuch abgerieben. Dadurch werden grober Schmutz und Fette von der Glasoberfläche entfernt. Anschließend wird die restliche Lösung unter fließendem Wasser abgespült. Nach einem zusätzlichen Abspülen mit deionisiertem Wasser wird das Glas unter einer Stickstoffströmung getrocknet. Ein letzter Reinigungsschritt erfolgt in der DC-Sputteranlage (siehe Abschnitt C.1). Hier wird die Glasoberfläche durch einen Plasmaätzschritt von letzten Verunreinigungen befreit [Bak80]. Das Plasmaätzen erfolgt in eine Argonatmosphäre mit einem Zusatz von 2 % Sauerstoff. Es wird ein Ionenstrom von 120 mA und eine Zeit von 120 s eingestellt. Die konstante Spannung beträgt rund 120 V. Der Ionenstrom wird durch eine automatische Regulierung des Kammerdrucks gesteuert.

## 6.3. Die Abscheidung des Molybdänrückkontaktes

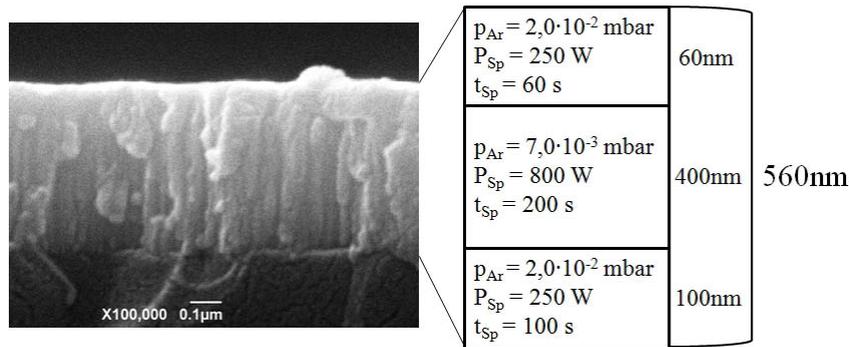
Auf die so gereinigten Substrate wird ein Molybdänrückkontakt mittels Sputtern in der DC-Sputteranlage aufgebracht (siehe Abschnitt C.1). Da die Substratreinigung keine Rotations-symmetrie aufweist, wird der Rückkontakt ohne nochmaliges Belüften der Sputterkammer direkt nach dem Plasmaätzschritt abgeschieden. Der Standardmolybdänrückkontakt besteht aus drei Schichten und berücksichtigt sowohl Ideen von Scofield et al. [SDA<sup>+</sup>95] als auch Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit [OHMW09]. Kernidee der Abscheidung des Rückkontaktes in drei Schichten ist die Aufteilung von gewollten Schichteigenschaften auf die einzelnen Schichten. Die vom Substrat aus gesehen erste Schicht dient der Haftung zwischen dem Molybdänrückkontakt und dem Glas. Die zweite Schicht ist auf eine gute elektrische Leitfähigkeit hin optimiert und dient daher dem Stromtransport der fertigen Solarzelle. Die dritte Schicht wiederum sorgt für eine optimale Haftung zwischen dem Absorber und dem Rückkontakt. Um diese Eigenschaften zu erreichen, muss der Argonsputterdruck zwischen den Abscheidungsprozessen der einzelnen Schichten variiert werden, da dieser, wie Scofield et al. [SDA<sup>+</sup>95] zeigt, maßgeblich die Verspannung, Leitfähigkeit und Haftung des Molybdäns beeinflusst.

Da sowohl die obere als auch die untere Schicht für eine gute Haftung sorgen soll, werden für beide Schichten die gleichen Abscheideparameter verwendet. Der Argonsputterdruck  $p_{Ar}$  beträgt

---

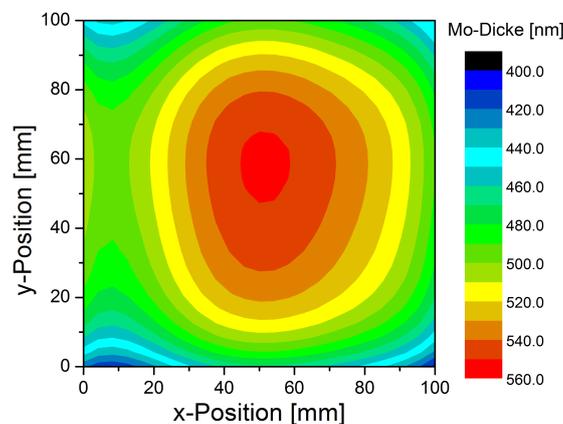
<sup>1</sup>Die Zinnkonzentration auf einer Seite des Glases resultiert aus dem Floatglasprozess.

## 6. Experimentelles Vorgehen



**Abb. 6.3.:** Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Standardmolybdänrückkontaktes auf Glas mit den Abscheideparametern des 3-Schichtsystems.

$2,0 \cdot 10^{-2}$  mbar und die Sputterleistung  $P_{Sp}$  250 W. Die Sputterzeit  $t_{Sp}$  für die erste Schicht beträgt 100 s, was einer Schichtdicke von etwa 100 nm entspricht. Die dritte Schicht ist bei einer Sputterzeit von 60 s dementsprechend nur etwa 60 nm dick. Die gute Leitfähigkeit der mittleren Schicht wird durch eine Absenkung des Sputterdrucks auf  $7,0 \cdot 10^{-3}$  mbar erreicht. Um die Sputterzeit für die angestrebte Schichtdicke von 400 nm zu reduzieren, wird die Sputterleistung auf 800 W erhöht. Die Sputterzeit beträgt dann 200 s. Die Gesamtschichtdicke des Rückkontaktes beträgt demnach etwa 560 nm, wie Abbildung 6.3 zeigt. Durch die Verwendung einer runden Sputterquelle, wie in Abschnitt C.1 beschrieben, kommt es zu einer Variation in der Schichtdicke des Rückkontaktes auf dem quadratischen Substrat, das radialsymmetrisch nach außen abfällt. Die Schichtdickenverteilung wurde mit Profilometrie bestimmt und ist in Abbildung 6.4 dargestellt.



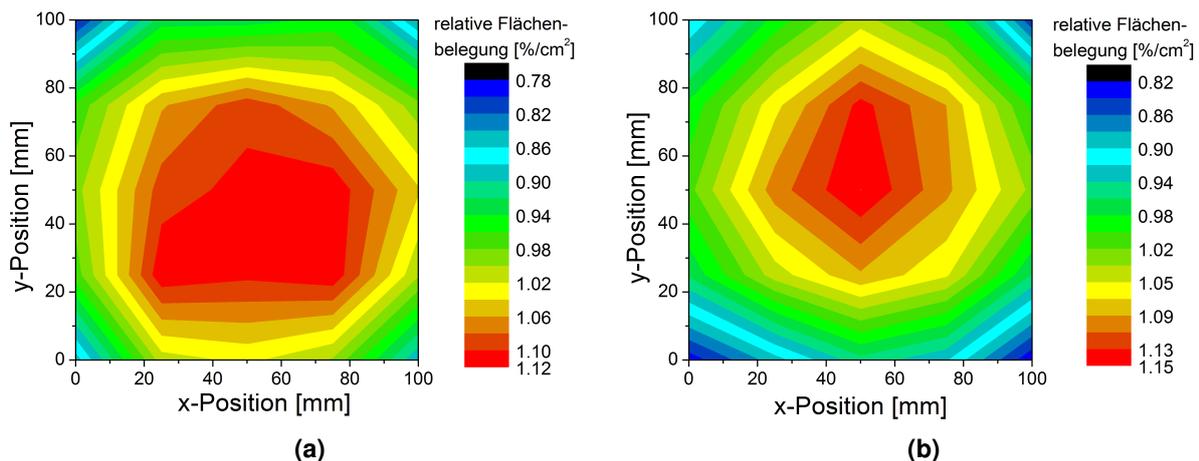
**Abb. 6.4.:** Darstellung der mit einem Profilometer gemessenen Schichtdickenverteilung des Molybdänrückkontaktes über eine Probenfläche von  $100 \cdot 100$  mm<sup>2</sup>.

### 6.4. Die Abscheidung des Cu/In-Precursors

Obwohl das Sputtern des Cu/In-Rückkontaktes ebenfalls in der DC-Sputteranlage (siehe Abschnitt C.1) stattfindet, wird die Sputterkammer vor der Precursorabscheidung zwischenbelüftet

## 6. Experimentelles Vorgehen

und die Proben kurz aus der Kammer genommen. Dabei werden die Proben gedreht und eventuell auf die Proben gefallene Metallfitter weggeblasen. Nach dem Wiedereinbau der Proben wird der metallische Precursor als Multilagensystem aufgebracht. Durch die dabei stattfindende Legierung der Elemente Kupfer und Indium werden die während der Selenisierung entstehenden Spannungen deutlich reduziert [OHMW09]. Es werden sechs In/Cu-Doppelschichten mit einem identischen Cu/In-Verhältnis gesputtert, insgesamt also zwölf Metalleinzelschichten, beginnend mit Indium. Die jeweilige Sputterleistung der Metalle ist so gewählt, dass bei einem Cu/In-Verhältnis von 0,90 in der Probenmitte jede Metallschicht eine Sputterzeit von 40 s benötigt. Die Sputterleistung bei Kupfer beträgt etwa 140 W und die bei Indium etwa 230 W. Die Zeit für die Abscheidung eines Precursors beträgt damit insgesamt 480 s. Das dabei deponierte Material entspricht einer späteren Absorberdicke von rund  $2\ \mu\text{m}$ . Gesputtert wird bei einem Argondruck von  $1,3 \cdot 10^{-2}$  mbar. Wie beim Molybdän, kommt es auch beim Sputtern von Kupfer und Indium zu einer nach außen abfallenden Dickenverteilung. Die relative Flächenbelegung der Kupfer- und Indiumatome ist in Abbildung 6.5 für eine Probenfläche von  $100 \cdot 100\ \text{mm}^2$  dargestellt.



**Abb. 6.5.:** Relative Flächenbelegung der (a) Indium- und (b) Kupferteilchen über eine Probenfläche von  $100 \cdot 100\ \text{mm}^2$ . Da reines Indium nicht als glatte Schicht, sondern sehr porös abgeschieden wird, ist eine Angabe der Schichtdicke nicht sinnvoll. Es wurde daher für beide Elemente die Massenverteilung der abgeschiedenen Schichten durch Wiegen auf einer Mikrowaage bestimmt und in eine atomare Verteilung umgerechnet.

Die Verteilungen beider Metalle weisen eine gute radiale Symmetrie auf. Allerdings sind ihre Mittelpunkte leicht gegeneinander verschoben. Dadurch schwankt das Cu/In-Verhältnis, das mittig einen Wert von 0,90 haben soll, über der gesamten Probenfläche zwischen 0,80 und 0,98. Die gesamte Cu/In-Verteilung über einer  $100 \cdot 100\ \text{mm}^2$ -Probe ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Bei der Auswertung verschiedener Proben muss deshalb darauf geachtet werden, welchen Einfluss die genaue Probenstöchiometrie auf die Messergebnisse hat.

## 6. Experimentelles Vorgehen

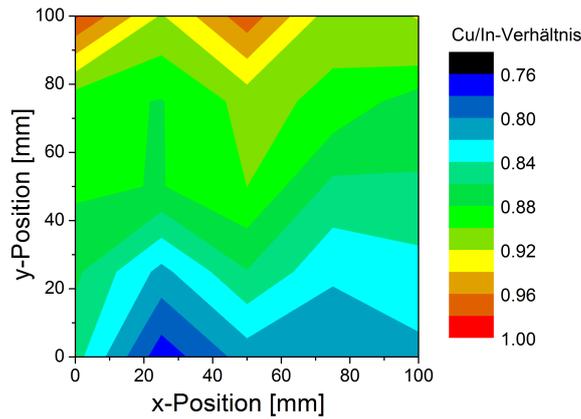


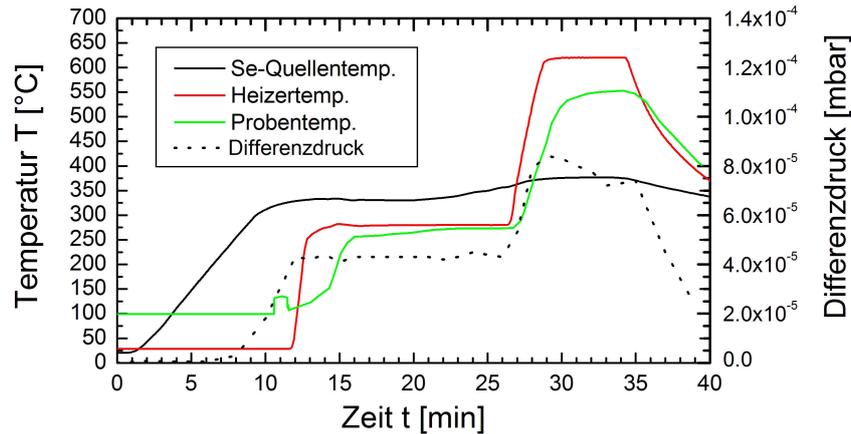
Abb. 6.6.: Das Cu/In-Verhältnis über einer  $100 \cdot 100 \text{ mm}^2$ -Probe.

### 6.5. Die Selenisierung

Die Selenisierung erfolgt in der in Kapitel 4 beschriebenen Bedampfanlage. Nach dem Einbau der Proben und dem Einschleusen in die Anlage wird der Probenteller bis auf wenige Millimeter unter den Heizer gefahren. Anschließend beginnt der Selenisierungsprozess. Die Profile der Temperaturen und des Differenzdruckes des Prozesses sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Entsprechend dem Stand der aktuellen Forschung wurde sich für ein zweistufiges Temperatur- und Selendruckprofil entschieden, um eine optimale Absorberbildung zu gewährleisten. Ziel der ersten Prozessstufe ist der vollständige Umsatz des metallischen Precursors zu Kupfer- und Indiumseleniden, möglichst ohne dabei  $\text{CuInSe}_2$  zu bilden. In der zweiten Stufe sollen dann die Metallselenide zu  $\text{CuInSe}_2$  reagieren. Entscheidend für die Festlegung der Prozessparameter der beiden Stufen ist die Kenntnis der Abhängigkeit der Phasenbildungsprozesse von diesen. Daher wurden diese in Kapitel 5 genau untersucht. Die Ergebnisse flossen vor allem in die Optimierung der ersten Stufe ein.

Zu Prozessbeginn wird die Selenquelle mit  $0,75 \text{ }^\circ\text{C/s}$  aufgeheizt bis ein Differenzdruck von  $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  erreicht ist, was einer Selenrate von  $100 \text{ nm/min}$  entspricht. Die Selenquellentemperatur beträgt dabei rund  $330 \text{ }^\circ\text{C}$ , hängt aber leicht vom Füllstand der Quelle ab. Etwa  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  vor Erreichen der Endtemperatur muss die Quellenblende geöffnet werden, da sonst nicht der reale Differenzdruck abgelesen werden kann. Das Öffnen der Quellenblende wird von einem kurzen Anstieg der mit dem Pyrometer gemessenen Probentemperatur begleitet, der auch in Abbildung 6.7 zu sehen ist. Da die Proben zu diesem Zeitpunkt aber noch durch die Probenblende geschützt werden, handelt es sich bei dem gemessenen Temperaturanstieg höchstwahrscheinlich um eine Reflexion der thermischen Strahlung der Selenquellenheizung an der Probenblende. Erst bei Erreichen des Differenzdruckes von  $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  wird die Probenblende geöffnet und eine Probenrotation von  $2 \text{ U/min}$  eingestellt. Mit dem Substratheizer wird bei maximaler Heizrate

## 6. Experimentelles Vorgehen



**Abb. 6.7.:** Temperatur- und Differenzdruckprofil der Selenisierung

eine Temperatur von 280 °C angesteuert. Das Einschalten der Substrateheizung ist gleichzeitig der Beginn der ersten Stufe der Selenisierung. Wie in Abbildung 6.7 dargestellt ist, dauert der Aufheizvorgang des Heizers etwa 1,5 min. Die Proben selbst benötigen etwas länger. Da sich allerdings während des Aufheizens die Oberflächenzusammensetzung der Proben durch den Selen einbau stark ändert, kommt es vermutlich auch zu Veränderungen des Emissionsgrades der Probenoberflächen. Das führt zu Ungenauigkeiten bei der Messung der Probentemperatur mit dem Pyrometer während des Aufheizvorgangs. Nach Erreichen von 280 °C wird diese Temperatur, unter Beibehaltung des Differenzdrucks, für 13,5 min gehalten. Die Selenisierungszeit für diese Stufe beträgt also insgesamt 15 min und es werden etwa 1500 nm Selen aufgedampft. Die Probentemperatur liegt 10 bis 20 °C unter der Substrateheizertemperatur, also bei 260 bis 270 °C. Mit dem Ende der ersten Stufe wird die Substrateheizertemperatur auf 620 °C eingestellt und diese mit der maximalen Heizrate angefahren. Die Temperatur entspricht der maximalen Temperatur, bevor eine Deformation der Substrate auftritt. Da die Proben bereits in der ersten Stufe nahezu vollständig mit Selen abgesättigt wurden, muss in der zweiten Stufe lediglich ein Selenverlust der Proben bei den hohen Temperaturen ausgeglichen werden. Dazu wird die Selenquellentemperatur angehoben, bis ein Differenzdruck von  $7,2 \cdot 10^{-5}$  mbar erreicht ist. Das entspricht einer Selenrate von 200 nm/min. Da der Differenzdruck leicht verzögert auf eine Änderung der Selenquellentemperatur reagiert, kann es zu einem leichten Übersteuern des Differenzdruckes kommen, wie auch in Abbildung 6.7 zu sehen ist. Das Aufheizen der Substrateheizung von 280 auf 620 °C dauert etwa 3 min. Anschließend werden die Proben für 5 min bei konstanter Temperatur und konstantem Differenzdruck selenisiert. Wie in Abbildung 6.7 zu sehen ist, ist bei dieser hohen Temperatur die Differenz zwischen Heizer- und Probentemperatur deutlich größer. Die Probentemperatur erreicht etwa 550 °C. Mit dem Ende der zweiten Stufe werden sowohl die Selenquelle als auch die Substrateheizung ausgeschaltet und die Proben kühlen ohne zusätzliche Kühlung ab. Um weiterhin Selenverluste der Proben zu vermeiden, bleibt die Selenquellenblen-

de offen bis die Proben eine Temperatur von 450 °C erreicht haben. Da die Selenquelle recht langsam abkühlt, kommt in dieser Zeit noch genügend Selen aus der Quelle, um einen möglichen Verlust auszugleichen. Anschließend kann auch die Probenrotation ausgeschaltet werden. Die Probenblende bleibt bis zum Ausbau der Proben offen.

### 6.6. Die Cadmiumsulfid-Abscheidung im chemischen Bad

Als Pufferschicht wird eine im chemischen Bad abgeschiedene CdS-Schicht verwendet, wie es für die hocheffizientesten CuInSe<sub>2</sub>-basierten Dünnschichtsolarzellen üblich ist [JHL<sup>+</sup>11]. Als Cadmiumquelle wird CdSO<sub>4</sub>, mit einer Reinheit von 99,99 %, verwendet. Schwefel wird über Thioharnstoff (CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), mit einer Reinheit von 99+ %, in die Lösung eingebracht und eine 28 bis 30 %-ige Ammoniaklösung, mit einer Reinheit von 99,99 %, erzeugt das basische Niveau der Lösung und dient als Komplexbildner [HKN<sup>+</sup>98]. Das Gesamtvolumen der Lösung für vier 50 · 50 mm<sup>2</sup>-Proben beträgt rund 560 ml.

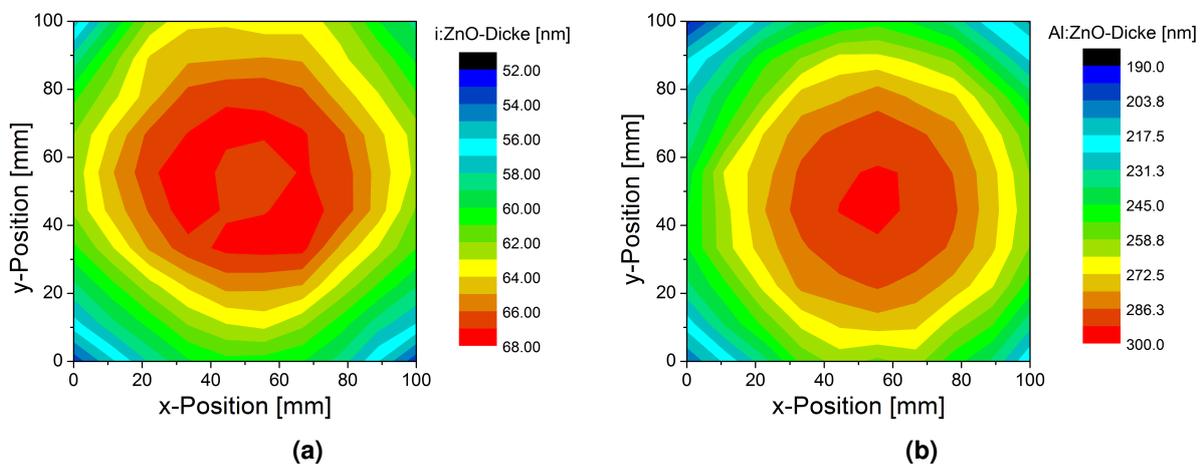
Die Thioharnstoffkonzentration in der fertigen Lösung beträgt 80 mmol/l. Dafür werden 3,410 g Thioharnstoff mit 90 ml deionisiertem Wasser gemischt. Da im Thioharnstoffpulver oft geringe Mengen nicht löslicher Bestandteile enthalten sind, wird die Lösung zusätzlich filtriert. In einem separatem Gefäß werden 0,192 g CdSO<sub>4</sub> mit 24 ml deionisiertem Wasser und 47 ml Ammoniaklösung gemischt. Die Konzentration von Cadmium in der fertigen Lösung beträgt 1,65 mmol/l und die von Ammoniak 1,25 mol/l, wodurch ein pH-Wert zwischen 11,8 und 12,0 erzeugt wird. Die Konzentrationen der Stoffe in Lösung sind somit vergleichbar mit Literaturdaten [CKC<sup>+</sup>07, GMH98]. Das vorherige Mischen der CdSO<sub>4</sub>-Lösung mit der Ammoniaklösung verbessert die Löslichkeit des Cadmiumsalzes und verdünnt gleichzeitig die Ammoniaklösung, wodurch weniger Ammoniak durch Verdampfen während der Vorbereitungszeit verloren geht. Das noch fehlende deionisierte Wasser (399 ml) wird bereits in das eigentliche Reaktionsgefäß gegeben. Nach Abschluss der Vorbereitungen werden die Proben aus der ULS 400 ausgebaut und in den Probenhalter für das chemische Bad eingebaut. Durch den Ausbau der Proben erst kurz vor dem chemischen Bad ist die Aufenthaltsdauer der Proben an Luft so kurz wie möglich und eine Oxidation der Probenoberfläche wird minimiert. Nach dem Einbau der Proben in den Halter wird möglichst zügig zuerst die Thioharnstofflösung zu dem Wasser ins Reaktionsgefäß gegeben. Anschließend folgt die Cadmium-Ammoniak-Lösung und als letztes die Proben. Das Reaktionsgefäß wird nun in das auf 65 °C vorgeheizte Wasserbad gestellt und die Zeitmessung beginnt. Unter ständigem Rühren sowohl des Wasserbades als auch der Lösung wird in 12 min 30 s eine 50 bis 60 nm dicke CdS-Schicht auf den Proben abgeschieden. Nach dem Ablauf der Prozesszeit werden die Proben aus der Lösung genommen und mit deionisiertem Wasser gründlich abgespült und anschließend in einem Stickstofffluss getrocknet. Der Aufbau des chemischen Badprozesses ist in Abschnitt C.1 dargestellt.

## 6.7. Die Zinkoxid-Fensterschichtabscheidung

Die Zinkoxidfensterschicht besteht, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, aus einer intrinsischen und einer aluminiumdotierten Zinkoxidschicht. Beide werden in der HF-Sputteranlage abgeschieden (siehe Abschnitt C.1). Wie Abbildung 6.8 zeigt, kommt es auch bei diesem Prozess zu einer ausgeprägten Radialsymmetrie der Schichtdicken.

Direkt auf die CdS-Pufferschicht wird die intrinsische Zinkoxidschicht (i:ZnO) abgeschieden. Die Sputterleistung beträgt dabei 150 W und der Gasdruck  $2,8 \cdot 10^{-3}$  mbar. Entscheidend für eine gute Transparenz und einen hohen spezifischen Widerstand der Schicht ist die Verwendung von Argon mit einem 2%-igen Zusatz an Sauerstoff als Prozessgas. Der reaktiv eingebaute Sauerstoff verhindert die Bildung zusätzlicher Sauerstoffvakancen  $V_O$  im ZnO, die als Donatoren wirken und dadurch eine Erhöhung der Leitfähigkeit bewirken würden [zAL<sup>+</sup>05]. Bei einer Sputterzeit von 13 min liegt die Schichtdicke auf einer  $100 \cdot 100 \text{ mm}^2$ -Probe zwischen 52 und 68 nm.

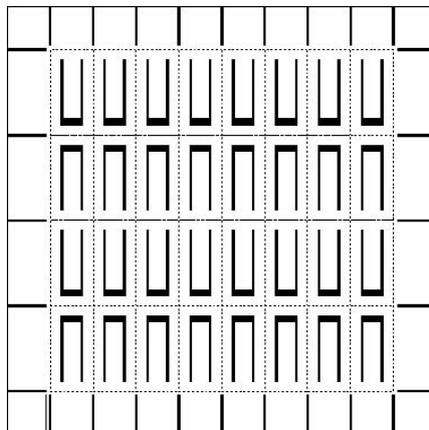
Vor der Abscheidung der aluminiumdotierten Zinkoxidschicht (Al:ZnO) werden die Proben nochmals ausgebaut, gedreht und wieder in die HF-Sputteranlage eingebaut. Die Schichtdicken dieser Schicht variieren zwischen 190 nm in den Ecken und 300 nm in der Probenmitte. Die Sputterzeit bei der Abscheidung des Al:ZnO beträgt 20 min, bei einer Sputterleistung von 200 W und Gasdruck von  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mbar. Im Gegensatz zum i:ZnO muss reines Argon als Prozessgas verwendet werden, da sonst der Schichtwiderstand drastisch steigt und die Transmission sinkt. Beim Al:ZnO sind die entstehenden  $V_O$  zur Erhöhung der Leitfähigkeit erwünscht [zAL<sup>+</sup>05].



**Abb. 6.8.:** Schichtdickenverteilung der (a) i:ZnO und (b) Al:ZnO-Fensterschicht über die Probenfläche von  $100 \cdot 100 \text{ mm}^2$ .

## 6.8. Die Abscheidung des Frontgrids

Auf das ZnO-Fenster werden, als letzter Schritt der Prozesskette, metallische Kontakte, das sogenannte Frontgrid aufgebracht. Das schattet zwar Teile der Solarzelle ab, verbessert jedoch die Stromsammlung so erheblich, dass der Verlust durch die Abschattung überkompensiert wird. Abbildung 6.9 zeigt die Anordnung der Kontaktfinger auf einer  $50 \cdot 50 \text{ mm}^2$ -Probe. Wie man sieht, befinden sich auf jeder Probe 32 einzelne Zellen mit einer Größe von  $5 \cdot 10 \text{ mm}^2$ . Die Zellen werden durch Ritzen mit einer sehr feinen Nadel vereinzelt. Um die Zellfläche befindet sich ein Rand von 5 mm auf jeder Probenseite. Dort wird der Rückkontakt durch das Abkratzen der Schicht freigelegt. Die metallischen Kontakte selbst sind so dimensioniert, dass sie  $4,5 \text{ mm}^2$  der Zellfläche abschatten, was etwa 9 % der gesamten Zellfläche entspricht. Die Kontakte werden wieder in der DC-Sputteranlage aufgebracht. Dafür werden Hartnickelmasken verwendet, die magnetisch auf den Proben fixiert werden. Anders als die meisten Gruppen, die  $\text{CuInSe}_2$ -basierte Solarzellen herstellen [AJM<sup>+</sup>04, JHL<sup>+</sup>11], werden im Rahmen dieser Arbeit keine Ni/Al-Kontakte verwendet, sondern gesputterte Mo/Cu/Mo-Kontakte. Die erste Molybdänschicht mit einer Dicke von 200 nm wird für 100 s bei einer Sputterleistung von 800 W und einem Argondruck von  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mbar gesputtert. Da ,wie in Kapitel 8 gezeigt wird, Molybdän einen sehr niedrigen spezifischen Kontaktwiderstand zu Al:ZnO hat, wird es im Kontaktfinger als Kontaktschicht zwischen Al:ZnO und Kupfer eingesetzt. Kupfer stellt mit einer Dicke von rund 800 nm den größten Teil des Kontakts dar. Es wird für 300 s bei einer Sputterleistung von 400 W und einem Argondruck von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mbar abgeschieden. Seine Aufgabe besteht in der Stromleitung im Kontakt, durch den sehr geringen spezifischen Widerstandes von Kupfer. Die abschließende Molybdänschicht der Kontakte wird für 60 s mit den gleichen Parametern wie die erste Molybdänschicht abgeschieden. Daraus ergibt sich eine Schichtdicke von etwa 120 nm. Ihre wesentliche Aufgabe ist der Schutz der Kupferschicht vor Oxidation.



**Abb. 6.9.:** Darstellung der Anordnung der metallischen Kontaktfinger bei einer  $50 \cdot 50 \text{ mm}^2$ -Probe.

# 7. Variation des Cu/In-Verhältnis

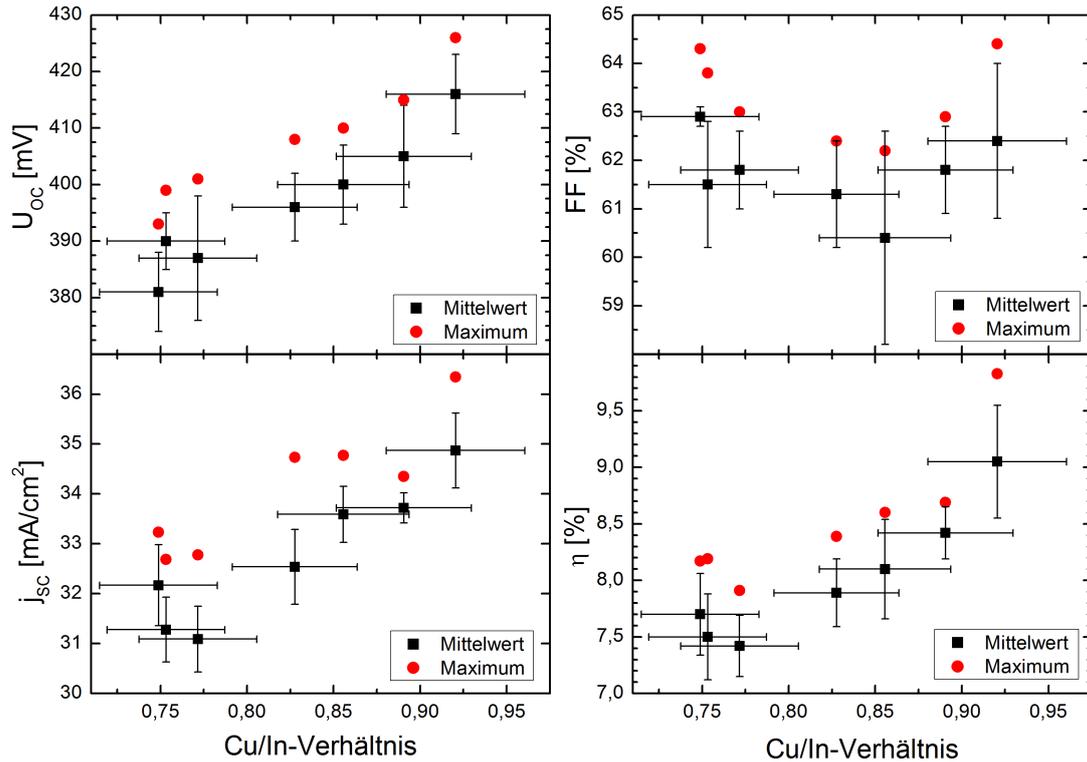
Dieses Kapitel untersucht die Auswirkungen einer gezielten Variation des Cu/In-Verhältnisses auf die Eigenschaften von Solarzellen und Absorbern. Es werden im Besonderen die Auswirkungen der dadurch zusätzlich eingebrachten intrinsischen Defekte (vgl. Abschnitt 2.1) auf die elektro-optischen und strukturellen Eigenschaften der CuInSe<sub>2</sub>-Absorber und Solarzellen betrachtet. Außerdem wurde in Kapitel 6 gezeigt, dass es durch die Sputtergeometrien der Metallquellen zu einer Variation des Cu/In-Verhältnisses über die Probenfläche einer jeden Probe kommt. Eine gezielte Variation des Verhältnisses hilft daher, besser die Einflüsse dieser systematischen Variation auf weitere Messergebnisse abschätzen zu können.

Die Variation des mittleren Cu/In-Verhältnisses der Proben wurde durch eine Variation der Indiumsputterleistung zwischen 170 und 240 W bei einer konstanten Kupfersputterleistung von 140 W erreicht. Die mittleren Cu/In-Verhältnisse liegen dadurch zwischen 0,74 und 1,02. Das wurde durch energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDX) überprüft. Alle weiteren Parameter und Prozesse entsprechen dem Standardprozess. Die untersuchten CuInSe<sub>2</sub>-Absorber wurden durch Abätzen des Frontkontaktes in einer 5%-igen HCl-Lösung von bereits elektro-optisch charakterisierten Zellen präpariert. Bei den vergleichenden Messungen wurden entweder das statistische Mittel über die gesamte Probe oder im Bezug auf das Cu/In-Verhältnis gleiche Probenbereiche verwendet.

## 7.1. Elektro-optische Charakterisierung

Als erstes wurde das Strom-Spannungs-Verhalten (IU) der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen mit verschiedenen Cu/In-Verhältnissen überprüft. Die aufgenommenen Kennlinien wurden mit Hilfe des Eindiodenmodells, entsprechend Kapitel 3, modelliert. Die aus der Modellierung der gemessenen Kennlinien bestimmten Daten der Solarzellen, bis zu einem mittleren Cu/In-Verhältnis von etwa 0,93, sind in Abbildung 7.1 und Abbildung 7.2 dargestellt. Die Kenndaten der Schichten mit einem Verhältnis größer 1,0 sind nicht in den Graphen enthalten, da die Strom-Spannungskurven dieser Proben stark von der Diodenkurvenform abweichen und sich daher nur schwierig mit dem Eindiodenmodell auswerten lassen. Begründet werden kann dieses Verhalten mit der Segregation von Cu<sub>2-x</sub>Se an der Absorberoberfläche [DRS06, ASW98], wie sie auch aus dem Cu<sub>2</sub>Se-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Phasendiagramm hervorgeht (vgl. Anhang A). Dadurch kommt es zu Kurzschlüssen am p-n-Übergang, wodurch die Solarzelleffizienzen drastisch sinken. Ein solches Verhalten ist auch in der Literatur beschrieben [MEE<sup>+</sup>90, ASW98]. Für Cu/In-Verhältnisse kleiner eins wachsen sowohl die mittlere Leerlaufspannung als auch die mittlere Kurzschlussstromdichte der Proben, mit wachsendem Cu/In-Verhältnis, nahezu linear um jeweils etwa 10 % an. Da sich der Füllfak-

## 7. Variation des Cu/In-Verhältnisses



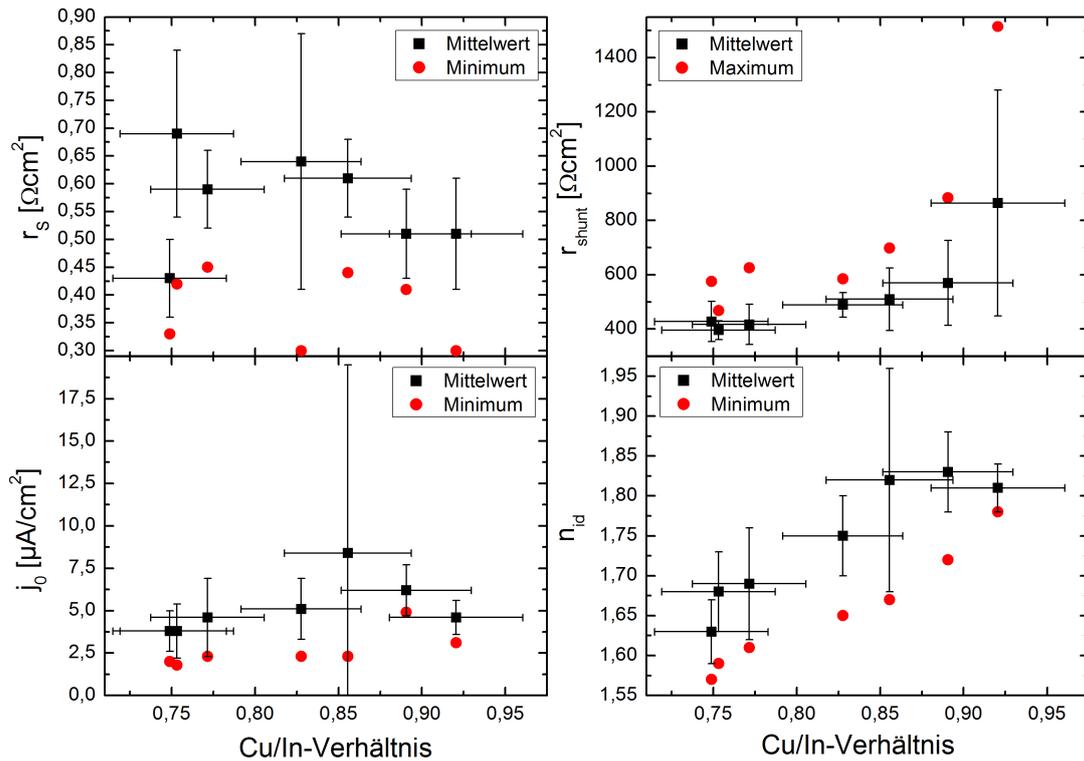
**Abb. 7.1.:** Graphische Darstellung der Leerlaufspannung  $U_{OC}$  (l.o.), Kurzschlussstromdichte  $j_{SC}$  (l.u.), des Füllfaktors FF (r.o.) und des Wirkungsgrades  $\eta$  (r.u.) von  $CuInSe_2$ -Solarzellen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit ihres mittleren Cu/In-Verhältnisses. Die Fehlerbalken der Abszissenachse entsprechen dem Messfehler, die der Ordinatenachse der Standardabweichung des Mittelwerts.

tor, innerhalb der Standardabweichung, nicht signifikant ändert, resultiert aus der Veränderung der ersten beiden Kennwerte ein Anstieg des mittleren Wirkungsgrades der Solarzellen um etwa 20 %, von 7,4 % auf über 9 %. Abbildung 7.2 zeigt weiterhin, dass sowohl der spezifische Parallelwiderstand als auch der Diodenidealitätsfaktor mit steigendem Cu/In-Verhältnis anwachsen, während der Serienwiderstand und die Sperrstromdichte, im Rahmen der Streuung, unverändert bleiben. Das Anwachsen des Diodenidealitätsfaktors deutet auf eine stärkere Rekombination der Ladungsträger innerhalb der Raumladungszone gegenüber der quasi-neutralen Zone hin [HL09]. Dies kann auf eine größere Defektdichte innerhalb der Raumladungszone oder auf eine geringere Defektdichte in der quasi-neutralen Zone des Absorbers deuten.

Neben dem Strom-Spannungs-Verhalten wurde weiterhin die externe Quanteneffizienz (EQE) der Proben vermessen. Durch die Modellierung der Daten, unter Verwendung der in Kapitel 3 beschriebenen Gleichung 3.6, konnte die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger bestimmt werden. Ein Beispiel einer gemessenen und der dazu mit dem Modell simulierten EQE-Kurve ist in Abbildung 7.3 gezeigt.

Die Lebensdauer wird im Modell direkt als Parameter zur Anpassung an die Messkurve verwen-

## 7. Variation des Cu/In-Verhältnis

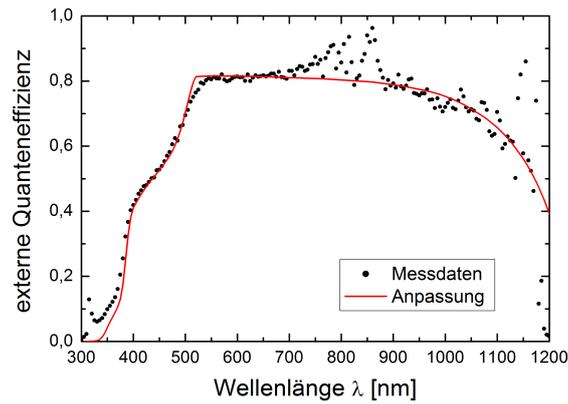


**Abb. 7.2.:** Graphische Darstellung des spez. Serienwiderstandes  $r_s$  (l.o.), spez. Parallelwiderstand  $r_{\text{shunt}}$  (r.o.), der Sperrstromdichte  $j_0$  (l.u.) und des Diodenidealitätsfaktors  $n_{\text{id}}$  (r.u.) von CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit ihres mittleren Cu/In-Verhältnisses. Die Fehlerbalken der Abszissenachse entsprechen dem Messfehler, die der Ordinatenachse der Standardabweichung des Mittelwerts.

det. Da, wie in Kapitel 3 deutlich wird, die Raumladungszonenbreite  $W$  einen sehr ähnlichen Einfluss auf die Modellierung hat wie die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger  $\tau_e$ , wurde  $W$  für jedes Cu/In-Verhältnis über Kapazitäts-Spannungs-Messungen (CV) bestimmt und als Konstante für die Modellierung benutzt. Die Ergebnisse der CV-Messungen und die bestimmte Lebensdauer, in Abhängigkeit des Cu/In-Verhältnisses, sind in Abbildung 7.4 dargestellt.

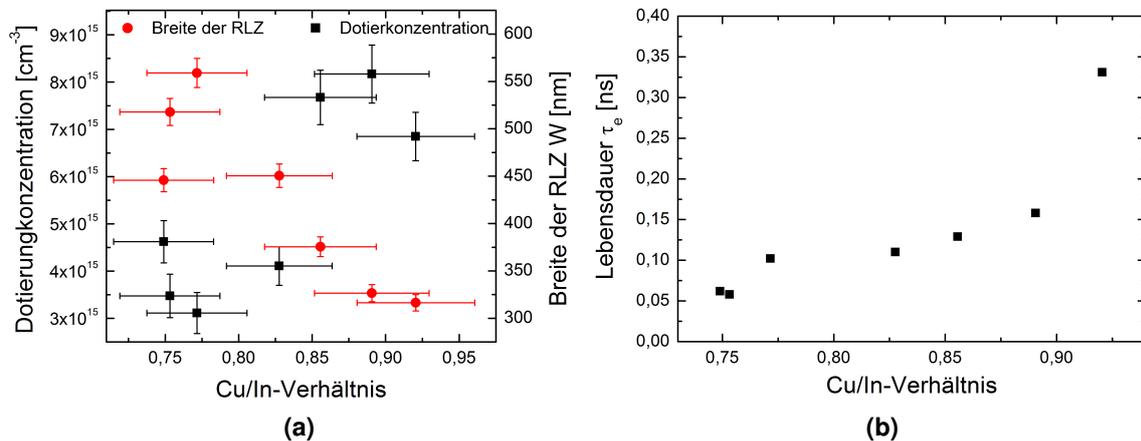
Wie die Ergebnisse der CV-Messungen zeigen, wächst die mittlere Dotierkonzentration des Absorbers mit zunehmendem Cu/In-Verhältnis an, wodurch die Breite der Raumladungszone abnimmt. Da die Dotierkonzentration des Absorbers maßgeblich die Leerlaufspannung der Zelle bestimmt [SN07], ist eine starke Korrelation zwischen der mittleren Dotierkonzentration und der Leerlaufspannung der Zellen zu erwarten. Dies wird durch einen Vergleich mit Abbildung 7.1 bestätigt. Damit lässt sich der Anstieg der Leerlaufspannung, bei Absorbern mit größeren Cu/In-Verhältnis, mit einem Anstieg der p-Dotierung erklären. Ebenso wie die Dotierung steigt auch die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger  $\tau_e$  mit steigendem Cu/In-Verhältnis an, wie Abbildung 7.4 zeigt. Auf eine Angabe des Fehlers bei der Bestimmung der Lebensdauer wurde verzichtet, da keine Aussage über den systematischen Fehler, aufgrund des experimentell bedingten

## 7. Variation des Cu/In-Verhältnis



**Abb. 7.3.:** Beispiel der Anpassung einer EQE-Messkurve mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Modell an der Probe mit einem Cu/In-Verhältnis von etwa 0,93.

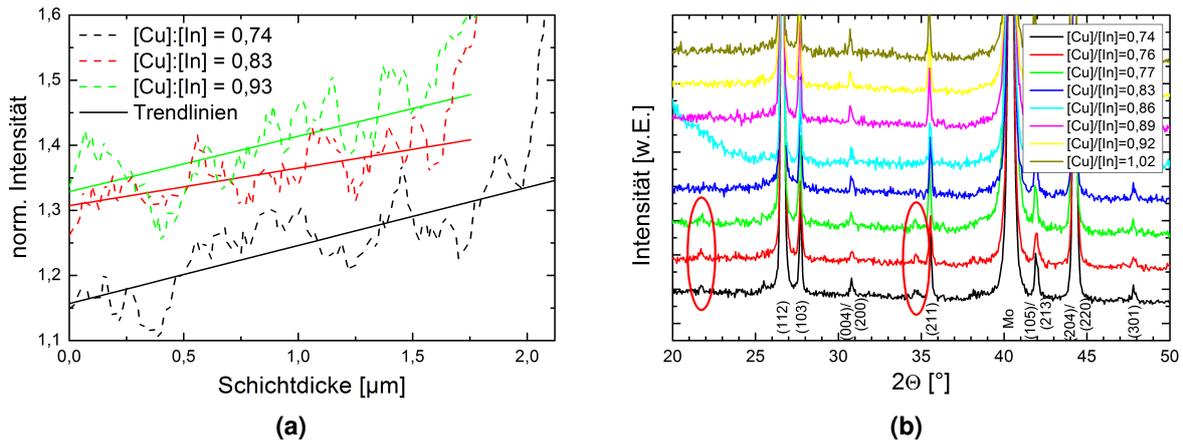
Abschneidens des Spektrums bei 1200 nm (vgl. Kapitel 3), gemacht werden kann. Sollte ein solcher Fehler vorliegen, ändert dies jedoch nichts an der grundlegenden Aussage. Das Anwachsen der Lebensdauer deutet auf eine geringere Defektdichte im Absorber hin. In Verbindung mit den Ergebnissen der IU-Messungen, die mit steigendem Cu/In-Verhältnis eine Verschiebung der Rekombination in die Raumladungszone zeigten, lässt sich schlussfolgern, dass diese weniger von der Defektkonzentration des Absorbers beeinflusst wird als die Rekombination in der quasi-neutralen Zone. Weiterhin erklärt eine geringere Defektdichte des Absorbers, und die dadurch steigende Lebensdauer der Minoritätsladungsträger, die steigende mittlere Kurzschlussstromdichte der Zellen mit wachsendem Cu/In-Verhältnis.



**Abb. 7.4.:** (a) Abhängigkeit der mittleren Dotierkonzentration (linke Ordinate) und Breite der Raumladungszone (RLZ)  $W$  (rechte Ordinate) vom Cu/In-Verhältnis der Absorbers. Die Fehlerbalken der Abszissenachsen entsprechen dem Messfehler, die der Ordinatenachse der Standardabweichung des Mittelwerts. (b) Aus den EQE-Messungen (siehe Abschnitt D.2) ermittelte Lebensdauer der Minoritätsladungsträger  $\tau_e$  in Abhängigkeit des Cu/In-Verhältnisses der Proben.

## 7.2. Strukturelle Charakterisierung

Nach der elektro-optischen Charakterisierung der kompletten Solarzellen wurden die Absorber der Zellen mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Röntgenbeugung (XRD) strukturell charakterisiert. Abbildung 7.5 zeigt die Ergebnisse der EDX- und XRD-Messungen an den Absorbern mit verschiedenen Cu/In-Verhältnissen.



**Abb. 7.5.:** (a) Ergebnisse von EDX-Linienscans an mechanisch polierten Bruchkanten von  $\text{CuInSe}_2$ -Absorbern mit verschiedenen Cu/In-Zusammensetzungen bei 10 kV Beschleunigungsspannung. Die Intensität der CuL-Linie wurde auf die InL-Linie normiert. b) Ergebnisse von Röntgenbeugungsmessungen an  $\text{CuInSe}_2$ -Absorbern mit unterschiedlicher Cu/In-Zusammensetzung. Die Orientierungen der dargestellten  $\text{CuInSe}_2$ -Reflexe sind indiziert. Rot eingekreist sind Reflexe, die eindeutig einer  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ -Phase zugeordnet werden können [PLB04]. Der (110)-Reflex des Molybdänrückkontaktes ist mit Mo markiert.

Die Ergebnisse der EDX-Linienscans spiegeln im Wesentlichen die integrale Zusammensetzung der untersuchten Cu/In-Verhältnisse über die gesamte Schichtdicke wieder. So weist die Probe mit einem integralen Cu/In-Verhältnis von 0,93 über die gesamte Schichtdicke ein deutlich größeres Verhältnis der CuL- zur InL-Linie auf als die Probe mit einem integralen Verhältnis von 0,74. Das Verhältnis der Probe mit einer integralen Zusammensetzung von 0,83 liegt, erwartungsgemäß, zwischen beiden. Die Oberflächenschicht aller Proben scheint eine deutlich höhere Konzentration an Kupfer aufzuweisen. Bei diesem starken Anstieg der Kupferkonzentration handelt es sich allerdings um einen probenbedingten Messfehler. Da die Bruchkante aus einer kompletten Solarzelle präpariert wurde, befindet sich noch die ZnO-Schicht auf der Absorberoberfläche. Da die charakteristischen Röntgenlinien von Zink und Kupfer energetisch sehr ähnlich sind [TKA<sup>+</sup>09], lassen sie sich, instrumentell bedingt, nicht vollständig trennen. Deshalb verursacht die Röntgenfluoreszenz des Zinks ebenfalls einen Anstieg der Kupferlinie. Neben diesem Messartefakt an der Oberfläche, weisen alle Proben ein vom Rückkontakt zur Schichtoberseite

## 7. Variation des Cu/In-Verhältnis

ansteigenden Kupfergehalt auf. Die Trendlinien der Messpunkte verdeutlichen dies gut. Es ist nicht klar, ob es sich bei dem Anstieg des Kupfergehaltes auch um einen Messfehler handelt oder tatsächlich ein Gradient in den Proben vorliegt. Eine Abschätzung der Größe der Variation ergibt ein Cu/In-Verhältnis an der Absorberrückseite des 0,9-fachem der integralen Zusammensetzung. Die Zusammensetzung an der Oberfläche entspräche etwa dem 1,1-fachem. Diese Abschätzung stimmt sehr gut mit Ergebnissen von Alberts [Alb02] überein. In diesem Artikel wird für einen ähnlichen Prozess ebenfalls ein Kupfergradient innerhalb der Schicht gemessen. Es wird allerdings nicht erklärt, wodurch die Diskrepanz im Kupfergehalt zwischen der Probe vor und nach der Selenisierung entsteht, die bei näherer Betrachtung ganz offenbar vorliegt. Im Rahmen dieser Arbeit würde ein solcher Gradient, bei der Probe mit einer integralen Zusammensetzung von 0,93, auch zu einer kupferreichen Oberfläche führen, was die Funktionalität der Solarzellen stark beeinträchtigen würde. Da dies nicht der Fall ist, scheint der eventuell vorhandene Gradient innerhalb der Schicht zumindest deutlich geringer zu sein, als dass die Messungen nahelegen. Das wird auch von Messungen der Cu/In-Verteilung weiterer Standardabsorber mit Hilfe von Sekundärionenmassenspektrometrie bestätigt, die in Abschnitt D.3 dargestellt sind. Da es sich also zum größten Teil um ein Messartefakt handelt, kann geschlussfolgert werden, dass der angebotene Indiumüberschuss nahezu homogen in die Schichten eingebaut wird. Untersucht man die Proben mit XRD, so misst man im Wesentlichen die für  $\text{CuInSe}_2$  typischen Reflexe, wie in Abbildung 7.5b zu sehen ist. Bei genauerer Betrachtung findet man allerdings für Cu/In-Verhältnisse von kleiner 0,80 zusätzliche Reflexe, die eindeutig der  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ -Phase zugeordnet werden können [PLB04]. Diese Phase stand lange Zeit im Verdacht die Oberfläche einer jeden  $\text{CuInSe}_2$ -basierten Solarzelle zu bilden [SRS96, MFC<sup>+</sup>09]. Da die Daten aber eine homogene Verteilung des Indiumüberschusses zeigen, kann im Rahmen dieser Experimente darauf geschlossen werden, dass sich die mit der Röntgenbeugung nachgewiesene  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ -Phase nahezu homogen in der gesamten Schichttiefe verteilt. Zum Nachweis der  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ -Phase wurden auch Kathodolumineszenzuntersuchungen (CL) durchgeführt. Die Ergebnisse hierzu finden sich im Abschnitt D.2. Diese zeigen für die Proben mit einem integralen Cu/In-Verhältnis von kleiner 0,80 eine Lumineszenzlinie bei etwa 1,1 eV. Diese Energie ist deutlich größer als die Bandlücke von  $\text{CuInSe}_2$  und kann der  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ -Phase zugeordnet werden [KNF<sup>+</sup>01]. Damit bestätigen die CL-Messungen die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen.

### 7.3. Zusammenfassung und Diskussion im Rahmen von Defektmodellen

Wie in diesem Kapitel darlegt wird, hat das Cu/In-Verhältnis für den, im Rahmen dieser Arbeit, etablierten Prozess zur Herstellung von  $\text{CuInSe}_2$ -Solarzellen einen wesentlichen Einfluss auf deren Eigenschaften. Es konnte gezeigt werden, dass durch einen zu geringen Kupfergehalt des

## 7. Variation des Cu/In-Verhältnis

Absorbers die Wirkungsgrade der Solarzellen stark sinken. Maßgeblich wird dies durch Verluste in der Leerlaufspannung und im Kurzschlussstrom verursacht. Der Verlust der Leerlaufspannung konnte auf ein Absinken der Dotierkonzentration der Absorber mit sinkendem Cu/In-Verhältnis zurückgeführt werden. Gleichzeitig konnte in Absorbern mit Cu/In-Verhältnissen kleiner 0,80 die Phase  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  nachgewiesen werden. Dieses Verhältnis stimmt sehr gut mit den in der Literatur genannten Werten für das Auftreten dieser Phase überein [SSTS11]. Da es sich bei  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  um eine geordnete Defektphase handelt [ZWZKY98], weist ihre Bildung eindeutig auf die Zunahme von intrinsischen Defekten im  $\text{CuInSe}_2$  mit abnehmendem Cu/In-Verhältnis hin. In der Literatur wurden sowohl theoretisch als auch experimentell die Defekte  $V_{\text{Cu}}$ ,  $\text{In}_{\text{Cu}}$  und  $\text{Cu}_{\text{In}}$  im indiumreichen  $\text{CuInSe}_2$  gefunden [ZWZKY98, SSTS11]. Die Bildung des Defektkomplexes  $(2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}})$ , der schließlich zur Bildung der  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ -Phase führt, hat dabei kein Defektniveau innerhalb der Bandlücke [ZWZKY98]. Durch die Zunahme der Defekte und die Bildung von Defektkomplexen wird also effektiv die Dotierkonzentration des Absorbers gesenkt, da offenbar die dominanten flachen Akzeptorniveaus des  $V_{\text{Cu}}$ -Defektes neutralisiert werden. Zusätzlich senken nicht gebundene  $\text{In}_{\text{Cu}}$ -Defekte die p-Dotierung, da es sich dabei um einen donatorartigen Defekt handelt (vgl. Tabelle 2.1). Dieses Verhalten kann also das im Rahmen dieser Arbeit gefundene Absinken der Dotierkonzentration mit sinkendem Cu/In-Verhältnis erklären und das daraus resultierende Absinken der Leerlaufspannung. Auch das Absinken des Kurzschlussstromes kann mit der Zunahme an Defekten erklärt werden. Die Defektniveaus des  $\text{In}_{\text{Cu}}$ - und  $\text{Cu}_{\text{In}}$ -Defekts liegen im Gegensatz zum  $V_{\text{Cu}}$ -Defekt sehr tief in der Bandlücke und erhöhen die Rekombination der Ladungsträger. Da sich, wie gezeigt wurde, der Indiumüberschuss sehr gleichmäßig über die gesamte Absorberdicke einbaut, erhöht sich auch im gesamten Absorber gleichmäßig die Defektdichte und damit auch die Rekombination mit sinkendem Cu/In-Verhältnis. Das erklärt das beobachtete Absinken der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger und die Verschiebung der dominanten Rekombination in den Absorber. Beide Effekte, das Absinken der Leerlaufspannung und das Absinken des Kurzschlussstromes, die letztendlich zu einer deutlichen Reduktion des Wirkungsgrades führen, lassen sich also auf die Zunahme von intrinsischen Defekten im Absorber zurückführen. Zum Erreichen möglichst hoher Wirkungsgrade, für den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Prozess, bedeutet dies, dass ein integrales Cu/In-Verhältnis zwischen 0,9 und 1,0 eingestellt werden muss, da auch bei einem Verhältnis größer oder gleich eins keine funktionsfähigen Zellen hergestellt werden können. Weiterhin muss aufgrund des signifikanten Einflusses des Cu/In-Verhältnisses die herstellungsbedingte Schwankung desselbigen über die Probenfläche (vgl. Kapitel 6) bei der Auswertung von Ergebnissen beachtet werden.

# 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle

Obwohl die primäre Funktion des Molybdänrückkontaktes der Transport von in der Solarzelle erzeugten elektrischen Ladungsträgern ist, nimmt er darüber hinaus auch Einfluss auf andere Bereiche der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle. Wie bei einem Haus, bei dem eines der wichtigsten Elemente das Fundament ist, bildet auch der Molybdänrückkontakt das Fundament einer jeden hocheffizienten CuInSe<sub>2</sub>-basierten Solarzelle. Dies fängt bei der Haftung zwischen Rückkontakt und Substrat an [SDA<sup>+</sup>95], führt über den Natriumtransport [YCK<sup>+</sup>11, BGSR99], bis hin zur Bildung einer MoSe<sub>2</sub>-Schicht an der Grenzfläche zum Absorber, ohne die kein ohmscher Kontakt zwischen dem Molybdänrückkontakt und dem CuInSe<sub>2</sub>-Absorber entstehen würde [ABD<sup>+</sup>05]. Wie in diesem Kapitel gezeigt werden wird, nimmt die Beschaffenheit des Molybdänrückkontaktes sogar Einfluss auf die monolithische Serienschaltung in CuInSe<sub>2</sub>-Solarmodulen. Zu guter Letzt muss der Rückkontakt natürlich auch noch seine Primäraufgabe, den Stromtransport, erfüllen. Daher ist es wichtig die Eigenschaften des Rückkontaktes und deren Einflüsse auf die eben genannten Punkte genau zu untersuchen. Ein wichtiger Abscheideparameter des Rückkontaktes ist dabei der Argondruck während der Sputterabscheidung. Dieser nimmt Einfluss auf viele Eigenschaften des Molybdänrückkontaktes [SDA<sup>+</sup>95, YCK<sup>+</sup>11, ZBM<sup>+</sup>11]. Durch eine Variation des Argondruckes sollen daher im folgenden Kapitel die Eigenschaften des Rückkontaktes variiert und die Folgen für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen untersucht werden.

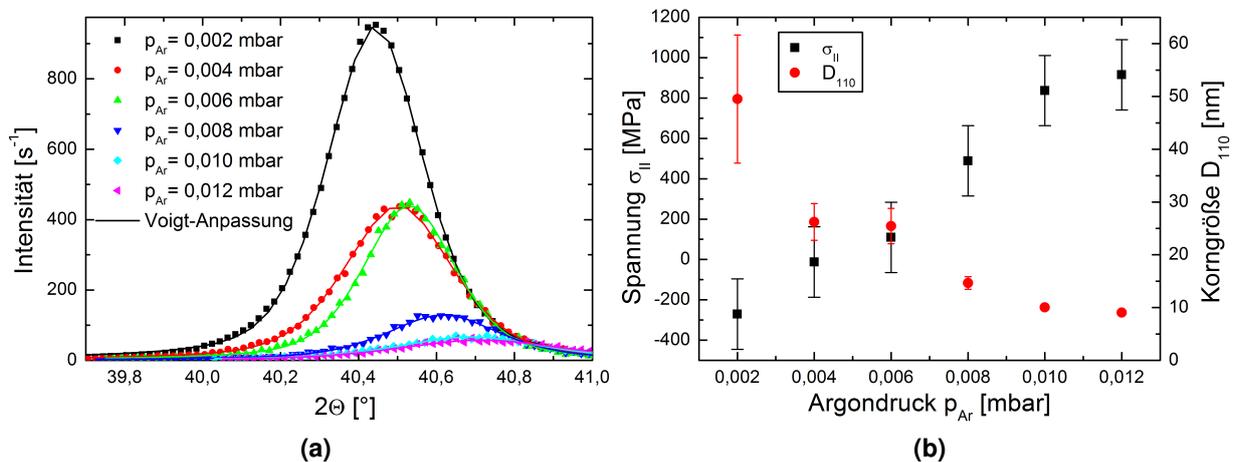
## 8.1. Eigenschaftsänderungen der Molybdänschichten

Zur Charakterisierung der Einflüsse des Argondrucks während der Sputterabscheidung  $p_{Ar}$  auf die Eigenschaften des Molybdänrückkontaktes wurden zunächst Molybdänschichten, bei Drücken zwischen  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mbar und  $1,2 \cdot 10^{-2}$  mbar, sowohl auf (100)-orientiertem Silizium als auch auf Natriumsilikatglas abgeschieden. Die Schichtabscheidung erfolgte bei einer Sputterleistung  $P_{Sp}$  von 800 W, für eine Zeit von 250 s. Die Silizium- und Glassubstrate wurden, wie in Kapitel 6 beschrieben, gereinigt und vor der Abscheidung der Molybdänschicht plasmageätzt. Nach dem Einbau der Substrate wurde der Rezipient bis auf seinen Basisdruck von etwa  $1,0 \cdot 10^{-7}$  mbar evakuiert. Dieses Vorgehen sollte eine möglichst geringe und vor allem konstante Kontamination der abgeschiedenen Schichten mit Sauerstoff zur Folge haben. Der genaue Sauerstoffanteil in den so

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle

abgeschiedenen Molybdänschichten ist nicht bekannt, liegt aber unter der Nachweisgrenze der energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Die Proben auf Silizium dienen Röntgenbeugungsmessungen (XRD) und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (REM). Die Proben auf Natriumsilikatglas dienen der Messung des spezifischen Widerstandes der Schichten.

Abbildung 8.1a zeigt die Ergebnisse der XRD-Messungen an den Molybdänschichten auf Silizium. Die Reflexwinkel der gemessenen Diffraktogramme wurden mit Hilfe des Si-(400)-Reflexes kalibriert [HM82b]. Wie häufig bei der Sputterabscheidung von Molybdändünnschichten bei Raumtemperatur beobachtet [ABD<sup>+</sup>05, GGH98], weisen auch die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten eine sehr starke (110)-Orientierung auf. Daher wurde dieser Reflex zur Charakterisierung der Schichten benutzt. Wie in Abbildung 8.1a zu sehen ist, resultiert aus der Variation des Sputterdrucks bei der Molybdänabscheidung eine deutliche Veränderung des Mo-(110)-Reflexes. Er verliert mit zunehmendem Argondruck bei der Schichtabscheidung deutlich an Intensität, wobei seine Halbwertsbreite zunimmt. Außerdem wird sein Maximum leicht zu größeren Reflexwinkeln verschoben. Letzteres lässt sich auf eine Änderung der Verspannung der Molybdänschichten, mit Variation des Argondrucks, zurückführen. Über Gleichung 3.1 lässt sich der Abstand der parallel zur Schichtoberfläche verlaufenden Netzebenen-schar bestimmen, der sich mit zunehmendem Sputterdruck verkleinert. Senkrecht zur Schichtoberfläche liegt also eine zunehmende Druckverspannung vor. Zur Messung der Spannung parallel zur Schichtoberfläche  $\sigma_{||}$ , mittels Röntgenbeugung, wird üblicherweise die  $\sin^2 \Psi$ -Methode angewandt [SDA<sup>+</sup>95, STSG09]. Mit Hilfe einiger Annahmen lässt sich  $\sigma_{||}$  für die Molybdänschichten



**Abb. 8.1.:** a) (110)-Röntgenbeugungsreflex der bei verschiedenen Argondrücken abgeschiedenen Molybdänschichten mit der Anpassung an eine Voigt-Funktion b) Verspannung und Korngröße der Molybdänschicht in Abhängigkeit des Sputterdrucks berechnet aus dem Reflexwinkel und der Halbwertsbreite des (110)-Reflexes. Die Fehler resultieren aus der maximalen Winkelauflösung des Messaufbaus bzw. aus den statistischen Fehlern der Anpassung des Reflexes mit der Voigt-Funktion.

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle

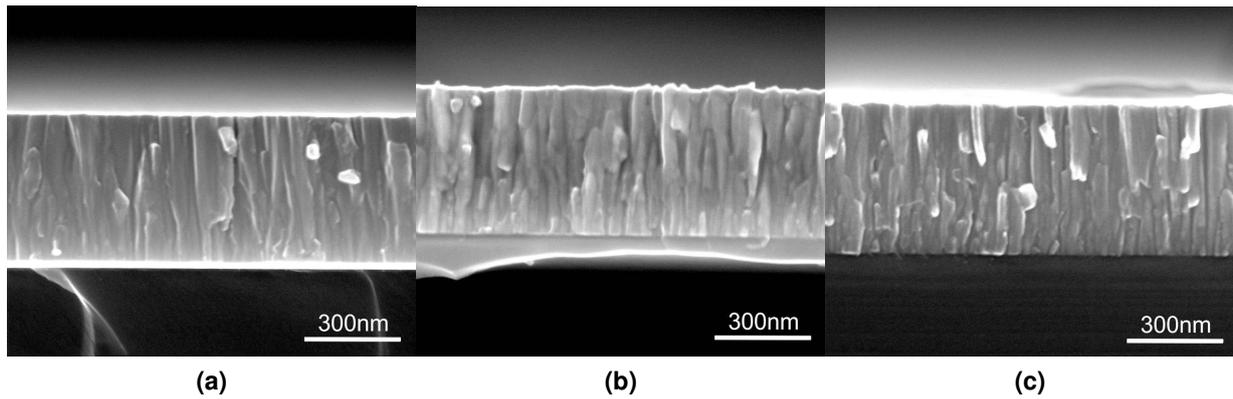
aber auch aus der gemessenen Verspannung senkrecht zur Oberfläche abschätzen. Die erste Annahme ist ein von der Verspannung unabhängiges Volumen der Einheitszelle des Molybdänkristalls und eine Dehnungs-Querdehnungskopplung. Als zweites wird eine isotrope Elastizität des Molybdänkristalls angenommen [SDA<sup>+</sup>95]. Da die Schicht eine (110)-Vorzugorientierung aufweist, wurde für die Rechnung nicht die eigentliche Einheitszelle benutzt, sondern eine größere Zelle deren Basisvektoren die Normalenvektoren der (001)-, (1 $\bar{1}$ 0)- und (110)-Ebenen bilden und sich damit im Bezugssystem der Probe und des Labors befindet. Die entsprechenden Gitterparameter sind dann  $a$ ,  $d_{1\bar{1}0}$  und  $d_{110}$ . Im unverspannten Kristall gilt,  $d_{1\bar{1}0,0} = d_{110,0} = (a_0/\sqrt{2})$  und  $a$  entspricht dem Tabellenwert  $a_0$  für Molybdän von 3,1470 Å [VCVC85]. Im verspannten Kristall gilt dies nicht mehr. Unter Beachtung der beiden Annahmen lässt sich dann die Dehnung der Schicht parallel zur Schichtoberfläche  $\epsilon_{\parallel}$  mit der einfachen Beziehung

$$\epsilon_{\parallel} = \sqrt{\frac{d_{110,0}}{d_{110}}} - 1$$

bestimmen. Multipliziert man  $\epsilon_{\parallel}$  mit dem Elastizitätsmodul des Molybdän von 369 GPa [HM79] erhält man den Wert für  $\sigma_{\parallel}$ . Die so berechneten Spannungen, in Abhängigkeit des verwendeten Argondrucks bei der Schichtabscheidung, sind in Abbildung 8.1b dargestellt. Die Fehler resultieren aus der maximalen Winkelauflösung des Messaufbaus. Wie man sieht, ist die Molybdän-schicht bei einem Argonsputterdruck von  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mbar, mit etwa -270 MPa, deutlich druckverspannt, wohingegen bei einem Sputterdruck von  $1,2 \cdot 10^{-2}$  mbar, mit etwa 920 MPa, eine sehr starke Zugverspannung vorliegt. Spannungsfreie Schichten erhält man bei Abscheidedrücken zwischen  $4,0 \cdot 10^{-3}$  und  $6,0 \cdot 10^{-3}$  mbar. Die mit der Abschätzung bestimmten Werte von  $\sigma_{\parallel}$  stimmen gut mit Literaturwerten überein [SDA<sup>+</sup>95, YCK<sup>+</sup>11].

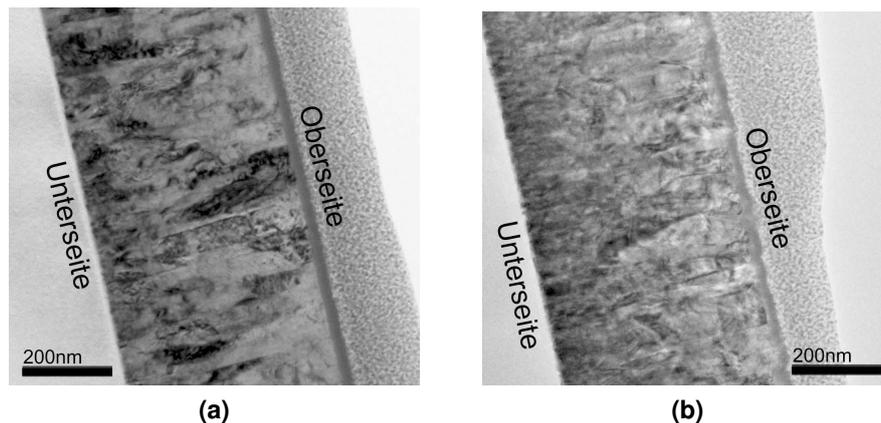
Auch die Korngröße der an der Röntgenbeugung beteiligten Kristallite  $D_{110}$  lässt sich, nach Umstellen von Gleichung 3.2 nach  $D_{hkl}$ , aus der Halbwertsbreite des gemessenen Mo-(110)-Reflexes berechnen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 8.1b dargestellt. Wie deutlich zu sehen ist, sinkt die Korngröße mit steigendem Sputterdruck. Um ausschließen zu können, dass die abnehmende Intensität des Mo-(110)-Reflexes, bei höheren Sputterdrücken, aus einer Verringerung der Schichtdicke resultiert, und zur Analyse der mikropischen Struktur der Schichten, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) von den Bruchkanten der Schichten gemacht. Diese sind in Abbildung 8.2 zu sehen. In Übereinstimmung mit profilometrischen Messungen (nicht gezeigt), zeigen die REM-Aufnahmen im untersuchten Druckbereich eine konstante Dicke von etwa 475 nm im Zentrum des Schichtdickenprofils. Eine Abnahme der Schichtdicke ist also kein Grund für die Abnahme der Intensität des Röntgenbeugungsreflex. Die mikroskopische Struktur der Schichten zeigt das typische säulenförmige Wachstum der Kristallite, wie es auch in der Literatur beschrieben wird [DKVH97]. Vergleicht man die bei un-

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle



**Abb. 8.2.:** REM-Aufnahmen der Bruchkanten der bei a)  $p_{Ar} = 4,0 \cdot 10^{-3}$  mbar, b)  $p_{Ar} = 8,0 \cdot 10^{-3}$  mbar, c)  $p_{Ar} = 1,2 \cdot 10^{-2}$  mbar abgeschiedenen Molybdänschichten.

terschiedlichen Drücken abgeschiedenen Schichten, so wirkt die bei geringerem Druck gesputterte Schicht kompakter als die bei höheren Drücken gesputterten. Bei einem Argonsputterdruck von  $4,0 \cdot 10^{-3}$  mbar (Abbildung 8.2a) sind die Körner breiter und es sind weniger Korngrenzen zu erkennen. Dagegen sind bei  $1,2 \cdot 10^{-2}$  mbar (Abbildung 8.2c) die einzelnen Körner kleiner. Zusätzlich zu den deutlich sichtbaren Korngrenzen senkrecht zur Schichtebene, lassen sich bei höheren Sputterdrücken auch in der Schichtebene Korngrenzen erkennen. Besonders in Substratnähe finden sich auch relativ kleine Körner. Insgesamt zeigen die REM-Aufnahmen aber für alle Sputterdrücke größere Körner als dies die XRD-Daten erwarten ließen. Daher wurden zusätzlich transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM), an der beim niedrigsten und der beim höchsten Sputterdruck hergestellten Probe, vorgenommen. Die Aufnahmen sind in Abbildung 8.3 abgebildet.



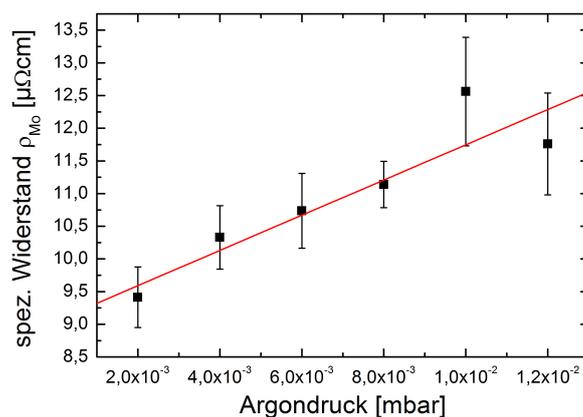
**Abb. 8.3.:** TEM-Aufnahmen der Querschnitte der bei a)  $p_{Ar} = 2,0 \cdot 10^{-3}$  mbar und b)  $p_{Ar} = 1,2 \cdot 10^{-2}$  mbar abgeschiedenen Molybdänschichten. Die Proben wurden mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) identisch präpariert.

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle

Wie man sieht, ist die Transmission des Elektronenstrahls in großen Teilen der Proben sehr unregelmäßig. Solche starken Schwankungen können durch ausgedehnte Kristallfehler, wie Versetzungen, Stapelfehler, Korngrenzen und Poren verursacht werden, die die transmittierenden Elektronen diffus streuen, wodurch diese nicht mehr zur Gesamtintensität beitragen. Hinzu kommen Spannungseffekte, die, wie bereits nachgewiesen, im Material vorhanden sind. Auffällig ist, dass die Intensität der transmittierten Strahlung besonders im unteren Bereich der Schichten, in der Nähe des Substrates, stark schwankt. Das ist in etwa der gleiche Bereich, in dem auch schon in Abbildung 8.2b,c deutlich kleinere Körner sichtbar sind. Vergleicht man die TEM-Aufnahmen der beiden Proben miteinander, so stellt man fest, dass bei der mit einem Argonsputterdruck von  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mbar gesputterten Schicht eine deutlich homogenere Transmission erfolgt als bei der bei  $1,2 \cdot 10^{-2}$  mbar gesputterten Probe. Dies bedeutet, dass bei einem hohen Sputterdruck deutlich mehr ausgedehnte Kristallfehler in der Schicht auftreten als bei niedrigen Drücken. Diese starke Zunahme der Kristallfehler erklärt auch die absinkende Intensität des Mo-(110)-Reflexes und die aus den XRD-Messungen bestimmten Korngrößen.

Die Erhöhung des Argondrucks bei der Schichtabscheidung der Molybdänschicht führt also zu einem stärkeren Amorphisierungsgrad und damit kleineren Körnern in den Schichten. Diese Ergebnisse decken sich mit der in der Literatur beschriebenen Zunahme der Porosität von Molybdänschichten mit zunehmenden Drücken bei der Schichtabscheidung [SDA<sup>+</sup>95, DKVH97, YCK<sup>+</sup>11].

Eine solche Zunahme an Kristallfehlern hat natürlich auch Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten, wie Abbildung 8.4 zeigt. Hier ist der spezifische Widerstand  $\rho_{\text{Mo}}$  der Molybdänschichten, in Abhängigkeit des bei der Abscheidung verwendeten Sputterdrucks, dargestellt. Es ergibt sich im untersuchten Druckbereich ein fast linearer Verlauf, weshalb auch eine lineare Anpassung der Messwerte vorgenommen wurde. Die Beziehung zwischen  $\rho_{\text{Mo}}$  und



**Abb. 8.4.:** Spezifischer Widerstand der Molybdänschichten in Abhängigkeit des Argondrucks bei der Schichtabscheidung mit linearer Anpassung.

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle

$p_{Ar}$  lautet

$$\rho_{Mo} = (2,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-4} \frac{\Omega\text{cm}}{\text{mbar}} \cdot p_{Ar} + (9,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}.$$

Der kleinste erreichte spezifische Widerstand liegt bei etwa  $9,5 \mu\Omega\text{cm}$  und ist damit nur knapp doppelt so groß wie der spezifische Widerstand von Volumenmaterial [HM82a]. Auch liegt er nur wenig über dem minimal erreichbaren, wie ein Vergleich mit der linearen Anpassung zeigt. In Anbetracht der starken strukturellen Änderungen in den Schichten im untersuchten Druckbereich, ändert sich der spezifische Widerstand allerdings nur geringfügig. Für die Auswahl des Druckes bei der Abscheidung der Molybdänschicht als Rückkontakt in der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle ist also der spezifische Widerstand der Schichten nur zweitrangig.

### 8.2. Einfluss auf die Eigenschaften der CuInSe<sub>2</sub>-Absorberschicht

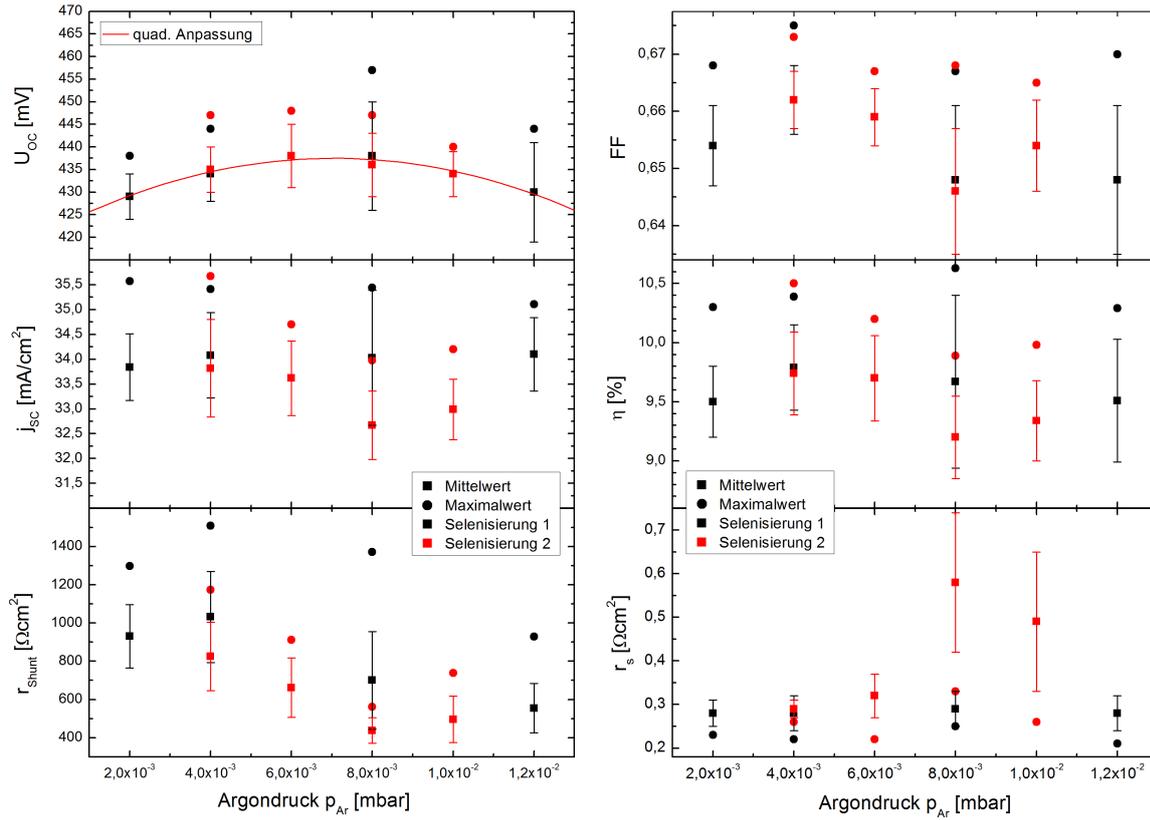
Für die Untersuchung der Einflüsse des bei der Molybdänabscheidung verwendeten Argondrucks auf die Eigenschaften des CuInSe<sub>2</sub>-Absorbers wurden, identisch zum vorigen Abschnitt, Molybdänschichten bei konstanten Argondrücken zwischen  $2,0 \cdot 10^{-3}$  und  $1,2 \cdot 10^{-3}$  mbar auf Natriumsilikatglas abgeschieden. Das Glas wurde, entsprechend dem Standardprozess, mechanisch gereinigt und vor dem Sputtern der Schichten plasmageätzt. Die Molybdänschichten wurden bei einer konstanten Sputterleistung von 800 W, in einer Zeit von 250 s, abgeschieden. Damit entsprechen ihre strukturellen und elektrischen Eigenschaften denen, der im vorigen Abschnitt diskutierten Schichten. Anschließend wurde der Absorber und die restlichen Schichten der Solarzelle, entsprechend des Standardprozesses, präpariert. Die Eigenschaften der Absorber wurden anhand elektrischer Messungen an kompletten Solarzellen und strukturellen Untersuchungen der Absorber bewertet.

#### 8.2.1. Elektrische Charakterisierung

Abbildung 8.5 zeigt die aus den Strom-Spannungs-Messungen (IU) gewonnenen Daten der Solarzellen als Funktion des Druckes bei der Molybdänabscheidung. Aufgetragen ist jeweils der Mittelwert mit seiner Standardabweichung und der Bestwert des Kennwertes. Die Standardabweichung wird durch den in Kapitel 7 beschriebenen Effekt, des über die Probenfläche variierenden Cu/In-Verhältnisses und dessen Folgen, zusätzlich vergrößert. Die Signifikanz der Änderungen wurde daher mit Hilfe von t-Tests [Ste10] mit einem Signifikanzniveau von 0,05 mit dem Datenanalyseprogramm ORIGIN<sup>®</sup> [Ori07] bewertet.

In Abbildung 8.5(l.o.) ist die Leerlaufspannung der Proben, in Abhängigkeit des bei der Rückkontaktabscheidung verwendeten Argondrucks, dargestellt. Diese fällt nahezu parabelförmig, von der Mitte des untersuchten Druckbereiches zu den Rändern hin, ab. Dies ist durch die qua-

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle



**Abb. 8.5.:** Kenndaten der Solarzellen in Abhängigkeit des bei der Rückkontaktabscheidung verwendeten Argondrucks. Aufgetragen sind von links oben nach rechts unten die Leerlaufspannung  $U_{OC}$  (l.o.) mit quadratischer Anpassung der Mittelwerte, der Füllfaktor FF (r.o.), die Kurzschlussstromdichte  $j_{SC}$  (l.m.), der Wirkungsgrad  $\eta$  (r.m.), der spezifische Parallelwiderstand  $r_{Shunt}$  (l.u.) und der spezifische Serienwiderstand  $r_s$  (r.u.). Eingezeichnet sind Mittelwert, Standardabweichung und Bestwert des jeweiligen Kennwertes.

drastische Anpassung der bestimmten Mittelwerte verdeutlicht. Die Anpassung liefert die Beziehung

$$U_{OC} = (-3,2 \pm 0,3) \cdot 10^5 \left( \frac{\text{mV}}{\text{mbar}} \right)^2 \cdot p_{Ar}^2 + (4574 \pm 485) \frac{\text{mV}}{\text{mbar}} \cdot p_{Ar} + (421 \pm 1) \text{mV}.$$

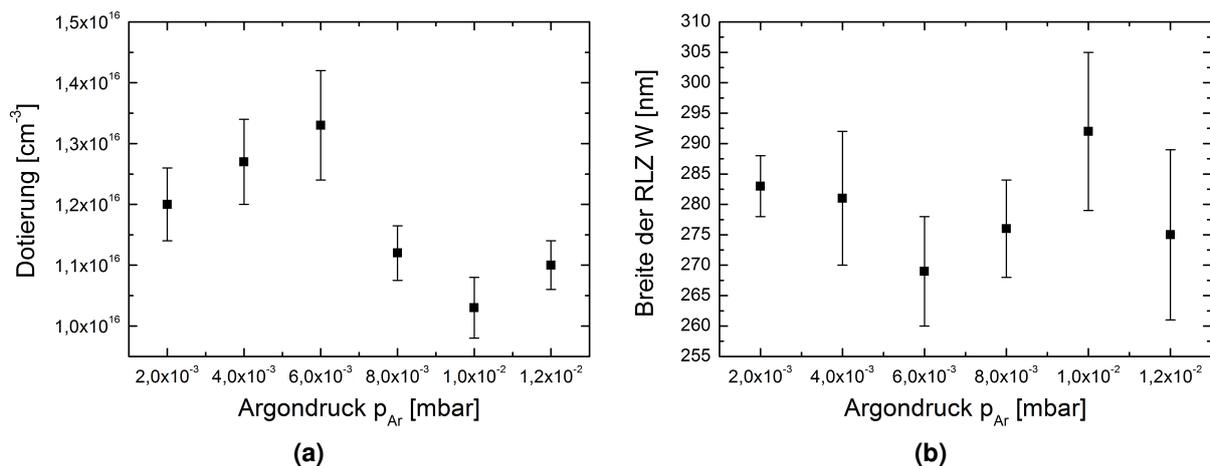
Das Maximum der Leerlaufspannung der Solarzellen liegt damit bei einem Argondruck von  $(7,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-3}$  mbar. Ein Vergleich mit den Ergebnissen des vorherigen Abschnitts zeigt, dass das Maximum für spannungsfreie Rückkontaktschichten erzielt wurde.

Neben der Leerlaufspannung ändert sich auch der spezifische Parallelwiderstand  $r_{Shunt}$ , dargestellt in Abbildung 8.5(l.u.), systematisch mit dem bei der Rückkontaktabscheidung benutzten Argondruck. Dieser nimmt von  $4,0 \cdot 10^{-3}$  bis  $8,0 \cdot 10^{-3}$  mbar um mehr als die Hälfte des maximalen Mittelwertes, etwa  $1000 \Omega\text{cm}^2$ , ab und bleibt danach relativ konstant. Der spezifische Serienwiderstand  $r_s$  hingegen ändert sich im untersuchten Druckbereich nicht (Abbildung 8.5(r.u.)).

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle

Die beiden größeren Mittelwerte bei  $8,0 \cdot 10^{-3}$  und  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mbar scheinen eher zufällige Abweichungen zu sein, wie auch die im Vergleich großen Standardabweichungen beider Werte nahelegen. Der konstante Serienwiderstand bestätigt die Annahme, dass die leichte Änderung des elektrischen Widerstandes des Rückkontaktes (vgl. Abbildung 8.4) keine Auswirkungen auf den elektrischen Widerstand der gesamten Solarzelle hat und daher bei der Optimierung des Rückkontaktes der Solarzelle, im untersuchten Druckbereich, vernachlässigt werden kann. Da sich  $r_s$  nicht ändert,  $r_{\text{Shunt}}$  hingegen schon, macht sich dies auch im Füllfaktor FF bemerkbar, der in Abbildung 8.5(r.o.) dargestellt ist. Dieser variiert entsprechend des Parallelwiderstandes. Aus den Änderungen von Leerlaufspannung und Füllfaktor resultiert auch eine entsprechende Änderung des Wirkungsgrades  $\eta$ , dargestellt in Abbildung 8.5(r.m.). Allerdings wird diese Änderung im untersuchten Druckbereich teilweise von der zufälligen, nicht signifikanten Schwankung der Kurzschlussstromdichte überdeckt (Abbildung 8.5(l.m.)). Diese wirkt sich aufgrund ihrer, relativ betrachtet, größeren Schwankung, stärker auf  $\eta$  aus als FF und  $V_{\text{OC}}$ . Durch die Veränderung von FF und  $V_{\text{OC}}$  wird der höchste Wirkungsgrad mit einem Rückkontakt erreicht, der bei einem Argondruck zwischen  $4,0 \cdot 10^{-3}$  und  $8,0 \cdot 10^{-3}$  mbar abgeschieden wurde. Das entspricht wiederum genau dem Druckbereich, in dem auch der Übergang zwischen kompressiver und tensiler Spannung in den Molybdänschichten vorliegt. Die beiden nicht dargestellten Kennwerte der Solarzellen, die Sperrstromdichte  $j_0$  und der Diodenidealitätsfaktor  $n_{\text{id}}$ , ändern sich im untersuchten Druckbereich nicht signifikant. Sie nehmen die Werte  $j_0 = (1,7 \pm 0,5) \mu\text{Acm}^{-2}$  und  $n_{\text{id}} = (1,68 \pm 0,04)$  an.

Neben IU-Messungen wurden die Proben auch mit Hilfe von Kapazitäts-Spannungs-Messungen (CV) untersucht. Die daraus erhaltenen Dotierkonzentrationen der Proben, in Abhängigkeit des bei der Rückkontaktabscheidung verwendeten Argondrucks, sind in Abbildung 8.6a abgebildet.



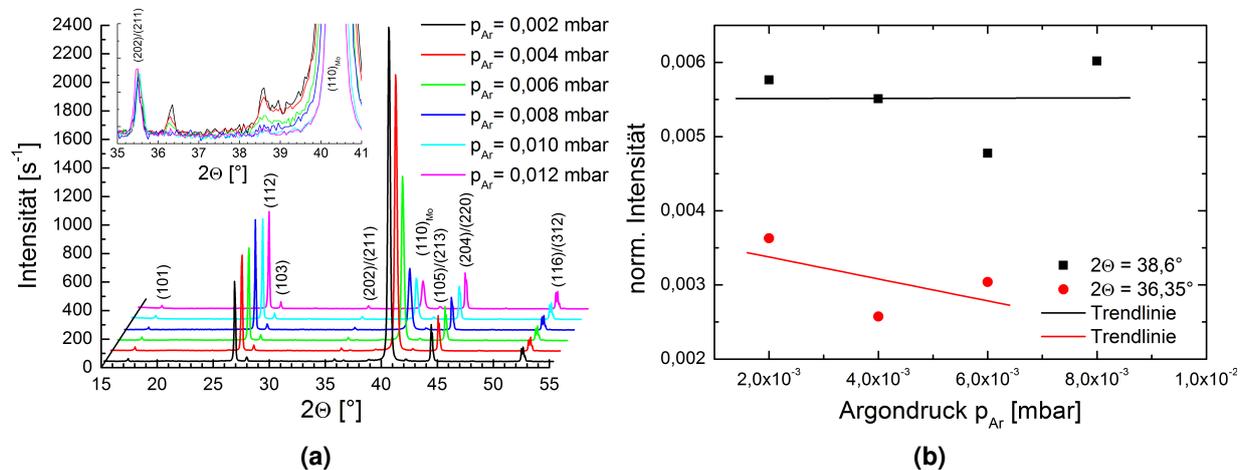
**Abb. 8.6.:** a) Dotierkonzentration und b) Breite der Raumladungszone  $d_{\text{RLZ}}$  des CuInSe<sub>2</sub>-Absorbers in Abhängigkeit des bei der Rückkontaktabscheidung verwendeten Argondrucks.

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle

Wie hier zu erkennen ist, steigt die Dotierkonzentration der Absorber bis zu einem Argondruck von  $6,0 \cdot 10^{-3}$  mbar leicht an, von  $1,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  auf etwa  $1,35 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Danach sinkt sie relativ stark ab, auf etwa  $1,0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Im Wesentlichen ähnelt der Verlauf der Dotierkonzentration dem der Leerlaufspannung (vgl. Abbildung 8.5(1.o)). Im Gegensatz zur Dotierkonzentration ändert sich die Breite der Raumladungszone  $d_{\text{RLZ}}$  in Abhängigkeit des Argonsputterdrucks, dargestellt in Abbildung 8.6b, nur wenig.

### 8.2.2. Strukturelle Charakterisierung

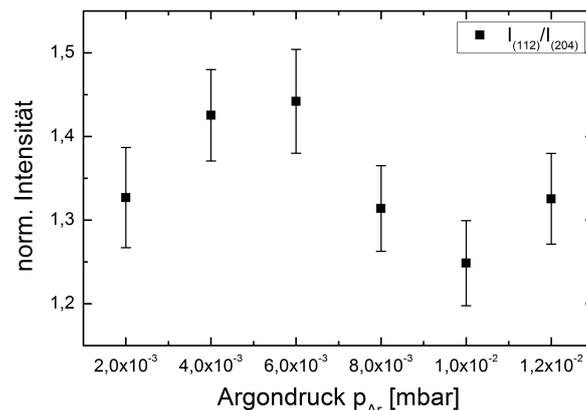
Nach den elektrischen Messungen an kompletten Solarzellen wurden die Absorber strukturell mit Hilfe von Röntgenbeugung (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) charakterisiert. Die Untersuchungen erfolgten an den gleichen Proben, die zuvor schon elektrisch charakterisiert wurden. Dazu wurde der Frontkontakt der Proben, teilweise, durch Ätzen in einer 5 %-igen HCl-Lösung entfernt. Abbildung 8.7a zeigt die Ergebnisse der XRD-Messungen der CuInSe<sub>2</sub>-Absorber auf mit verschiedenen Sputterdrücken abgeschiedenen Rückkontakten. Der wohl auffälligste Unterschied in den Diffraktogrammen ist die Abnahme der Intensität des Mo-(110)-Reflex, wie es auch schon bei Molybdänschichten ohne CuInSe<sub>2</sub>-Absorber (vgl. Abbildung 8.1a) beobachtet wurde. Bei genauerer Betrachtung der Diffraktogramme fallen weiterhin zwei Reflexe bei  $2\Theta \approx 36,35^\circ$  und  $2\Theta \approx 38,60^\circ$  auf, die in der in Abbildung 8.7a eingefügten Grafik deutlich zu erkennen sind. Diese Reflexe können we-



**Abb. 8.7.:** a) Röntgendiffraktogramme von CuInSe<sub>2</sub>-Absorberschichten auf bei verschiedenen Argondrücken abgeschiedenen Rückkontaktschichten. Die eingefügte Grafik zeigt eine Vergrößerung des Reflexwinkelbereiches  $2\Theta$  zwischen  $35^\circ$  und  $41^\circ$  mit zwei keiner Phase zuordenbaren Reflexen. Alle weiteren Reflexe der CuInSe<sub>2</sub>-Phase und des Mo-Rückkontakts sind indiziert. Der Mo-Reflex kann durch die Indizierung  $(hkl)_{\text{Mo}}$  von den CuInSe<sub>2</sub>-Reflexen unterschieden werden. b) Verhältnis der Reflexintensitäten der nicht zuordenbaren Reflexe zum Mo-(110)-Reflex.

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle

der der Molybdän- noch der CuInSe<sub>2</sub>-Phase zugeordnet werden. Auch eine MoSe<sub>2</sub>-Phase kann ausgeschlossen werden. Trägt man das Intensitätsverhältnis der beiden Reflexe zum Mo-(110)-Reflex auf, wie das in Abbildung 8.7b getan wurde, so erkennt man, dass es nahezu konstant ist. Es besteht also eine Verbindung der beiden Reflexe zur Molybdänschicht. Außerdem treten beide Reflexe erst nach der Selenisierung auf. Daher wurden noch verschiedene Mo-Se-, Mo-O- sowie einige Na-Se, Na-O und Mo-Na-Se-Verbindungen überprüft, jedoch ohne eine zu den Reflexen passende Phase zu finden. Der Ursprung der Reflexe bleibt daher weiterhin unklar. Die Reflexe der CuInSe<sub>2</sub>-Phase, in Abbildung 8.7a, zeigen auf den ersten Blick keine Auffälligkeiten. Vergleicht man jedoch die Intensitäten des (112)- und des (204)-Reflexes, findet man den in Abbildung 8.8 dargestellten Zusammenhang. Für den Vergleich wurden die entsprechenden Reflexe mit Hilfe von Lorentzfunktionen mathematisch angepasst. Wie man sieht, weisen alle Schichten eine (112)-Vorzugorientierung auf. Eine zufällige Orientierung hätte in Abbildung 8.8 den Wert 1. Weiterhin ist auffällig, dass nicht alle Schichten den gleichen Grad an Orientierung aufweisen. Dieser variiert mit dem bei der Rückkontaktabscheidung verwendeten Argondruck scheinbar zufällig. Vergleicht man jedoch den Verlauf des Orientierungsgrades mit dem Verlauf der bei den Solarzellen bestimmten Dotierung (Abbildung 8.6), so stellt man eine eindeutige Korrelation der beiden Größen fest. Da sie nicht direkt voneinander abhängen, muss eine dritte Größe existieren, die beide miteinander verbindet. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Natriumgehalt des Absorbers sowohl die Dotierung als auch die Vorzugsorientierung der Schichten beeinflussen kann [KCS98, IYI<sup>+</sup>09]. Deshalb wurde mit Hilfe von SIMS-Messungen, die von Björn Eisenhawer am Institut für Photonische Energien durchgeführt wurden, der Natriumanteil sowohl in den Absorber- als auch in den Rückkontaktschichten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.9 dargestellt. Die Intensität des <sup>23</sup>Na-Isotops wurde im Absorber auf die Intensität

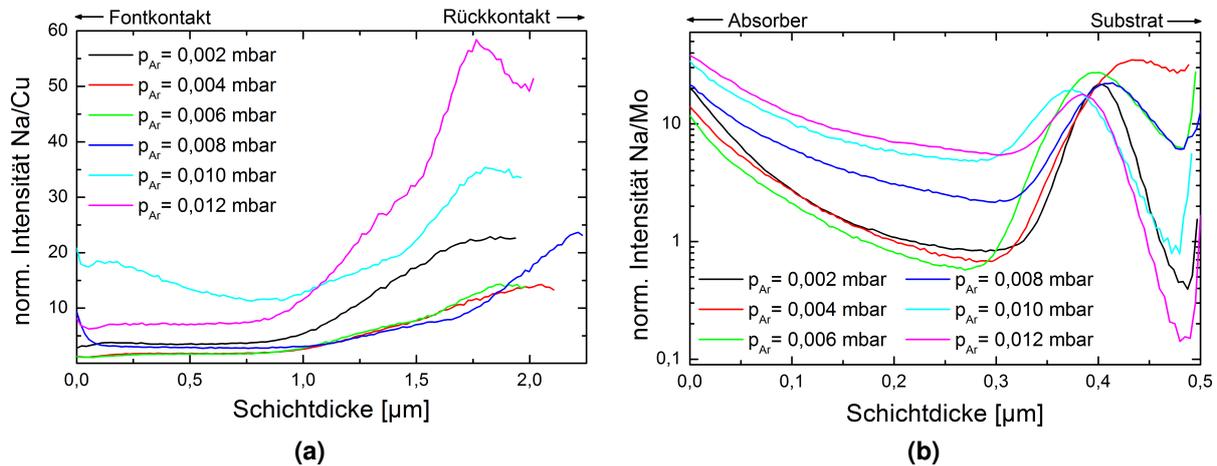


**Abb. 8.8.:** Verhältnis der Reflexintensität des CuInSe<sub>2</sub>-(112)- zum CuInSe<sub>2</sub>-(204)-Reflex in Abhängigkeit des bei der Rückkontaktabscheidung verwendeten Argondrucks, normiert auf das Verhältnis der beiden Reflexe einer zufällig orientierten Probe. Die Fehler resultieren aus den statistischen Fehlern bei der Anpassung der Messwerte an eine Lorentzfunktion.

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle

des <sup>63</sup>Cu-Isotops und im Rückkontakt auf die Intensität des <sup>98</sup>Mo-Isotops normiert. Eine genaue Quantifizierung der Natriummenge in den Schichten war nicht möglich. Zwar wurde eine Referenzprobe mittels Ionenimplantation auf einem natriumfreiem Substrat präpariert. Allerdings diffundierten die Natriumionen, durch die bei der Implantation entstehenden Wärme, bereits so stark, dass keine Korrelation zwischen simuliertem und gemessenem Dotierprofil hergestellt werden konnte.

Man sieht anhand der gemessenen Profile, dass das Natrium weder im Rückkontakt noch im Absorber homogen in der Tiefe verteilt ist. Bei den meisten Proben ist die Natriumkonzentration im Absorber bis in eine Tiefe von etwa 1 µm konstant. Danach wächst sie in Richtung des Rückkontaktes, bei jeder Probe unterschiedlich stark, an. Die Probe mit einem bei  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mbar gesputterten Rückkontakt verhält sich etwas anders. Sie zeigt auch in Richtung des Frontkontaktes einen ansteigenden Natriumgehalt. Im Rückkontakt, sinkt der relative Natriumgehalt von der Grenzfläche Absorber/Rückkontakt aus bis in eine Tiefe von etwa 300 nm um etwa eine Größenordnung (man beachte die logarithmische Achseneinteilung in Abbildung 8.9b) und steigt danach stark an. Dabei liegt das Maximum des Natriumgehalts etwa 100 nm vor der Grenzfläche Rückkontakt/Substrat und ist bei allen Rückkontakten etwa gleich hoch. Nach diesem Maximum nimmt der Natriumgehalt für die unterschiedlichen Rückkontakte, in Richtung Grenzfläche, unterschiedlich stark ab. Dieser Befund ist insofern bemerkenswert, da die Lage des Maximums des Natriumgehalts im Rückkontakt nicht direkt an der Grenzfläche Rückkontakt/Substrat ist. Das bedeutet, dass in dieser Tiefe besondere Bedingungen herrschen, die genauso hohe Natriumkonzentration erlauben wie an den Grenzflächen. Betrachtet man noch einmal Abbildung 8.3,

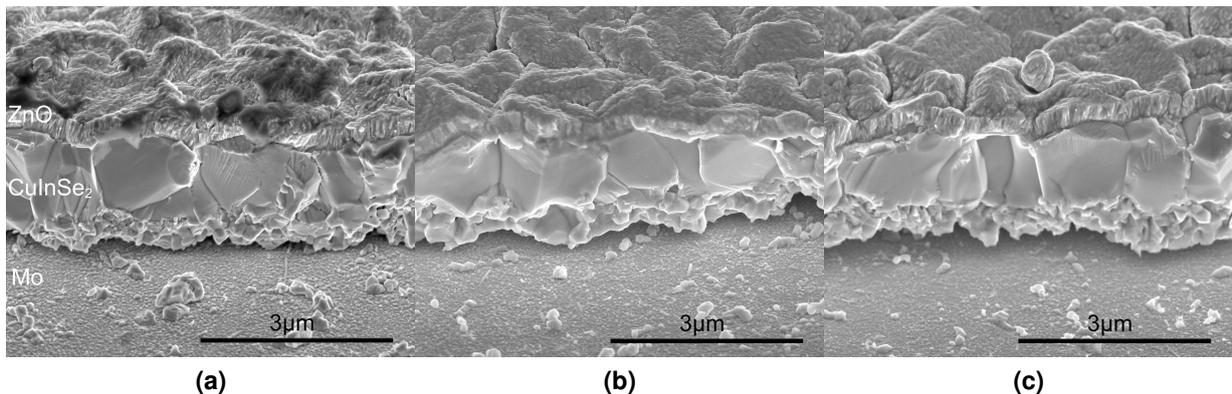


**Abb. 8.9.:** SIMS-Profile der relativen Natriumverteilung in den a) Absorber- und b) Rückkontaktschichten in Abhängigkeit des bei der Rückkontaktabscheidung verwendeten Argonsputterdrucks gemessen mit SIMS. In den Absorbern wurde die Intensität des Natriumisotops <sup>23</sup>Na auf die Intensität des Kupferisotops <sup>63</sup>Cu normiert. In den Rückkontakten erfolgte die Normierung auf das Molybdänisotop <sup>98</sup>Mo.

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle

findet man eine Übereinstimmung zwischen der Lage des Maximums des Natriumgehalts und der Tiefe des Rückkontaktes, in der die Transmission der Elektronen in den TEM-Aufnahmen besonders gestört ist. Demnach wird die Natriumkonzentration im Rückkontakt durch die Defekte im Rückkontakt beeinflusst. Dies scheint ein Vergleich des relativen Natriumgehalts der Rückkontakte untereinander zu bestätigen, wie Abbildung 8.9b zeigt. Die bei hohen Argondrücken abgeschiedenen Rückkontakte, die die meisten Defekte aufweisen, enthalten auch am meisten Natrium. Dies würde außerdem bedeuten, dass ein starker Gradient der Defekte im Rückkontakt vorliegt. Den geringsten Natriumgehalt weist der Rückkontakt auf, der bei einem Argonsputterdruck von  $6,0 \cdot 10^{-3}$  mbar abgeschieden wurde. Dies entspricht wieder genau dem Druck, bei dem die Rückkontaktschichten nahezu spannungsfrei sind.

Der Natriumgehalt der Rückkontakte beeinflusst natürlich auch den Natriumgehalt der Absorber, wie Abbildung 8.9a zeigt. Auch hier weist der Absorber den geringsten Natriumgehalt auf, dessen Rückkontakt ebenfalls den geringsten Natriumgehalt hat. Das Gleiche gilt auch für den Absorber mit dem höchsten Natriumgehalt. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit der Abhängigkeit der Dotierung und der Vorzugsorientierung der Proben vom verwendeten Argondruck bei der Rückkontaktabscheidung zeigt, dass sich beide Größen genau gegenläufig zum Natriumgehalt in den Proben verhalten. Das bedeutet, die Probe mit dem geringsten Natriumgehalt weist die höchste Dotierung und stärkste Vorzugsorientierung auf und die mit dem höchsten Natriumgehalt weist die schwächste Dotierung und geringste Vorzugsorientierung auf. Neben dem Einfluss auf Dotierung und Vorzugsorientierung soll Natrium, laut Literaturangaben, auch Einfluss auf die Kristallitgröße des CuInSe<sub>2</sub>-Absorbers nehmen [IYI<sup>+</sup>09, RBK<sup>+</sup>03, BGS00]. Um dies zu überprüfen, wurden von der Probe mit dem niedrigsten ( $p_{Ar} = 4,0 \cdot 10^{-3}$  mbar), dem mittleren ( $p_{Ar} = 8,0 \cdot 10^{-3}$  mbar) und dem höchsten ( $p_{Ar} = 1,0 \cdot 10^{-2}$  mbar) Natriumgehalt REM-Bilder von Absorberbruchkanten aufgenommen. Diese sind in Abbildung 8.10 abgebildet. In den Bildern sieht man jeweils den CuInSe<sub>2</sub>-Absorber mit ZnO-Frontkontakt auf der Oberfläche des Mo-



**Abb. 8.10.:** REM-Bruchkantenaufnahmen von Absorbern auf bei a)  $p_{Ar} = 4,0 \cdot 10^{-3}$  mbar, b)  $p_{Ar} = 8,0 \cdot 10^{-3}$  mbar und c)  $p_{Ar} = 1,0 \cdot 10^{-2}$  mbar abgeschiedenen Rückkontakten.

Rückkontakts. Trotz der unterschiedlichen Natriumgehalte der Proben (vgl. Abbildung 8.9) ist keine eindeutige Veränderung in der Kristallitgröße zu erkennen. Die CuInSe<sub>2</sub>-Absorberschicht ist bei allen Proben scheinbar zweigeteilt. Die obere Schicht besteht aus 1 – 1,5 µm großen Kristalliten. Die untere Schicht hingegen besteht aus wenigen hundert Nanometer großen Kristalliten. Diese Schichtung ist eine allgemeine Eigenschaft der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten CuInSe<sub>2</sub>-Absorberschichten. Sie erklärt auch den größeren Natriumgehalt im unteren Bereich der Schichten, wenn man bedenkt, dass sich Natrium hauptsächlich in die Korngrenzen einbaut [CBKP10].

### 8.3. Einfluss auf den Kontaktwiderstand zwischen Front- und Rückkontakt

Im Hinblick auf die integrierte Serienverschaltung ist ein möglichst geringer Kontaktwiderstand zwischen dem Mo-Rückkontakt und dem aluminiumdotiertem ZnO-Frontkontakt (Al:ZnO) wünschenswert. Dies kann durch eine größere Kontaktfläche erreicht werden. Da dadurch aber Fläche für die Energiekonversion verloren geht, senkt ein solcher Schritt den Wirkungsgrad eines Solarmoduls. Eine andere Möglichkeit ist die Minimierung des spezifischen Kontaktwiderstandes zwischen Front- und Rückkontakt.

Wie in diesem Abschnitt gezeigt werden wird, spielt auch hier der zur Abscheidung des Molybdänrückkontakts verwendete Argondruck eine wesentliche Rolle. Zur Bestimmung des spezifischen Kontaktwiderstandes wurde die in Kapitel 3 beschriebene Methode des Transmissionslinienmodells (TLM) mit der im Rahmen dieser Arbeit modifizierten Messstruktur verwendet, die ebenfalls in Kapitel 3 beschrieben ist. Die benötigten Schichten der Messstrukturen wurden mit Hilfe der in Anhang F beschriebenen Schattenmasken auf 100 · 100 mm<sup>2</sup> große Natriumsilikatgläser aufgebracht, die vorher entsprechend Kapitel 6 gereinigt wurden. Der Molybdänleiterstreifen der modifizierten Messstruktur wurde in der DC-Sputteranlage (siehe Abschnitt C.1), ähnlich dem Standardrückkontakt aus Kapitel 6, mehrschichtig aufgebracht. Die untere Schicht diente dabei der Haftung des Leiterstreifens auf dem Glas und wurde bei einem Argondruck von  $2,0 \cdot 10^{-2}$  mbar und einer Sputterleistung von 250 W für 200 s abgeschieden. Daraus resultiert eine Schichtdicke von etwa 200 nm. Die zweite Schicht wurde mit einer Sputterleistung von 800 W für 400 s abgeschieden. Der Sputterdruck wurde zwischen  $2,0 \cdot 10^{-3}$  und  $8,0 \cdot 10^{-3}$  mbar variiert. Da wie in Abschnitt 8.1 gezeigt, in diesem Druckbereich keine Änderung der Schichtdicke erfolgt, betrug diese bei allen Proben etwa 760 nm. Die Gesamtdicke des Leiterstreifens betrug demnach knapp 1 µm. Auf die Leiterstreifen wurden, wiederum mit der entsprechenden Schattenmaske, die Al:ZnO-Kontakte in der HF-Sputteranlage (siehe Abschnitt C.1) abgeschieden. Zum Sputtern wurde reines Argon bei einem Druck von  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mbar und eine Sputterleistung von 200 W verwendet. Mit Hilfe der Abscheidendauer wurde die Schichtdicke der Al:ZnO-

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle

Kontakte zwischen 120 und 480 nm variiert. Auf die Al:ZnO-Kontakte wurden, wiederum in der DC-Sputteranlage, die Mo-Kontakt mit Hilfe der entsprechenden Schattenmaske abgeschieden. Dabei entsprachen die Sputterparameter denjenigen der zweiten Mo-Schicht des Leiterstreifens. Dadurch soll gewährleistet werden, dass beide Mo-Al:ZnO-Grenzflächen vergleichbare Eigenschaften aufweisen, was eine Voraussetzung der im Rahmen dieser Arbeit modifizierten Messstruktur zur Bestimmung des spezifischen Kontaktwiderstandes mit Hilfe des TLMs ist.

Neben der Auswirkung des Argondrucks bei der Molybdänabscheidung auf den spezifischen Kontaktwiderstand, wurde ebenfalls die Auswirkung eines Plasmaätzschritts vor der Abscheidung der beiden Kontakte der Messstruktur untersucht. Außerdem wurde neben reinem Argon auch Argon mit einem 2 %-igen Zusatz von Sauerstoff beim Molybdänsputtern verwendet und die Veränderungen des spezifischen Kontaktwiderstandes zwischen Molybdän und Al:ZnO gemessen. Der Plasmaätzschritt erfolgte bei einem Strom von 100 mA für 90 s. Bei konstanter Spannung wurde der Strom über den Gasdruck während des Plasmaätzens eingestellt.

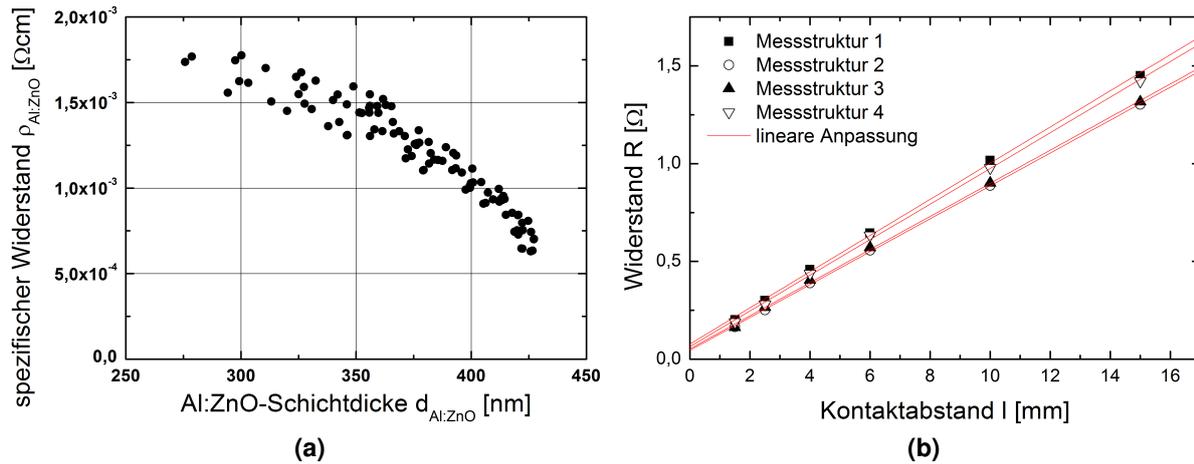
Neben der Bedingung der Vergleichbarkeit der unteren und oberen Grenzfläche der Kontakte zwischen Molybdän und Al:ZnO, existiert weiterhin die Bedingung, dass lediglich ein vertikaler Strom durch die Al:ZnO-Schicht fließt. Diese Bedingung ist bei der gegebenen Dimensionierung der Messstruktur immer erfüllt, wie eine einfache Überlegung zeigt. Nimmt man einen isotropen spezifischen Widerstand  $\rho_{\text{Al:ZnO}}$  der Al:ZnO-Schicht an, so berechnet sich der Schichtwiderstand  $R_S$  nach

$$R_S = \rho_{\text{Al:ZnO}} \cdot \frac{l_S}{A}, \quad (8.1)$$

mit der Länge  $l_S$  der stromdurchflossenen Schicht und deren Fläche  $A$ . Bei einem vertikalen Stromfluss entspricht  $l_S$  der Schichtdicke der Al:ZnO-Kontaktstreifen von wenigen hundert Nanometern und  $A$  ihrer Fläche von etwa einem Quadratmillimeter. Bei einem lateralen Stromfluss entspricht  $l_S$  der Länge des Kontaktes von 1 mm und  $A$  dem Produkt seiner Schichtdicke und Breite von einigen  $10^{-4} \text{ mm}^2$ . Damit ist der vertikale Widerstand der Schicht um mehr als sechs Größenordnungen kleiner als der laterale und die Bedingung eines ausschließlich vertikalen Stromflusses sehr gut erfüllt. Da in Gleichung 3.12 der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse lediglich durch den Kontaktwiderstand  $R_C$  bestimmt wird, sollte weiterhin der vertikale Widerstand des Al:ZnO-Kontakts klein gegenüber  $R_C$  sein. Daher wurde der spezifische Widerstand der Al:ZnO-Schicht, in Abhängigkeit ihrer Dicke, mit Hilfe von Widerstands- und interferometrischen Dickenmessungen, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.11a dargestellt. Setzt man diese Werte in Gleichung 8.1 ein, erhält man Werte für den vertikalen Widerstand der Al:ZnO-Kontakte von knapp  $10^{-5} \Omega$ . Wie noch gezeigt werden wird, liegen sie damit deutlich unterhalb des Kontaktwiderstandes  $R_C$  und dessen Fehler.

Weiterhin ist in Abbildung 8.11a zu erkennen, dass der spezifische Widerstand des Al:ZnO mit abnehmender Schichtdicke steigt. Dieses Phänomen wurde auch schon in der Literatur be-

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle



**Abb. 8.11.:** a) Darstellung des spezifischen Widerstandes der Al:ZnO-Schicht in Abhängigkeit ihrer Dicke. b) Exemplarische Auswertung einer TLM Messung für einen Argonsputterdruck von  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mbar bei der Molybdänabscheidung und einer Al:ZnO-Schichtdicke von etwa 320 nm

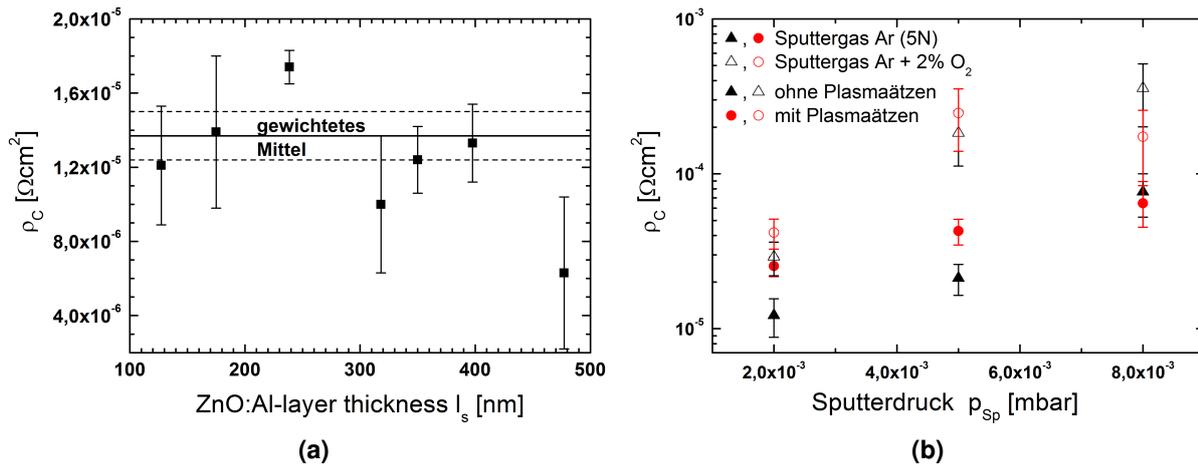
schrieben [LKK<sup>+</sup>00, IY<sup>+</sup>11] und durch eine abnehmende Kristallitgröße bei dünneren Schichten erklärt, wodurch die Streuung der Ladungsträger an den Korngrenzen zunimmt [IY<sup>+</sup>11]. Extrapoliert man die Daten in Abbildung 8.11a auf die Schichtdicken von 120 und 480 nm, so stellt man fest, dass sich die spezifischen Widerstände dieser Schichtdicken etwa um den Faktor 4 unterscheiden. Setzt man diese Werte in Gleichung 8.1 ein, so erhält man nahezu identische Werte für  $R_s$ , für beide Schichtdicken. Das bedeutet, trotz einer deutlich variierenden Schichtdicke ändert sich der vertikale Widerstand der Al:ZnO-Kontakte, innerhalb des untersuchten Schichtdickenbereichs, nur wenig. Nachdem alle Bedingungen für die Anwendung der modifizierten Messstrukturen auf die TLM-Theorie erfüllt sind, kann diese auf die bei verschiedenen Parametern abgeschiedenen, strukturierten Proben angewandt werden. Eine exemplarische Auswertung einer solchen Probe mit ihren vier Messstrukturen, mit Hilfe von Gleichung 3.12, ist in Abbildung 8.11b gezeigt. In Tabelle 8.1 sind die Werte der linearen Anpassungen der Messpunkte aufgelistet.

Teilt man  $R(0)$  durch vier, erhält man den Kontaktwiderstand  $R_C$  einer Mo-Al:ZnO-Grenzfläche. Multipliziert man den Anstieg der linearen Anpassung mit der Breite des Leiterstreifens  $w$ , er-

Messstruktur	$R(0)[\Omega]$	Anstieg $\frac{R_s}{w} [\frac{\Omega}{\text{mm}}]$
1	$0,0077 \pm 0,011$	$0,0925 \pm 0,0014$
2	$0,045 \pm 0,005$	$0,0841 \pm 0,0006$
3	$0,053 \pm 0,009$	$0,0847 \pm 0,0011$
4	$0,065 \pm 0,010$	$0,0911 \pm 0,0013$

**Tab. 8.1.:** Ergebnisse der linearen Anpassung der Messpunkte aus Abbildung 8.11b.

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle



**Abb. 8.12.:** Abhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstands  $\rho_C$  von a) der Schichtdicke des ZnO-Kontakts  $l_s$  und b) dem Sputterdruck  $p_{sp}$ , dem Sputtergas und einem Plasmaaätzschritt.

hält man den Schichtwiderstand des Leiterstreifens  $R_S$ . Dieser ist bei den Messstrukturen 2 und 3, welche sich näher am Probenzentrum befinden, geringer als bei den beiden außen liegenden Messstrukturen. Dies ist noch einmal Ausdruck der durch die Sputtergeometrie bedingten Schichtinhomogenität und hat auch leichte Auswirkungen auf den Kontaktwiderstand, der außen etwas höher zu sein scheint als nahe des Probenzentrums.

Aus den mit Hilfe der linearen Anpassung gewonnenen Werten kann mit Gleichung 3.10 der Wert des spezifischen Kontaktwiderstandes  $\rho_C$  bestimmt werden. Anschließend wird aus den spezifischen Kontaktwiderständen der vier Messstrukturen ein Mittelwert für jede Probe gebildet, wobei dieser mit den relativen Fehlern der einzelnen Werte gewichtet wurde. Da die Schwankung der Messwerte auf einer Probe meist deutlich größer war als die aus der linearen Anpassung der Einzelmessungen resultierenden Fehler, wurde als Fehler für  $\rho_C$  die Standardabweichung des Mittelwertes eingesetzt. Abbildung 8.12a zeigt die graphische Darstellung der so gewonnenen Werte des spezifischen Kontaktwiderstands  $\rho_C$ , in Abhängigkeit der Schichtdicke des ZnO-Kontakts  $l_s$ . Bei diesem Versuch waren die Molybdänsputterparameter konstant bei  $P_{sp} = 800 \text{ W}$  und  $p_{Ar} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ .

Wie anhand der oben gemachten Abschätzung erwartet werden konnte, hat die Schichtdicke des ZnO-Kontaktes keinen systematischen Einfluss auf  $\rho_C$ . Daher wurde wiederum ein gewichteter Mittelwert aus allen Ergebnissen gebildet. Dieser hat einen Wert von  $(1,37 \pm 0,14) \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$  und stellt ein verlässliches Ergebnis für die Größe des spezifischen Kontaktwiderstandes zwischen Molybdän und Al:ZnO dar. Er ist deutlich kleiner als alle bisherigen in der Literatur genannten Werte [WKS01, DCA<sup>+</sup>04]. Da aber in den Quellen keine näheren Angaben zur Messmethode und den verwendeten Parametern gemacht wurden, lässt sich nicht nachvollziehen, wie diese Werte zu Stande kamen. Der im Rahmen dieser Arbeit gefundene Wert liegt im Bereich, in

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle

dem auch andere spezifische Kontaktwiderstände von Metallen zu n-dotiertem Zinkoxid liegen [CJA<sup>+</sup>06, KL07]. Aufgrund des geringen spezifischen Kontaktwiderstandes eignet sich Molybdän auch hervorragend als Material für die metallischen Kontakte auf dem Al:ZnO-Frontkontakt bei Laborzellen, wie es im Rahmen dieser Arbeit, bei der Herstellung von Solarzellen, eingesetzt wurde.

Wie Abbildung 8.12b zeigt, existiert auch eine Abhängigkeit zwischen dem spezifischen Kontaktwiderstand und dem Sputterdruck und Sputtergas, sowie einem Plasmaätzschritt. Wie man sieht, wächst der Wert von  $\rho_C$  mit dem Argondruck, von  $2,0 \cdot 10^{-3}$  bis  $8,0 \cdot 10^{-3}$  mbar, um fast eine Größenordnung an. Setzt man die Grenzflächen zusätzlich einem Plasmaätzschritt aus, erhöht sich  $\rho_C$  nochmals etwas bei Drücken von  $2,0 \cdot 10^{-3}$  und  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mbar. Bei  $8,0 \cdot 10^{-3}$  mbar hat der Plasmaätzschritt keine signifikante Änderung des spezifischen Kontaktwiderstandes zur Folge. Unter Einbeziehung der Ergebnisse aus Abschnitt 8.1 wäre eine mögliche Erklärung dieser Beobachtungen, die durch den steigenden Sputterdruck entstehenden Defekte im Molybdän. Diese verursachen in der Nähe der Grenzfläche Grenzflächendefekte, die die Ladungsträgerstreuung an der Grenzfläche und somit auch den spezifischen Kontaktwiderstand erhöhen. Der Plasmaätzschritt könnte die Anzahl der Defekte zusätzlich erhöhen. Bei einem Sputterdruck von  $8,0 \cdot 10^{-3}$  mbar wirkt sich die Erhöhung der Defektanzahl durch das Plasmaätzen nicht mehr signifikant auf die Erhöhung der Defekte aus und damit auch nicht auf  $\rho_C$ . Bei Verwendung von sauerstoffhaltigem Sputtergas steigt der spezifische Kontaktwiderstand auf etwa das Dreifache seines Wertes, in Bezug auf die Ergebnisse mit reinem Argon als Sputtergas. Die Wirkung des Plasmaätzschrittes bleibt eine ähnliche. Da das durch den Sauerstoffeinbau gebildete Molybdänoxid eine größere Austrittsarbeit ( $5,3 - 6,5$  eV [KAZM09]) als reines Molybdän ( $4,36 - 4,95$  eV [BOS74]) hat, lässt sich die Erhöhung des spezifischen Widerstandes durch einen veränderten Bandverlauf an der Grenzfläche erklären.

### 8.4. Zusammenfassende Diskussion

In diesem Kapitel wurden die vielfältigen Auswirkungen eines veränderten Argondrucks bei der Abscheidung des Molybdänrückkontaktes auf dessen Eigenschaften untersucht. Als wesentlich hierbei, zeigte sich der Einfluss auf die in den Molybdänschichten herrschenden mechanischen Spannungen, wie es auch in der Literatur diskutiert wird [SDA<sup>+</sup>95, ZBM<sup>+</sup>11]. Diese scheinen alle weiteren Eigenschaften der Molybdänschicht direkt zu beeinflussen. So wächst die Anzahl der Defekte proportional zur Zugspannung in der Schichtebene. Daraus resultieren eine größere Anzahl an Korngrenzen und ein steigender spezifischer Widerstand der Schichten.

Weiterhin beeinflussen die mechanischen Spannungen und die dadurch entstehenden Defekte in den Molybdänschichten den Natriumtransport und damit den Natriumgehalt, der auf den Rückkontakten abgeschiedenen Absorber. Auch dieses Verhalten wurde bereits in der Litera-

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle

tur beschrieben [YCK<sup>+</sup>11, RGA<sup>+</sup>99]. Im Gegensatz zur allgemeinen Literatur, weisen aber die CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen mit dem geringsten Natriumgehalt die besten Wirkungsgrade auf. In Bezug auf die mechanische Spannung des Molybdänrückkontaktes ist besonders interessant, dass der geringste Natriumgehalt und damit die beste Solarzelleffizienz an den Schichten gemessen wurde, deren Rückkontakt nahezu spannungsfrei war. Sowohl bei Zunahme der Druck- als auch der Zugspannung, stieg der Natriumgehalt in den Rückkontakten und den Absorbern an und die Zelleffizienzen verschlechterten sich. Da der absolute Natriumgehalt der Proben nicht bekannt ist, besteht die Möglichkeit, dass in die Absorber auf stark verspannten Rückkontakten bereits zu viel Natrium diffundiert. Laut Literatur [RBG<sup>+</sup>00, GSAM97] führt dies ebenso zu einer Degradation der Solarzeleigenschaften wie ein zu geringer Natriumgehalt. Granata et al. [GSAM97] beobachtete vor allem ein Rückgang der Leerlaufspannung und des Füllfaktors. Die Abnahme dieser beiden Größen ist auch bei den in diesem Kapitel untersuchten Proben der Grund für die Verschlechterung der Solarzeleigenschaften. Berücksichtigt man, dass sich Natrium hauptsächlich an den Korngrenzen absetzt [CBKP10], führt bereits eine leichte Erhöhung des integralen Natriumgehalts, aufgrund des sehr kleinen Verhältnisses zwischen dem Volumen der Korngrenzen und dem Volumen des Körner, zu einer drastischen Erhöhung der Natriumkonzentration an den Korngrenzen. Dies erhöht einerseits die Leitfähigkeit der Korngrenzen, andererseits kann es bei hohen lokalen Natriumkonzentrationen zu NaInSe<sub>2</sub>-Fremdphasensegregationen kommen [WZZ99]. Geschieht dies innerhalb der Raumladungszone oder an der Absorber/Puffer-Grenzfläche, führt das zu lokalen Kurzschlüssen, die den Parallelwiderstand senken [VLP<sup>+</sup>06]. Betrachtet man noch einmal genauer Abbildung 8.9a im Bereich der Absorber/Puffer-Grenzfläche, so fällt auf, dass bei den Proben mit den größten Natriumgehalten eine zusätzliche Erhöhung der Natriummenge an dieser Grenzschicht vorliegt. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass das Überangebot an Natrium und daraus resultierende lokale Kurzschlüsse an der Absorber/Puffer-Grenzfläche für das Absinken des Parallelwiderstandes und damit des Füllfaktors verantwortlich sind.

Das Absinken der Leerlaufspannung ist eine direkte Folge des Absinkens der Dotierung. Wie Wei et al. [WZZ99] zeigt, verdrängt Natrium bevorzugt Indium, welches auf Kupferplätzen im Kristallgitter sitzt und bildet einen Na<sub>InCu</sub>-Defekt. Dieser ist elektrisch neutral und erhöht die p-Dotierung, da der donatorartige In<sub>Cu</sub>-Defekt eliminiert wird [WZZ99]. Bei einem deutlichem Natriumüberangebot, besetzt Natrium aber auch immer mehr Kupfervakanzen und bildet den gleichen elektrisch neutralen Na<sub>V<sub>Cu</sub></sub>-Defekt [WZZ99]. Durch die Besetzung der Kupfervakanzen sinkt wiederum die p-Dotierung. Auch NaInSe<sub>2</sub>-Fremdphasensegregationen sind n-leitend [WZZ99] und senken damit die p-Dotierung. Es ist also durchaus möglich, dass eine zu hohe Natriumkonzentration die eigentlich durch Natrium erhöhte p-Dotierung überkompensiert und zu einer Verringerung der p-Dotierung führen kann. Solche Selbstkompensationsmechanismen sind auch für andere Dotanden in CuInSe<sub>2</sub> in der Literatur beschrieben [PZLZ05].

## 8. Einfluss des Molybdänrückkontakts auf die Funktion der CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle

Neben den elektrischen Eigenschaften der Zellen ändern sich auch die strukturellen Eigenschaften. So wächst der Grad der (112)-Orientierung der CuInSe<sub>2</sub>-Absorber mit sinkendem Natriumgehalt, ein Phänomen, das in der Literatur immer genau entgegengesetzt beobachtet wird [IYI<sup>+</sup>09, BGS00, RBK<sup>+</sup>03]. Genauso wird eine Veränderung der Korngröße beobachtet [IYI<sup>+</sup>09, BGS00, RBK<sup>+</sup>03], wohingegen im Rahmen dieser Arbeit keine solche Änderung festgestellt werden konnte. Zur Erklärung dieser Beobachtungen wären Untersuchungen über den Einfluss des Natriums auf das Wachstum der CuInSe<sub>2</sub>-Absorberschichten hilfreich, die im Rahmen dieser Arbeit aber nicht durchgeführt werden konnten.

Doch nicht nur die einzelne Solarzelle wird sehr stark durch den Rückkontakt beeinflusst. Auch die monolithische Serienverschaltung eines Solarmoduls kann, durch die Optimierung des Rückkontaktes, verbessert werden. Hierbei spielt der spezifische Kontaktwiderstand zwischen Molybdän und aluminiumdotiertem Zinkoxid eine wesentliche Rolle. Die Größe dieses Wertes variiert in der Literatur über mehrere Größenordnungen [WKS01, DCA<sup>+</sup>04]. Eigene Messungen, die mit Hilfe des Transmissionslinienmodells ausgewertet wurden, ergaben einen minimalen Wert von  $(1,37 \pm 0,14) \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$ . Dieser ist deutlich kleiner als alle bisherigen Angaben in der Literatur und rechtfertigt nachträglich die Verwendung von Molybdän als Kontaktmaterial der metallischen Kontaktfinger auf dem Frontkontakt, der im Rahmen dieser Arbeit, hergestellten CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass auch der spezifische Kontaktwiderstand von den spannungsinduzierten Defekten im Molybdänrückkontakt negativ beeinflusst wird. Auch eine Modifikation der Grenzfläche, durch einen Plasmaätzschritt, verschlechterte den spezifischen Kontaktwiderstand, was wahrscheinlich auf zusätzlich erzeugte Oberflächendefekte zurückgeführt werden kann. Weiterhin wurde die Auswirkung von Sauerstoff im Molybdän auf den spezifischen Kontaktwiderstand untersucht, welches durch reaktives Sputtern eingebaut wurde. Dabei trat der größte Anstieg des spezifischen Kontaktwiderstandes im Vergleich aller untersuchten Parameter auf. Dieser kann an einem veränderten Bandverlauf an der Grenzfläche aufgrund der höheren Austrittsarbeit des Molybdänoxids liegen.

Wie in diesem Kapitel dargestellt wurde, lohnt es sich für das Erreichen von maximalen Wirkungsgraden bei CuInSe<sub>2</sub>-basierten Solarzellen bei der Optimierung bereits beim Rückkontakt zu beginnen.

## 9. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Herstellung von  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichtsolarzellen. Es wurde ein sequentieller Prozess entwickelt, der einerseits auf industriell angewandten Methoden der Dünnschichtabscheidung wie Magnetronspütern und thermisches Verdampfen basiert, andererseits aber durch eine in-situ Prozesskontrolle viele Variationsmöglichkeiten der Absorberbildungsreaktionen zulässt. Besonderes Augenmerk wurde auf die Analyse der Phasenbildungsreaktionen und deren Beeinflussung durch die Variation der Prozessparameter gelegt. Es wurde außerdem der Einfluss des Kupfer/Indium-Verhältnisses des Absorbers und der Rückkontaktmorphologie auf die Funktion der Solarzellen untersucht. Die hergestellten Solarzellen wurden dafür umfassend strukturell und elektro-optisch charakterisiert. Die gewonnenen Erkenntnisse für das Material  $\text{CuInSe}_2$  bilden eine exzellente Grundlage für einen Vergleich mit weiteren  $\text{CuInSe}_2$ -basierten Materialien, wie  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}$ .

Die Optimierung der Phasenbildungsreaktionen erfolgte durch die Aufteilung des Selenisierungsprozesses in zwei Stufen mit den folgenden Zielen:

1. In der ersten Stufe sollte eine vollständige Reaktion der Metalle Kupfer und Indium mit in der Gasphase angebotenen Selen zu ihren Seleniden stattfinden. Danach sollten möglichst jeweils eine Indium- und eine Kupferselenidphase vorliegen.
2. In der zweiten Stufe sollten die Metallselenide zu  $\text{CuInSe}_2$  reagieren.

Die Parameter der ersten Stufe wurden durch die Analyse von teilselenisierten Schichten aus Abbruchexperimenten optimiert. Sie wurden so gewählt, dass die Schichten am Ende der ersten Stufe im Wesentlichen aus den Phasen  $\text{InSe}$  und  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  bestehen. Das konnte nur durch die gezielte Kontrolle aller Selenisierungsparameter einschließlich der Selenrate gelingen. Damit unterscheidet sich der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Prozess wesentlich vom SEL-Verfahren [Pur10] und bietet die Möglichkeit, unter Beachtung thermodynamischer Grenzen, einzelne Metallselenide für die  $\text{CuInSe}_2$ -Bildungsreaktion auszuwählen. Durch die beim Selenbau auftretende Entmischung der Metallselenide wird außerdem ein Zweischichtsystem gebildet, in dem sich die Indiumphase am Rückkontakt und die Kupferphase an der Schichtoberfläche befindet. Damit existieren optimierte Startbedingungen für die  $\text{CuInSe}_2$ -Bildungsreaktion in der zweiten Stufe. In dieser wurde mit maximaler Heizrate die vom Erweichungspunkt des Glassubstrates vorgegebene maximale Temperatur angefahren und diese für 5 min gehalten. Die Selenrate wurde so eingestellt, dass ein Selenverlust der Probe durch Abdampfen ausgeglichen wurde. Durch die Optimierung der Proben in der ersten Stufe war eine weitere Optimierung der

## 9. Zusammenfassung und Ausblick

Parameter der zweiten Stufe nicht nötig.

Die Untersuchung der Phasenkinetik zeigte weiterhin, dass durch die Reaktion von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  und  $\text{InSe}$  bereits bei sehr geringen Substrattemperaturen von etwa  $310\text{ }^\circ\text{C}$  deutliche Anteile von  $\text{CuInSe}_2$  in den Schichten enthalten sind. Die untersuchte Prozesszeit war jedoch nicht ausreichend, um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Diese Reaktion zeigt aber, dass auch bei geringen Temperaturen eine effiziente  $\text{CuInSe}_2$ -Bildung möglich ist. Dabei spielt wieder die Selenrate eine wesentliche Rolle, da mit steigender Rate die  $\text{CuInSe}_2$ -Bildung unterdrückt wird. Ob die elektrischen Eigenschaften solcher Tieftemperaturabsorber für  $\text{CuInSe}_2$ -Solarzellen geeignet sind, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.

Entscheidend für eine gute Effizienz, der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten  $\text{CuInSe}_2$ -Solarzellen, ist ebenfalls ein Kupfer/Indium-Verhältnis zwischen 0,9 und 1,0. Bei der Variation des Cu/In-Verhältnisses kam es mit wachsendem Indiumüberschuss zu wachsenden Verlusten in der Leerlaufspannung und der Kurzschlussstromdichte. Das Absinken der Leerlaufspannung ließ sich auf ein Absinken der Dotierung der Proben zurückführen. Bei Cu/In-Verhältnissen kleiner 0,80 konnte in den Proben eine  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ -Fremdphase nachgewiesen werden. Da es sich dabei um eine geordnete Defektphase handelt [ZWZKY98], weist ihre Bildung auf eine wachsende Anzahl der intrinsischen Defekte in den Absorberschichten mit wachsendem Indiumgehalt hin. Daher wurde das Absinken der Leerlaufspannung, der Dotierung und der Kurzschlussstromdichte im Rahmen von Defektmodellen diskutiert. Die Ergebnisse der Variation des Cu/In-Verhältnisses stimmen sehr gut mit theoretischen und strukturellen Untersuchungen in der Literatur überein [ZWZKY98, SSTS11] und erweitern diese auf dem Gebiet der elektro-optischen Charakterisierung.

Ebenso entscheidend für die Funktion der gesamten Solarzelle sind die Eigenschaften des Molybdänrückkontakts. Es zeigte sich, dass die laterale mechanische Spannung des Rückkontaktes, die im Experiment mit Hilfe des Argondrucks bei der Rückkontaktabscheidung variiert wurde, großen Einfluss auf dessen Morphologie nimmt. So sinkt die Korngröße mit zunehmender Zugverspannung von 50 nm auf unter 10 nm, was einer zunehmenden Amorphisierung des Materials gleichkommt. Diese zunehmende Defektdichte hat sowohl Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Rückkontakts selbst als auch auf die Transporteigenschaften von Natrium während der Selenisierung, was wiederum Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle hat. Es konnte gezeigt werden, dass der geringste Natriumtransport bei unverspannten Rückkontakten stattfindet. Dementsprechend weist auch der auf diesem Rückkontakt abgeschiedene Absorber den geringsten Natriumgehalt auf. Interessanterweise zeigte genau diese Probe die besten Solarzeleigenschaften. Sie wies außerdem die höchste Dotierung und stärkste (112)-

## 9. Zusammenfassung und Ausblick

Vorzugsorientierung auf. Sowohl mit wachsender Zug- als auch Druckspannung in den Rückkontaktschichten verschlechterten sich die Solarzeleigenschaften und die Dotierung sank ebenso wie der Grad der Orientierung. Obwohl der absolute Natriumgehalt der Absorberschichten nicht bestimmt werden konnte, konnte durch einen Vergleich mit Literaturdaten die Ursache für die Degradation der Solarzeleigenschaften auf einen zu großen Natriumgehalt der Schichten auf defektreichen Rückkontakten zurückgeführt werden. Dadurch sinkt die Leerlaufspannung, was auf das Absinken der Dotierung zurückgeführt werden konnte. Dieses Verhalten resultiert, höchstwahrscheinlich, aus der Besetzung von Kupfervakanzen mit Natrium, was diesen dominanten flachen Akzeptor neutralisiert. Weiterhin sank der Füllfaktor der Solarzellen aufgrund einer Verschlechterung des Parallelwiderstandes. Verantwortlich dafür sind höchstwahrscheinlich lokale Kurzschlüsse an oder in der Nähe des p-n-Übergangs durch die hohe Natriumkonzentration, speziell an der Absorber/Puffer-Grenzfläche bei  $\text{CuInSe}_2$ -Absorberschichten auf defektreichen Rückkontakten. Die Ergebnisse dieses Kapitels bestätigen kürzlich erschienene Veröffentlichungen von Bommersbach et al. [BAT<sup>+</sup>11] und Yoon et al. [YCK<sup>+</sup>11] auch für die sequentielle Prozessierung und belegen die aktuelle Relevanz dieses Themas.

Die gewonnenen Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Rückkontaktmorphologie und Natriumdifusion gestatten es nun, unter Einbeziehung der Erkenntnisse von Kamikawa-Shimizu et al. [KSSW<sup>+</sup>09], eine bestimmte Natriumkonzentration für unterschiedliche Selenisierungsprozessparameter einzustellen. Dadurch kann auf die Verwendung einer Diffusionsbarriere und eines natriumhaltigen Precursors zur gezielten Dotierung der Absorber mit Natrium verzichtet werden.

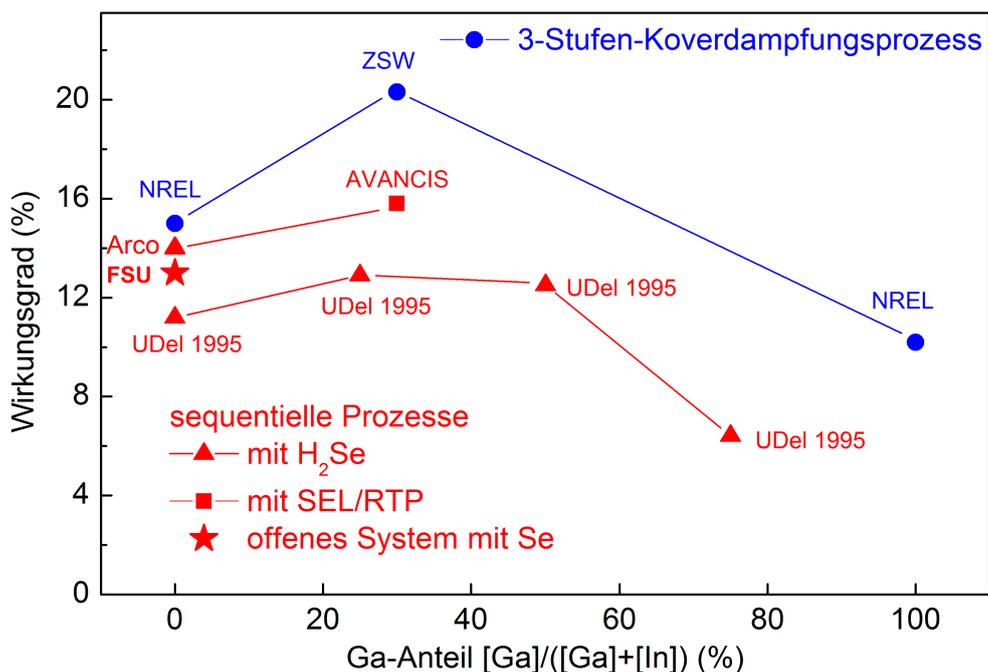
Ebenso wie in der Literatur bleibt auch im Rahmen dieser Arbeit die Frage offen, inwiefern Natrium die Phasenbildung der Schichten und damit die Orientierung und das Kornwachstum beeinflusst. Durch die Kontrolle der Natriumdifusion ohne den Einsatz von zusätzlichen natriumhaltigen Precursoren ist es nun aber möglich, ähnliche Untersuchungen wie in Kapitel 5 mit verschiedenen Natriumkonzentrationen durchzuführen, ohne eine mögliche Verfälschung der Ergebnisse durch den sonst benötigten zusätzlichen Precursor befürchten zu müssen.

Neben dem Einfluss auf die einzelne Solarzelle wirkt sich die Morphologie des Rückkontaktes auch auf den spezifischen Kontaktwiderstand zwischen Molybdän und aluminiumdotierten Zinkoxid aus, wie er bei der monolithischen Serienverschaltung auf Solarmodulen vorkommt. Als Minimum konnte ein Wert von  $(1,37 \pm 0,14) \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$  gemessen werden, der bei defektärmerem Molybdän auftritt. Erhöht sich die Anzahl der Defekte im Molybdän, erhöht sich auch der spezifische Kontaktwiderstand. Offenbar korreliert die Anzahl der Defekte im Molybdän mit der Anzahl an Oberflächen- bzw. Grenzflächendefekten, die eine Streuung der Ladungsträger an der Grenzfläche und damit eine Erhöhung des spezifischen Kontaktwiderstandes bewirken.

## 9. Zusammenfassung und Ausblick

Zusätzlich durch einen Plasmaätzschritt eingebrachte Grenzflächendefekte erhöhen den spezifischen Kontaktwiderstand ebenfalls, solange ihre Anzahl signifikant größer gegenüber den bereits vorhandenen Defekten ist. Auch eine Oxidation des Molybdäns erhöht den spezifischen Kontaktwiderstand, was vermutlich auf einen veränderten Bandverlauf an der Grenzfläche aufgrund der höheren Austrittsarbeit des Molybdänoxids gegenüber reinem Molybdän zurückgeführt werden kann [BOS74, KAZM09].

Das aus den Untersuchungen der Phasenkinetik gewonnene Verständnis der ablaufenden Reaktionen, die Optimierung des Cu/In-Verhältnisses und die Anpassung der Natriumdiffusion durch eine Variation der Rückkontaktmorphologie flossen in die Optimierung des Absorberbildungsprozesses ein. Dadurch gelang die Herstellung einer CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen mit einem Spitzenwirkungsgrad von 11,8 % (13,0 % Aperturwirkungsgrad). Die entsprechende Kennlinie ist in Abschnitt D.4 gezeigt. Dieser Wirkungsgrad gehört zu den besten bisher erreichten für CuInSe<sub>2</sub>-Dünnschichtsolarzellen aus sequentiellen Prozessen (siehe Abbildung 9.1) und zeigt, dass eine Verbesserung der Wirkungsgrade durch eine verbesserte Kontrolle der Absorberbildung auch für diese Prozesse möglich ist.



**Abb. 9.1.:** Vergleich der in der Literatur gefundenen Rekordwirkungsgrade für CuInSe<sub>2</sub>-basierte Solarzellen in Abhängigkeit ihres Ga-Anteils. Zusammengestellt aus NREL [ANJ<sup>+</sup>05], ZSW [JHL<sup>+</sup>11], UDEL [MHK<sup>+</sup>95], Arco [MEE<sup>+</sup>90], AVANCIS [DJV<sup>+</sup>11] und dem im Rahmen dieser Arbeit erzielten Wirkungsgrad (FSU).

# Literaturverzeichnis

- [ABD<sup>+</sup>05] ASSMANN, L.; BERNÈDE, J. C.; DRICI, A.; AMORY, C.; HALGAND, E.; MORSLI, M.: Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties. In: *Applied Surface Science* 246 (2005), S. 159–166
- [ACH95] ADURODIJA, F. O.; CARTER, M. J.; HILL, R.: Solid-Liquid reaction mechanisms in the formation of high quality CuInSe<sub>2</sub> by the Stacked Elemental Layer (SEL) technique. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 37 (1995), S. 203–216
- [ACT<sup>+</sup>95] Patent US 5436204 ( 25. Juli 1995). ALBIN, D. S.; CARAPPELLA, J. J.; TUTTLE, J. R.; CONTRERAS, M. A.; GABOR, A. M.; NOUFI, R.; TENNANT, A. L. (Erfinder); Northwest Research Institute, Kansas City, Mo. (Anmelder).
- [AJM<sup>+</sup>04] ABUSHAMA, J. A. M.; JOHNSTON, S.; MORIARTY, T.; TEETER, G.; RAMANATHAN, K.; NOUFI, R.: Properties of ZnO/Cds/CuInSe<sub>2</sub> Solar Cells with Improved Performance. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 12 (2004), S. 39–45
- [AKCY07] AHN, S. J.; KIM, K. H.; CHUN, Y. G.; YOON, K. H.: Nucleation and growth of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> nanoparticles in low temperature colloidal process. In: *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 4036–4040
- [AKYY09] AHN, S. J.; KIM, K. H.; YUN, J. H.; YOON, K. H.: Effects of selenization conditions on densification of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) thin films prepared by spray deposition of CIGS nanoparticles. In: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), S. 113533
- [Alb02] ALBERTS, V.: Comparison of Material Properties of CuInSe<sub>2</sub> Films Produced by Reaction of Metallic Alloys to H<sub>2</sub>Se/Ar and Elemental Se Vapour. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 41 (2002), S. 518–523
- [Alb06] ALBERTS, V.: Structural and in-depth compositional features of homogeneous pentenary chalcopyrite alloys prepared with a reproducible deposition technology. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006), S. 25–29
- [Alb09] ALBERTS, V.: Band gap optimization in Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)(Se<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub>)<sub>2</sub> by controlled Ga and S incorporation during reaction of Cu-(In,Ga) intermetallics in H<sub>2</sub>Se and H<sub>2</sub>S. In: *Thin Solid Films* 517(7) (2009), S. 2115–2120

- [ANJ<sup>+</sup>05] ABUSHAMA, J. A. M.; NOUFI, R.; JOHNSTON, S.; WARD, S.; WU, X.: Improved performance in CuInSe<sub>2</sub> and surface-modified CuGaSe<sub>2</sub> solar cells. In: *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005*, IEEE, 2005. – ISBN 0–7803–8707–4, S. 299–302
- [ASK<sup>+</sup>99] ADURODIJA, F. O.; SONG, J.; KIM, S. D.; KWON, S. H.; KIM, S. K.; YOON, K. H.; AHN, B. T.: Growth of CuInSe<sub>2</sub> thin films by high vapour Se treatment of co-sputtered Cu-In alloy in a graphite container. In: *Thin Solid Films* 338 (1999), S. 13–19
- [ASW98] ALBERTS, V.; SWANEPOEL, R.; WITCOMB, M. J.: Material properties of CuInSe<sub>2</sub> prepared by H<sub>2</sub>Se treatment of CuIn alloys. In: *Journal of Materials Science* 33(11) (1998), S. 2919–2925
- [AT99] AKINORI, K.; TSUNEKAZU, I.: In-situ observation of CuInSe<sub>2</sub> formation process using high-temperature X-ray diffraction analysis. In: *Thin Solid Films* 347 (1999), S. 151–154
- [Bak80] BAKER, M. A.: Plasma cleaning and the removal of carbon from metal surfaces. In: *Thin Solid Films* 69(3) (1980), S. 359–368
- [Bas00] BASOL, B. M.: Low cost techniques for the preparation of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> absorber layers. In: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 514–519
- [BAT<sup>+</sup>11] BOMMERSBACH, P.; ARZEL, L.; TOMASSINI, M.; GAUTRON, E.; LEYDER, C.; URIEN, M.; DUPUY, D.; BARREAU, N.: Influence of Mo back contact porosity on co-evaporated Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film properties and related solar cell. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2011), n/a. doi:10.1002/pip.1193
- [BBR<sup>+</sup>00] BHATTACHARYA, R. N.; BATCHELOR, W.; RAMANATHAN, K.; CONTRERAS, M. A.; MORIARTY, T.: The performance of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>-based photovoltaic cells prepared from low-cost precursor films. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 63 (2000), S. 367–374
- [Ber72] BERGER, H. H.: Models for contacts to planar devices. In: *Solid-State Electronics* 15(2) (1972), S. 145–158
- [Ber05] BERWIAN, P.: *Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Bildungskinetik von CuInSe<sub>2</sub>-basierten Halbleiter-Dünnschichten für die Solarzellenherstellung*. Erlangen, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 2005

- [BGS00] BODEGARD, M.; GRANATH, K.; STOLT, L.: Growth of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by coevaporation using alkaline precursors. In: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 9–16
- [BGS99] BODEGARD, M.; GRANATH, K.; STOLT, L.; ROCKETT, A.: The behaviour of Na implanted into Mo thin films during annealing. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 58 (1999), S. 199–208
- [BHB<sup>+</sup>00] BRAUNGER, D.; HARISKOS, D.; BILGER, G.; RAU, U.; SCHOCK, H.-W.: Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. In: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 161–166
- [BHB<sup>+</sup>03] BRUMMER, A.; HONKIMÄKI, V.; BERWIAN, P.; PROBST, V.; PALM, J.; HOCK, R.: Formation of CuInSe<sub>2</sub> by annealing of stacked elemental layers-analysis by in situ high-energy powder diffraction. In: *Thin Solid Films* 437 (2003), S. 297–307
- [BND00] BURGELMAN, M.; NOLLET, P.; DEGRAVE, S.: Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. In: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 527–532
- [BO92] BLOOD, P.; ORTON, J. W.: *The electrical characterization of semiconductors: Majority carriers and electron states*. London : Academic Press, 1992. – ISBN 0125286279
- [BOS74] BERGE, S.; O., Gartland P.; SLAGSVOLD, B. J.: Photoelectric Work Function of a Molybdenum Single Crystal for the (100), (110), (111), (112), (114), and (332) Faces. In: *Surface Science* 43 (1974), S. 275–292
- [BPCD<sup>+</sup>10] BARREAU, N.; PAINCHAUD, T.; COUZINIÉ-DEVY, F.; ARZEL, L.; KESSLER, J.: Recrystallization of CIGSe layers grown by three-step processes: A model based on grain boundary migration. In: *Acta Materialia* 58 (2010), S. 5572–5577
- [BPR08] BERNSTEIN, L.; PACHAURI, R. K.; REISINGER, A.: *Climate change 2007: Synthesis report*. Geneva and Switzerland : IPCC, 2008. – ISBN 92–9169–122–4
- [BS82] BHAR, G. C.; SAMANTA, L. K.: Some structural correlations in chalcopyrite crystals. In: *Physical Review B* 26(4) (1982), S. 2275–2279
- [BT06] BERGMANN, J.; TAUT, T. ; GE INSPECTION TECHNOLOGIES GMBH (Hrsg.): *Rietveld Analysis Program BGMN*. 4., überarbeitete Auflage. Bogenstraße 41, 22926 Ahrensburg: GE inspection Technologies GmbH, 2006

- [Bun08] BUNDESVERBAND SOLARWIRTSCHAFT E.V.: *Standortgutachten Photovoltaik in Deutschland*. [http://www.solarwirtschaft.de/fileadmin/content\\_files/Praesentation\\_ifoFinal.pdf](http://www.solarwirtschaft.de/fileadmin/content_files/Praesentation_ifoFinal.pdf). Version: 14. März 2008
- [Bun12] Bundesverband Solarwirtschaft e.V.: *Reduzierung der Solarstromförderung um rund 30 Prozent in 2012*. Version: 09. Januar 2012. [http://www.solarwirtschaft.de/fileadmin/media/pdf/bsw\\_pm\\_einspeiseverguet.pdf](http://www.solarwirtschaft.de/fileadmin/media/pdf/bsw_pm_einspeiseverguet.pdf)
- [BWR87] BENNINGHOVEN, A.; WERNER, H. W.; RÜDENAUER, F. G.: *Secondary ion mass spectrometry: Basic concepts, instrumental aspects, applications and trends*. 2. New York [u.a.] : Wiley, 1987. – ISBN 0–471–01056–1
- [CBKP10] CADEL, E.; BARREAU, N.; KESSLER, J.; PAREIGE, P.: Atom probe study of sodium distribution in polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film. In: *Acta Materialia* 58 (2010), S. 2634–2637
- [CCC<sup>+</sup>04] CHEN, N. C.; CHANG, P. H.; CHIU, A. P.; WANG, M. C.; FENG, W. S.; WU, G. M.; SHIH, C. F.; LIU, K. S.: Modified transmission line model and its application to aluminum ohmic contacts with n-type GaN. In: *Applied Physics Letters* 84(14) (2004)
- [CEK<sup>+</sup>00] CONTRERAS, M. A.; EGAAS, B.; KING, D.; SCHWARTZLANDER, A.; DULLWEBER, T.: Texture manipulation of CuInSe<sub>2</sub> thin films. In: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 167–171
- [CJA<sup>+</sup>06] CHEN, J.-J.; JANG, S.; ANDERSON, T. J.; REN, F.; LI, Y.; KIM, H.-S.; GILA, B. P.; NORTON, D. P.; PEARTON, S. J.: Low specific contact resistance Ti/Au contacts on ZnO. In: *Applied Physics Letters* 88(12) (2006), S. 122107
- [CKC<sup>+</sup>07] CABALLERO, R.; KAUFMANN, C. A.; CWIL, M.; KELCH, C.; SCHWEIGERT, D.; UNOLD, T.; RUSU, M.; SCHOCK, H. W.; SIEBENTRITT, S.: The role of the CdS buffer layer in CuGaSe<sub>2</sub>-based solar cells. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 19(35) (2007), S. 356222
- [CLE<sup>+</sup>05] COWEN, J.; LUCAS, L.; ERNST, F.; PIROUZ, P.; HEPP A.; BAILEY, S.: Liquid-phase deposition of single-phase alpha-copper-indium-diselenide. In: *Materials Science and Engineering B* 116 (2005), S. 311–319
- [CMCWR11] COJOCARU-MIRÉDIN, O.; CHOI, P.; WUERZ, R.; RAABE, D.: Atomic-scale characterization of the CdS/CuInSe<sub>2</sub> interface in thin-film solar cells. In: *Applied Physics Letters* 98(10) (2011), S. 103504

- [CRT<sup>+</sup>02] CONTRERAS, M. A.; ROMERO, M. J.; TO, B.; HASOON, F.; NOUFI, R.; WARD, S.; RAMANATHAN, K.: Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells. In: *Thin Solid Films* 403-404 (2002), S. 204–211
- [DCA<sup>+</sup>04] DELAHOY, A. E.; CHEN, L.; AKHTAR, M.; SANGM B.; GUO, S.: New technologies for CIGS photovoltaics. In: *Solar Energy* 77 (2004), S. 785–793
- [DHSK<sup>+</sup>00] DULLWEBER, T.; HANNA, G.; SHAMS-KOLAH, W.; SCHWARTZLANDER, A.; CONTRERAS, M. A.; NOUFI, R.; SCHOCK, H.-W.: Study of the effect of gallium grading in Cu(InGa)Se<sub>2</sub>. In: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 478–481
- [DJV<sup>+</sup>11] DALIBOR, T.; JOST, S.; VOGT, H.; HEISS, A.; VISBECK, S.; HAPP, T. Palm J.; AVELLÁN, A.; NIESEN, T. P.; KARG, F.: Towards Module Efficiencies of 16% with an Improved CIGSSe Device Design. In: OSSENBRINK, H. (Hrsg.): *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, WIP Renewable Energies, 2011. – ISBN 3–936338–27–2, S. 2407–2411
- [DKVH97] DRÜSEDAU, T. P.; KLABUNDE, F.; VEIT, P.; HEMPEL, T.: Investigations on Microstructure, Surface Topography, and Growth Process of Sputtered Molybdenum Showing Texture Turnover. In: *Physica Status Solidi A* 161(1) (1997), S. 167
- [DL96] DHERE, N. G.; LYNN, K. W.: CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> thin film solar cells by two-selenization process using Se vapor. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 41/42 (1996), S. 271–279
- [DRS06] DJORDJEVIC, J.; RUDIGIER, E.; SCHEER, R.: Real-time studies of phase transformations in Cu-In-Se-S thin films–3: Selenization of Cu-In precursors. In: *Journal of Crystal Growth* 294 (2006), S. 218–230
- [Dut58] DUTTON, D.: Fundamental Absorption Edge in Cadmium Sulfide. In: *Physical Review* 112(3) (1958), S. 785–792
- [EGS<sup>+</sup>98] EISGRUBER, I. L.; GRANATA, J. E.; SITES, J. R.; HOU, J.; KESSLER, J.: Blue-photon modification of nonstandard diode barrier in CuInSe<sub>2</sub> solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 53 (1998), S. 367–377
- [FEI10] FEI COMPANY: *Helios NanoLab 600i: Product Data*. [www.fei.com/uploadedfiles/documentsprivate/content/helios-nanolab-600i-ds-web.pdf](http://www.fei.com/uploadedfiles/documentsprivate/content/helios-nanolab-600i-ds-web.pdf). Version: 2010
- [FH08] FULTZ, B.; HOWE, J. M.: *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. 3. Auflage. Springer, 2008. – ISBN 978–3–540–73885–5

- [Gat08] GATAN UK (Hrsg.): *MonoCL3 Operators Handbook*. 14. Ausgabe. 25 Nuffield Way Abingdon, Oxon, Ox 14 1RL UK: Gatan UK, 2008
- [GEH<sup>+</sup>11] GREEN, Martin A.; EMERY, Keith; HISHIKAWA, Yoshihiro; WARTA, Wilhelm; DUNLOP, Ewan D.: Solar cell efficiency tables (Version 38). In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 19(5) (2011), S. 565–572
- [GGH98] GORDILLO, G.; GRIZÁLEZ, M.; HERNANDEZ, L. C.: Structural and electrical properties of DC sputtered molybdenum films. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 51 (1998), S. 327–337
- [GH95] GUILLÉN, C.; HERRERO, J.: Reaction Pathways to CuInSe<sub>2</sub> Formation from Electrodeposited Precursors. In: *Journal of the Electrochemical Society* 142(6) (1995), S. 1834–1838
- [GH09] GUILLÉN, C.; HERRERO, J.: Structure, optical and electrical properties of Al:ZnO thin films deposited by DC sputtering at room temperature on glass and plastic substrates. In: *Physica Status Solidi A* 7 (2009), S. 1531–1536
- [GHS98] GÖDECKE, T.; HAALBOOM, T.; SOMMER, F.: Stable and Metastable Phase Equilibria of the In-Se System. In: *Journal of Phase Equilibria* 19(6) (1998), S. 572–576
- [GKC<sup>+</sup>00] GUILLEMOLES, J. F.; KRONIK, L.; CAHEN, D.; RAU, U.; JASENEK, A.; SCHOCK, H.-W.: Stability Issues of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Based Solar Cells. In: *Journal of Physical Chemistry B* 104(20) (2000), S. 4849–4862
- [GMH98] GUILLÉN, C.; MARTINEZ, M. A.; HERRERO, J.: Accurate control of thin film CdS growth process by adjusting the chemical bath deposition parameters. In: *Thin Solid Films* 335(1-2) (1998), S. 37–42
- [Gol07] GOLDSTEIN, Joseph: *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 3. Auflage, corr. print. New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2007. – ISBN 978–0–306–47292–3
- [GPF00] GLAZOV, V. M.; PASHINKIN A. S.; FEDOROV, V. A.: Phase Equilibria in the Cu-Se System. In: *Inorganic Materials* 36(7) (2000), S. 641–652
- [GSAM97] GRANATA, J. E.; SITES, J. R.; ASHER, S.; MATSON, R. J.: Quantitative Incorporation of Sodium in CuInSe<sub>2</sub> and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Photovoltaic Devices. In: *Conference record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, IEEE Service Center, 1997. – ISBN 0–7803–3767–0, S. 387–390

- [HC86] HODES, G.; CAHEN, D.: Electrodeposition of CuInSe<sub>2</sub> and CuInS<sub>2</sub> films. In: *Solar Cells* 16 (1986), S. 245–254
- [HCL<sup>+</sup>10] HIBBERD, C. J.; CHASSAING, E.; LIU, W.; MITZI, D. B.; LINCOT, D.; TIWARI, A. N.: Non-vacuum methods for formation of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> thin film photovoltaic absorbers. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 18(6) (2010), S. 434–452
- [Häd09] HÄDRICH, M.: *Materialwissenschaftliche Untersuchungen an CdTe-CdS-Heterosolarzellen*. Physikalisch-Astronomische Fakultät, Institut für Festkörperphysik, Max-Wien-Platz 1, 07743 Jena, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Dissertation, 2009
- [HEF<sup>+</sup>99] HESKE, C.; EICH, D.; FINK, R.; UMBACH, E.; KAKAR, S.; GRUSH, M. M.; CALLCOTT, T. A.; HIMPEL, F. J.; EDERRER, D. L.; PERERA, R. C. C.; RIEDL, W.; KARG, F.: Observation of intermixing at the buried CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cell heterojunction. In: *Applied Physics Letters* 74(10) (1999), S. 1451–1453
- [HHW<sup>+</sup>05] HERGERT, F.; HOCK, R.; WEBER, A.; PURWINS, M.; PALM, J.; PROBST, V.: In situ investigation of the formation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> from selenised metallic precursors by X-ray diffraction-The impact of Gallium, Sodium and Selenium excess. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005), S. 1903–1907
- [HJHP06] HERGERT, F.; JOST, S.; HOCK, R.; PURWINS, M.: A crystallographic description of experimentally identified formation reactions of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. In: *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006), S. 2394–2415
- [HKN<sup>+</sup>98] HASHIMOTO, Y.; KOHARA, N.; NEGAMI, T.; NISHITANI, N.; WADA, T.: Chemical bath deposition of Cds buffer layer for GIGS solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 50(1-4) (1998), S. 71–77
- [HL09] HEGEDUS, S. (Hrsg.); LUQUE, A. (Hrsg.): *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Reprint. Chichester : Wiley, 2009. – ISBN 0–471–49196–9
- [HM79] HELLWEGE, K.-H. (Hrsg.); MADELUNG, O. (Hrsg.): *Landolt-Börnstein - Numerical data and functional relationships in science and technology: New series*. Bd. 11. Berlin : Springer Verlag, 1979. – ISBN 3–540–08506–8
- [HM82a] HELLWEGE, K.-H. (Hrsg.); MADELUNG, O. (Hrsg.): *Landolt-Börnstein - Numerical data and functional relationships in science and technology: New series*. Bd. 15a. Berlin : Springer Verlag, 1982. – ISBN 3–540–11082–8

- [HM82b] HELLWEGE, K.-H. (Hrsg.); MADELUNG, O. (Hrsg.): *Landolt-Börnstein - Numerical data and functional relationships in science and technology: New series*. Bd. 17a. Berlin : Springer Verlag, 1982. – ISBN 3–540–10610–3
- [HMRK11] HÄDRICH, M.; METZNER, H.; REISLÖHNER, U.; KRAFT, C.: Modelling the quantum efficiency of cadmium telluride solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011), S. 887–893
- [IIY<sup>+</sup>11] ISLAM, M. M.; ISHIZUKA, S.; YAMADA, A.; MATSUBARA, K.; NIKI, S.; SAKURAI, T.; AKIMOTO K.: Thickness study of Al:ZnO film for application as a window layer in Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> thin film solar cells. In: *Applied Surface Science* (2011), Nr. 257
- [ITYK94] ISHITANI, T.; TSUBOI, H.; YAGUCHI, T.; KOIKE, H.: Transmission Electron Microscope Sample Preparation Using a Focused Ion Beam. In: *Journal of Electron Microscopy* 43 (1994), S. 322–326
- [IWR12] Internationales Wirtschaftsforum Regenerative Energien: *Erneut Rekordjahr: PV-Zubau in Deutschland 2011 bei 7,5 GW*. Version: 9. Januar 2012. <http://www.iwr.de/news.php?id=20261>
- [IYFN09] ISHIZUKA, S.; YAMADA, A.; FONS, P.; NIKI, S.: Flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells fabricated using alkali-silicate glass thin layers as an alkali source material. In: *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 1 (2009), S. 013102
- [IYI<sup>+</sup>09] ISHIZUKA, S.; YAMADA, A.; ISLAM, M. M.; SHIBATA, H.; FONS, P.; SAKURAI, T.; AKIMOTO, K.; NIKI, S.: Na-induced variations in structural, optical, and electrical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. In: *Journal of Applied Physics* 106 (2009), S. 034908
- [JHL<sup>+</sup>11] JACKSON, P.; HARISKOS, D.; LOTTER, E.; PAETEL, S.; WÜRZ, R.; MENNER, R.; WISCHMANN, W.; POWALLA, M.: New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 19(7) (2011), S. 894–897
- [JZ84] JAFFE, J. E.; ZUNGER, A.: Theory of the band-gap anomaly in ABC<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors. In: *Physical Review B* 29(4) (1984), S. 1882–1906
- [JZ01] JAFFE, J. E.; ZUNGER, A.: Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of chalcopyrite semiconductors. In: *Physical Review B* 64(24) (2001), S. 241304

- [KAZM09] KHADEMI, A.; AZIMIRAD, R.; ZAVARIAN, A. A.; MOSHFEGH, A. Z.: Growth and Field Emission Study of Molybdenum Oxide Nanostars. In: *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 44, S. 19298–19304
- [KBLA03] KAPUR, V. K.; BANSAL, A.; LE, P.; ASENIO, O. I.: Non-vacuum processing of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticles precursor inks. In: *Thin Solid Films* 431-432 (2003), S. 53–57
- [KCS98] KRONIK, L.; CAHEN, D.; SCHOCK, H.-W.: Effects of Sodium on Polycrystalline  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  and Its Solar Cell Performance. In: *Advanced Materials* 10(1) (1998), S. 31–36
- [KL07] KIM, H.; LEE, J.: Low resistance nonalloyed Al-based ohmic contacts on n-ZnO:Al. In: *Superlattices and Microstructures* 42 (2007), Nr. 1-6, S. 255–258
- [Kle01] KLENK, R.: Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells. In: *Thin Solid Films* 387 (2001), S. 135–140
- [KNF<sup>+</sup>01] KIMURA, R.; NAKADA, T.; FONS, P.; YAMADA, A.; NIKI, S.; MATSUZAWA, T.; TAKAHASHI, K.; KUNIOKA, A.: Photoluminescence properties of sodium incorporation in  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  thin films. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 67 (2001)
- [KRL05] KEMELL, M.; RITALA, M.; LESKELÄ, M.: Thin Film Deposition Methods for  $\text{CuInSe}_2$  Solar Cells. In: *Solid State and Materials Sciences* 30 (2005), S. 1–31
- [KS09] KUMAGAI, Kazuhiro; SEKIGUCHI, Takashi: Sharing of secondary electrons by in-lens and out-lens detector in low-voltage scanning electron microscope equipped with immersion lens. In: *Ultramicroscopy* 109(4) (2009), S. 368–372
- [KSSW<sup>+</sup>09] KAMIKAWA-SHIMIZU, Y.; SHIMADA, S.; WATANABE, M.; YAMADA, A.; SAKURAI, K.; ISHIZUKA, S.; KOMAKI, H.; MATSUBARA, K.; SHIBATA, H.; TAMPO, H.; MAEGJIMA, K.; NIKI, S.: Effects of Mo back contact thickness on the properties of CIGS solar cells. In: *Physica Status Solidi A* 206(5) (2009), S. 1063–1066
- [LES05] LUNDBERG, O.; EDOFF, M.; STOLT, L.: The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells. In: *Thin Solid Films* 480-481 (2005), S. 520–525
- [LGT<sup>+</sup>04] LINCOT, D.; GUILLEMOLES, J. F.; TAUNIER, S.; GUIMARD, D.; SIX-KURDI, J.; CHAUMONT, A.; ROUSSEL, O.; RAMDANI, O.; HUBERT, C.; FAUVARQUE, J. P.; BODEREAU, N.; PARISSI, L.; PANHELEUX, P.; FANOUILLERE, P.; NAGHAVI, N.; GRAND, P. P.; BENFARAH,

- M.; MOGENSEN, P.; KERREC, O.: Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition. In: *Solar Energy* 77(6) (2004), S. 725–737
- [LKK<sup>+</sup>00] LEE, J. C.; KANG, K. H.; KIM, S. K.; YOON, K. H.; PARK, I. J.; SONG, J.: RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cell applications. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 64 (2000), S. 185–195
- [LMY<sup>+</sup>10] LIU, W.; MITZI, D. B.; YUAN, M.; KELLOCK, A. J.; CHEY, S. J.; GUNAWAN, O.: 12% Efficiency CuIn(Se,S)<sub>2</sub> Photovoltaic Device Prepared using a Hydrazine Solution Process. In: *Chemistry of Materials* 22 (2010), S. 1010–1014
- [LR96] LAKSHMIKUMAR, S. T.; RASTOGI, A. C.: Phase evolution in low-pressure Se vapor selenization of evaporated Cu/In bilayer precursors. In: *Journal of Applied Physics* 79(7) (1996), S. 3585–3591
- [MEE<sup>+</sup>90] MITCHELL, K. W.; EBERSPACHER, C.; ERMER, J. H.; PAULS, K. L.; PIER, D. N.: CuInSe<sub>2</sub> Cells and Modules. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 37(2) (1990), S. 410–417
- [MFC<sup>+</sup>09] MÖNIG, H.; FISCHER, C. H.; CABALLERO, R.; KAUFMANN, C. A.; ALLSOP, N.; GORGIO, M.; KLENK, R.; SCHOCK, H.-W.; LEHMANN, S.; LUX-STEINER, M. C.; LAUERMANN, I.: Surface Cu depletion of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films: An investigation by hard X-ray photoelectron spectroscopy. In: *Acta Materialia* 57 (2009), S. 3645–3651
- [MFM<sup>+</sup>00] MÖLLER, J.; FISCHER, C. H.; MUFFLER, H. J.; KÖNENKAMP, R.; KAISER, I.; KELCH, C.; LUX-STEINER, M. C.: A novel deposition technique for compound semiconductors on highly porous substrates: ILGAR. In: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 113–117
- [MG03] MARTÍNEZ, M. A.; GUILLÉN, C.: Comparison between large area dc-magnetron sputtered and e-beam evaporated molybdenum as thin film electrical contacts. In: *Journal of Materials Processing Technology* 143-144 (2003), S. 326–331
- [MHK<sup>+</sup>95] MARUDACHALAM, M.; HICHRI, H.; KLENK, R.; BIRKMIRE, R. W.; SHAFARMAN, W. N.; SCHULTZ, J. M.: Preparation of homogeneous Cu(InGa)Se<sub>2</sub> films by selenization of metal precursors in H<sub>2</sub>Se atmosphere. In: *Applied Physics Letters* 67(26) (1995), S. 3978
- [Mit09] MITZI, D. B.: Solution Processing of Chalcogenide Semiconductors via Dimensional Reduction. In: *Advanced Materials* 21 (2009), S. 3141–3158

- [Möl91] MÖLLER, J. H.: Semiconductors for solar cell applications. In: *Progress in Materials Science* 35(3-4) (1991), S. 205–418
- [MYL<sup>+</sup>08] MITZI, D. B.; YUAN, M.; LIU, W.; KELLOCK, A. J.; CHEY, S. J.; DELINE, V.; SCHROTT, A. G.: A High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device. In: *Advanced Materials* 20(19) (2008), S. 3657–3662
- [NARA<sup>+</sup>10] NAGHAVI, N.; ABOU-RAS, D.; ALLSOP, N.; BARREAU, N.; BÜCHELER, S.; ENNAOUI, A.; FISCHER, C. H.; GUILLÉN, C.; HARISKOS, D.; HERRERO, J.; KLENK, R.; KUSHIYA, K.; LINCOT, D.; MENNER, R.; NAKADA, T.; PLATZER-BJÖRKMAN, C.; SPIERING, S.; TIWARI, A. N.; TÖRNDAHL, T.: Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> based thin film photovoltaics: present status and current developments. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 18 (2010), S. 411–433
- [NBV95] NIEMEGER, A.; BURGELMAN, M.; VOS, A. de: On the CdS/CuInSe<sub>2</sub> conduction band discontinuity. In: *Applied Physics Letters* 67(6) (1995), S. 843–845
- [NCR<sup>+</sup>10] NIKI, S.; CONTRERAS, M. A.; REPINS, I.; POWALLA, M.; KUSHIYA, K.; ISHIZUKA, S.; MATSUBARA, K.: CIGS absorbers and processes. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 18 (2010), S. 453–466
- [NGT<sup>+</sup>95] Patent US 5441897 ( 15. August 1995). NOUFI, R.; GABOR, A. M.; TUTTLE, J. R.; TENNANT, A. L.; CONTRERAS, M. A.; ALBIN, D. S.; CARAPPELLA, J. J. (Erfinder); Northwest Research Institute, Kansas City, Mo. (Anmelder).
- [NKK98] NAKADA, T.; KUME, T.; KUNIOKA, A.: Superstrate-type CuInSe<sub>2</sub>-based thin film solar cells by a low-temperature process using sodium compounds. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 50 (1998), S. 97–103
- [NLH<sup>+</sup>00] NORSWORTHY, G.; LEIDHOLM, C. R.; HALANI, A.; KAPUR, V. K.; ROE, R.; BASOL, B. M.; MATSON, R.: CIS film growth by metallic ink coating and selenization. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 60 (2000), S. 127–134
- [OHMW09] OERTEL, M.; HAHN, T.; METZNER, H.; WITTHUHN, W.: CuInSe<sub>2</sub> solar cells by sequential absorber layer processing. In: *Physica Status Solidi C* 6(5) (2009), S. 1253–1256
- [ONBR98] ORBEY, N.; NORSWORTHY, G.; BIRKMIRE, R. W.; RUSSELL, T. W.: Reaction Analysis of the Formation of CuInSe<sub>2</sub> Films in a Physical Vapor Deposition Reactor. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 6 (1998), S. 79–86

- [Opt11] Pilkington Deutschland AG: *Datenblatt Pilkington Optiwhite™*. [www.pilkington.com](http://www.pilkington.com). Version: Februar 2011
- [Ori07] ORIGINLAB CORPORATION (Hrsg.): *Origin 8 Bedienungsanleitung*. 1. Auflage. One Roundhouse Plaza, Northampton, MA 01060, USA: OriginLab Corporation, 2007
- [OS04] OHTANI, T.; SHOHNO, M.: Room temperature formation of  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  by solid-state reaction between  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  and  $\alpha\text{-CuSe}$ . In: *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004), S. 3886–3890
- [OSW03] ORGASSA, K.; SCHOCK, H.-W.; WERNER, J. H.: Alternative back contact materials for thin film  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells. In: *Thin Solid Films* 431-432 (2003), S. 387–391
- [PA08] POORTMANS, J. (Hrsg.); ARCHIPOV, V. (Hrsg.): *Thin film solar cells: Fabrication, characterization and applications*. Repr. Chichester : Wiley, 2008 (Wiley series in materials for electronic and optoelectronic applications). – ISBN 0–470–09126–6
- [PCE<sup>+</sup>06] POWALLA, M.; CEMERNJAK, M.; EBERHARDT, J.; KESSLER, F.; KNIESE, R.; MOHRING, H. D.; DIMMLER, B.: Large-area CIGS modules: Pilot line production and new developments. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006), S. 3158–3164
- [PDKP00] PARK, J. S.; DONG, Z.; KIM, S.; PEREPEZKO, J. H.:  $\text{CuInSe}_2$  phase formation during  $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{In}_2\text{Se}_3$  interdiffusion reaction. In: *Journal of Applied Physics* 87(8) (2000), S. 3683–3690
- [Pfe08] PFEIFFER VACUUM TECHNOLOGY AG (Hrsg.): *Hochvakuum Beschichtungssystem Classic 570 SP*. 1. Auflage. Berliner Straße 43, 35614 Aßlar: Pfeiffer Vacuum Technology AG, September 2008
- [PLB04] PASKOWICZ, W.; LEWANDOWSKA, R.; BACEWICZ, R.: Rietveld refinement for  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . In: *Journal of Alloys and Compounds* 362 (2004), S. 241–247
- [PPB<sup>+</sup>03] PALM, J.; PROBST, V.; BRUMMER, A.; STETTER, W.; TÖLLE, R.; NIESEN, T. P.; VISBECK, S.; HERNANDEZ, O.; WENDL, M.; CALWER, H.; FREIENSTEIN, B.; KARG, F.: CIS module pilot processing applying concurrent rapid selenization and sulfurization of large area thin film precursors. In: *Thin Solid Films* 431-432 (2003), S. 514–522
- [PPK04] PALM, J.; PROBST, V.; KARG, F. H.: Second generation CIS solar modules. In: *Solar Energy* 77(6) (2004), S. 757–765

- [Pur10] PURWINS, M.: *Phasenbildung und Reaktionskinetik bei der Herstellung des Chalkopyrit-Solarzellenmaterials Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>*. Erlangen, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 2010
- [PZLZ05] PERSSON, C.; ZHAO, Y.-J.; LANY, S.; ZUNGER, A.: n-type doping of CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub>. In: *Physical Review B* 72(3) (2005)
- [RBG<sup>+</sup>00] ROCKETT, A.; BRITT, J. S.; GILLESPIE, T.; MARSHALL, C.; AL JASSIM, M. M.; HASOON, F.; MATSON, F.; BASOL, B.: Na in selenized Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> on Na-containing and Na-free glasses: distribution, grain structure, and device performance. In: *Thin Solid Films* 372 (2000), S. 212–217
- [RBK<sup>+</sup>03] RUDMANN, D.; BILGER, G.; KÄELIN, M.; HAUG, F. J.; ZOGG, H.; TIWARI, A. N.: Effects of NaF coevaporation on structural properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. In: *Thin Solid Films* 431-432 (2003), S. 37–40
- [RBZT05] RUDMANN, D.; BREMAUD, D.; ZOGG, H.; TIWARI, A. N.: Na incorporation into Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> for high-efficiency flexible solar cells on polymer foils. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), S. 084903
- [RCE<sup>+</sup>08] REPINS, I.; CONTRERAS, M. A.; EGAAS, B.; DEHART, C.; SCHARF, J.; PERKINS, C. L.; TO, B.; NOUFI, R.: 19,9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> Solar Cell with 81,2% Fill Factor. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 16(3) (2008), S. 235–239
- [Rei98] REIMER, L.: *Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis*. 2. Auflage. Berlin, New York : Springer, 1998. – ISBN 3–540–63976–4
- [RFM<sup>+</sup>11] RAZYKOV, T.M; FERKIDES, C.S; MOREL, D.; STEFANAKOS, E.; ULLAL, H.S; UPADHYAYA, H.M: Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. In: *Solar Energy* 85 (2011), Nr. 8, S. 1580–1608
- [RGA<sup>+</sup>99] ROCKETT, A.; GRANATH, K.; ASHER, S.; AL-JASSIM, M. M.; HASOON, F.; MATSON, F.; BASOL, B.; KAPUR, V.; BRITT, J. S.; GILLESPIE, T.; MARSHALL, C.: Na incorporation in Mo and CuInSe<sub>2</sub> from production processes. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 59 (1999), S. 255–264
- [RLS<sup>+</sup>08] RUHL, V.; LÜTTER, F.; SCHMIDT, C.; WACKERBAUER, J.; TRIEBSWETTER, U. ; HOEHNER, M. A. W. (Hrsg.): *Standortgutachten Photovoltaik in Deutschland: Kurzfassung*. Version: März 2008. [http://www.solarwirtschaft.de/fileadmin/content\\_files/kf\\_standort\\_ga.pdf](http://www.solarwirtschaft.de/fileadmin/content_files/kf_standort_ga.pdf)

- [RM99] RINCÓN, C.; MÁRQUEZ, R.: Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 (1999), S. 1865–1873
- [RS01] RAU, U.; SCHMIDT, M.: Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells - aspects of heterojunction formation. In: *Thin Solid Films* 387 (2001), S. 141–146
- [RSK<sup>+</sup>96] RUCKH, M.; SCHMID, D.; KAISER, M.; SCHÄFFLER, R.; WALTER, T.; SCHOCK, H.-W.: Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 41/42 (1996), S. 335–343
- [SDA<sup>+</sup>95] SCOFIELD, J. H.; DUDA, A.; ALBIN, D.; BALLARD, B. L.; PREDECKI, P. K.: Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells. In: *Thin Solid Films* 260 (1995), S. 26–31
- [SHK<sup>+</sup>93] STOLT, L.; HEDSTRÖM, J.; KESSLER, J.; RUCKH, M.; VELTHAUS, K. O.; SCHOCK, H.-W.: ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin-film solar cells with improved performance. In: *Applied Physics Letters* 62(6) (1993), S. 597–599
- [Sie11] SIEBENTRITT, S.: What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells? In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011), S. 1471–1476
- [SN07] SZE, M. S.; NG, K. K.: *Physics of semiconductor devices*. 3. ed. Hoboken, NJ : Wiley-Interscience, 2007. – ISBN 978-0-47 1-1 4323-9
- [SPALS06] SIEBENTRITT, S.; PAPANATHANASIOU, N.; ALBERT, J.; LUX-STEINER, M. C.: Stability of surfaces in the chalcopyrite system. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), S. 151919
- [SR06] SIEBENTRITT, S.; RAU, U.: *Springer Series in Materials Science*. Bd. 86: *Wide-Gap Chalcopyrites*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. – ISBN 3540244972
- [SRGS93] SCHMID, D.; RUCKH, M.; GRUNWALD, F.; SCHOCK, H.-W.: Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe<sub>2</sub>. In: *Journal of Applied Physics* 73(6) (1993), S. 2902–2909
- [SRS96] SCHMID, D.; RUCKH, M.; SCHOCK, H.-W.: A comprehensive characterization of the interfaces in Mo/CIS/CdS/ZnO solar cell structures. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 41/42 (1996), S. 281–294

- [SSTS11] STEPHAN, C.; SCHORR, S.; TOVAR, M.; SCHOCK, H.-W.: Comprehensive insights into point defect and defect cluster formation in CuInSe<sub>2</sub>. In: *Applied Physics Letters* 98 (2011)
- [Sta02] STANBERRY, B. J.: Copper indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices. In: *Solid State and Materials Sciences* 27(2) (2002), S. 73–117
- [STBF06] SKOMOROKHOV, A. N.; TROTS, D. M. Knapp M.; BICKULOVA, N. N.; FUESS, H.: Structural behaviour of  $\beta$ -Cu<sub>2- $\delta$</sub> Se ( $\delta=0, 0.15, 0.25$ ) in dependence on temperature studied by synchrotron powder diffraction. In: *Journal of Alloys and Compounds* 421 (2006), S. 64–71
- [Ste10] STELAND, A.: *Basiswissen Statistik: Kompaktkurs für Anwender aus Wirtschaft, Informatik und Technik.* 2., komplett überarbeitete und erweiterte Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 978–3–642–02666–9
- [STKS73] SHAY, J. L.; TELL, B.; KASPER, H. M.; SCHIAVONE, L. M.: Electronic Structure of AgInSe<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub>. In: *Physical Review B* 7(10) (1973), S. 4485–4490
- [STSG09] SPIESS, L.; TEICHERT, G.; SCHWARZER, R.; GENZEL, C.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker.* 2., überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, 2009. – ISBN 978–3–8351–0166–1
- [TKA<sup>+</sup>09] THOMPSON, A. C.; KIRZ, J.; ATTWOOD, D. T.; GULLIKSON, E. M.; HOWELLS, M. R.; KORTRIGHT, J. B.; LIU, Y.; ROBINSON, A. L.; UNDERWOOD, J. H.; KIM, K. J.; LINDAU, I.; PIANETTA, P.; WINICK, H.; WILLIAMS, G. P.; SCOFIELD, J. H. ; THOMPSON, A. C. (Hrsg.): *X-Ray data booklet.* 3. Auflage. Lawrence Berkley National Laboratory; University of California; Berkley, California 94720, September 2009
- [VCVC85] VILLARS, P.; CALLVERT, L. D.; VILLARS, Pierre; CALVERT, Lauriston D.: *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases.* Metals Park, Ohio : ASM International, 1985. – ISBN 0871704161
- [VLP<sup>+</sup>06] VIRTUANI, A.; LOTTER, E.; POWALLA, M.; RAU, U.; WERNER, J. H.; ACCIARRI, M.: Influence of Cu content on electronic transport and shunting behavior of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 99(1) (2006), S. 014906
- [VOBR96] VERMA, S.; ORBEY, N.; BIRKMIRE, R. W.; RUSSELL, T. W.: Chemical Reaction Analysis if Copper Indium Selenization. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 4(5) (1996), S. 341–353

- [Wer88] WERNER, J. H.: Schottky barrier and pn-junction I/V plots - Small-signal evaluation. In: *Applied Physics A* 47(3) (1988), S. 291–300
- [WF10] WANG, L.; FU, Y.: Box 8: Sample Preparation for Transmission Electron Microscopy Using a Focused Ion Beam. In: HELLBORG, R. (Hrsg.); WHITLOW, H. J. (Hrsg.); ZHANG, Y. (Hrsg.): *Ion Beams in Nanoscience and Technology*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. – ISBN 978-3-642-00622-7, S. 291–292
- [WKS01] WENNERBERG, J.; KESSLER, J.; STOLT, L.: Design of grided Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film PV modules. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 67 (2001), S. 59–65
- [Wol98] WOLF, D.: *Technologienae in-situ Analyse der Bildung von CuInSe<sub>2</sub> zur Anwendung in Dünnschicht-Solarzellen*. Erlangen, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 1998
- [WSC11] WANG, W.; SU, Y. W.; CHANG, C. H.: Inkjet printed chalcopyrite CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> thin film solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011), S. 2616–2620
- [Wur11] Würth Solar GmbH: *Würth Solar übergibt CIGS-Innovationslinie planmäßig an Manz AG*. Version: 16. Dezember 2011. [http://www.wuerth-solar.de/solar/de/index.php/show/media/import/solar/2011/presse/Wuerth\\_Solar\\_Presseinformation\\_Manz\\_161211.pdf](http://www.wuerth-solar.de/solar/de/index.php/show/media/import/solar/2011/presse/Wuerth_Solar_Presseinformation_Manz_161211.pdf)
- [WZ93] WEI, S.-H.; ZUNGER, A.: Band offsets at the CdS/CuInSe<sub>2</sub> heterojunction. In: *Applied Physics Letters* 63(18) (1993), S. 2549–2551
- [WZZ99] WEI, S.-H.; ZHANG, S. B.; ZUNGER, A.: Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe<sub>2</sub>. In: *Journal of Applied Physics* 85(10) (1999), S. 7214–7218
- [YCK<sup>+</sup>11] YOON, J.-H.; CHO, S.; KIM, W. M.; PARK, J.-K.; BAIK, Y.-J.; LEE, T. S.; SEONG, T.-Y.; JEONG, J.-H.: Optical analysis of the microstructure of a Mo back contact for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells and its effects on Mo film properties and Na diffusivity. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011), S. 2959–2964
- [YH86] YACOBI, B. G.; HOLT, D. B.: Cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors. In: *Journal of Applied Physics* 59(4) (1986), S. R1
- [YJN<sup>+</sup>07] YAN, Y.; JIANG, C.-S.; NOUFI, R.; WEI, S.-H.; MOUTINHO, H. R.; AL-JASSIM, M. M.: Electrically Benign Behavior of Grain Boundaries in Polycrystalline CuInSe<sub>2</sub> Films. In: *Physical Review Letters* 99 (2007), S. 235504

- [ZAL<sup>+</sup>05] ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.-J.; MORKOÇ, H.: A comprehensive review of ZnO materials and devices. In: *Journal of Applied Physics* 98(4) (2005), S. 041301
- [ZBM<sup>+</sup>11] ZOPPI, G.; BEATTIE, N. S.; MAJOR, J. D.; MILES, R. W.; FORBES, I.: Electrical, morphological and structural properties of RF magnetron sputtered Mo thin films for application in thin film photovoltaic solar cells. In: *Journal of Materials Science* 46(14) (2011), S. 4913–4921
- [ZLRS97] ZOTT, S.; LEO, K.; RUCKH, M.; SCHOCK, H.-W.: Radiative recombination in CuInSe<sub>2</sub> thin films. In: *Journal of Applied Physics* 82(1) (1997), S. 356–367
- [ZSK<sup>+</sup>95] ZWEIGART, S.; SCHMID, D.; KESSLER, F.; DITTRICH, H.; SCHOCK, H.-W.: Studies of the growth mechanism of polycrystalline CuInSe<sub>2</sub> thin films prepared by a sequential process. In: *Journal of Crystal Growth* 146 (1995), S. 233–238
- [ZW02] ZHANG, S. B.; WEI, S.-H.: Reconstruction and energetics of the polar (112) and  $\overline{(112)}$  versus the nonpolar (220) surfaces of CuInSe<sub>2</sub>. In: *Physical Review B* 65(8) (2002), S. 081402
- [Zwe00] ZWEIGART, S.: *Herstellung von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Dünnschichtsolarzellen durch sequentielle Prozesse: Untersuchungen zur Reaktionskinetik*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Diss., 2000
- [ZWZKY98] ZHANG, S. B.; WEI, S.-H.; ZUNGER, A.; KATAYAMA-YOSHIDA, H.: Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor. In: *Physical Review B* 57(16) (1998), S. 9642–9656

# A. Phasendiagramme

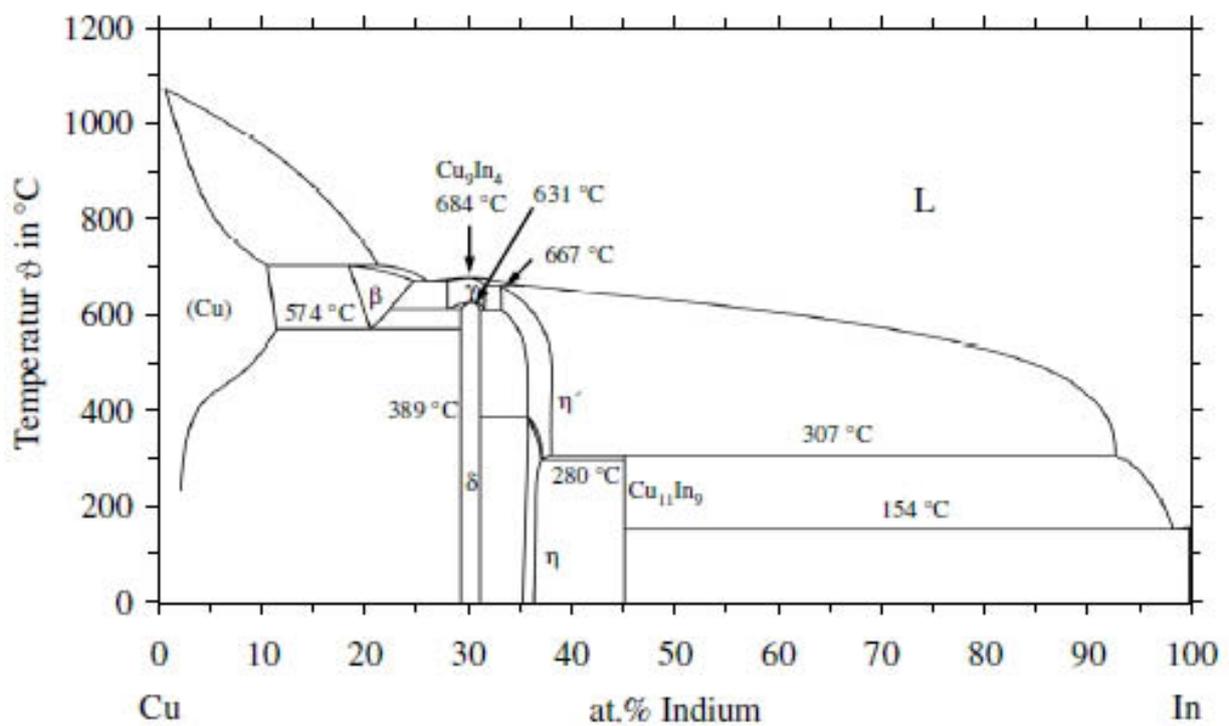


Abb. A.1.: Cu-In-Phasendiagramm. Übernommen aus [Pur10].

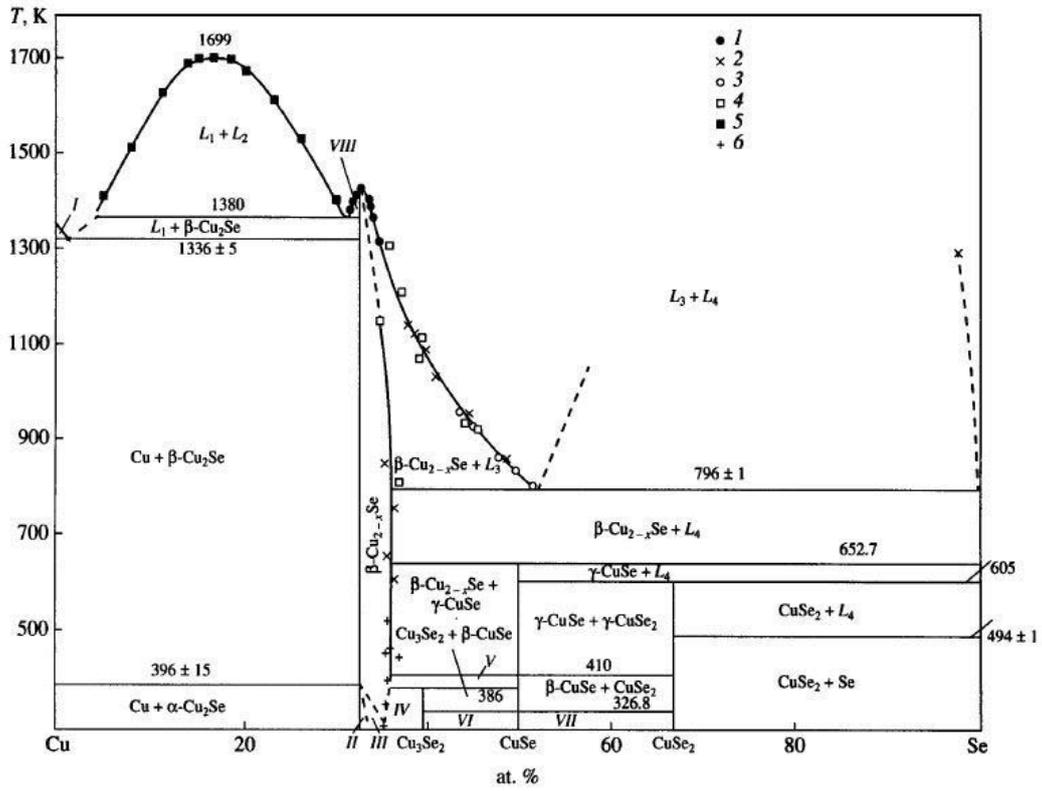


Abb. A.2.: Cu-Se-Phasendiagramm. Übernommen aus [GPF00].

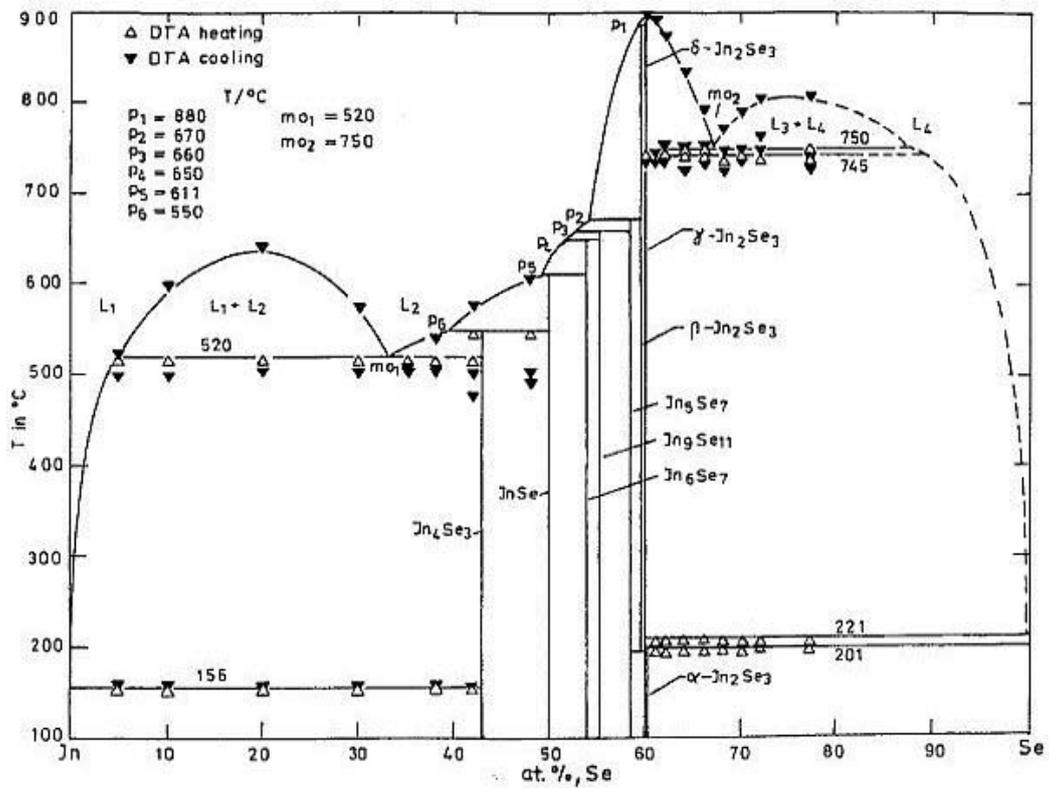


Abb. A.3.: In-Se-Phasendiagramm. Übernommen aus [GHS98].

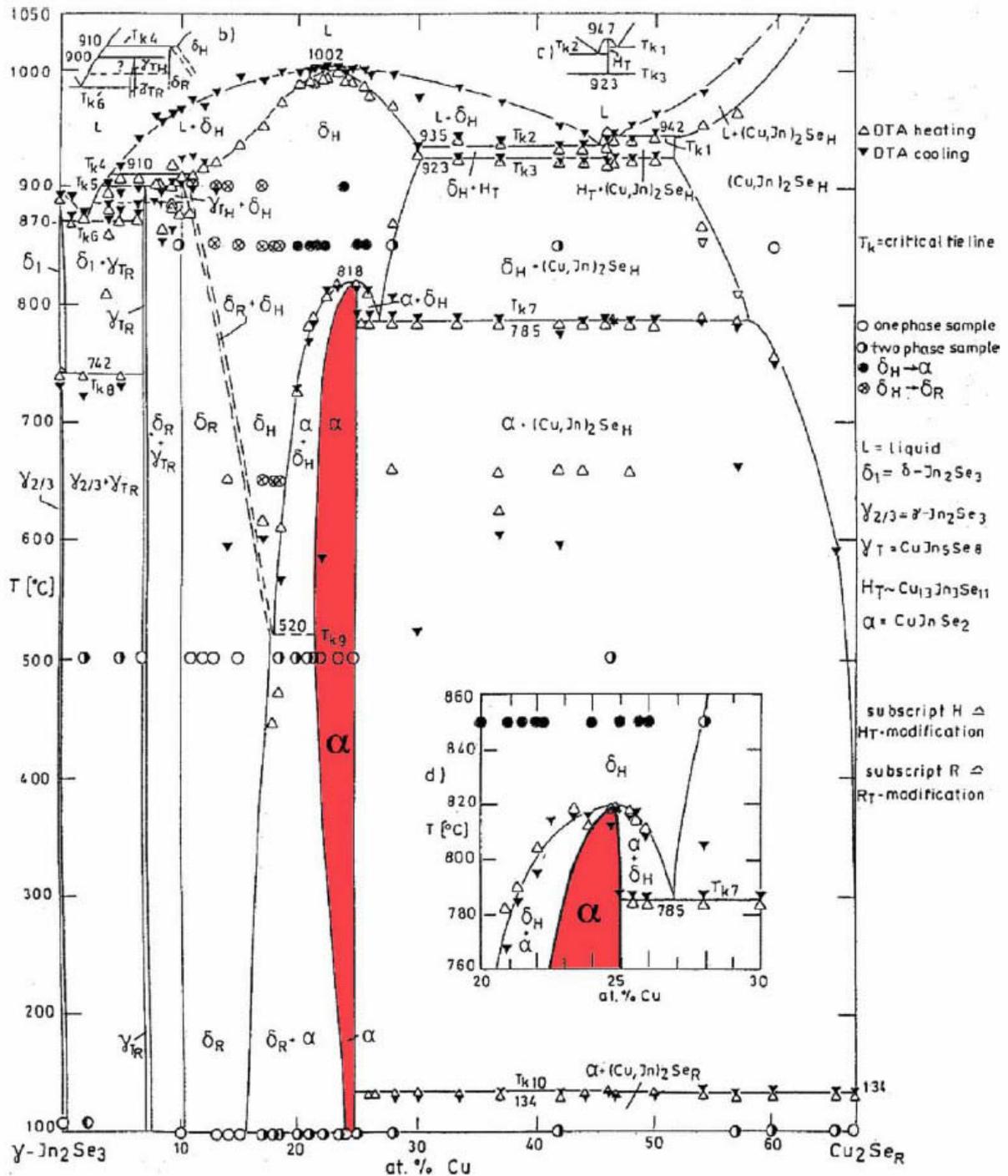
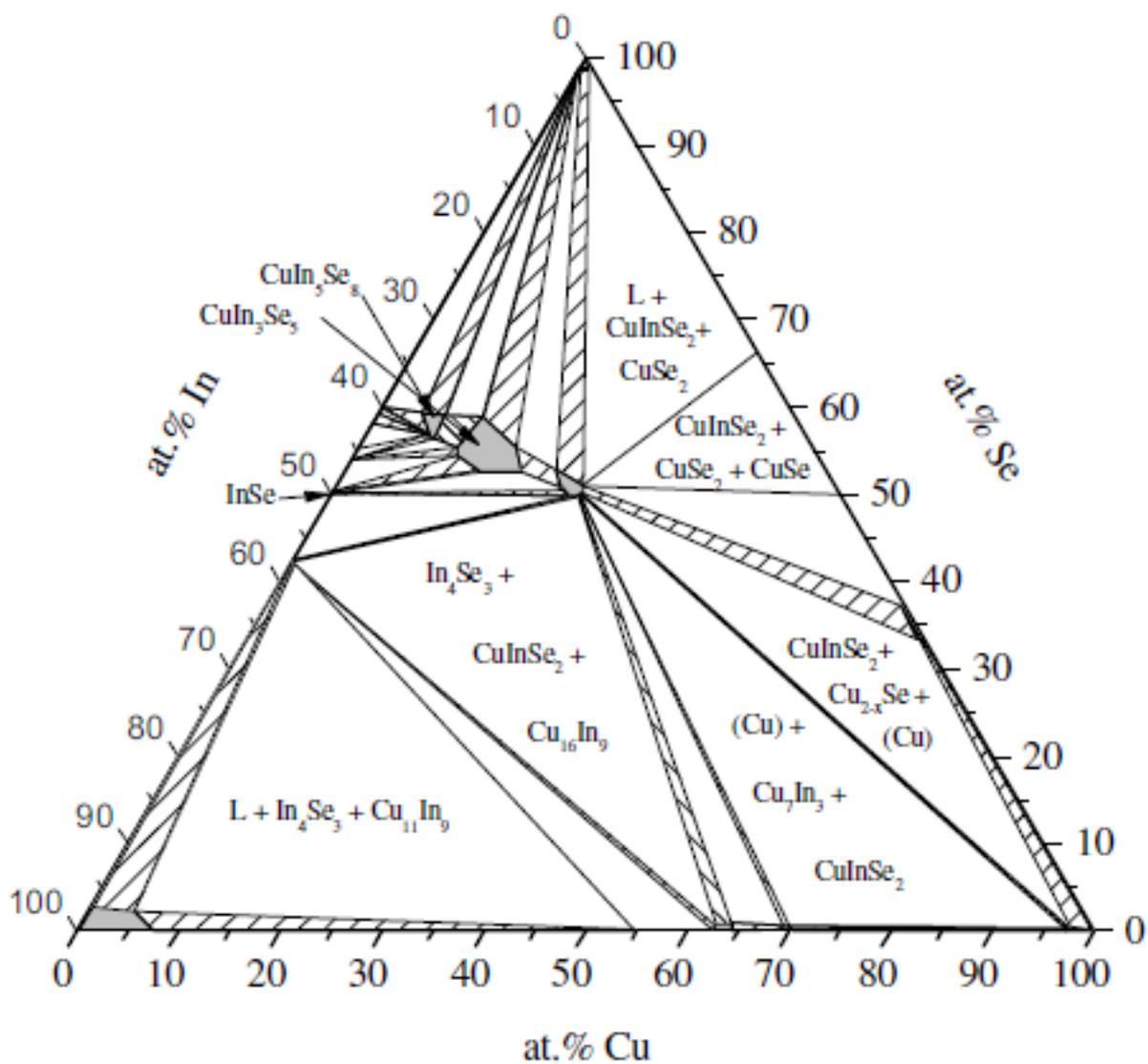


Abb. A.4.: Pseudobinäres Phasendiagramm zwischen  $\text{Cu}_2\text{Se}$  und  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Übernommen aus [CLE<sup>+</sup>05].



**Abb. A.5.:** Ternäres Cu-In-Se-Phasendiagramm bei 300 °C. Übernommen aus [Pur10].

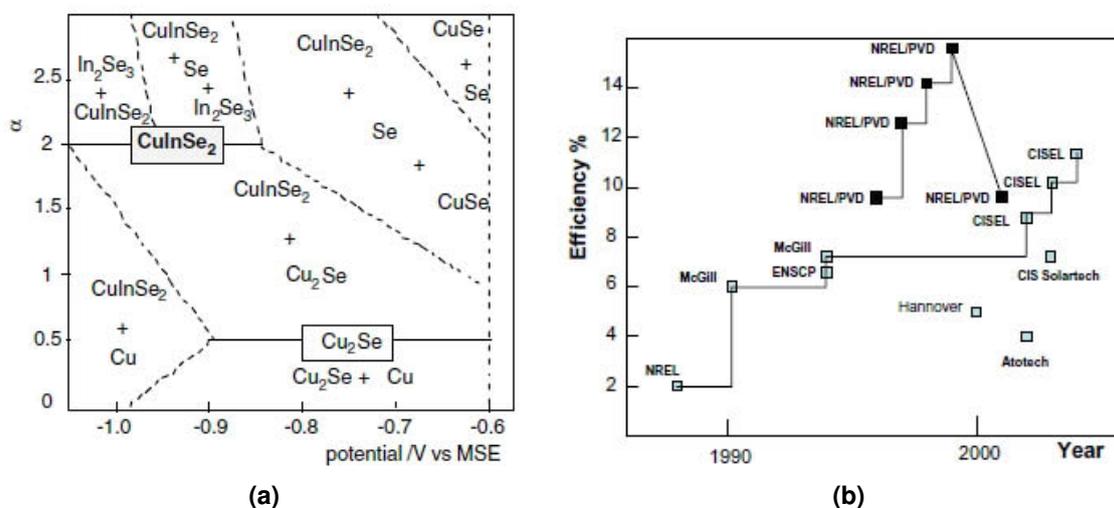
## B. Nichtvakuumbasierte Prozesse zur $\text{CuInSe}_2$ -Absorberabscheidung

Der große Vorteil der gesamten Dünnschichttechnologie gegenüber der Standardsiliziumtechnologie liegt im Wesentlichen in einer Material- und Energiekostensparnis durch die um zwei Größenordnungen geringere Schichtdicke und geringeren Temperaturen im Vergleich zur Waferherstellung. Dieser Kostenvorteil wird teilweise durch den Einsatz teurer und wartungsintensiver Vakuumtechnologie verringert. Aus diesem Grund wurde auch mit der Entwicklung nichtvakuumbasierter Technologien begonnen, die ein großes Potential zur weiteren Kostenreduktion haben. Zu den wichtigsten nichtvakuumbasierten Technologien gehören die Elektrodeposition und das Aufbringen des Absorbers mit Pasten und Tinten jeweils mit anschließender Selenisierung in einer inerten Atmosphäre. Natürlich existieren auch bei diesen Prozessen viele kleine Abwandlungen oder Vermischungen zwischen den Prozessen, was eine klare Einteilung schwierig macht.

### B.1. Die Elektrodeposition

Seit das Potential von  $\text{CuInSe}_2$  als Absorber in der Photovoltaik in den frühen 1980er Jahren erkannt wurde, wird auch an der Elektrodeposition als kostengünstige Abscheidemethode gearbeitet. Dabei werden zwei Ansätze verfolgt, die Abscheidung von  $\text{CuInSe}_2$  in einem Schritt und die Abscheidung eines Cu/In-Precursors und die anschließende Umsetzung zu  $\text{CuInSe}_2$ , in einem reaktiven Temperschnitt im Vakuum oder bei atmosphärischem Druck[HC86]. Bei beiden Ansätzen werden  $\text{Cu}^+$ - oder  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{In}^{3+}$ -Ionen aus Sulfaten oder Chloriden verwendet, seltener ist der Einsatz von Nitraten [HC86, KRL05, HCL<sup>+</sup>10]. Bei der einstufigen Abscheidung wird meist  $\text{SeO}_2$  als  $\text{HSeO}_3^-$  in einer wässrigen, leicht sauren Lösung als Selenquelle verwendet. Das Substrat bildet bei der Elektrodeposition die Kathode. Das Problem sind die sehr unterschiedlichen elektrostatischen Potentiale der Metalle und des Chalkogens. So weist  $\text{Cu}^+$  gegenüber einer Standardwasserstoffelektrode ein Potential von +0,34 V auf wohingegen  $\text{In}^{3+}$  ein Potential von -0,34 V aufweist [HC86]. Noch komplizierter wird es bei dem Versuch zusätzlich Gallium abzuscheiden, das ein Potential von -0,53 V aufweist und eine starke Affinität zu Sauerstoff besitzt [HCL<sup>+</sup>10]. Um die Unterschiede in den chemischen Potentialen zu minimieren, werden oft Komplexbildner eingesetzt. Häufig wird dafür Zitronensäure verwendet, die gleichzeitig als pH-Puffer wirkt [KRL05]. Aber auch andere Verbindungen, wie z.B. Diethylendiamin, kommen zu Einsatz [HCL<sup>+</sup>10]. Entscheidend für die Abscheidung ist die rich-

tige Zusammensetzung der Lösung<sup>1</sup> und das richtige Potential zur Abscheidung [LGT<sup>+</sup>04]. Oft werden die Indiumionen im Überschuss in Lösung gebracht. Dadurch wird bei einem gegebenen elektrostatischem Potential die spätere Schichtzusammensetzung durch das Verhältnis von Selen- zu Kupferfluss zur Elektrode bestimmt, wie anhand des elektrochemischen Phasendiagramms in Abbildung B.1a ersichtlich ist. Da die Flüsse schwer zu kontrollieren sind, existieren in den abgeschiedenen Schichten sowohl CuInSe<sub>2</sub> als auch Kupfer- und Indiumselenide. Oft kommt es auch zu stöchiometrischen Abweichungen. Aus diesem Grund weisen elektrochemisch gewachsene Schichten ohne Nachbehandlung im Allgemeinen sehr schlechte elektrische Eigenschaften auf. Nach derzeitigem Kenntnisstand konnten nur aus nachbehandelten Schichten überhaupt Solarzellen prozessiert werden [HCL<sup>+</sup>10]. Die Nachbehandlung besteht meist aus einer Nachselenisierung oder Sulfurisierung im Vakuum oder bei atmosphärischem Druck, wodurch die Elektrodeposition dem vakuumbasierten sequentiellen Prozess sehr nahe kommt. Die besten Effizienzen wurden mit der nachträglichen Korrektur der Stöchiometrie der Schichten durch das Aufdampfen der fehlenden Elemente erreicht [BBR<sup>+</sup>00], was die Kostenvorteile der Elektrodeposition aber nahezu aufhebt. In Abbildung B.1b ist die Entwicklung der Wirkungsgrade elektrochemisch hergestellter Absorber bis 2004 dargestellt. Damit wird das Potential der Elektrodeposition deutlich, aber auch die Probleme, die noch zu lösen sind.



**Abb. B.1.:** (a) Das elektrochemische Phasendiagramm zeigt die Schichtzusammensetzung des abgeschiedenen Films in Abhängigkeit des Verhältnisses des Selenflusses zum Kupferfluss  $\alpha$  in der Lösung und des elektrostatischen Potentials gegenüber der einwertigen Sulfatelektrode<sup>2</sup>. Übernommen aus [LGT<sup>+</sup>04]. (b) Zeitliche Entwicklung der mittels Elektrodeposition und thermischer Nachbehandlung erreichten Effizienzen. Die schwarzen Kästchen symbolisieren eine Nachbehandlung mit dem zusätzlichen Aufdampfen fehlender Elemente. Übernommen aus [LGT<sup>+</sup>04]

<sup>1</sup>Entscheidend sind der pH-Wert und die Ionen- und Ligandenkonzentration.

<sup>2</sup>Potential von  $-0,65$  V gegenüber der Standardwasserstoffelektrode

## B.2. Die Absorberabscheidung mit Pasten und Tinten

Eine weitere Möglichkeit zur Abscheidung von  $\text{CuInSe}_2$  ist das Aufbringen eines Precursors in Form von Pasten oder Tinten und anschließendem Sintern und/oder Tempern bei hohen Temperaturen. Diese Abscheidemethode bietet vor allem die Möglichkeit eines optimalen Materialeinsatzes, da das gesamte Material in der Dispersion oder Lösung zu  $\text{CuInSe}_2$  umgesetzt wird. Auch bei dieser Methode besteht die Möglichkeit entweder einen Cu/In(Ga)-Precursor oder bereits chalcogenidhaltige Schichten abzuscheiden, wobei die Stöchiometrie der Schichten direkt durch das Mischungsverhältnis der Partikel bestimmt werden kann [NLH<sup>+</sup>00, WSC11, HCL<sup>+</sup>10]. Bei einer Absorberschichtdicke von nur wenigen Mikrometern müssen die verwendeten Partikel jedoch deutlich kleiner sein, um relativ glatte, homogene Absorber zu wachsen. Es gibt mehrere Möglichkeiten dies zu erreichen. Eine besteht in der mechanischen Verfeinerung der Partikelgröße durch Mahlen [NLH<sup>+</sup>00], eine zweite in der Herstellung von Nanopartikeln [AKCY07, Bas00] und eine dritte im Lösen von metallischen Salzen, metallorganischen Verbindungen oder Metalloxiden oder -chalcogeniden in einem geeigneten Lösungsmittel [HCL<sup>+</sup>10]. Die verfeinerten Partikel werden ebenfalls in einem Lösungsmittel, meist Wasser oder ein Wasser-Alkohol-Gemisch, und einem benetzungsfördernden Mittel dispergiert. Das benetzungsfördernde Mittel ist wichtig, um die Bildung von Agglomeraten zu vermeiden, die zu kompositionellen und strukturellen Inhomogenitäten führen. Je nach Art der Auftragung auf das Substrat kann mittels Gelierungsmitteln die Viskosität eingestellt werden. Somit stehen eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Verfügung die Pasten und Tinten aufzubringen. Dazu gehören das Aufschleudern, Aufsprühen, Drucken, Dippen und viele weitere. Allen Techniken gemein ist, dass das Lösungsmittel nach dem Auftragen entfernt werden muss. Das kann durch Trocknen an Luft oder in einer Inertgasatmosphäre oder durch Heizen des Substrates während des Auftragens geschehen [HCL<sup>+</sup>10, NLH<sup>+</sup>00, AKYY09]. Im Allgemeinen werden die so abgeschiedenen Schichten anschließend noch in einer chalcogenhaltigen Atmosphäre bei hohen Temperaturen nachbehandelt. Bei den so hergestellten Absorbern gibt es jedoch verschiedene Faktoren, die die Effizienz begrenzen. Bei der Verwendung von  $\text{CuInSe}_2$ -Partikeln ist der hohe Schmelzpunkt hinderlich. Dadurch sintern die Partikel nur schlecht zusammen [HCL<sup>+</sup>10]. Desweiteren sind die meisten Schichten nach dem Sintern stark porös, da sich das Lösungsmittel verflüchtigt und Hohlräume hinterlässt. Das erleichtert eine Oxidation der Schichten, die, wie bei Verwendung von Metalloxidpartikeln auch, nur durch ein Tempern in einer reduzierenden Atmosphäre rückgängig gemacht werden kann [HCL<sup>+</sup>10, Bas00]. Auch ohne Oxidation bilden die porösen Schichten im Allgemeinen nach dem Tempern keine kompakten Absorber. Das kann reduziert werden, wenn die aus den Pasten oder Tinten geformten Precursor, vor einer Nachbehandlung, gepresst werden [NLH<sup>+</sup>00]. Außer der Porosität reduzieren aber auch organische und anorganische Rückstände der Lösungen in den Schichten stark die Effizienz [HCL<sup>+</sup>10]. Trotz dieser Probleme lassen

sich auf kleinen Flächen bei Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen Wirkungsgrade von fast 14 % und auf Minimodulen von 7 – 8 % erreichen[KBLA03, Bas00].

Als ein erwähnenswertes Verfahren ohne diese Nachteile hat sich ein Lösen der Metallselenide in Hydrazin (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) erwiesen, das von Mitzi et al. [MYL<sup>+</sup>08] entwickelt wurde. Dabei wird die Lösung, ähnlich dem ILGAR<sup>3</sup>-Verfahren [MFM<sup>+</sup>00], in mehreren Schichten aufgetragen. Zwischen jedem Neuauftrag wird die Schicht in einer Inertgasatmosphäre, allerdings ohne den Zusatz von Chalkogenen, getempert. Bei einer Veränderung der Zusammensetzung von Schicht zu Schicht erlaubt dieses Vorgehen auch das Einstellen von Konzentrationsgradienten einzelner Elemente, beispielsweise Gallium [MYL<sup>+</sup>08]. Beim Temperschnitt zersetzt sich das Hydrazin rückstandsfrei zu Stickstoff und Wasserstoff und es bildet sich eine kompakte Absorberschicht vergleichbar mit im Vakuum abgeschiedenen Schichten. Daraus prozessierte Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>- und CuIn(Se,S)<sub>2</sub>-Solarzellen erreichen Wirkungsgrade von über 12 % [Mit09, LMY<sup>+</sup>10]. Der große Nachteil dieses Verfahrens ist die große Reaktivität, Explosionsgefahr und die starke Giftigkeit des Hydrazins [Mit09], was einen Einsatz auf industriellen Maßstab erschwert. An Ersatzstoffen mit den gleichen positiven Eigenschaften wird aber bereits geforscht [HCL<sup>+</sup>10].

---

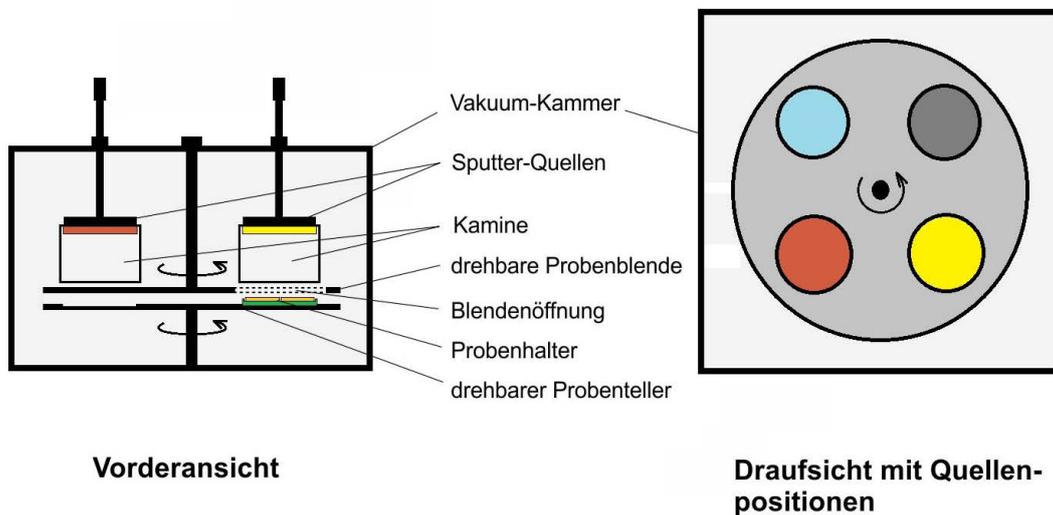
<sup>3</sup>Ion Layer Gas Reaction; Eine adäquate deutsche Übersetzung existiert leider nicht.

# C. Schichtsynthese- und Charakterisierungsanlagen

## C.1. Die Sputteranlagen

### C.1.1. Die DC-Sputteranlage

Da zu Beginn der Arbeit keine geeignete Beschichtungsanlage für metallische Dünnschichten für einen Formfaktor von  $100 \cdot 100 \text{ mm}^2$  zur Verfügung stand, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Pfeiffer Classic 570SP Sputteranlage [Pfe08] neu beschafft und eingefahren. Abbildung C.1 zeigt schematisch den Aufbau der Anlage.



**Abb. C.1.:** Der schematische Aufbau der DC-Sputteranlage Pfeiffer Classic 570SP in Vorderansicht (links) und Draufsicht (rechts) mit den Positionen der Sputterquellen. Die Positionen sind von oben links nach unten rechts wie folgt belegt: Glimmkathode (hellblau), Indiumquelle (dunkelgrau), Molybdänquelle (gelb), Kupferquelle (rotbraun).

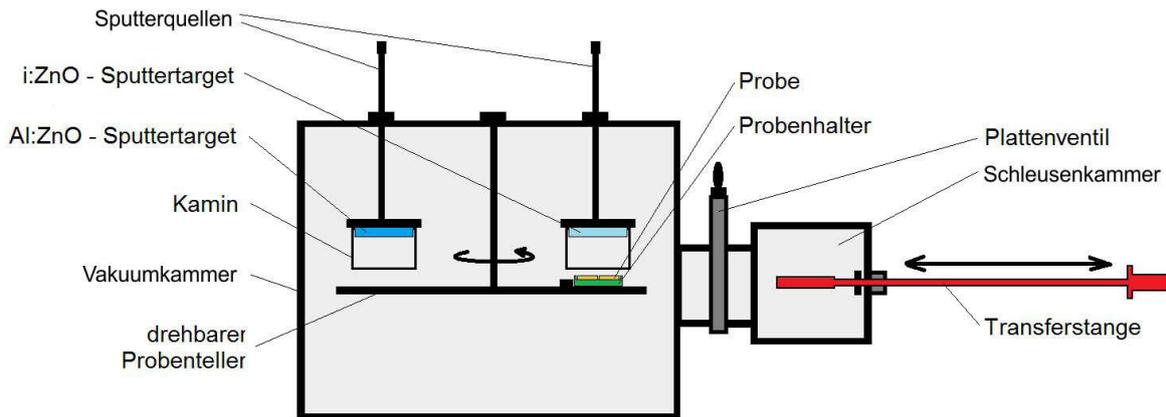
Der Rezipient wird von einer Turbomolekularpumpe in Kombination mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe evakuiert und erreicht einen Basisdruck von etwa  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar. Drei Quellenpositionen der Kammer sind mit Magnetron-Sputterquellen ( $\varnothing 15 \text{ cm}$ ) belegt, bei denen Indium (99,99 % Reinheit), Molybdän (99,999 % Reinheit) und Kupfer (99,99 % Reinheit) als Sputtermaterialien verwendet werden. Auf der vierten Position befindet sich eine Glimmkathode, mit der die Oberflächen der Proben durch Plasmaätzen gereinigt werden können [Bak80]. Bei diesem Prozess beschleunigt eine angelegte Spannung die im Plasma erzeugten Gasionen in Richtung des Substrats. Beim Auftreffen der Ionen auf die Substratoberfläche werden Atome aus

der Substratoberfläche herausgeschlagen. Durch die Verwendung von sauerstoffhaltigen Gasen werden außerdem organische Verbindungen auf der Oberfläche in  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  aufgespalten, die durch die eingebrachte Energie von der Oberfläche abdampfen [Bak80]. Außer der Glimmkathode sind alle anderen Quellen von Kaminen umgeben, die erst kurz über der Probenblende enden. Dadurch wird eine gegenseitige Kontamination der Sputterquellen vermieden. Um trotz der räumlichen Abgrenzung durch die Kamine während der Prozesse eine gleichmäßige Sputtergasversorgung zu gewährleisten, hat jede Sputterquelle eine eigene Gaszufuhr. Als Sputtergase kamen im Rahmen dieser Arbeit reines Argon (99,999 % Reinheit) und Argon mit einem Zusatz von 2 % Sauerstoff zum Einsatz, die über Edelstahlrohre zur Anlage geleitet werden. Direkt unter den Kaminen ist die drehbare Probenblende positioniert. Diese hat vier abdeckbare Öffnungen entsprechend der Positionen der Sputterquellen. Im Normalbetrieb wird nur eine dieser Öffnungen benutzt, der Rest ist abgedeckt. Der etwa 3 cm unter dem Blendenteller befindliche Probenteller lässt sich ebenfalls unbegrenzt in beide Richtungen rotieren und bietet Aufnahmemöglichkeiten für vier  $100 \cdot 100 \text{ mm}^2$ -Substrate. Der Abstand zwischen der Probenoberfläche und den Quellen beträgt rund 10 cm. Zur Druckmessung ist eine Kombinationsdruckmessröhre, bestehend aus einer Pirani- und einer Kalkathodenmessröhre, und ein kapazitives Messgerät in der Kammer verbaut. Dabei deckt die Kombinationsmessröhre den gesamten möglichen Druckbereich und das Kapazitron einen Bereich von  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar bis etwa 1 mbar ab. Es stellte sich heraus, dass es aufgrund der Umschaltung zwischen den in der Kombinationsmessröhre verbauten Druckmessröhren bei einem Druck von etwa  $5,5 \cdot 10^{-3}$  mbar zu einer Ungenauigkeit bei der Druckmessung kommt. Aus diesem Grund wird zur Kontrolle des Sputterdrucks nur die kapazitive Messröhre verwendet, die darüber hinaus noch gasartunabhängig misst. Eingestellt wird der Sputterdruck über den Gasfluss der über Gasflussregler gesteuert wird. Mit den Flussreglern lässt sich ein Bereich von 0 bis 200 sccm abdecken, wobei für den Bereich von 0 bis 50 sccm ein feiner einstellbarer Regler zur Verfügung steht, wodurch auch sehr kleine Flüsse präzise gesteuert werden können.

### **C.1.2. Die HF-Sputteranlage**

Das Aufbringen des Zinkoxidfensters erfolgt einer HF-Sputteranlage, die in Abbildung C.2 schematisch dargestellt ist.

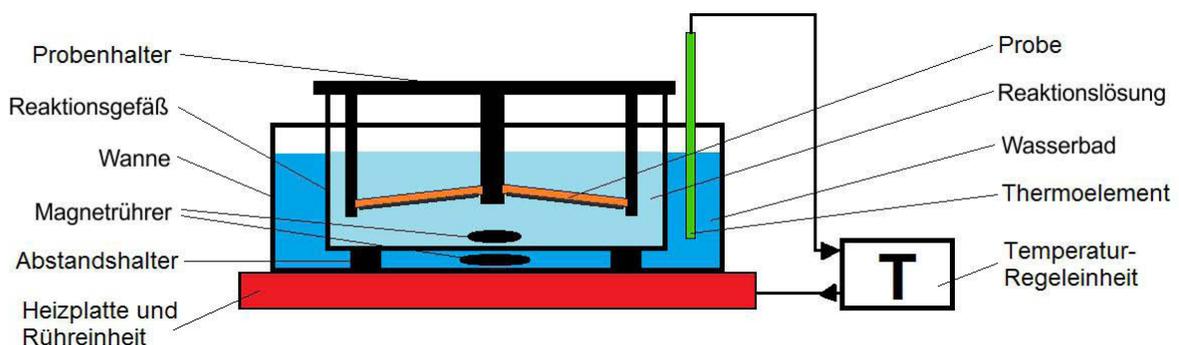
Auch an dieser Anlage kommt eine Schleusenkammer zum Einsatz, wodurch die Hauptkammer mit einem Basisdruck von etwa  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar bei einem Probenwechsel nicht belüftet werden muss. Ausgestattet ist die Anlage mit zwei Magnetron-Sputterquellen mit einem Targetdurchmesser von 15 cm, die über ein Hochfrequenznetzteil versorgt werden. Dieses arbeitet bei einer Frequenz von 13,56 MHz und ermöglicht das Sputtern des nichtleitenden intrinsischen Zinkoxids. Als zweites Sputtertarget wird eine Mischung von  $\text{ZnO}$  mit 2 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet. Beide



**Abb. C.2.:** Schematische Darstellung der HF-Sputteranlage.

Quellen sind von Kaminen umgeben, die eine Kontamination zwischen den Quellen vermeiden. Neben den beiden Sputterquellen, ist außerdem eine Glimmkathode eingebaut (in Abbildung C.2 nicht eingezeichnet). Mit beiden Sputterquellen kann eine Probenfläche von bis zu  $100 \cdot 100 \text{ mm}^2$  beschichtet werden. Die Proben werden mit Hilfe eines Drehtellers unter den Sputterquellen positioniert. Auf eine Probenblende wurde in dieser Anlage verzichtet, da die Proben, erst unmittelbar vor dem Sputterprozess in die Kammer eingebracht werden. Als Prozessgase werden reines Argon (99,999 % Reinheit) und Argon mit einem Zusatz von 2 % Sauerstoff verwendet, die Zuführung zur Anlage erfolgt über Edelstahlrohre. Der Gasfluss wird über Gasflussregler gesteuert, die von 0 bis 100 sccm regelbar sind.

## C.2. Das chemische Bad



**Abb. C.3.:** Schematische Darstellung des Aufbaus des chemischen Bades zur CdS-Abscheidung.

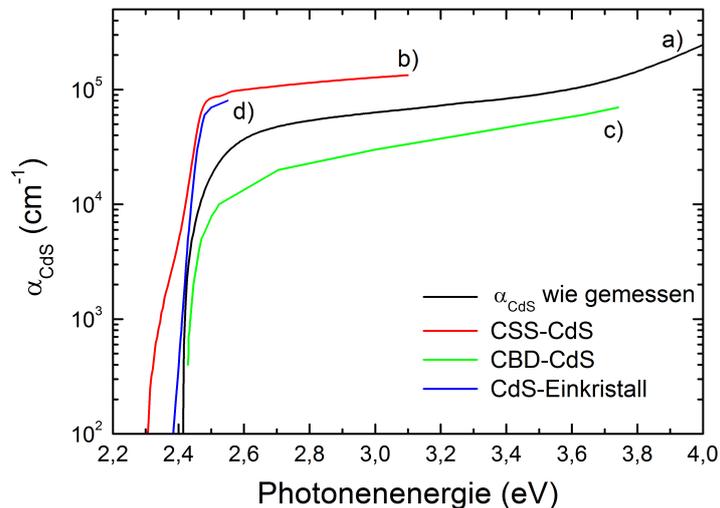
### C.3. Das Röntgendiffraktometer URD-65

<b>Goniometerradius</b>	250 mm
<b>Röntgenröhrenfokus</b>	
Fokushöhe	10 mm
Fokusbreite	0,1 mm
<b>primärer Kollimator</b>	
Blendenhöhe	2,5 mm
Blendenabstand (Kollimatorlänge)	89 mm
<b>Divergenzblende (vor Probe)</b>	
Blendenbreite	1,09 mm
Abstand Goniometermittelpunkt-Blende	102 mm
<b>Divergenzblende (nach Probe)</b>	
Blendenbreite	2,62 mm
Abstand Goniometermittelpunkt-Blende	165 mm
<b>Detektorblende</b>	
Blendenbreite	0,22 mm oder 0,09
<b>Monochromator (vor Detektor)</b>	
Abstand Goniometermittelpunkt-Monochromator	300 mm

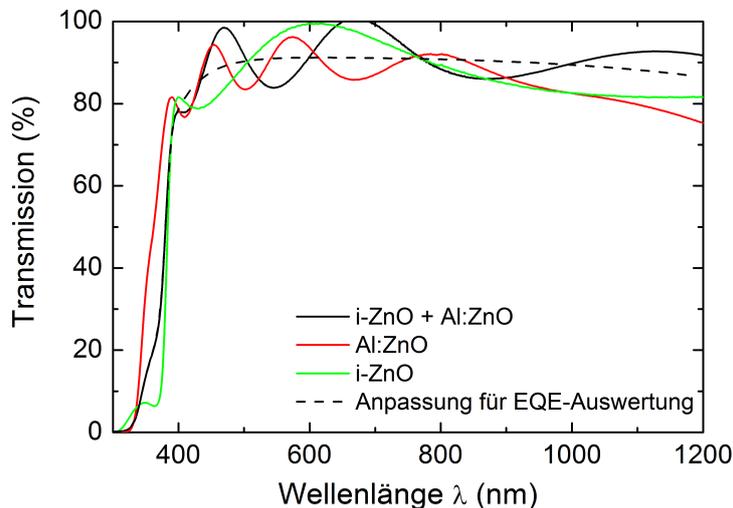
**Tab. C.1.:** Geometrische Dimensionen und Blendengrößen des Röntgendiffraktometers.

# D. Zusätzliche Messdaten

## D.1. Optische Kennwerte der Fensterschichten



**Abb. D.1.:** Absorptionskoeffizienten von a) im Rahmen dieser Arbeit im chemischen Bad abgeschiedenem CdS, b) mit Closed Space Sublimation (CSS) abgeschiedenem CdS [Häd09], c) in anderen Arbeiten mit der chemischen Badabscheidung gewachsenem CdS [GMH98] und d) eines CdS-Einkristalls [Dut58].



**Abb. D.2.:** Transmissionspektren von im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenem intrinsischem (i-ZnO) und aluminiumdotiertem ZnO-Schichten (Al:ZnO), einer i-ZnO/Al:ZnO-Doppelschicht und die für die EQE-Auswertung verwendete Anpassung mit herausgemittelten Interferenzen.

## D.2. EQE und CL an Absorbern mit verschiedenen Cu/In-Verhältnissen

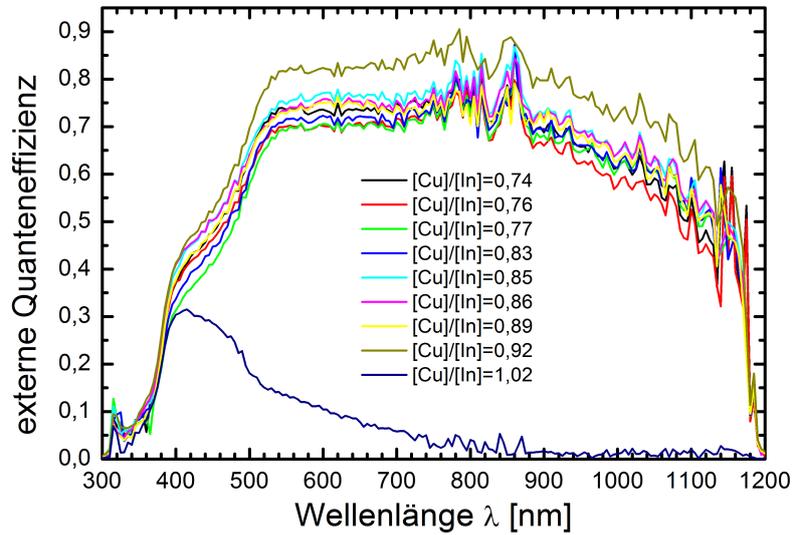


Abb. D.3.: EQE-Daten von CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen mit verschiedenen Cu/In-Verhältnissen des Absorbers.

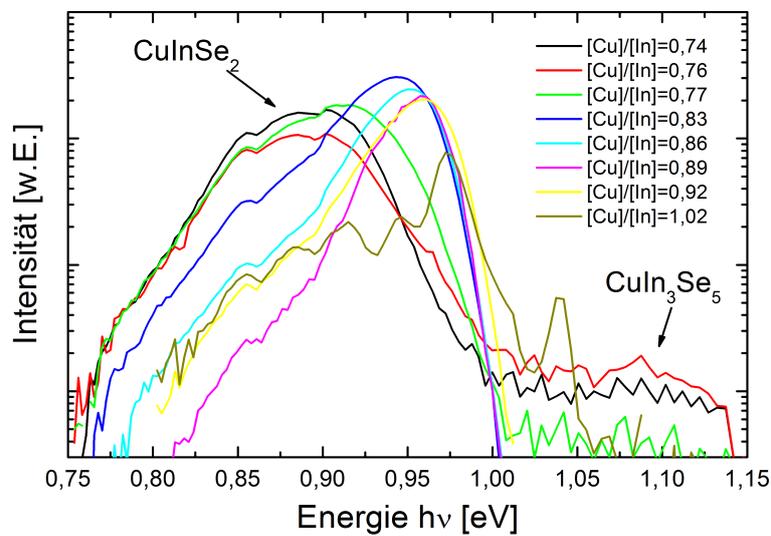
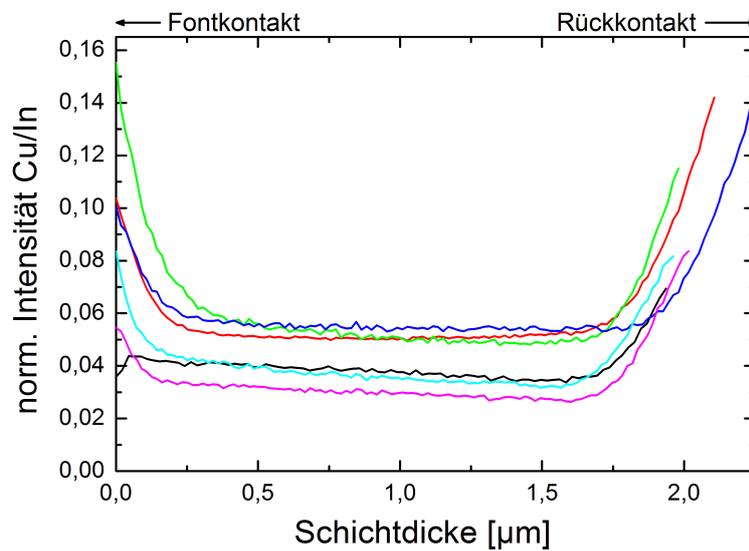


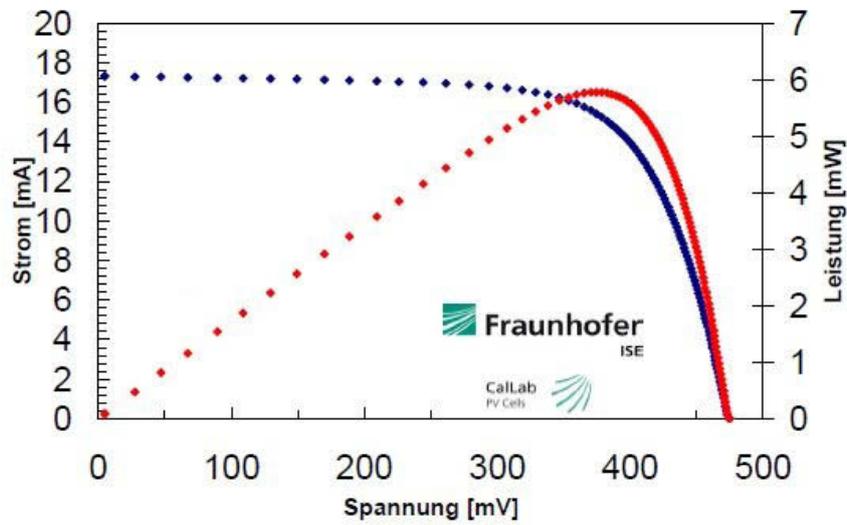
Abb. D.4.: Kathodolumineszenzspektren von CuInSe<sub>2</sub>-Absorbern mit verschiedenen Cu/In-Verhältnissen

### D.3. Tiefenaufgelöste Messung des Cu/In-Verhältnis von Standardabsorbieren

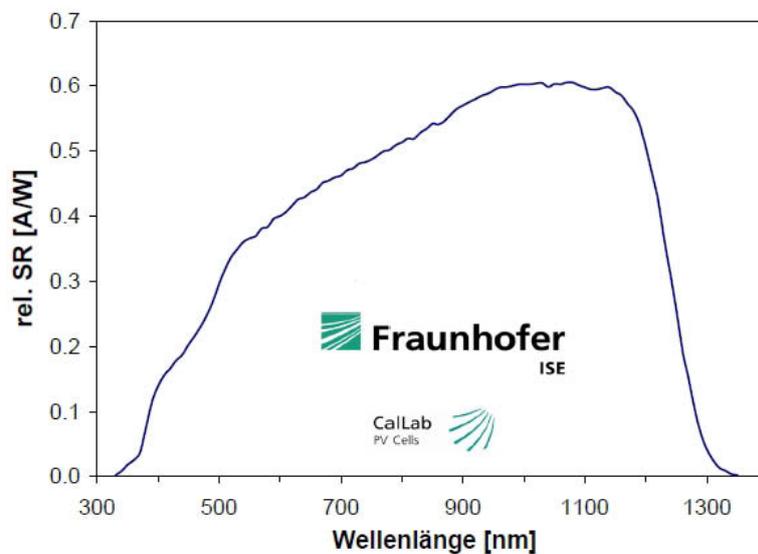


**Abb. D.5.:** SIMS-Messungen des Cu/In-Tiefenprofils von im Standardprozess hergestellten CuInSe<sub>2</sub>-Absorberschichten. Die großen Anstiege des Verhältnisses an Oberfläche und Absorber/Rückkontakt-Grenzfläche lassen sich auf eine veränderte Nachweiswahrscheinlichkeit des Kupfers an den Grenzflächen zurückführen.

## D.4. Messungen am Institut für Solare Energiesysteme



**Abb. D.6.:** Am ISE unter Standardtestbedingungen gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie der besten im Rahmen dieser Arbeit hergestellten CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle



**Abb. D.7.:** Am ISE unter Standardtestbedingungen gemessene spektrale Empfindlichkeit der besten im Rahmen dieser Arbeit hergestellten CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle

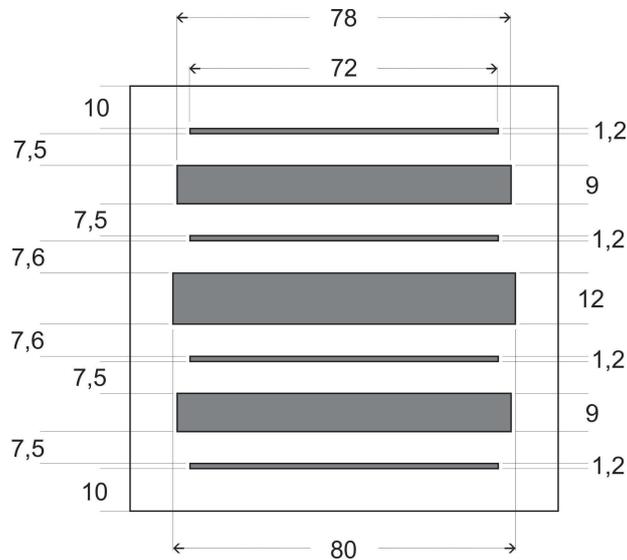
# E. Werte für SCAPS-1D Simulationen

## CuInSe<sub>2</sub>-Absorber

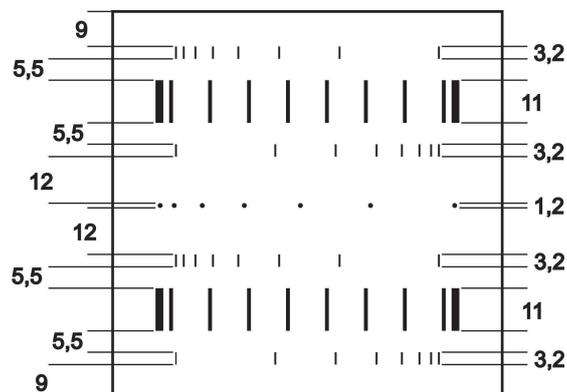
Parameter	Wert	Quelle
thickness	2,2 µm	Messdaten
uniform pure A (y=0)		SCAPS-1D
bandgap (eV)	1,040	[STKS73]
electron affinity (eV)	4,500	SCAPS-1D
dielectric permittivity (relative)	13,6	SCAPS-1D
CB effective density of states (1/cm <sup>3</sup> )	2,200 · 10 <sup>18</sup>	SCAPS-1D
VB effective density of states (1/cm <sup>3</sup> )	1,800 · 10 <sup>19</sup>	SCAPS-1D
electron thermal velocity (cm/s)	1,000 · 10 <sup>7</sup>	SCAPS-1D
hole thermal velocity (cm/s)	1,000 · 10 <sup>7</sup>	SCAPS-1D
electron mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	100	SCAPS-1D
hole mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	25	SCAPS-1D
Allow Tunneling	No	SCAPS-1D
shallow uniform donor density N <sub>D</sub> (1/cm <sup>3</sup> )	1	SCAPS-1D
shallow uniform acceptor density N <sub>A</sub> (1/cm <sup>3</sup> )	1,200 · 10 <sup>16</sup>	Messdaten
absorption model (from file)	CuInSe <sub>2</sub> .abs	SCAPS-1D
<b>Recombination model</b>		
Radiative recombination coefficient (cm <sup>3</sup> /s)	0	SCAPS-1D
Auger hole capture coefficient (cm <sup>6</sup> /s)	0	SCAPS-1D
Auger hole capture coefficient (cm <sup>6</sup> /s)	0	SCAPS-1D
<b>Recombination at defects (Defect 1)</b>		
charge type	neutral	SCAPS-1D
capture cross section electrons (cm <sup>2</sup> )	5,000 · 10 <sup>-13</sup>	SCAPS-1D
capture cross section holes (cm <sup>2</sup> )	5,000 · 10 <sup>-13</sup>	SCAPS-1D
energetic distribution	Gauß	SCAPS-1D
reference for defect energy level Et	Above EV	SCAPS-1D
energy level with respect to Reference (eV)	0,520	SCAPS-1D
characteristic energy (eV)	0,100	SCAPS-1D
N <sub>t</sub> total(1/cm <sup>3</sup> )	2,000 · 10 <sup>14</sup>	Messdaten

**Tab. E.1.:** Schichtparameter der SCAPS-1D-Simulation für den CuInSe<sub>2</sub>-Absorber. Die Startparameter entstammen dem SCAPS-1D-Programmpaket [BND00] und wurden mit Literatur und Messdaten an die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen angepasst. CdS-Puffer und i:ZnO-Fenster wurden vollständig aus der SCAPS-1D-Datenbank übernommen und werden deshalb hier nicht aufgeführt.

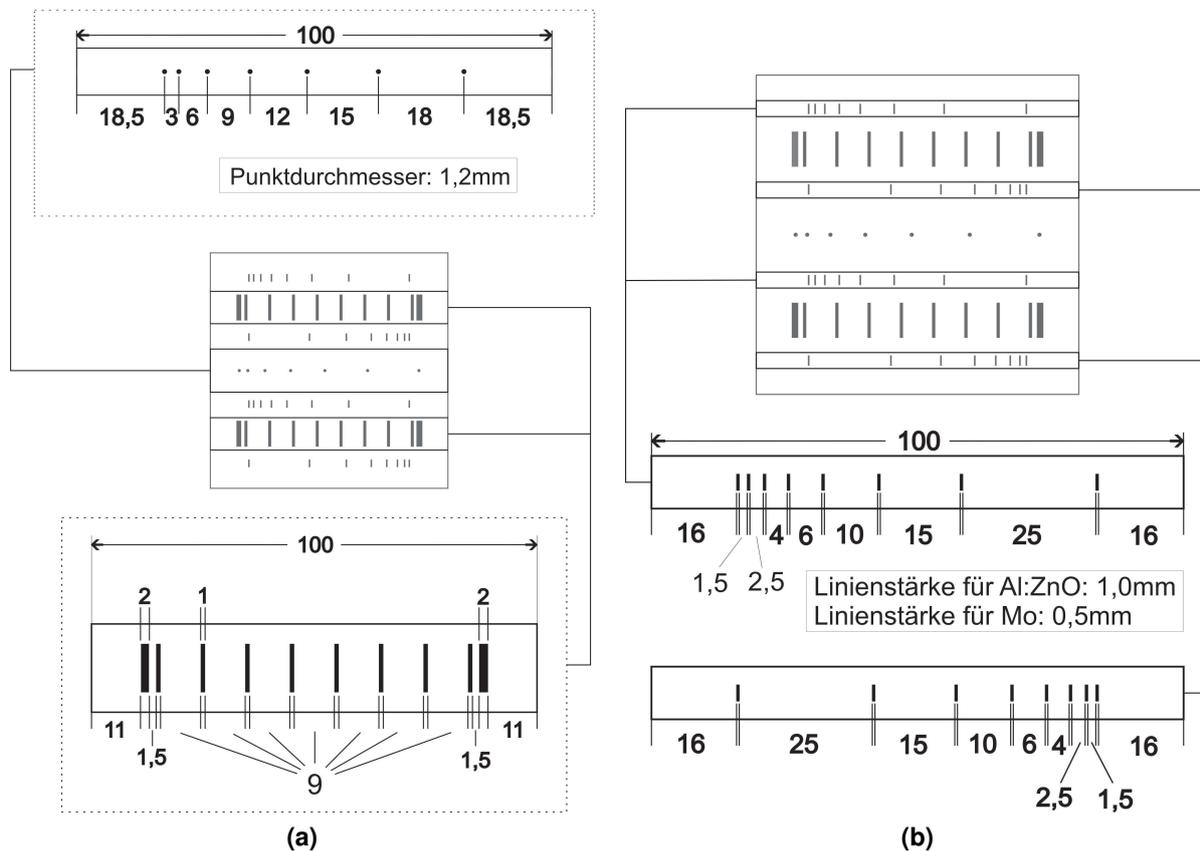
## F. Beschreibung der TLM-Masken



**Abb. F.1.:** Dimensionierung der Schattenmaske zur Strukturierung der Leiterstreifen der TLM-Messstruktur (4x schmale Leiterstreifen), einer modifizierten TLM-Messstruktur nach Chen et al. [CCC<sup>+</sup>04] (1x mittlerer breiter Leiterstreifen) und der Messstrukturen zur Bestimmung von Schichtwiderständen (2x äußere breite Leiterstreifen). Alle Maße sind in Millimetern angegeben.



**Abb. F.2.:** Dimensionierung der Schattenmasken zur Strukturierung der Kontakte verschiedener Messstrukturen auf  $100 \cdot 100 \text{ mm}^2$  Glassubstraten. Alle Maße sind in Millimetern angegeben.



**Abb. F.3.:** a) Detaillierte Darstellung der Dimensionierung der Schattenmasken zur Strukturierung der Kontakte einer modifizierten TLM-Messstruktur nach Chen et al. [CCC<sup>+</sup>04] (Anordnung von Punktkontakten) und der Messstrukturen zur Bestimmung von Schichtwiderständen (gleichmäßig verteilte Linienkontakte). b) Detaillierte Darstellung der Dimensionierung der Schattenmasken zur Strukturierung der Kontakte der TLM-Messstruktur. Die Maske zur Strukturierung der ZnO-Kontakte und die zur Strukturierung der Mo-Kontakte unterscheiden sich lediglich in den Linienstärken der Kontakte. Alle Maße sind in Millimetern angegeben.

# Liste der Publikationen und Präsentationen

M. Oertel, T. Hahn, H. Metzner, W. Witthuhn, *CuInSe<sub>2</sub> solar cells by sequential absorber layer processing*, Physica Status Solidi C 6 (2009) 1253–1256.

Der Inhalt wurde ebenfalls als Poster vorgestellt auf der:

*16th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC 16)*

Berlin, Deutschland, 15.-19. September 2008

M. Oertel, S. Götz, J. Cieslak, J. Haarstrich, H. Metzner, W. Wesch, *Measurement of the zinc oxide–molybdenum specific contact resistance for applications in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-technology*, Thin Solid Films 519 (2011) 7545–7548.

Der Inhalt wurde ebenfalls als Poster vorgestellt auf der:

*E-MRS (European Material Research Society) 2010 Spring Meeting*

Strasbourg, Frankreich, 7.-11. Juni 2010

J. Haarstrich, H. Metzner, M. Oertel, C. Ronning, T. Rissom, C.A. Kaufmann, T. Unold, H.-W. Schock, J. Windeln, M. Mannstadt, E. Rudigier-Voigt, *Increased homogeneity and open-circuit voltage of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells due to higher deposition temperature*, Solar Energy Materials and Solar Cells 95 (2011) 1028–1030.

J. Windeln, H.-W. Schock, C. Felser, H. Metzner, W. Mannstadt, R. Klenk, T. Gruhn, C.A. Kaufmann, E. Rudigier-Voigt, B. Speit, M. Haag, T. Rissom, D. Kieven, C. Ludwig, J. Haarstrich, M. Oertel, *comCIGS - integrative framework of experimental and virtual lab*, Proceedings of the 24th EU PVSEC Hamburg (2009).

C. Borschel, S. Spindler, D. Leroose, A. Bochmann, S. H. Christiansen, S. Nietzsche, M. Oertel, C. Ronning, *Permanent bending and alignment of ZnO nanowires*, Nanotechnology 22 (2011) 185307

M. Oertel, S. Götz, J. Haarstrich, H. Metzner, U. Reislöhner, C. Ronning, W. Wesch, *Designing an optimized molybdenum back contact for CIGS-technology*, als Poster präsentiert auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Dresden, Deutschland, 13.-18. März 2011

# Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich die Gelegenheit nutzen all jenen zu danken, die Anteil an deren Gelingen hatten.

Zu aller erst möchte ich Prof. Ronning danken, der sich nach dem verdienten Ruhestand von Prof. Witthuhn bereit erklärte die Photovoltaik-Gruppe zu übernehmen und mit ihr auch die Betreuung dieser Arbeit und das Erstgutachten. Seine fachlichen Hinweise bei der Erstellung dieser Arbeit waren mir eine unschätzbare Hilfe. Auch verstand er es mich gerade in der doch schwierigen Phase des Aufschreibens immer wieder zu motivieren, auch wenn er vielleicht davon selbst gar nichts merkte.

Mein Dank geht auch an Prof. Rettenmayr für die Bereitschaft das Zweitgutachten und damit die Aufgabe des Korreferenten zu übernehmen.

Danken möchte ich auch meinen Kollegen der CISLab-Gruppe, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen und mein Blickfeld auf manche Dinge durch fachliche und manchmal auch nicht so fachliche Diskussionen erweiterten. Mein besonderer Dank gilt:

- Heiner Metzner, der sich trotz seines Abschieds von unserer Gruppe nie gescheut hat, mich auch weiterhin an seinem reichen Erfahrungsschatz teilhaben zu lassen.
- Meinen Mitstreitern Jakob Haarstrich und Christian Kraft, denen ich neben vielem anderen vor allem für die Ratschläge und Motivation während der Schreiberei danke.
- Der Crew der CIS-Zentrale (Sven Schönherr, Hannes Hempel, Alina Donat, Janko Cieslak, Stefan Götz, Anika Brömel, Johannes Wagner, Anja Harpf, Thomas Hahn, David Stoll), die es immer schaffte mich auch mal von den Problemen des Arbeitsalltags abzulenken, auch wenn ich das manchmal gar nicht wollte.

Nicht vergessen möchte ich auch die guten Seelen des roten Hauses Anja Mittelstädt, Carmen Voigt, Gerald Lenk, Frank Jehn und Ulli Barth ohne die wohl vieles unmöglich gewesen wäre und das rote Haus schon lange nicht mehr stehen würde.

Neben dem Arbeitsumfeld war es auch immer wichtig einen privaten Ausgleich für den manchmal doch recht hohen Stressfaktor zu haben. Dazu bot sich mir immer Kendo an (Googlen für alle die nicht wissen was das ist). Unsere Trainingsgruppe hier in Jena ermöglichte es mir den Frust der Arbeit zu vergessen oder wenn das nicht klappte einfach mal jemanden auf den Kopf

zu hauen. Wann kann man das schon mal einfach so? Dafür ein großes Danke und ich freue mich auf viele weitere Trainingseinheiten zusammen.

Da das beste und wichtigste am Schluss stehen sollte, möchte ich hier meiner Freundin und meiner Familie danken, die mich immer vom Arbeitsalltag abgelenkt haben und mir jeden Tag zeigten wofür ich das eigentlich alles mache. Die vielen handwerklichen Arbeiten an Haus und Hof boten immer einen guten Ausgleich für die doch recht kopflastigen Arbeiten während des Promotionsstudiums. Entschuldigen möchte ich mich bei meinem Hund, der nicht immer die Aufmerksamkeit bekam, die er verdient hatte.

Da es mittlerweile schon recht spät ist, bin ich mir ziemlich sicher jemand Wichtiges vergessen zu haben. Ich bitte daher denjenigen mich einfach darauf aufmerksam zu machen damit ich ihm einen ausgeben kann.

## Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Björn Eisenhower führte die SIMS-Messung am IPHT Jena durch und stellte die Daten zur Verfügung.
2. Sven Schönherr führte CV-Messungen an einzelnen Proben durch, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden. Er implementierte außerdem die mathematischen Modelle der elektrooptischen Charakterisierungsmethoden in Mathematica-Programme, mit deren Hilfe die Vielzahl an Messdaten schnell ausgewertet werden konnten.

3. David Stoll war wesentlich an der Bestimmung der Abscheideraten der Sputteranlagen mit Hilfe der Wägemethode beteiligt.
4. Stefan Götz und Janko Cieslak halfen bei der Anpassung der Messstrukturen für die Bestimmung des spezifischen Kontaktwiderstandes und entwickelten die Abscheidemasken.
5. Carmen Voigt präparierte die TEM-Lamellen mit Hilfe des FIB.
6. Steffen Milz half bei der Bedienung des TEM und der Interpretation der Daten.
7. Alina Donat führte einzelne EQE-Messungen durch, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden.
8. Marc Teichmann führte optische Absorptions- und Transmissionsmessungen am Puffer und den Fensterschichten durch, die zur Auswertung der EQE-Spektren benutzt wurden.
9. Für die Abscheidung der Antireflexionsschicht der Rekordsolarzelle war David Kieven am HZB verantwortlich.
10. Die Vermessung der Rekordzelle unter standardisierten Bedingungen erfolgte Fraunhofer ISE in Freiburg durch Holger Seifert.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für die Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Prüfungsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 26.01.2012

---

Michael Oertel

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

### Michael Manfred Oertel

geboren am: 21.05.1983

geboren in: Ebersdorf

Familienstand: ledig

Staatsbürgerschaft: deutsch

## Schul Ausbildung

1989–1993 Staatliche Grundschule Knau

1993–2001 Dr. Konrad Duden Gymnasium Schleiz Abschluss: Abitur (26.06.2001)

## Wehrdienst

2001–2002 Luftlandefernmeldekompanie AMF(L) 9, KLK/4.Division Dillingen a.d.D.

## Studium

2002–2004 Studium Physik (Diplom) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

2004–2007 Studium Technische Physik (Diplom) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

2006–2007 Diplomarbeit: „Entwicklung eines sequentiellen Prozesses zur Herstellung von CuInSe<sub>2</sub>-Dünnschichtsolarzellen“

Nov.2007 Abschluss: Diplom Physiker

## Beruflicher Werdegang

seit 2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der  
Physikalisch-Astronomischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Jena, den 26.01.2012

---

Michael Oertel