

# Diffusion und Phasenbildung bei der Abscheidung von Chalkopyritabsorbern auf transparenten oxidischen Leitern

Dissertation  
eingereicht im Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin,  
angefertigt am Helmholtz-Zentrum Berlin

Britta Höpfner  
Januar 2014



---

Erste Gutachterin: Prof. Dr. M.Ch. Lux-Steiner  
Zweite Gutachterin: Prof. Dr. B. Kanngießer

Tag der Disputation: 12.05.2014

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungen und Symbole</b>	<b>6</b>
<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>1 Prinzip der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Tandemsolarzelle</b>	<b>11</b>
<b>2 Thermodynamische Betrachtung der CuInSe<sub>2</sub>/ZnO-Grenzfläche</b>	<b>15</b>
2.1 Gibbs-Energie (freie Enthalpie)	15
2.2 Simulation der CuInSe <sub>2</sub> /ZnO-Grenzfläche	16
<b>3 Grundlagen des CuInSe<sub>2</sub>-ZnO-Systems</b>	<b>25</b>
3.1 CuInSe <sub>2</sub> -System	25
3.2 ZnO-System	27
3.2.1 Fehlstellen im ZnO	28
3.2.2 Dotierungen im ZnO	31
3.3 Fremdphasen im CuInSe <sub>2</sub> -ZnO:Al-System	34
3.3.1 In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	34
3.3.2 Fehlstellen im In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Zn <sub>k</sub> In <sub>2</sub> O <sub>k+3</sub>	35
3.3.3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	37
3.4 Tabelle Fehlstellen in ZnO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Zn <sub>k</sub> In <sub>2</sub> O <sub>k+3</sub>	39
<b>4 Grundlagen der Messmethoden</b>	<b>41</b>
4.1 Photoionisation	41
4.2 Röntgenelektronenspektroskopie XPS	43
4.2.1 Quantitative XPS an der CISSY-Anlage	44
4.2.2 Auswertung der Augerelektronen	48
4.3 Röntgenahkantenabsorptionsspektroskopie NEXAFS	48
<b>5 Experimenteller Aufbau</b>	<b>51</b>
5.1 Aufbau der Messanlagen	51
5.1.1 CISSY-Apparatur	51
5.1.2 SurlCat-Apparatur	53
5.2 Aufbau der Präparationsanlagen	54
5.2.1 ZnO:Al-Kathodenzerstäubung Sputtern	55
5.2.2 CuInSe <sub>2</sub> -physikalische Gasphasenabscheidung PVD	56

## INHALTSVERZEICHNIS

---

<b>6</b>	<b>Aufbau der Proben</b>	<b>57</b>
6.1	Annäherung an die Grenzfläche . . . . .	57
6.1.1	Annäherung von der CuInSe <sub>2</sub> -Seite . . . . .	58
6.1.2	Annäherung von der ZnO-Seite . . . . .	58
6.2	Probenpräparation . . . . .	61
6.2.1	Tabelle Präparationskennzahlen . . . . .	65
<b>7</b>	<b>Interdiffusion an CuInSe<sub>2</sub>/i-ZnO-Grenzflächen für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Superstratsolarzellen</b>	<b>67</b>
7.1	Quantitative Auswertung der XPS-Messungen an i-ZnO/CuInSe <sub>2</sub> -Proben . . . . .	68
7.1.1	Erstes Model der CuInSe <sub>2</sub> /i-ZnO-Grenzflächen . . . . .	74
7.2	Auswertung der XPS-Bindungsenergien an i-ZnO/CuInSe <sub>2</sub> -Proben . . . . .	76
7.2.1	Verfeinerung des CuInSe <sub>2</sub> /i-ZnO-Grenzflächen Modells . . . . .	91
<b>8</b>	<b>Interdiffusion an CuInSe<sub>2</sub>/ZnO:Al-Grenzflächen für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Tandemsolarzellen</b>	<b>93</b>
8.1	XPS an CuInSe <sub>2</sub> /ZnO:Al/NaCl- und CuInSe <sub>2</sub> /ZnO:Al/KBr-Proben . . . . .	94
8.1.1	Einfluss des verwendeten Salzsubstrates . . . . .	117
8.2	XPS an CuInSe <sub>2</sub> /ZnO:Al/NaCl-Proben unter Variation der Depositionstemperatur . . . . .	118
8.3	Modell der CuInSe <sub>2</sub> /ZnO:Al-Grenzflächenreaktion . . . . .	125
8.3.1	Temperaturabhängigkeit des CuInSe <sub>2</sub> /ZnO:Al-Grenzflächen Modells . . . . .	127
<b>9</b>	<b>NEXAFS-Messungen an CuInSe<sub>2</sub>/ZnO:Al-Grenzflächen</b>	<b>129</b>
9.1	Zn L <sub>3</sub> -Kante . . . . .	130
9.2	O K-Kante . . . . .	132
9.3	In M <sub>5</sub> -Kante . . . . .	134
9.4	Cu L <sub>3</sub> -Kante . . . . .	136
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>139</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>141</b>
A.1	Bezeichnung der Photoionisationslinien . . . . .	141
A.2	Auszug der verwendeten "ChemSage"-Datenbank . . . . .	141
A.3	XPS-Anpassungswerte der i-ZnO/CuInSe <sub>2</sub> -Proben . . . . .	145
A.4	XPS-Spektren der ZnO:Al/CuInSe <sub>2</sub> -Proben . . . . .	151
A.5	Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge . . . . .	157
A.6	Lebenslauf . . . . .	157
A.7	Erklärung . . . . .	157
A.8	Danksagung . . . . .	158

<b>B Kurzfassung der Arbeit</b>	<b>159</b>
B.1 Kurzfassung deutsch . . . . .	159
B.2 Abstract English . . . . .	160
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>161</b>

## Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen	Beschreibung
TCO	Transparentes leitfähiges Oxid
n-/p-Leitung	Auf freien Elektronen (n) oder Löchern (p) basierende Leitfähigkeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung
XPS	Röntgenelektronenspektroskopie
NEXAFS	Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie
CISSY	Für XPS-Messungen verwendete Apparatur siehe Abschnitt 5.1.1
SurICat	Für NEXAFS-Messungen verwendete Apparatur siehe Abschnitt 5.1.2
BESSY II	Berliner Synchrotronquelle
i-XY	Intrinsisches also undotiertes XY
XY:Z	Z-dotiertes XY
$V_X$	Vakanz auf Position eines X-Atoms im Kristallgitter
$X_i$	Fremdatom X auf Zwischengitterplatz (i für englisch: interstitial)
$X_Z$	Fremdatom X auf Gitterplatz eines Z-Atoms
DFT	Dichtefunktionaltheorie
UHV	Ultrahochvakuum
HF	Hochfrequenz
DC	Gleichspannung
LLS	Laserlicht Streuung
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
XRD	Röntgenbeugung

Symbol	Einheit	Beschreibung
$E_{BG}$	eV	Bandlücke eines Halbleiters
$E_{BG}^{unten}$	eV	Bandlücke der unteren Solarzelle im Tandemkonzept
$E_{BG}^{oben}$	eV	Bandlücke der oberen Solarzelle im Tandemkonzept
$H$	J	Enthalpie
$S$	J/°C	Entropie
$U$	J	Innere Energie
$Q$	J	Wärme
$W$	J	Arbeit
$W_{Vol}$	J	Volumenarbeit
$W_{\neq Vol}$	J	Nicht Volumenarbeit
$T$	°C	Temperatur
$p$	bar	Druck
$V$	m <sup>3</sup>	Volumen
$G$	J	Gibbs-Energie auch freie Enthalpie
$p_{ex}$	bar	Externer Druck
$a, b, c$	nm	Translationsvektoren der Kristallstrukturen
$C$	1/m <sup>3</sup>	Fehlstellenkonzentration
$E_S$	eV	Bildungsenergie von Fehlstellen
$N_{sites}$	1/m <sup>3</sup>	Anzahl möglicher Fehlstellenplätze in der Einheitszelle
$q$	C	Ladung
$\mu_A$	J/mol	Chemisches Potential des Elementes A
$E_{tot}$	J	Totale Energie einer Einheitszelle
$E_F$	eV	Energetische Lage des Fermi-niveaus
$E_{VBM}$	eV	Energetische Lage des Valenzbandmaximums
$E_{LBM}$	eV	Energetische Lage des Leitungsbandminimums
$\varepsilon(x/y)$	eV	Übergangsniveau zwischen den Ladungszuständen $x$ und $y$ einer Fehlstelle
$E_M$	eV	Migrationsbarriere einer Fehlstelle
$Q_A$	eV	Diffusionsaktivierungsenergie einer Fehlstelle
$T_M$	°C	Migrations-schwelltemperatur
$E_{Io}$	eV	Ionisationsenergie
$E_{vak}$	eV	Energetische Lage des Vakuumniveaus
$W$	eV	Potentialbarriere $E_{vak}-E_F$ auch Austrittsarbeit
$\nu$	1/s	Frequenz
$h$	Js	Planksches Wirkungsquantum
$E_B$	eV	Bindungsenergie eines Elektrons
$E_{kin}$	eV	Kinetische Energie der Photoelektronen
$n$		Hauptquantenzahl
$l$		Drehimpulsquantenzahl
$\sigma$	kb	Photoionisationswirkungsquerschnitt (1kb=10 <sup>-21</sup> m <sup>2</sup> )
$d\gamma$		Raumwinkel der Elektronendetektion

## INHALTSVERZEICHNIS

---

Symbol	Einheit	Beschreibung
$L_A(\theta)$		Asymmetriefaktor der Photoelektronenemission
$\beta_A$		Asymmetrieparameter der Photoelektronenemission
$\omega_F$		Fluoreszenzausbeute der Photoelektronenemission
$\omega_A$		Augerausbeute der Photoelektronenemission
$\lambda_M(E_{AX})$	nm	Mittlere freie Weglänge eines Photoelektrons aus Niveau X von Atom A in Matrix M
$E_{AX}$	eV	Kinetische Energie eines Photoelektrons aus Niveau X von Atom A
$\theta$	°	Winkel zwischen Probennormaler und XPS-Detektion
$I_{AX}$	cps	Intensität einer XPS-Elektronenlinie
$T(xy \gamma \theta E_{AX})$		Transmissionsfunktion des XPS-Spektrometers
$D(E_{AX})$		Detektionseffizienz des XPS-Detektors
$J_0$	Photonen/cm <sup>2</sup>	Intensität der Röntgenstrahlung auf der Probe
$N_A$	1/m <sup>3</sup>	Atomdichte des Elements A in der Probe
$d_{XY}$	nm	XY-Schichtdicke
$I_0$	Elektronen/cm <sup>2</sup>	Photoelektronenintensität am Entstehungsort
$I(d)$	Elektronen/cm <sup>2</sup>	Photoelektronenintensität nach Passieren einer Schicht der Dicke $d$
$F(E_{AX})$		Transmissionsdetektionsfunktion der CISSY-Anlage
$\xi$		Zahlenwert der kinetischen Energie $E_{AX}$
$I_{K AX}$		Korrigierte Intensität der XPS-Linien
$N_{PA}$	Atom%	Anteil des Elementes A am Probenbereich
$E_{ph}$	eV	Photonenergie $h\nu$
$\mu(E_{ph})$	1/cm	Absorptionskoeffizient
$n$	1/m <sup>3</sup>	Dichte der absorbierenden Atome
$I_P$	pA	Probenstrom bei NEXAFS-Messungen
$T_S$	°C	PVD-Substrattemperatur
$t_P$	s	PVD-Prozessdauer
$t_A$	s	Ätzdauer
$x_I$	nm	Informationstiefe

# Einleitung

Entwicklung und Wachstum der Weltbevölkerung führen zu einem ständig steigenden Energieverbrauch. Gleichzeitig fordert unsere Verantwortung für zukünftige Generationen den  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Erdatmosphäre zumindest zu stabilisieren. Um diesen Meilenstein erreichen zu können, ist eine Weiterentwicklung der regenerativen Energiegewinnung unumgänglich.

In den letzten Jahren konnten die Wirkungsgrade herkömmlicher Chalkopyritsolarzellen der Stapelfolge  $\text{ZnO:Al/i-ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo/Substrat}$  die Rekordmarke von 20% überschreiten [1]. Um einen weiteren Effizienzsprung zu meistern sind neue Konzepte, wie die Tandemsolarzelle, nötig. Durch Prozessierung von zwei Solarzellen mit verschiedenen Absorptionsspektren übereinander, ermöglichen Tandemkonzepte eine Erweiterung des genutzten Spektralbereichs und somit höhere Wirkungsgrade von theoretisch bis zu 44% im Vergleich zum theoretischen Limit von 32% in Einfachsystemen [2].

Eine Umsetzung dieses Konzeptes mit Chalkopyriten bedarf einer transparenten oberen Solarzelle. Bei dieser muss der übliche Molybdänrückkontakt durch ein transparentes, leitfähiges Material ersetzt werden ( $\text{ZnO:Al/i-ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se}_2/\text{TCO/Substrat}$ ), welches gegenüber den üblichen Depositionstemperaturen des Absorbers von bis zu  $530^\circ\text{C}$  stabil ist.

Als transparente Kontaktmaterialien bieten sich eine Reihe leitfähiger Oxide (TCO für englisch: transparent conducting oxides) an. TCOs, wie  $\text{ZnO}$ , werden bereits als Fensterschichten in Chalkopyritsolarzellen verwendet, was im Hinblick auf die industrielle Fertigung bezüglich der Verfügbarkeit von Präparationsanlagen einen Vorteil darstellt.

Ein weiteres Einsatzgebiet von auf TCOs abgeschiedenen Chalkopyriten sind Superstratsolarzellen mit folgendem Aufbau  $\text{Au/Cu(In,Ga)Se}_2/\text{i-ZnO/ZnO:Al/Glas}$ . Bei Chalkopyritsuperstratsolarzellen wird durch Umkehr der Stapelfolge einer Einfachchalkopyritsolarzelle das Glassubstrat gleichzeitig als Deckplatte der Modulverkapselung genutzt, wodurch Kosten eingespart werden.

In Chalkopyritsuperstratkonfigurationen besteht eine  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{i-ZnO}$ -Grenzfläche, wohingegen im Tandemkonzept die  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzfläche benötigt wird.

Die Abscheidung von Chalkopyriten auf  $\text{i-ZnO}$  und  $\text{ZnO:Al}$  ist Thema dieser Arbeit. Hierbei werden die chemischen Reaktionen an der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzfläche sowie deren Auswirkungen auf die  $\text{ZnO}$ -Schicht untersucht. Eine besondere Herausforderung besteht darin, diese verdeckten Grenzflächen für die Analyse herauszupräparieren.

## INHALTSVERZEICHNIS

---

In **Kapitel 1** wird der mögliche Einsatz von  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{ZnO:Al}$ - und  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{i-ZnO}$ -Grenzflächen in Tandem- und Superstratsolarzellen vorgestellt und die Fokussierung dieser Arbeit auf  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzflächen erläutert.

Eine theoretische Betrachtung der Grenzflächenreaktionen und Fremdphasenbildung zwischen  $\text{ZnO:Al}$  beziehungsweise  $\text{i-ZnO}$  und  $\text{CuInSe}_2$  mit dem Programm "ChemSage" [3] erfolgt in **Kapitel 2**. Durch die Simulation der einzelnen Prozessschritte der  $\text{CuInSe}_2$ -Deposition wird ein Verständnis für die Grenzflächenreaktion geschaffen, das bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse hilft.

Um die Auswirkungen der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzflächenreaktionen auf Solarzellen aufzuzeigen, liefert **Kapitel 3** grundlegende Materialeigenschaften von  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{ZnO}$  und den bekannten Fremdphasen  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  und  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  im  $\text{CuInSe}_2\text{-ZnO:Al}$ -System.

In **Kapitel 4** wird die Funktionsweise der verwendeten Messmethoden Röntgenelektronenspektroskopie (XPS) und Röntgenkantenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) eingeführt. In **Kapitel 5** werden die UHV-Aufbauten der für die XPS-Messungen genutzten CISSY-Anlage und der für die NEXAFS-Messungen genutzten SurlCat-Anlage sowie die Geräte und Techniken der Probenpräparation vorgestellt.

Ziel von **Kapitel 6** ist es, die verschiedenen Präparationsansätze, die zur Untersuchung der Grenzflächen zwischen  $\text{ZnO}$  und  $\text{CuInSe}_2$  entwickelt wurden, zu erläutern. Wegen der Oberflächensensitivität der XPS-Methode muss eine Annäherung an diese Grenzfläche auf wenige nm realisiert werden. Dies erforderte ein Umdrehen der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Stapel, um die Proben von der  $\text{ZnO}$ -Seite aus untersuchen zu können. Auch die Details der konkreten Präparation der einzelnen Proben werden hier beschrieben.

Die in Chalkopyritsolarzellen in Superstratkonfiguration zum Einsatz kommende  $\text{CuInSe}_2/\text{i-ZnO}$ -Grenzfläche wird in **Kapitel 7** untersucht. Von der  $\text{i-ZnO}$ -Seite aus werden, an den nach der Deposition umgedrehten  $\text{i-ZnO}/\text{CuInSe}_2$ -Proben, mithilfe von XPS-Analysen die Diffusion von Kupfer, Indium und Selen ins  $\text{i-ZnO}$ , sowie die an der Grenzfläche auftretenden Fremdphasen betrachtet. Hierbei liegt der Fokus auf dem Einfluss der  $\text{CuInSe}_2$ -Depositionstemperatur auf die Grenzflächenreaktionen. Die XPS-Messungen werden hierfür sowohl quantitativ als auch bezüglich ihrer Bindungsenergien und der daraus zu ziehenden Rückschlüsse über die vorliegenden chemischen Verbindungen ausgewertet.

**Kapitel 8** zeigt die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzfläche, wie sie für Tandemsolarzellen auf Chalkopyritbasis von Interesse sind. Die Bildung von Fremdphasen an der Grenzfläche und im  $\text{ZnO:Al}$  wird nachgewiesen. Hierbei wird vor allem der Einfluss der  $\text{ZnO:Al}$ -Depositionsmethode sowie des aus dem Substrat stammenden Natriums auf die Fremdphasen herausgearbeitet.

In **Kapitel 9** werden NEXAFS-Messungen der  $\text{ZnO:Al}/\text{CuInSe}_2$ -Proben gezeigt, mit deren Hilfe weitere Fremdphasen im  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -System identifiziert werden können.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit findet sich in **Kapitel 10**.

# Kapitel 1

## Prinzip der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Tandemsolarzelle

Um die Fokussierung dieser Arbeit auf die CuInSe<sub>2</sub>/ZnO-Grenzflächen zu erläutern erfolgt in diesem Kapitel eine kurze Einführung in das Prinzip von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Tandemsolarzellen.

Grundlegende Bestandteile einer Solarzelle sind der meist p-leitende Absorber, in diesem Fall Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> und ein im Gegenzug n-leitender Emitter, in diesem Fall ZnO:Al. Eine Auseinandersetzung mit pn-Heterokontakten, wie sie in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen genutzt werden, ist in "*Physics of Solar Cells*" von Würfel [4] zu finden.

### Von Einfach- zu Mehrfachsolarezellen

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle gibt den Prozentsatz der Leistung des zur Verfügung stehenden Sonnenspektrums an, den die Solarzelle in elektrische Leistung umwandeln kann. Um diesen Wert vergleichbar zu machen, hat man sich international auf ein genormtes Sonnenspektrum geeinigt.

Einfachsolarezellen mit Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Absorber erreichen mittlerweile einen Wirkungsgrad von 20,4%. Dieser Rekord wurde von Chirila et al. [1] veröffentlicht.

Shockley et al. [5] betrachten unumgängliche Verlustmechanismen, die in dem pn-Übergang zwischen Absorber und Emitter auftreten. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass der Wirkungsgrad von Einfachsolarezellen mit einem pn-Kontakt, bei einer von ihnen als optimal angegebenen Absorberbandlücke von 1,1eV, auf 30% limitiert ist.

Eine Möglichkeit dieses Shockley-Queisser-Limit zu überwinden ist der Einsatz von mehreren pn-Kontakten. Dadurch kann der absorbierte Spektralbereich vergrößert werden. In Mehrfachsolarezellen werden verschiedene Solarzellen mit aufsteigender Bandlücke ( $E_{BG}$ ) aufeinander prozessiert. Je weiter oben sich eine Solarzelle im Stapel befindet, desto höher energetisches Licht absorbiert sie. Für Photonen, deren Energie zu gering ist um Elektronen über die jeweilige Bandlücke anzuregen, ist die Solarzelle transparent. Diese Photonen dringen tiefer in den Solarzellenstapel ein, um dort von einer Solarzelle niedrigerer Bandlücke absorbiert zu werden. Theoretisch sind beliebig viele Solarzellen in einem solchen Stapel möglich.

Mit einem direkt aufeinander prozessierten sogenannten monolithischen Stapel aus drei III-V-Halbleitersolarzellen erreichten Guter et al. [6] einen Wirkungsgrad von 41,1%. Dieser Wert

## Kapitel 1. Prinzip der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Tandemsolarzelle

wurde unter dem konzentrierten Lichteinfall von 135 genormten Sonnenspektren gemessen. Dimroth et al. [7] haben zwei monolithische III-V-Tandemsolarzellen nachträglich zu einer Vierfachsolarzelle verbunden. Diese erreichte im Licht von 297 Sonnen einen Wirkungsgrad von 44,7%. Diese Entwicklungen zeigen das Potential von Mehrfachsolarzellen.

Praktische Gründe wie erhöhte Rekombinationsraten an Grenzflächen und limitierte Transparenz der Schichten legen im  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -System ein Konzept aus zwei Solarzellen nahe. In diesem Fall spricht man von einem Tandemkonzept.

Die Bandlücken der oberen und unteren Solarzelle müssen dabei aufeinander abgestimmt sein. Simulationen von Schmidt et al. [8] ergeben eine optimale Bandlückenkombination von  $E_{BG}^{unten}=1,1\text{eV}$  und  $E_{BG}^{oben}=1,7\text{eV}$  für eine  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Tandemsolarzelle der Stapelfolge  $\text{MgF}_2/\text{ZnO:Al}/\text{i-ZnO}/\text{CdS}/\text{CuGaSe}_2/\text{SnO}_2\text{F}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{Mo}/\text{Kalknatronglas}$ . Mit idealen Materialien sind so Wirkungsgrade von 28% möglich. Eine Bandlücke von 1,7eV in der oberen Zellstruktur entspricht reinem  $\text{CuGaSe}_2$ .

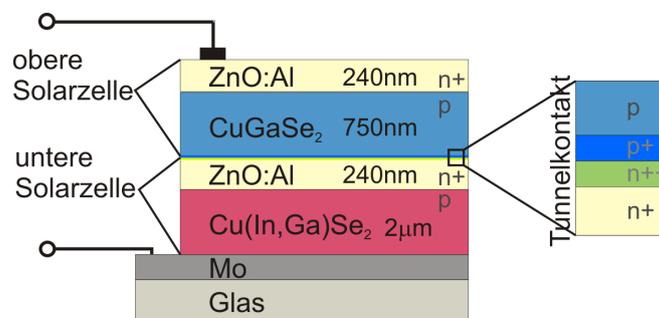


Abbildung 1.1: Vereinfachter Schichtstapel einer monolithisch gefertigten  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Tandemsolarzelle.

Abb.1.1 zeigt eine Möglichkeit die  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Tandemzelle zu verwirklichen. Hierbei handelt es sich um eine  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  untere Solarzelle, bestehend aus p-dotiertem Absorber und n-dotiertem ZnO:Al. Das ZnO:Al ist wegen seiner im Vergleich zum Absorber stärkeren Dotierung mit n+ gekennzeichnet. Monolithisch, also direkt darauf abgeschieden, ist eine vergleichbar aufgebaute obere Solarzelle mit  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorber. Die Verbindung zwischen beiden Solarzellen erfolgt über einen Tunnelkontakt, wie er von Würfel [4] beschrieben wird. Er ermöglicht eine Rekombination der freien Ladungsträger aus oberer und unterer Solarzelle ohne Spannungsverlust. Dies erreicht man über eine zusätzliche Dotierung der p- und n-Halbleiter in der Nähe der Grenzfläche. Das Tandemkonzept erlangt die Steigerung des Wirkungsgrades im Vergleich zur Einfach solarzelle nicht über eine höhere Anzahl der an den Kontakten abgegriffenen Elektronen und Löcher, sondern über eine höhere Spannung, die jedes Elektronen-Loch-Paar an den Kontakten beiträgt.

Eine besondere Herausforderung an die untere Solarzelle in monolithischer Bauart entsteht bei der Abscheidung des  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorbers der oberen Solarzelle. Um hochwertige Kristalle aufzubringen, werden Substrattemperaturen von bis zu 530°C bei der  $\text{CuGaSe}_2$ -Deposition eingestellt. Die darunter liegenden Schichten, also  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  und ZnO:Al, müssen diese Temperaturbelastung aushalten, ohne zu degradieren. Vorversuche der  $\text{CuInSe}_2$ -Abscheidung auf ZnO zeigten, dass Zink von der Grenzfläche aus an die Absorberoberfläche wandert. Bastek et al. [9] untersuchte Zinkdiffusion an polykristallinem  $\text{CuInSe}_2$  sowie an Einkristall- $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

und kommt zu dem Schluss, dass die Diffusion nicht von der Korngrenzenexistenz abhängt und Zink demnach durch den Chalkopyrit diffundiert. Im Falle der  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Abscheidung auf ZnO bleibt jedoch offen, welche Reaktionen an der Grenzfläche ablaufen, die Zink freisetzen.

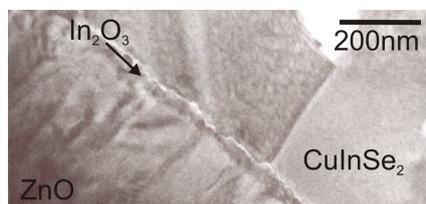


Abbildung 1.2: Aufnahme eines Transmissionselektronenmikroskops des  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Probenquerschnitts

Abbildung 1.2 zeigt das Bild eines Transmissionselektronenmikroskops eines  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Querschnitts. Das  $\text{CuInSe}_2$  wurde mit dreistufiger physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD siehe Abschnitt 6.2) bei  $530^\circ\text{C}$  auf das ZnO aufgebracht. Zwischen ZnO und  $\text{CuInSe}_2$  bildet sich schichtförmig eine Fremdphase aus, die mit Beugungsreflexen des Transmissionselektronenmikroskops als  $\text{In}_2\text{O}_3$  identifiziert wurde. Vergleichbare Ergebnisse beobachtete Nakada et al. [10] bei der Deposition von  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  auf ZnO bei  $520^\circ\text{C}$ . Mit dem Unterschied, dass sich, wenn Indium und Gallium zur Verfügung stehen,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  anstelle von  $\text{In}_2\text{O}_3$  ausbildet. Eine Untersuchung der Fremdphasenbildung an der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}:\text{Al}$ -Grenzfläche sowie die Betrachtung der Interdiffusion beider Schichten ist Gegenstand der Kapitel 8 und 9. Hierbei wird die  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}:\text{Al}$ -Grenzfläche aufgrund der umfassenderen Erforschung des  $\text{CuInSe}_2$ -Systems gegenüber dem  $\text{CuGaSe}_2$ -System und der daraus folgenden gefestigteren Handhabbarkeit dieses Materials betrachtet.



Abbildung 1.3: Vereinfachter Schichtstapel einer  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Superstratsolarzelle nach Terheggen et al. [11].

$\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzflächen sind neben ihrem Einsatz in Tandemsolarzellen auch für sogenannte Superstratsolarzellen von Interesse. Die Chalkopyrit Superstratsolarzelle wird von Terheggen et al. [11] beschrieben. Es handelt sich hierbei um den für  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen üblichen Schichtstapel aus metallischem Rückkontakt,  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorber, undotiertem i-ZnO, ZnO:Al und einem Frontglas. Dieser Schichtstapel wird in der Regel auf einem Glassubstrat abgeschieden. Um die Kosten der zusätzlichen Frontglasschicht einzusparen wird die Solarzelle beim Superstratkonzept in umgekehrter Reihenfolge auf ein Glassubstrat abgeschieden. Dadurch dient das Substrat gleichzeitig als Frontglas. Der Absorber muss hierfür, wie in Abbildung 1.3 zu sehen, auf i-ZnO prozessiert werden. Dies ist die Motivation für die Untersuchungen der  $\text{CuInSe}_2/\text{i-ZnO}$ -Grenzflächenreaktionen in Kapitel 7.



# Kapitel 2

## Thermodynamische Betrachtung der CuInSe<sub>2</sub>/ZnO-Grenzfläche

Um die chemischen Reaktionen an der CuInSe<sub>2</sub>/ZnO-Grenzfläche während eines PVD-Prozesses voraussagen zu können, ist eine thermodynamische Betrachtung der möglichen Phasen notwendig. Diese erfolgt mithilfe des "ChemSage" Programms [3] über die Minimierung der Gibbs-Energie in Abhängigkeit von Enthalpie  $H$  und Entropie  $S$  eines gegebenen Systems.

Die hierzu nötigen thermodynamischen Größen werden in Abschnitt 2.1 eingeführt. Eine ausführliche Auseinandersetzung ist beispielsweise im *Lehrbuch der Thermodynamik* von Nickel [12] zu finden.

In Abschnitt 2.2 werden die Ergebnisse der "ChemSage"-Rechnungen für das ZnO-CuInSe<sub>2</sub>-System vorgestellt.

### 2.1 Gibbs-Energie (freie Enthalpie)

Bei der thermodynamischen Betrachtung von Phasenumwandlungen und chemischen Reaktionen in isobar-isothermen Systemen spielt die Nichtvolumenarbeit eine besondere Rolle. Deshalb schuf man mit der Gibbs-Energie ein Ensemble aus Zustandsgrößen, welche die Nichtvolumenarbeit besonders hervorheben. Ausgegangen wird von der Formulierung des ersten Hauptsatzes  $dU = \delta Q + \delta W_{Vol} + \delta W_{\neq Vol}$  mit der inneren Energie  $U$  in J, der ausgetauschten Wärme  $Q$  in J und der Arbeit  $W$  in J, die aufgeteilt wurde in Volumenarbeit  $W_{Vol}$  und Nichtvolumenarbeit  $W_{\neq Vol}$ . Addiert man auf beiden Seiten der Gleichung  $-(Tds)_{p,T}$  und  $+(pdV)_{p,T}$ , wobei  $T$  die Temperatur in °C,  $S$  die Entropie in J/°C,  $p$  der Druck in bar und  $V$  das Volumen in m<sup>3</sup> ist, ergibt sich folgender Zusammenhang [12]:

$$dU - (Tds)_{p,T} + (pdV)_{p,T} = \delta Q - (Tds)_{p,T} - p_{ex}dV + (pdV)_{p,T} + \delta W_{\neq Vol}. \quad (2.1)$$

Der linke Teil der Gleichung wird mit der für den isobar-isothermen Fall definierten Größe  $(dG)_{p,T} = (dU + pdV - Tds)_{p,T}$  der freien Enthalpie oder auch Gibbs-Energie in J ersetzt. Der rechte Teil der Gleichung vereinfacht sich, da im isobar-isothermen Fall  $-p_{ex}dV + (pdV)_{p,T} = 0$  gilt, wobei  $p_{ex}$  der externe Druck ist. Somit lässt sich schreiben:

$$(dG)_{p,T} = (dU + pdV - TdS)_{p,T} = \delta Q_{p,T} - (TdS)_{p,T} + \delta W_{\neq Vol}. \quad (2.2)$$

Im reversiblen Fall gilt sogar  $\delta Q_{p,T} = (TdS)_{p,T}$ . Die Änderung der Gibbs-Energie resultiert dann komplett aus der Nichtvolumenarbeit. Durch Integrieren der oben genannten Definition  $(dG)_{p,T} = (dU + pdV - TdS)_{p,T}$  und Einsetzen eines Zustandes mit  $V_1 = 0$  und  $S_1 = 0$  erhält man folgende allgemeine Zusammenhänge der freien Enthalpie:

$$\begin{aligned} G &= U + pV - TS, \\ G &= H - TS, \\ (dG)_{p,T} &= dH - TdS. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Die Formulierung über die Enthalpie  $H$  in J und die Entropie  $S$  wird in den in Abschnitt 2.2 beschriebenen thermodynamischen Berechnungen des "ChemSage"-Programms benutzt.

## 2.2 Simulation der CuInSe<sub>2</sub>/ZnO-Grenzfläche

In diesem Abschnitt werden Auftreten und Stabilität der möglichen Phasen im ZnO-CuInSe<sub>2</sub>-System über eine Minimierung der Gibbs-Energien  $(dG)_{p,T} = dH - TdS$  mit dem Programm "ChemSage" [3] bestimmt. "ChemSage" berechnet die thermodynamisch günstigste Phasenzusammensetzung für das vom Nutzer eingegebene System. Das Programm zieht dabei alle in seiner Datenbank vorgegebenen Phasen und Aggregatzustände in Betracht. Die für das ZnO:Al-CuInSe<sub>2</sub>-System relevanten Einträge der genutzten Datenbank sind im Anhang A.2 wiedergegeben.

Bei den für diese Arbeit angefertigten Rechnungen wurde der Druck des Systems konstant bei 1bar gehalten und die Temperatur in 10°C Schritten von 27°C bis 527°C beziehungsweise 300-800K erhöht. So wird der gesamte Depositionstemperaturbereich der experimentellen PVD-Prozesse abgedeckt.

Bei allen Simulationen wurden 0,1mol Argongas zugefügt. Das Argon dient hierbei als eine Art Reservoir für Volumenänderungen bei Phasenübergängen. Es soll Abweichungen zwischen Simulation und realem Experiment verhindern, die durch die für die Rechnung nötige Annahme entstehen, dass die Prozesse im thermischen Gleichgewicht ablaufen.

Die molare Zusammensetzung des berechneten Systems wurde variiert, um die verschiedenen Schritte der PVD-Absorberdeposition auf ZnO nachzuvollziehen. So werden ein einstufiger PVD-Prozess sowie die einzelnen Schritte und Teilsysteme des dreistufigen Prozesses simuliert. Beim einstufigen Prozess werden Kupfer, Indium und Selen gleichzeitig auf das Substrat (in diesem Fall ZnO) aufgedampft, bis die gewünschte Absorber-Schichtdicke erreicht ist. Bei einem dreistufigen Prozess wird in der ersten Stufe Indium und Selen, in der zweiten Kupfer und Selen und in der dritten Stufe wieder Indium und Selen aufgebracht. Eine ausführlichere Beschreibung dieses Prozesses folgt im Abschnitt 6.2.

Es wurden jeweils Berechnungen mit und ohne Aluminiumotierung im ZnO gemacht. Die gezeigten "ChemSage"-Systeme sind mit CS1-CS11 durchnummeriert. Die jeweils gewählte

## 2.2. Simulation der $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzfläche

Systemzusammensetzung wird im Folgenden tabellarisch sowie mithilfe einer Skizze gezeigt.

Die "ChemSage" Software liefert für die einzelnen Temperaturschritte der Rechnung die molare Menge und die Aktivität der in Betracht kommenden Phasen. Die stabilen Phasen erkennt man an einer Aktivität von eins. Die nach diesen Rechnungen nicht auftretenden Phasen werden hier vereinfachend nicht angegeben.

Betrachtet man den gewählten Temperaturbereich von  $27^\circ\text{C}$  bis  $527^\circ\text{C}$  in allen hier gezeigten Systemen, so ergeben sich meist nur geringe Variationen in der Menge der auftretenden Phasen. Eine Temperaturabhängigkeit der Aktivität von Phasen ist in diesen Systemen nicht zu beobachten. Ausnahme ist das im Überschuss angebotene Selen, welches laut "ChemSage"-Rechnung bei  $497^\circ\text{C}$  vom festen in den gasförmigen Aggregatzustand wechselt.

Von Interesse ist hier vor allem, ob eine Phase überhaupt auftritt und bis zur maximalen Depositionstemperatur stabil bleibt. Wenn im Folgenden nur das Ergebnis der "ChemSage"-Rechnung bei  $527^\circ\text{C}$  angegeben wird, heißt dies, dass keine bedeutende Temperaturabhängigkeit der Stoffmengen bestand.

Bei der Simulation treten diverse Gasphasen auf. Diese werden im Folgenden nicht angegeben, da sie sich während und nach dem Prozess vor allem an den wassergekühlten Wänden der PVD-Kammer oder in der Flüssigstickstoffkühlfalle der Vakuumpumpe abscheiden.

In Tabelle 2.1 sind noch einmal die Bildungsenthalpien ausgewählter Phasen bei Standardbedingungen zusammengefasst.

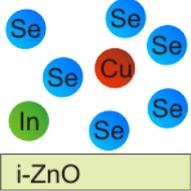
Tabelle 2.1: *Bildungsenthalpien in kJ/mol bei  $25^\circ\text{C}$  und 1bar der möglichen Phasen an der  $\text{ZnO:Al/CuInSe}_2$ -Grenzfläche. Die Angaben stammen aus der für die "ChemSage"-Simulationen benutzten Datenbank die zum Teil im Anhang A.2 gezeigt wird.*

Material	Enthalpie/kJ/mol
$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	-2071,29
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-1675,69
$\text{In}_2\text{O}_3$	-925,92
$\text{ZnO}$	-350,62
$\text{In}_2\text{Se}_3$	-326,35
$\text{ZnSe}$	-170,30
$\text{In}_2\text{Se}$	-129,70
$\text{Cu}_2\text{Se}$	-65,27
$\text{CuSe}$	-41,84
$\text{CuInSe}_2$	-0,05
$\text{Cu}_2\text{O}$	-0,04
$\text{CuO}$	0,06
$\text{InSe}$	234,30

## Kapitel 2. Thermodynamische Betrachtung der $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzfläche

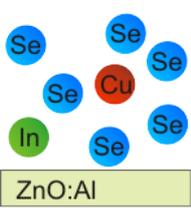
### Einstufiger Prozess

Bei einer einstufigen  $\text{CuInSe}_2$ -Abscheidung auf  $\text{ZnO}$  sind Zink, Sauerstoff, Kupfer, Indium und Selen beteiligt. Zink und Sauerstoff werden im Vorfeld als  $\text{ZnO}$  auf ein Substrat, z.B. Glas aufgebracht. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass auch nach der  $\text{CuInSe}_2$ -Deposition auf dem Substrat noch  $\text{ZnO}$  vorhanden ist. Die Beteiligung von Zink und Sauerstoff an der Grenzflächenreaktion muss also begrenzt sein. Aus diesem Grund wurde für die Simulation jeweils doppelt so viel Indium und Kupfer wie Zink und Sauerstoff angenommen. Selen wird, wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, im Überfluss angeboten. Für die Rechnung wurde dieser mit dem jeweils fünffachen der Indium- oder Kupfermenge veranschlagt. Die Eingabe enthielt so jeweils 2mol Kupfer und Indium, je 1mol Zink und Sauerstoff sowie 10mol Selen. Auf der Basis dieser Eingabe wurden erste "ChemSage"-Rechnungen gemacht:

System CS1	Eingabe	Phasen bei 527°C
	Zn 1mol O 1mol Cu 2mol In 2mol Se 10mol	$\text{CuInSe}_2$ 1mol $\text{ZnSe}$ 1mol $\text{CuSe}$ 0,7mol $\text{In}_2\text{O}_3$ 0,3mol

Hierbei zeigte sich, dass  $\text{ZnO}$  in dieser Umgebung nicht stabil ist. Im berechneten Temperaturbereich von 27°C bis 527°C traten nur  $\text{CuInSe}_2$ -,  $\text{ZnSe}$ -,  $\text{CuSe}$ - sowie  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Phasen auf. Liefere der Depositionsprozess so ab, würde das  $\text{ZnO}$  vollständig zersetzt werden. Da die Ergebnisse in den Kapiteln 7 und 8 eine auf dem Substrat verbleibende  $\text{ZnO}$ -Schicht zeigen, scheint die hier angenommene chemische Reaktion des Grenzflächenbereichs so nicht zu erfolgen. Das liegt vermutlich an einer sich ausbildenden  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Trennschicht zwischen  $\text{ZnO}$  und  $\text{CuInSe}_2$ . Diese wird in der folgenden Betrachtung des dreistufigen Prozesses weiter erläutert.

Um die Abscheidung von  $\text{CuInSe}_2$  auf  $\text{ZnO:Al}$  mit einstufigem Prozess zu simulieren wird dem System CS1 0,006mol Aluminium, wie es dem verwendeten  $\text{ZnO:Al}$ -Sputtertarget mit 2Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entspricht, zugeben.

System CS2	Eingabe	Phasen bei 527°C
	Zn 1mol O 1mol Cu 2mol In 2mol Se 10mol Al 0,006mol	$\text{CuInSe}_2$ 1mol $\text{ZnSe}$ 1mol $\text{CuSe}$ 0,7mol $\text{In}_2\text{O}_3$ 0,3mol $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 0,003mol

Im Vergleich zur Rechnung von System CS1 ohne Aluminium tritt zusätzlich eine  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Phase auf, die als Spinellstruktur bekannt ist. Diese wird im nachfolgenden Kapitel in Abschnitt 3.3.3 weiter thematisiert.

### Erste Stufe des dreistufigen Prozesses

Die Absorberdeposition der in dieser Arbeit untersuchten Proben erfolgte, wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, in einem Dreistufenprozess. In der ersten Stufe wird dort nur Indium und Selen

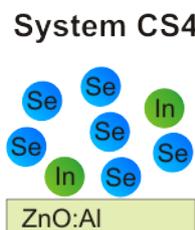
## 2.2. Simulation der CuInSe<sub>2</sub>/ZnO-Grenzfläche

aufgedampft. Für ein entsprechend angepasstes System ohne Kupfer wurde die thermodynamisch günstigste Phasenzusammensetzung berechnet.

System CS3	Eingabe	Phasen bei 527°C
	Zn 1mol O 1mol In 2mol Se 10mol	ZnSe 1mol In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 0,7mol In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,3mol

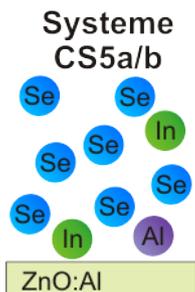
In diesem Fall und ebenso mit anderen ZnO/In+Se-Verhältnissen, ergibt die Rechnung stabile ZnSe-, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>- und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasen. Aufgrund von Aufnahmen eines Transmissionselektronenmikroskopes von Probenquerschnitten (siehe Abbildung 1.2) ist bekannt, dass sich an der Grenzfläche eine geschlossene Schicht einer Fremdphase bildet. Die Schichtdicke ist jedoch so gering, dass eine Identifizierung mit Hilfe energiedispersiver Röntgenspektroskopie nicht möglich war. Mit Transmissionselektronenbeugungsbildern dieser Schicht wurde die in der Literatur [10, 13, 11] verbreitete Annahme, dass es sich hierbei um In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> handelt, bestätigt. Folglich wird davon ausgegangen, dass sich auf dem ZnO In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildet. Das hierbei frei werdende Zink reagiert mit dem im Überschuss angebotenen Selen zu ZnSe. Zusätzliches Indium und Selen bilden In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, welches dann in der zweiten Prozessstufe mit Kupfer reagieren wird.

Die Zugabe von 0,006mol Aluminium zu System CS3 ergibt folgende Simulation der Phasenzusammensetzung, System CS4:

System CS4	Eingabe	Phasen bei 527°C
	Zn 1mol O 1mol In 2mol Se 10mol Al 0,006mol	ZnSe 1mol In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 0,7mol In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,3mol ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,003mol

Wie bei der Simulation des einstufigen Prozesses tritt das Aluminium in Form des ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinells auf, ansonsten läuft die Reaktion wie in System CS3 ab.

Im Folgenden wird der Einfluss der Aluminiumkonzentration auf die Phasenbildung untersucht. Die einzelnen Elemente sind im Experiment räumlich nicht komplett durchmischt. Das ZnO:Al wird vor dem PVD-Prozess aufgesputtert. Beim Umwandeln von ZnO:Al, Indium und Selen in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnSe und ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist eine lokale Erhöhung des Aluminiumanteils denkbar. Um deren Auswirkungen zu untersuchen, wurde die Aluminiumkonzentration in den "ChemSage"-Rechnungen schrittweise erhöht, die sonstige Systemeingabe blieb unverändert. Der direkte Vergleich zwischen den Phasen bei 527°C zweier Systeme wie CS3 und CS4 und zusätzlichem Aluminium mit Al/O-Verhältnissen von <0,5 und 0,5 zeigt folgenden Zusammenhang:

Systeme CS5a/b	Eingabe wie CS3 + 0,48mol Al	Eingabe wie CS3 + 0,5mol Al
	Phasen bei 527°C In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 0,99mol ZnSe 0,76mol ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,24mol In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,013mol	Phasen bei 527°C In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 1mol ZnSe 0,75mol ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,25mol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8 · 10 <sup>-10</sup> mol

## Kapitel 2. Thermodynamische Betrachtung der CuInSe<sub>2</sub>/ZnO-Grenzfläche

Ab einem Al/O-Verhältnis von 0,5 tritt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verschwindet. Dieser Zusammenhang besteht über die ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase. Solange das Al/O-Verhältnis unter 0,5 liegt, wird ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gebildet, wodurch der In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil im Vergleich zum System CS3 ohne Aluminium zurückgeht. Erreicht das Al/O-Verhältnis des Systems den Wert, den es innerhalb der ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase hat, treten erste Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteile auf, die ein höheres Al/O-Verhältnis aufweisen. Die in den hier gezeigten Systemen auftretenden Oxide, nach ihrer energetischen Günstigkeit in absteigender Reihenfolge sortiert, lauten: ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnO (siehe auch Tabelle 2.1).

Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase in System CS5b mit 0,5mol Aluminium ist im gesamten betrachteten Temperaturbereich aktiv. Ab 490°C steigt ihr Anteil jedoch mit der Temperatur deutlich an. Abbildung 2.1 zeigt diese Abhängigkeit.

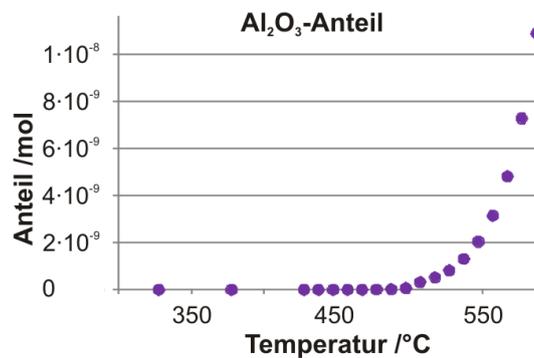


Abbildung 2.1: Temperaturabhängigkeit des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteils von System CS5b (Zn:1mol, O:1mol, In:2mol, Se:10mol, Al:0,5mol).

### In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trennschicht

Aufnahmen eines Transmissionselektronenmikroskops von CuInSe<sub>2</sub>/ZnO-Querschnitten zeigten eine ca. 25nm dicke geschlossene In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht, unter der das ZnO stehen blieb. Anscheinend reagiert das ZnO nur so lange mit dem auftreffenden Indium und Selen, bis sie von der In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht getrennt werden. Um dies zu verifizieren, wurden die beiden um die In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht neu gebildeten Grenzflächen als getrennte Untersysteme mit "ChemSage" betrachtet.

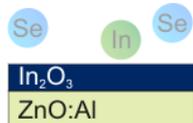
Für die In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO-Grenzfläche wurde eine 2mol ZnO, 1mol In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusammensetzung in die Simulation gegeben:

System CS6	Eingabe	Phasen bei 527°C
	Zn 2mol O 5mol In 2mol	ZnO 2mol In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1mol

Hierbei ergaben sich stabile ZnO- und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasen. In Abschnitt 3.3.1 werden Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>-Phasen beschrieben. Diese konnten aufgrund unbekannter Materialkonstanten leider nicht in die Datenbank der Simulation aufgenommen werden. Fortunato et al. [14] berichten vom Auskristallisieren von amorphem Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub> bei Temperaturen über 500°C. Demnach scheint die Bildung einer solchen Phase in diesem Temperaturbereich prinzipiell möglich.

## 2.2. Simulation der CuInSe<sub>2</sub>/ZnO-Grenzfläche

Anschließend wurde die Auswirkung der Zugabe von 0,006mol Aluminium zu System CS6 geprüft. Das sich hieraus ergebende System CS7 hat folgende Zusammensetzung:

System CS7	Eingabe	Phasen bei 527°C
	Zn 2mol O 5mol In 2mol Al 0,006mol	ZnO 2mol In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1mol ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,03mol

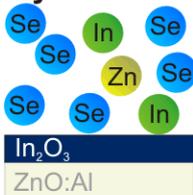
Das Aluminium tritt in dieser Konzentration in Form der Spinellphase ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf.

Auf der dem ZnO abgewandten Seite der In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht trifft in der ersten PVD-Prozessstufe weiterhin Indium und Selen auf. Für die "ChemSage"-Simulation dieses Untersystems wurden auf 1mol In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5mol Indium und ein den vorherigen Rechnungen entsprechender Selenüberschuss angenommen. Darüber hinaus wurde 1mol ZnSe hinzugefügt, welches bei der In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung entstand. Dies führt zu folgender Zusammensetzung:

System CS8	Eingabe	Phasen bei 527°C
	Zn 1mol O 3mol In 7mol Se 26mol	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 2,5mol ZnSe 1mol In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1mol

Die "ChemSage"-Rechnung ergibt stabiles In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnSe. Zusätzlich bildet sich In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Das ZnSe wurde versuchsweise aus der Berechnung herausgelassen, was jedoch auf die sonstige Phasenbildung keinen Einfluss hat.

Das Hinzufügen von 0,006mol Aluminium ergibt folgendes System CS9:

System CS9	Eingabe	Phasen bei 527°C
	Zn 1mol O 3mol In 7mol Se 26mol Al 0,006mol	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 2,5mol ZnSe 0,99mol In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,99mol ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,003mol

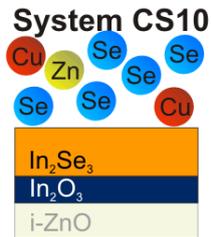
Das Aluminium tritt in ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Form auf. Hierdurch verringert sich der In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil. Das Indium wird stattdessen in die In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Phase eingebaut. Eine Variation des Aluminiumanteils in der Rechnung zwischen 0,006mol und 1,45mol verändert die Anteile der einzelnen Phasen, ändert aber nichts an deren Aktivität. Mit Erhöhung des Aluminiumanteils auf 1,5mol, was in diesem System einem Al/O-Verhältnis von 0,5 entspricht, tritt auch hier Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf, gleichzeitig verschwindet die In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase.

### Zweite Stufe des dreistufigen Prozesses

In der zweiten Prozessstufe wird dem System (1mol In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1mol ZnSe, 3mol In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>), wie es nach der ersten Prozessstufe vorliegen soll, Kupfer und Selen zugeführt. Um die verschiedenen Cu/In-Verhältnisse im Verlauf der Abscheidung nachvollziehen zu können, wurde der Kupferanteil

## Kapitel 2. Thermodynamische Betrachtung der $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzfläche

von 2mol über einen stöchiometrischen Anteil von 6mol auf einen kupferreichen Anteil 7mol variiert. Für den kupferreichen Fall ergibt sich die folgende Zusammensetzung:

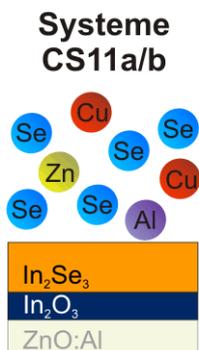
System CS10	Eingabe	Phasen bei 527°C
	Zn 1mol	$\text{CuInSe}_2$ 6mol
	O 3mol	ZnSe 1mol
	Cu 7mol	$\text{In}_2\text{O}_3$ 1mol
	In 8mol	CuSe 1mol
	Se 45mol	

Es bildet sich  $\text{CuInSe}_2$ . Das in der ersten Prozessstufe gebildete 1mol  $\text{In}_2\text{O}_3$  bleibt stabil. Die Bindung von Indium im  $\text{In}_2\text{O}_3$  verfälscht das Cu/In-Verhältnis im System so, dass weniger Indium zur  $\text{CuInSe}_2$ -Bildung zur Verfügung steht. Eine kupferreiche Zusammensetzung des Absorbers mit Bildung von CuSe tritt deshalb ab über 6mol Kupfer auf. Bei einem Kupfergehalt unter 6mol verbleibt  $\text{In}_2\text{Se}_3$  aus der ersten Prozessstufe, was mit experimentellen Ergebnissen an kupferarmen  $\text{CuInSe}_2$ -Absorbern übereinstimmt.

Vorhandenes Zink wird durch das im Überschuss angebotene Selen als ZnSe-Phase angegeben. Vernachlässigt man den Zinkanteil bei der Berechnung, so verschwindet das ZnSe ohne weiteren Einfluss auf die anderen Phasen. Ob der Zinkanteil tatsächlich als ZnSe-Phase auftritt oder in Form von Zinkdotierung im  $\text{CuInSe}_2$ -Kristall, lässt sich auf Basis der "ChemSage"-Rechnungen nicht sagen. Derartige Dotierungsphasen konnten mangels Literaturwerten nicht in die Datenbank aufgenommen werden. Das  $\text{CuInSe}_2$ :Zn-Dotierungsvermögen hängt vom Zn/Cu+In-Verhältnis und der Temperatur ab. Sugiyama et al. [15] berichten, dass Zink bei Temperaturen unter 400°C in den  $\text{CuInSe}_2$ -Kristall eingebaut wird und sich ab 400°C ZnSe-Phasen ausbilden.

Bei Zugabe von 0,006mol Aluminium zu System CS10 bildet sich eine  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Phase. Schrittweise Erhöhung des Aluminiumanteils führt zu einem Anstieg des  $\text{CuInSe}_2$ -Anteils. Dies ist der Verringerung des  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Anteils zuzuschreiben, da hierdurch mehr Indium zur Verfügung steht. Gleichzeitig gehen die CuSe- und ZnSe-Anteile zurück, da mehr Kupfer in  $\text{CuInSe}_2$  eingebaut werden kann und Zink in die  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Phase übergeht. Ab einem Aluminiumanteil von 1,5, was in diesem System einem Al/O-Verhältnis von 0,5 entspricht, kommt es zur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasenbildung.

Mit dem Auftreten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verschwindet, wie in den vorangegangenen Systemen schon beobachtet, die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Phase. Das dadurch wieder zur Verfügung stehende Indium wird in  $\text{CuInSe}_2$ - und  $\text{In}_2\text{Se}_3$ -Phasen eingebaut. Auch in dieser Prozessstufe sollen zwei Simulationen mit Al/O-Verhältnissen von <0,5 und 0,5 verglichen werden:

Systeme CS11a/b	Eingabe wie CS10 + 1,45mol Al	Eingabe wie CS10 + 1,5mol Al
	<b>Phasen bei 527°C</b>	<b>Phasen bei 527°C</b>
	$\text{CuInSe}_2$ 7mol	$\text{CuInSe}_2$ 7mol
	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 0,73mol	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 0,75mol
	$\text{In}_2\text{Se}_3$ 0,47mol	$\text{In}_2\text{Se}_3$ 0,5mol
	ZnSe 0,28	ZnSe 0,25
	$\text{In}_2\text{O}_3$ $3,3 \cdot 10^{-2}$ mol	$\text{Al}_2\text{O}_3$ $3,7 \cdot 10^{-9}$ mol

---

## 2.2. Simulation der $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzfläche

---

Die Verringerung des  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Anteils durch das Aluminium ermöglicht die Bildung von mehr  $\text{CuInSe}_2$ . Gleichzeitig bringt sie den in System CS10 noch kupferreichen Absorber (Auftreten von  $\text{CuSe}$ -Phasen) zurück in den kupferarmen Bereich (Auftreten von  $\text{In}_2\text{Se}_3$ -Phasen). Bei einem PVD-Prozess müsste dies beim Einstellen des Cu/In-Verhältnisses einkalkuliert werden. Die Präsenz des Kupfers hat keinen Einfluss auf die Prozesse zwischen den Oxidphasen, ihr Ablauf ist mit dem in den Systemen CS5a/b zu vergleichen.

### Dritte Stufe des dreistufigen Prozesses

Die dritte Stufe des hier simulierten PVD-Prozesses besteht erneut aus Zugabe von Indium und Selen. So wird die gewünschte kupferarme Stöchiometrie des Absorbers eingestellt. An dieser Stelle erfolgt keine gesonderte "ChemSage"-Rechnung zu dieser Stufe, da sich diese nicht von den kupferarmen Rechnungen zur zweiten Prozessstufe unterscheiden.

### Zusammenfassung der "ChemSage"-Simulationen

Wenn Indium und Selen in der ersten PVD-Prozessstufe auf ZnO trifft, wird  $\text{In}_2\text{O}_3$  gebildet. ZnO ist nur dort stabil, wo Indium schon als  $\text{In}_2\text{O}_3$  vorliegt, was die in Abbildung 1.2 zu sehende  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht zwischen ZnO und  $\text{CuInSe}_2$  erklärt. Hierdurch frei werdendes Zink bildet  $\text{ZnSe}$  im i-ZnO und zusätzlich  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  im ZnO:Al.  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  bildet sich schon bei geringen Aluminiumanteilen. Wird ein Al/O-Verhältnis von 0,5 und eine Temperatur von  $490^\circ\text{C}$  überschritten, entsteht auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\text{In}_2\text{Se}_3$  tritt auf, wenn kein ZnO mehr verfügbar ist und reagiert zu  $\text{CuInSe}_2$ , wenn in der zweiten PVD-Prozessstufe Kupfer dazukommt. Überschüssiges Kupfer tritt in Form von  $\text{Cu}_x\text{Se}$  auf, wobei "ChemSage" nur  $\text{CuSe}$  als auftretende Phase angibt.



# Kapitel 3

## Grundlagen des $\text{CuInSe}_2$ -ZnO-Systems

Das folgende Kapitel liefert physikalische Eigenschaften zu den in dieser Arbeit verwendeten Materialien ZnO, ZnO:Al,  $\text{CuInSe}_2$  sowie den auftretenden Mischphasen  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  mit  $k=5$  oder  $k=7$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Die verwendeten Materialsysteme ZnO und  $\text{CuInSe}_2$  werden polykristallin präpariert. Sie beinhalten daher zahlreiche Korngrenzen und innerhalb der Körner von der idealen Periodizität des Kristallgitters abweichende Fehlstellen.

Die in den Kapiteln 7 und 8 verwendeten Methoden der Röntgenelektronenspektroskopie (XPS) und Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) erlauben die Elektronenkonfigurationen einzelner Atomarten zu untersuchen. Somit kann auf Bindungspartner und die kristalline Umgebung des jeweiligen Atoms geschlossen werden.

Um die in Abschnitt 2.2 vorausgesagten Phasenbildungen an der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzfläche mit XPS- und NEXAFS-Experimenten verifizieren zu können, sind Informationen über den atomaren Aufbau der einzelnen Phasen nötig.

Im Folgenden werden die Kristalle der verwendeten Materialsysteme, mögliche Fehlstellen und Dotierungen unter Berücksichtigung von Diffusion einzelner Atome zwischen den Schichten vorgestellt.

### 3.1 $\text{CuInSe}_2$ -System

In diesem Abschnitt werden die Phasen des  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ -Systems behandelt, welche sich bei Abweichungen vom  $\text{CuInSe}_2$ -Stöchiometriepunkt bilden.

$\text{CuInSe}_2$ -Kristalle werden zur Kristallklasse der Chalkopyrite gezählt, die in der Natur in Form von  $\text{CuFeS}_2$  vorkommen und in der Photovoltaik heute vor allem in Form von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  Verwendung finden. Im  $\text{CuInSe}_2$ -Kristall bindet das zweifach negativ geladene Selen an je zwei Kupfer- und Indiumatome (siehe Abb. 3.1 links). Kupfer ist hierbei einfach positiv, Indium dreifach positiv geladen.

Der pseudobinäre  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_2$ -Schnitt des Cu-In-Se-Phasendiagramms in Abb. 3.1 b) zeigt die auftretenden Phasen in Abhängigkeit vom Indiumanteil  $X$  und der Temperatur  $T$  nach Stanbery [17]. Da der Autor für das Diagramm keinen Druckbereich angibt, ist davon auszuge-

### Kapitel 3. Grundlagen des $\text{CuInSe}_2$ -ZnO-Systems

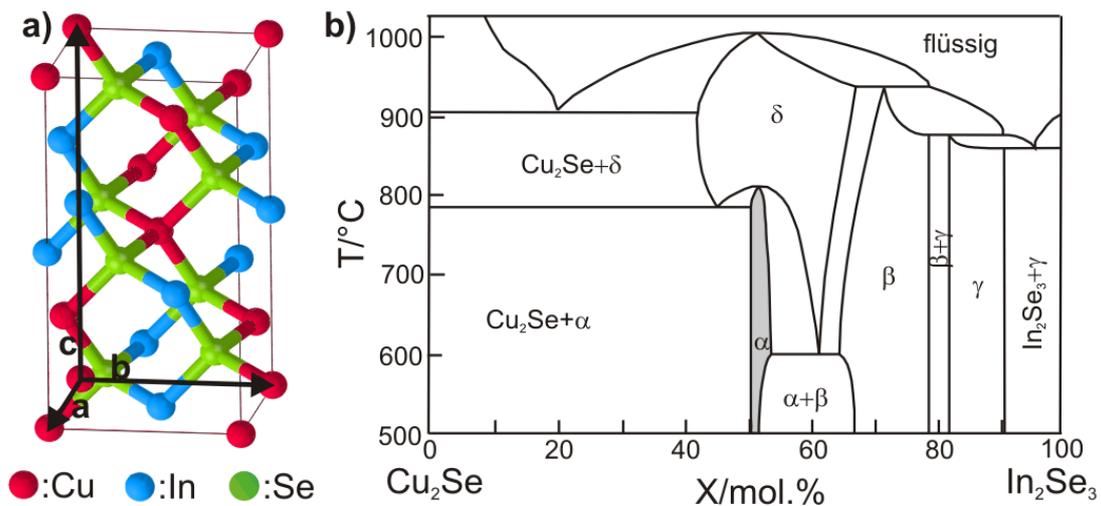


Abbildung 3.1: a) Die Einheitszelle des Chalkopyritkristalls  $\text{CuInSe}_2$ . Die Kupferatome sind rot, Indium- blau und die Selenatome grün dargestellt [16]. b) Das Phasendiagramm entlang der  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  pseudobinären Achse des Cu-In-Se-Systems,  $X$  entspricht dem Indiumanteil (nach Stanbery [17], da keine Angaben zu den herrschenden Druckverhältnissen gemacht werden, ist von Normaldruck auszugehen).

hen, dass es bei Normaldruck gültig ist. Mit  $\alpha$  gekennzeichnet ist die in Abb. 3.1 a) dargestellte  $\text{CuInSe}_2$ -Phase. Die Konfiguration der indiumreichen  $\beta$ -Phase wird kontrovers diskutiert [17]. Sie wird auch ODC-Phase genannt, was aus dem englischen Ordered Defect Compound kommt und eine periodische Anordnung von Defekten meint. Die Zusammensetzung der  $\beta$ -Phase liegt zwischen  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ . Rodriguez-Alvarez et al. [18] geben eine Summenformel von  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  an. Die  $\gamma$ -Phase entspricht der Zusammensetzung  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ . Bei der  $\delta$ -Phase handelt es sich um eine Zinkblendeformation, die aber laut Herberholz et al. [19] unterhalb von  $600^\circ\text{C}$  in eine Mischung aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase zerfällt.

In Solarzellen wird die  $\text{CuInSe}_2$   $\alpha$ -Phase verwendet. Um davon abweichende Phasen zu vermeiden, muss darauf geachtet werden, dass die Präparation im in Abb. 3.1 b) grau hinterlegten Zusammensetzungsbereich endet.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten dreistufigen PVD-Prozess wird in der ersten Prozessstufe nur Indium und Selen aufgedampft. In der zweiten Prozessstufe wird Kupfer und Selen aufgebracht. Von 100mol.% Indiumanteil im  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$ -Phasendiagramm wandelt sich das System mit sinkendem Indiumanteil über die  $\gamma$ - und  $\beta$ -Phase hin zur  $\alpha$ -Phase. Es ist bekannt [20], dass die Größe der  $\text{CuInSe}_2$ -Kristalle bei einer indiumarmen Zusammensetzung mit 45mol.% Indium besonders zunimmt, weshalb die zweite Stufe des PVD-Prozesses bis zu diesem Indiumanteil ausgedehnt wird. Da die im  $\text{CuInSe}_2$  genutzte p-Leitfähigkeit den Kupferfehlstellen ( $V_{\text{Cu}}$ ) zugeschrieben wird [21], werden die Absorber so präpariert, dass sie am Ende des Prozesses einen Indiumanteil von 53mol.% haben. So bewegt man sich im Phasendiagramm aus Abb. 3.1 b) wieder mit steigendem Indiumanteil in Richtung der  $\beta$ -Phase, wodurch Kupferfehlstellen entstehen, und verhindert gleichzeitig das Auftreten störender  $\text{Cu}_2\text{Se}$ -Phasen.  $\text{Cu}_2\text{Se}$ -Phasen verringern die Effizienz der Solarzelle, da sie eine höhere Leitfähigkeit als  $\text{CuInSe}_2$  zeigen und Kurzschlüsse verursachen. Rodriguez-Alvarez et al. [18] haben diesen Phasenverlauf mithilfe

von in situ Röntgenbeugung untersucht und festgestellt, dass diese  $\text{Cu}_2\text{Se}$ -Phasen vor allem im auf einige 100nm erweiterten Bereich der  $\text{CuInSe}_2$ -Kristalloberfläche auftreten.

## 3.2 ZnO-System

An dem II-VI-Halbleiter ZnO wird seit den 1930er Jahren geforscht. Dies liegt an seinen zahlreichen interessanten Eigenschaften, insbesondere der hohen Exzitonenbindungsenergie von 60meV, starker Lumineszenz, nichtlinearer optischer Eigenschaften und hoher Piezoelektrizität [22]. In der Photovoltaik ist ZnO vor allem wegen seiner großen Bandlücke und damit verbundenen hohen Transparenz und hohen mittleren Eindringtiefe des Sonnenlichtes gefragt.

ZnO ist im Vergleich zu anderen transparenten Oxiden wie  $\text{In}_2\text{O}_3$  preisgünstiger, da mittels häufig vorkommender Erze abbaubar.

Der ZnO-Kristall wird hier in seiner am häufigsten auftretenden Wurtzitkonfiguration vorgestellt. Anschließend werden Fehlstellen und Dotierungen im ZnO thematisiert.

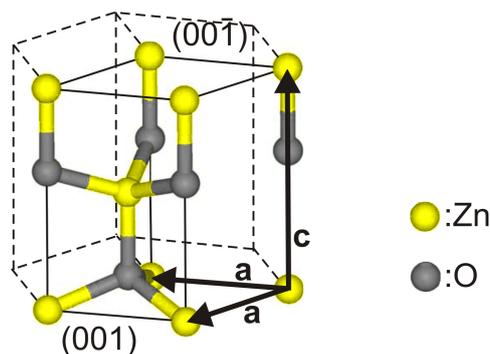


Abbildung 3.2: Einheitszelle der Wurtzitkonfiguration des ZnO-Kristalls. Die Zinkatome sind gelb, die Sauerstoffatome grau dargestellt [23], gestrichelt ist die Lage von zwei weiteren Einheitszellen eingezeichnet, um die Hexagonalität des Kristalls zu verdeutlichen.

ZnO kristallisiert auf Substraten wie zum Beispiel Glas [24], Diamant [25], Chalkopyrit,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [26], Zink,  $\text{SiO}_2$ , AlN, SiC, Silizium [27] und GaAs oder auch ohne Substrat aus der Gasphase [28] in der hexagonalen Wurtzitstruktur (siehe Abb. 3.2). Auf vereinzelt Substraten wie ZnS [29], kann ZnO heteroepitaktisch in der kubischen Zinkblendestruktur kristallisieren. Laut Bates et al. [30] tritt bei  $200^\circ\text{C}$  unter einem Druck von 97kbar die kubische Natriumchloridstruktur auf. Die Einheitszelle der Wurtzitkonfiguration ist in Abb. 3.2 dargestellt. Die in der (001)-Gitterebene eingezeichneten Translationsvektoren  $a$  wurden bei Raumtemperatur auf  $a=0,325\text{nm}$  bestimmt. Der darauf senkrecht stehende Vektor  $c$  ist bei Raumtemperatur  $0,521\text{nm}$  lang [31]. Ein Zinkatom bindet sich jeweils an vier Sauerstoffatome und umgekehrt. Bei Raumtemperatur beträgt die direkte Bandlücke von ZnO  $E_{BG}=3,3\text{eV}$ .

Der Kompositionsspielraum der ZnO-Bildung geht nach Wried [32]  $0,001\text{atom}\%$  zur zinkreichen Seite hin. Eine sauerstoffreiche Präparation ist nicht möglich, da überschüssiger Sauerstoff gasförmig bleibt.

Die in dieser Arbeit verwendeten ZnO-Schichten sind polykristallin. Auf vielen Substraten wie Glas [24], Saphir [26], Diamant [25] und Silizium [27] findet auch bei polykristallinen Proben ein präferiertes Wachstum in [001]-Richtung, also senkrecht zur (001)-Ebene statt. Durch das präferierte Wachstum kommt es zu einer Ausrichtung der Kristalle mit ihrer [001]-Achse senkrecht zum Substrat. Die verschiedenen Wachstumsmodelle für gesputtertes ZnO, die diesen Effekt erklären, werden von Greiner [27] diskutiert.

Durch die Wachstumsausrichtung der Kristalle liegt entweder die zinkterminierte (001)- oder die sauerstoffterminierte (00 $\bar{1}$ )-Gitterebene parallel zur Substratfläche. Die Wachstumsraten für Kristalle mit Sauerstoffterminierung sind 30% geringer als die für zinkterminierte [33]. Deshalb wachsen Kristalle mit (00 $\bar{1}$ )-Oberfläche langsamer als die mit (001)-Oberfläche. Die zinkterminierten ZnO-Körner wachsen also über die sauerstoffterminierten Körner hinaus, können sich in diesem Bereich verbreitern und unterdrücken so das Wachstum der sauerstoffterminierten Kristalle zusätzlich. Demzufolge macht die zinkterminierte (001)-Ebene einen Großteil polykristallin gesputterter ZnO-Oberflächen aus.

ZnO besitzt in der Regel eine leichte n-Leitfähigkeit. Diese wurde lange mit natürlichen Fehlstellen zu erklären versucht. Mittlerweile wird die n-Leitfähigkeit mit Wasserstoffdotierungen begründet [22], die in gängigen ZnO-Abscheidungsverfahren kaum zu vermeiden sind.

### 3.2.1 Fehlstellen im ZnO

Im ZnO treten verschiedene Arten von Fehlstellen auf. Man unterscheidet zwischen natürlichen Fehlstellen, wie zum Beispiel Vakanzen und dem Einbau von Fremdatomen, wie zum Beispiel Aluminiumatomen. Die Gitterfehler stören die durch die Periodizität des Gitters entstandene Bandstruktur und schaffen in ihr neue Zustände.

Die Defekte treten in Form von Vakanzen ( $V_X$ ), Atomen auf Zwischengitterplätzen ( $X_i$ , englisch: interstitials) oder Atomen auf fremden Gitterplätzen ( $X_Z$ ) auf. Die durch Fehlstellen geschaffenen elektronischen Zustände beeinflussen die Lage der Fermienergie. Die Fehlstellenkonzentration ( $C$  in  $1/\text{m}^3$ ) hängt von deren jeweiliger Bildungsenergie ( $E_S$  in eV) und der Temperatur ( $T$  in °C) ab. Es gilt [34]:

$$C = N_{\text{sites}} e^{(-E_S/k_B T)}, \quad (3.1)$$

wobei  $N_{\text{sites}}$  in  $1/\text{m}^3$  die Anzahl der möglichen Plätze für den betrachteten Defekt in der Einheitszelle und  $k_B$  in  $\text{J}/^\circ\text{C}$  die Boltzmannkonstante bezeichnen. Welche Auswirkungen die Fehlstellen auf die Lage der Fermienergie haben, hängt von ihrer energetischen Position in der Bandstruktur der Matrix und ihrer Ladung ( $q$  in C) ab.

Die Bildungsenergie eines Defektes variiert mit dem Vorkommen der einzelnen Elemente, das durch ihr chemisches Potential ( $\mu_X$  in  $\text{J}/\text{mol}$ ) beschrieben wird, und, sobald die Fehlstelle mit einer Ladung einhergeht, mit der Lage der Fermienergie. Die einzelnen  $E_S$  werden mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet [35].

Nachfolgend werden natürliche Fehlstellen und Dotierungen im ZnO-Kristall beschrieben, wie sie in Übersichtsartikeln von Janotti et al. und Özgür et al. [22, 36] zusammengestellt sind.

Janotti et al. [22] berechnen die Bildungsenergien der Fehlstellen mit DFT-Kalkulationen. Hierzu simulieren sie 96 Atome umfassende Gitterabschnitte, sogenannte Superzellen mit periodischen Grenzbedingungen und jeweils einer Fehlstelle. So wird der Einfluss der Interaktion der Fehlstellen untereinander minimiert. Die Bildungsenergie ( $E_S$  in eV) einer Sauerstoffvakanz ( $V_O$ ) im Ladungszustand  $q$  in ZnO lässt sich folgendermaßen beschreiben [35]:

$$E_S(V_O^q) = E_{tot}(V_O^q) - E_{tot}(ZnO) + \mu_O + q(E_F + E_{VBM}) \quad (3.2)$$

$E_{tot}$  in eV ist jeweils die totale Energie der simulierten ZnO-Superzelle mit ( $E_{tot}(V_O^q)$ ) oder ohne ( $E_{tot}$ ) Sauerstoffvakanz,  $\mu_O$  in J/mol ist das chemische Potential des Sauerstoffs. Es wird deutlich, dass die Energie, die zur Bildung einer Fehlstelle benötigt wird, abhängig von der Lage des Fermineiveaus und Valenzbandmaximums sowie des jeweiligen Ladungszustandes der Fehlstelle ist. Auch die Stöchiometrie des Kristalls geht in  $E_{tot}$  ein.

Eine Fehlstelle kann Elektronen aufnehmen oder abgeben und dementsprechend negativ oder positiv geladen sein. Der jeweils günstigste Ladungszustand hängt von den elektronischen Zuständen der Fehlstelle, ihrer Lage in der Bandstruktur des Matrixmaterials sowie der Lage des Fermineiveaus ab.

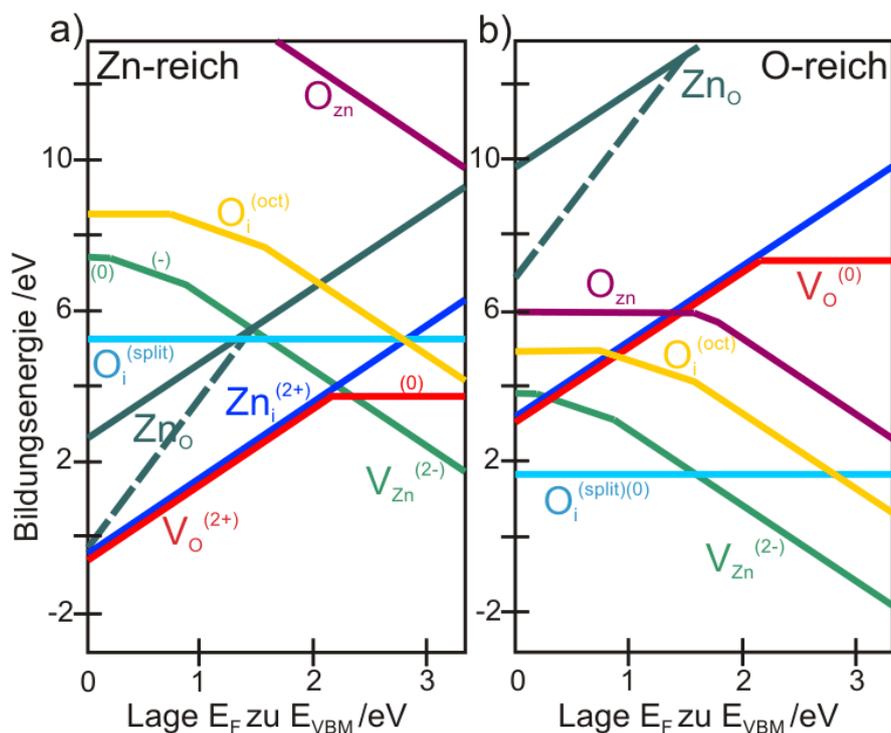


Abbildung 3.3: Bildungsenergien der natürlichen Defekte in ZnO als Funktion der Fermienergieposition für a) zinkreiche und b) sauerstoffreiche Umgebung. Am Nullpunkt der horizontalen Achse liegt das Fermineiveau am Valenzbandmaximum. Gezeigt werden die Defekte niedrigster Bildungsenergie  $V_O$ ,  $Zn_i$ ,  $Zn_O$ ,  $O_i$ ,  $V_{Zn}$  und  $O_{Zn}$ . Der Anstieg der Graphen zeigt die Ladung der Fehlstelle an (nach Janotti et al. [35]).

Abbildung 3.3 zeigt die mit DFT berechneten Bildungsenergien der natürlichen Fehlstellen in Wurtzit-ZnO abhängig vom Abstand des Fermineiveaus zum Valenzbandmaximum. Die Rechnungen wurden durch Variation der chemischen Potentiale  $\mu_O$  und  $\mu_{Zn}$  für a) zinkreiche und

b) sauerstoffreiche Bedingungen durchgeführt [35].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde leicht zinkreiches ZnO verwendet. Es handelt sich also um ein in Abb. 3.3 a) dargestelltes System. Laut Janotti [37] sind diese Ergebnisse direkt auf dotiertes ZnO zu übertragen. Durch die natürliche n-Dotierung von i-ZnO sowie zusätzliche Aluminiumdotierung befindet sich das Fermi-niveau in den in dieser Arbeit verwendeten Systemen in der rechten Hälfte der Grafik a). Hier befinden sich demnach die relevanten Fehlstellen. Die Defekte niedrigster Bildungsenergie und somit laut Formel 3.1 die am häufigsten auftretenden sind  $V_{Zn}^{2-}$ ,  $V_O^{2+}$ ,  $V_O^0$  und  $Zn_i^{2+}$ .

Diese Fehlstellen sowie für diese Arbeit relevante Dotierungen werden im Folgenden ausführlicher behandelt.

### Sauerstofffehlstelle $V_O^{2+/0}$ im ZnO

In zinkreichem ZnO gehört die Sauerstoffvakanz zu den natürlichen Fehlstellen niedrigster Bildungsenergie (siehe Abbildung 3.3). Auch wenn die genauen Werte der Bildungsenergie und des Übergangsniveaus  $\varepsilon(2+/0)$  zwischen den Ladungszuständen 2+ und 0 strittig sind, stimmen doch viele Autoren darin überein, dass es sich um ein tiefes Donatorniveau handelt. Der energetische Abstand des Übergangsniveaus zur jeweils nächsten Bandkante ( $E_{VBM}$ ,  $E_{LBM}$ ) wird ab Ende dieses Kapitels in Tabelle 3.4 als Ionisationsenergie  $E_{Io}$  angegeben. Er entspricht der Energie, die aufgebracht werden muss, um den Ladungszustand einer Fehlstelle zu ändern [38]. Für Donatoren gilt  $E_{Io} = E_{LBM} - \varepsilon(q/q')$  und für Akzeptoren  $E_{Io} = \varepsilon(q/q') - E_{VBM}$ . In Abb. 3.3 erkennt man das Übergangsniveau am Wechsel der Steigung, der etwa 2,4eV über dem Valenzbandmaximum zu sehen ist. Die Sauerstoffvakanz, die in der linken, also p-artigen Hälfte der Darstellung, doppelt positiv geladen war, nimmt, wenn das Fermi-niveau das Übergangsniveau  $\varepsilon(2+/0)$  überstreicht, zwei Elektronen auf, da die neutrale Konfiguration unter diesen Umständen energetisch günstiger wird. Der einfach positiv geladene Zustand  $V_O^+$  ist nicht stabil und existiert nach thermischer oder optischer Anregung bei Raumtemperatur nur kurze Zeit.

Da die Fehlstelle im n-leitfähigen Bereich einen neutralen Zustand annimmt, kann sie selbst nicht zur n-Leitfähigkeit beitragen. Die Sauerstofffehlstellen können aber ein Grund dafür sein, dass die p-Dotierung von ZnO so problematisch ist. Beim Verschieben des Fermi-niveaus in die p-artige Richtung gibt  $V_O$  zwei Elektronen ab und kompensiert somit p-Dotierungen.

Die Beweglichkeit der  $V_O$  ist laut Janotti et al. [35] isotrop, aber abhängig von der jeweiligen Ladung. Für die  $V_O^0$  wird eine Migrationsbarriere ( $E_M$ ) von 2.4eV angegeben [22]. Diese Defekte werden demnach ab Temperaturen von 627°C beweglich. Für die  $V_O^{2+}$  berechnet Janotti et al. [22] ein  $E_M$  von 1,7eV. Diese Defekte können ab 377°C migrieren.

### Zinkfehlstelle $V_{Zn}^{2-}$ im ZnO

$V_{Zn}$  ist ein Akzeptor mit zwei Übergangsniveaus  $\varepsilon(0/-)=0.18\text{eV}$  und  $\varepsilon(-/2-)=0.87\text{eV}$ . In dem p-artigen Bereich ist die Bildungsenergie des Defektes sehr hoch, sodass  $V_{Zn}$  nicht zur p-Leitfähigkeit beitragen kann. Im n-leitenden Bereich wirkt  $V_{Zn}$  kompensierend. Laut Abb. 3.3 ist  $V_{Zn}^{2-}$  die Fehlstelle niedrigster Bildungsenergie, wenn das Fermi-niveau am Leitungsbandminimum liegt, und somit für die in dieser Arbeit verwendeten ZnO:Al-Proben relevant.

Die Beweglichkeit der  $V_{Zn}^{2-}$  ist laut Janotti et al. [35] isotrop und setzt mit einer Migrationsbarriere von 1,4eV ab 267°C ein. Der Zinkfehlstelle wird die an ZnO beobachtete grüne

Lumineszenz zwischen 2,4eV und 2,5eV zugeschrieben [39, 40, 41].

### Zink auf ZnO-Zwischengitterplätzen $Zn_i^{2+}$

Es wird davon ausgegangen, dass überschüssiges Zink den oktaedrischen Zwischengitterplatz wählt. Dort ist das Atom von drei Zink- und drei Sauerstoffatomen mit einem Abstand vom etwa 1,07 fachen der normalen Zn-O-Bindungslänge umgeben. Das vom  $Zn_i$  induzierte Niveau liegt über dem Leitungsbandminimum, weshalb  $Zn_i$  immer in  $Zn_i^{2+}$ -Form vorliegt und daher zu den flachen Donatoren zählt. Trotzdem wird  $Zn_i^{2+}$  nicht als Verursacher der unbeabsichtigten n-Leitfähigkeit im ZnO gesehen, da seine Bildungsenergie, wie in Abb. 3.3 zu sehen, im n-Bereich sehr hoch ist. Im p-Bereich sinkt  $E_S$  jedoch, sodass  $Zn_i^{2+}$  hier als die p-Leitfähigkeit kompensierende Fehlstelle auftritt.

Die Migrationsbarriere von  $Zn_i$  wird mit 0,57eV recht niedrig angegeben [35], wodurch sich Zink auf Zwischengitterplätzen auch bei Raumtemperatur bewegen kann. Dass Zinkdiffusion in n-leitfähigem ZnO mehrheitlich über Zwischengitterplätze geschieht, ist jedoch wegen der hohen Bildungsenergie der  $Zn_i$  unwahrscheinlich. Hier erscheint der Weg über Zinkfehlstellen günstiger. Diese Annahme wird durch experimentelle Ergebnisse für Diffusionsaktivierungsenergien des Zinks von  $Q_A=3,86\text{eV}$  gestützt [42].

### Sauerstoff auf ZnO-Zwischengitterplätzen $O_i^{(split)}$

Eine weitere, laut Abb. 3.3 infrage kommende natürliche Fehlstelle in ZnO ist  $O_i^{(split)}$ . Hierbei handelt es sich um ein Sauerstoffatom, das von dem tetraedrischen Zwischenplatz in eine Splitkonfiguration relaxiert, bei der es mit einem der benachbarten Sauerstoffatome den Gitterplatz teilt. Die Sauerstoffatome gehen in dieser Konfiguration eine typische Sauerstoffmolekülbindung ein. Im Gegensatz zum freien  $O_2$ -Molekül sind die Molekülorbitale im ZnO-Kristall voll besetzt [35], wodurch  $O_i^{(split)}$  neutral ist. Hiermit erklärt sich die konstante Bildungsenergie bei sich ändernder Lage des Fermi-niveaus. Die anderen möglichen  $O_i$ -Konfigurationen haben so hohe Bildungsenergien, dass sie sich im ZnO nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht, nicht bilden. Gleiches gilt für  $Zn_O$  und  $O_{Zn}$ .

## 3.2.2 Dotierungen im ZnO

An der ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Grenzfläche sind folgende ZnO-Dotierungen relevant: Aluminium, Kupfer, Indium, Selen sowie mögliche unbeabsichtigte Dotanden wie Wasserstoff und Natrium.

### Wasserstoff als Donator $H_i^+$ im ZnO

Der Ursprung der leichten n-Dotierung von intrinsisch präpariertem ZnO wird kontrovers diskutiert [43, 44, 35, 45]. Janotti et al. [35] begründen sie mit Wasserstoffdotierungen, die bei den gängigen Abscheideverfahren unbeabsichtigt als Verschmutzungen auftreten. Deshalb wird auch Wasserstoff auf verschiedenen Positionen im ZnO-Kristall an dieser Stelle betrachtet.

Wasserstoff fungiert im ZnO immer als flacher Donator. Das ist untypisch für Wasserstoff, da er in anderen Halbleitern als amphotere Fehlstelle bekannt ist. Das bedeutet, dass Wasserstoff der Leitfähigkeit seiner Umgebung jeweils kompensierend entgegenwirkt. In ZnO sind aber unabhängig von der Lage des Fermi-niveaus nur positiv geladene Wasserstofffehlstellen stabil.

## Kapitel 3. Grundlagen des CuInSe<sub>2</sub>-ZnO-Systems

---

$H_i^+$  bindet im ZnO an jeweils ein Sauerstoffatom.

$H_i$  diffundiert mit einer Migrationsbarriere von etwa 0,4eV [46] sehr leicht. Experimente [47] haben gezeigt, dass die  $H_i$  bei Temperaturen von 150°C ausgeheilt werden können. Hierbei wird jedoch davon ausgegangen, dass der Wasserstoff das ZnO nicht verlässt, sondern nur anders eingebaut wird. Auch lange Lagerung bei Zimmertemperatur verringert die Anzahl der  $H_i$ .

Wasserstoff kann auch eine Sauerstoffstelle einnehmen.  $H_O^+$  ist ein flacher Donator und in Bezug auf die Bildungsenergie mit  $H_i^+$  zu vergleichen [48]. Experimente [47] zeigten einen stabilen Wasserstoffgehalt in ZnO bis zu Temperaturen von 500°C, was für Wasserstoff in  $H_O^+$ -Form spricht, da die Migrationsbarriere von  $H_O^+$  mit 2,5eV eine derartige Stabilität verursacht. Durch die niedrige Bildungsenergie ist der Wasserstoffeinbau, sobald Wasserstoff bei der Deposition vorhanden ist, sehr wahrscheinlich.  $H^+$ -Fehlstellen sind an der unbeabsichtigten n-Leitfähigkeit des ZnO beteiligt.

### Aluminium und Indium als Donatoren $Al_{Zn}^+$ , $In_{Zn}^+$ im ZnO

Die Elemente der dritten Hauptgruppe fungieren, im ZnO auf Zinkplätzen eingebaut, als flache Donatoren. Das im Vergleich zum Zink zusätzliche Valenzelektron ist nur leicht gebunden und liegt energetisch so nahe der Leitungsbandunterkante, dass es bei Raumtemperatur in das Leitungsband angeregt wird. Während Aluminium seit längerem als Standarddotierung für n-leitfähiges ZnO benutzt wird, ist Indium, vermutlich aus Kostengründen, als Dotand weniger verbreitet. Ben-Yaacov et al. [49] untersuchten ZnO:In, das epitaktisch auf GaN(0001)-Substraten abgeschieden wurde. Sie bestimmten eine optimale Dotierungsdichte im mittleren  $10^{19}/\text{cm}^3$ -Bereich. Bei einer Probe mit  $3,7 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$  Indiumatomen wurde eine maximale Ladungsträgerdichte von  $1,82 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$  und ein minimaler Flächenwiderstand von  $184\Omega$  gemessen. Bis zu einer Dotierung von  $6 \cdot 10^{20}$  Indiumatomen pro  $\text{cm}^3$  wuchsen die Schichten zwar deutlich rauher als die undotierten, aber dennoch als kompakte Schichten auf.

Die in dieser Arbeit verwendeten ZnO:Al Schichten werden von einem Target gesputtert, das 2Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beinhaltet. Bei höherer Dotierung wird die Verspannung im ZnO-Kristall so hoch, dass Aluminium nicht länger auf Zinkplätzen eingebaut wird, sondern eigene Phasen bildet.

Kirby et al. [50] untersuchten die Kodotierung von ZnO mit Indium und Aluminium [50]. Sie erhöhten so den Leitwert ihrer Proben im Vergleich zur reinen Aluminiumdotierung um mehr als eine Größenordnung. Dies erklären sie mit einer Kompensation der vom Aluminium eingebrachten Verspannungen im ZnO durch Indium. Das gebundene  $\text{Zn}^{2+}$  hat einen Ionenradius von 0,074nm. Aluminium und Indium auf Zinkgitterplätzen sind nach Abgabe des zusätzlichen Elektrons dreifach positiv geladen.  $\text{Al}^{3+}$  ist mit 0,05nm kleiner und  $\text{In}^{3+}$  mit 0,081nm größer als das Zinkion. Das Einbringen von Indium in ZnO:Al entspannt das Kristallgitter, wodurch die Mobilität der Ladungsträger sowie die Dotierbarkeit des ZnO-Kristalls steigen.

### Selen als Donator $Se_O$ im ZnO

Sun et al. [51] haben ZnO:Se-Nanostäbchen mit einer Selenkonzentration von  $3 \cdot 10^{20}/\text{cm}^3$  untersucht. Eine auftretende orange Lumineszenz erklären sie mit einem Selenfehlstellenband nahe des Valenzbandmaximums, welches durch die hohe Selenkonzentration und den somit möglichen Überlapp der einzelnen Fehlstellenwellenfunktionen zustandekommt. In dieses Band sollen Löcher aus dem Valenzband übergehen, die dann mit Elektronen aus Oberflächen-

oder Dotierungszuständen rekombinieren. Somit wäre die Selenfehlstelle als tiefer Donator zu bezeichnen.

### Kupfer als Akzeptor $Cu_{Zn}^{2+/+}$ im ZnO

Untersuchungen zu Kupfer in ZnO sind zahlreich und vor allem an der den Kupferfehlstellen zugeschriebenen grünen Lumineszenz um 2,5eV herum interessiert. Schon in den 1970er Jahren stellten Wissenschaftler wie Müller [52] und Gärtner et al. [53] basierend auf Infrarotabsorptionsmessungen folgendes Modell auf: Kupfer wird im ZnO auf Zinkgitterplätzen eingebaut, der  $Cu_{Zn}^{2+}$ -Zustand ergibt sich durch die Bindung zu den vier umliegenden Sauerstoffatomen und ist im Gitter neutral. Wenn durch eine vorhandene n-Dotierung des Materials Elektronen im Leitungsband vorhanden sind, kann die Kupferfehlstelle eines davon binden. Kupfer geht in den  $Cu_{Zn}^+$ -Zustand über, der energetisch 0,19eV unter der Leitungsbandkante liegt. Die negative Ladung, die nun im Gitter vorliegt, zieht durch ihr Coulombpotential wiederum bewegliche Löcher an.  $H_i^+$ -Ionen die, wie oben erwähnt, mit 0,4eV eine niedrige Migrationsbarriere haben, können sich um das Kupferatom herum anlagern. Das geschieht in Form von OH-Komplexen, bevorzugt an dem parallel zur *c*-Achse benachbarten Sauerstoffatom. Der Zustand, den das bewegliche Loch aufgrund des Coulombpotentials einnimmt, liegt etwas oberhalb des Valenzbandmaximums. Rekombination des im  $Cu_{Zn}^+$  leicht gebundenen Elektrons mit dem angelagerten Loch führt laut Samanta et al. [54] zu Lumineszenz im grünen Spektralbereich. Die genaue Lage der hier beschriebenen Niveaus wird weiterhin diskutiert. Furukawa et al. [55] erwarten die  $Cu_{Zn}^{2+}$ -Akzeptorniveaus etwas tiefer bei 0,3eV-0,35eV unter der Leitungsbandkante.

Unumstritten ist jedoch, dass der Einbau von Kupfer dem ZnO freie Elektronen entzieht. Alivov et al. [56] haben an kupferdotierten ZnO-Kristallen eine Erhöhung des Widerstandes um fast vier Größenordnungen gemessen. Die Kupferkonzentration in diesen Proben betrug  $5 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ . Die n-Leitfähigkeit im ZnO wird durch das Kupfer verringert. Ab einem Cu/Zn-Verhältnis von 2% messen Mari et al. [57] p-Leitfähigkeit. Der Anstieg des Widerstandes durch Kupferdotierung wird in Solarzellen vermutlich das größte Problem darstellen. Zusätzlich zeigen verschiedene Quellen [58, 57, 59] verringerte Transmission mit steigendem Kupfergehalt sowie eine leichte Verkleinerung der Bandlücke. Wegen des Kupfereinbaus kommt es außerdem zu Verspannungen im Gitter, die vor allem durch eine Verlängerung der *c*-Achse deutlich werden. In Veröffentlichungen wie von Ghosh et al. [59] wurden, mit einer Kupferdotierung einhergehend, deutliche Vergrößerungen der ZnO-Kristalle in polykristallinen Schichten beobachtet.

### Natrium als Akzeptor im ZnO

Natrium ist beim Chalkopyritwachstum förderlich, weshalb es in vielen Solarzellen absichtlich eingebracht wird [60, 61]. Da ein Teil der in dieser Arbeit behandelten Proben, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, auf NaCl aufgebracht wurden, kann Natrium auch hier relevant sein.

Natrium wurde bislang in ZnO als tiefer Akzeptor angenommen. Meyer et al. [62] haben gezeigt, dass über diese tiefen Niveaus hinaus beim Natriumeinbau auch flache Akzeptorzustände von etwa 0,3eV Bindungsenergie entstehen.

### 3.3 Fremdphasen im $\text{CuInSe}_2$ -ZnO:Al-System

Bei Depositionstemperaturen von bis zu  $530^\circ\text{C}$  der  $\text{CuInSe}_2$ -Schicht auf dem ZnO:Al kommt es neben der Diffusion zwischen den Schichten auch zur Bildung von Fremdphasen.

Thermodynamische Simulationen der ZnO/ $\text{CuInSe}_2$ -Grenzfläche (siehe Abschnitt 2.2) sagen das Auftreten einer  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Phase voraus. Aus diesem Grund werden im Folgenden der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristall sowie seine Mischphasen mit ZnO beschrieben.

Des Weiteren kann, durch zusätzliche Dotierungen aus dem  $\text{CuInSe}_2$ , das Aluminium im ZnO  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle ausbilden. Deshalb wird hier auch das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZnO-Phasendiagramm vorgestellt.

#### 3.3.1 $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO

Bei bisherigen Versuchen von Nakada et al. [10, 13] und Terheggen et al. [11],  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  auf ZnO aufzubringen, traten an der Grenzfläche Fremdphasen auf. Diese wurden mit Tiefenprofilen mittels Sekundärionenmassenspektrometrie als  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Phasen identifiziert.

Auch die in Abschnitt 2.2 durchgeführten thermodynamischen Simulationen der Grenzflächenchemie sagen die Bildung von  $\text{In}_2\text{O}_3$  voraus. Im Folgenden werden deshalb der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristall sowie bekannte Fehlstellen und Dotierungen thematisiert.

Zwischen  $\text{In}_2\text{O}_3$  und ZnO existieren weitere Mischphasen, die anhand eines  $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO-Phasendiagramms erläutert werden.

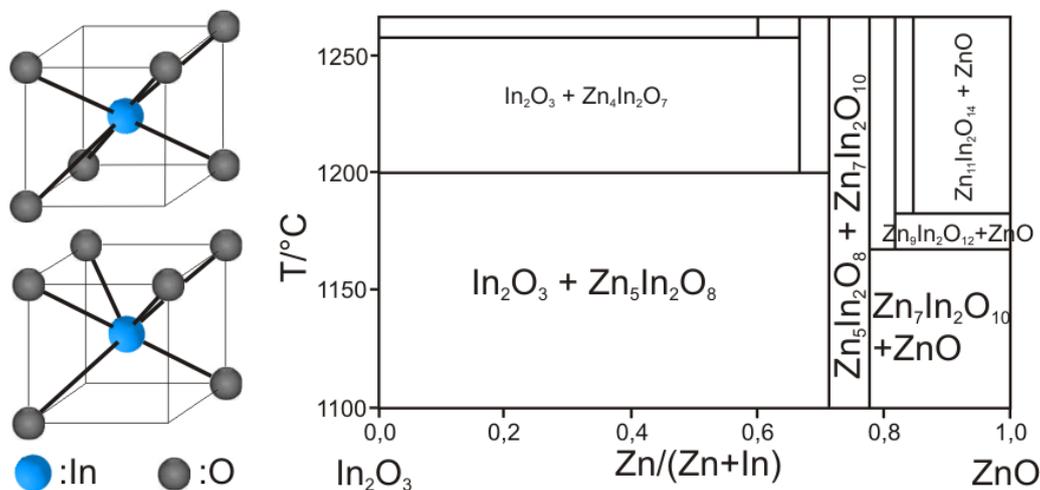


Abbildung 3.4: links: Vorkommende Umgebung des Indiums im  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristall. Die eigentliche Einheitszelle umfasst 80 Atome [63]. rechts:  $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO-Phasendiagramm nach Moriga et al. [64]

$\text{In}_2\text{O}_3$  kristallisiert in einer kubischen Bixbyit-Einheitszelle, die aus 80 Atomen besteht. Davon sind 32 Indiumkationen und 48 Sauerstoffanionen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in Abb. 3.4 nur die direkte Umgebung der Indiumatome abgebildet. Da mit Methoden wie XPS und NEXAFS vor allem der Einfluss der nächsten Nachbarn eines Atoms untersucht wird, ist diese Darstellung ausreichend. Die komplette Einheitszelle hat unter Normalbedingungen eine Seitenlänge von  $1,012\text{nm}$  [63]. Indium beansprucht in diesem Kristall zwei verschiedene

### 3.3. Fremdphasen im CuInSe<sub>2</sub>-ZnO:Al-System

Gitterpositionen, die jeweils, wie in Abb. 3.4 links zu sehen, den Mittelpunkt eines Würfels bilden. Von den 8 Eckpositionen des Würfels sind jeweils 6 mit Sauerstoffatomen besetzt, die anderen beiden sind unbesetzt. Jedes Sauerstoffatom ist an vier Indiumatome gebunden. Mit einer Bandlücke von 3,6eV ist In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für den Einsatz als transparentes leitfähiges Oxid geeignet. Anwendung findet in der Photovoltaik vor allem zinndotiertes In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches als ITO bezeichnet wird.

In Abb. 3.4 ist rechts ein Phasendiagramm der auftretenden Mischphasen zwischen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnO gezeigt. Es handelt sich hierbei um einen Ausschnitt des von Moriga et al. [64] veröffentlichten Phasendiagramms. Die für diese Arbeit infrage kommenden Phasen Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und Zn<sub>7</sub>In<sub>2</sub>O<sub>10</sub> werden mit einer unbekanntesten Mindesttemperatur  $\leq 1100^\circ\text{C}$  angegeben. Die beiden Kationen Zink und Indium behalten in der Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>-Phase ihre aus dem In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnO bekannten Konfigurationen bei. Indium ist also weiterhin an sechs und Zink an vier Sauerstoffatome gebunden. Das führt beim Aufbringen von Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>-Schichten zu einer Unterdrückung der Kristallisation, so dass die Phasen bis über 500°C amorph bleiben [14]. Die Strukturen der verschiedenen Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>-Kristalle lassen sich in zwei Gruppen für gerade und ungerade  $k$ -Werte aufteilen. Die für diese Arbeit interessanten Phasen mit  $k=5$  und  $k=7$  sind laut Moriga et al. [64] rhomboedrische Strukturen und gehören wie die Wurtzitstruktur zur hexagonalen Kristallfamilie. Der Kristall besitzt eine mehrlagige Struktur, bei der sich senkrecht zur  $c$ -Achse indium- und zinkhaltige Schichten abwechseln. Der genaue Aufbau der Schichten wird noch diskutiert [65, 66]. Mit steigendem  $k$  wächst die Dicke der zinkhaltigen und so der Abstand der indiumhaltigen Schichten. Der Gittervektor  $c$  wird länger. Der Gittervektor  $a$  hingegen wurde von Moriga et al. [64] für  $k=2$  auf  $a=0,335\text{nm}$  bestimmt. Mit steigendem  $k$  wird  $a$  kleiner und nähert sich dem im ZnO vorliegenden Gitterabstand von  $a=0,325\text{nm}$  an.

#### 3.3.2 Fehlstellen im In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>

Im In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist vor allem die Sauerstofffehlstelle bekannt. Die Dotierung von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde bisher nicht so umfassend untersucht wie die von ZnO. Daher können hier nur zu Zink- und Kupferdotierungen Angaben gemacht werden. Beide Dotanden sind an dieser Stelle von besonderem Interesse, da sie im In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Akzeptoren fungieren.

##### Sauerstofffehlstelle $V_{\text{O}}^{+/2+}$ im In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weist bei stöchiometrischer Präparation eine geringe Leitfähigkeit auf. Sauerstoffarm präpariert zeigt In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n-Leitfähigkeit mit  $10^{18}$ - $10^{20}$  Elektronen pro  $\text{cm}^3$  [67, 68]. Diese wird der Sauerstofffehlstelle  $V_{\text{O}}^{+/2+}$  zugeschrieben, die bis zu zwei Elektronen ins Leitungsband [69] abgibt. Da an der ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Grenzfläche verschiedene Oxide mit, im Vergleich zu den anderen Phasen im System, niedrigen Bildungsenthalpien (siehe Tabelle 2.1) um den begrenzten Sauerstoff konkurrieren ist mit Sauerstofffehlstellen im In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu rechnen. Vor allem wenn Aluminium ins ZnO gegeben wird, da ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> niedrigere Bildungsenthalpien aufweisen als In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Bei Versuchen mit In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Zn traten bei hoher Zinkdotierung die oben beschriebenen Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>-Phasen auf. Yaglioglu et al. [70, 71] sowie Lee et al. [72] präparierten In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Gew.% ZnO-Proben in amorphen sowie kristallinen Phasen. Die Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>-Phasen zeigen ausschließlich

## Kapitel 3. Grundlagen des CuInSe<sub>2</sub>-ZnO-Systems

---

n-Leitfähigkeit. Es wird davon ausgegangen, dass diese durch Sauerstoffvakanz ( $V_O^{2+}$ ) im  $\text{In}_2\text{O}_3$  entsteht. Heizexperimente in Luft oder  $\text{N}_2/\text{H}_2$ -Umgebung [71] bestätigen diese Annahme. Während die Ladungsträgerdichte beim Heizen an Luft abnimmt (Oxidation), steigt sie unter  $\text{N}_2/\text{H}_2$ -Atmosphäre (Reduktion). Da die Proben für diese Experimente nur auf  $200^\circ\text{C}$  geheizt wurden um eine Kristallisation der Schichten zu vermeiden, scheint die Migrationsbarriere der  $V_O^{2+}$  in amorphem  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  relativ niedrig zu sein.

Moriga et al. [64] messen eine mit steigendem  $k$  abnehmende Leitfähigkeit von kristallinem  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ . Außerdem wurde durch Reduktion der Proben in  $\text{N}_2/\text{H}_2$ -Atmosphäre zum Beispiel die Leitfähigkeit einer Probe mit  $k=7$  von  $0,1\text{S/cm}$  auf  $19\text{S/cm}$  erhöht. Beide Effekte bestätigen die  $V_O^{2+}$  in den indiumhaltigen Schichten als Ladungsträgerquellen.

### Zink als Akzeptor $Zn_{In}^-$ im $\text{In}_2\text{O}_3$

Zink wird im  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristall auf Indiumplätzen eingebaut. Dies begründen Yang et al. [73] mit XPS-Messungen an zinkdotiertem  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Die Bindungsenergie der Zn2p-Elektronen war in diesem Fall höher als in Vergleichsmessungen an ZnO, was durch den Einbau an Stelle eines Indiumatoms mit höherer Oxidationszahl zu erklären ist. Einhergehend mit dieser Theorie wurde ein zweiter O1s-Peak 2eV über dem Hauptpeak gemessen. Er wird durch einen  $V_O$ -Lochkomplex erklärt, der sich an der Zinkdotierung anlagert, um die Ladungsneutralität des Kristalls aufrechtzuerhalten. Bagheri-Mohagheghi et al. [74] beschreiben den Zustand des sich am  $Zn_{In}$  bildenden Loches nah an der Valenzbandkante, von wo er Elektronen aufnimmt und somit die p-Leitfähigkeit steigert. Anhand von Sprühpyrolyseproben unterschiedlichen Zinkgehalts (2-9Gew.-% in der Sprühlösung) zeigen die Autoren ein Umschlagen von n-Leitung zur p-Leitung. Maximale p-Leitfähigkeit wurde bei 7Gew.-% Zink in der Sprühlösung erreicht, mit einer Löcherdichte von  $1,13 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ . Die Transmission dieser Proben sank leider etwas mit der Dotierung, lag aber bei der 7Gew.-%-Probe von 250nm Dicke noch immer bei 80% im sichtbaren Frequenzbereich.

### Kupfer als Akzeptor $Cu_{In/i}^-$ im $\text{In}_2\text{O}_3$

aufgrund der mit "ChemSage" in Abschnitt 2.2 gemachten thermodynamischen Voraussagen ist davon auszugehen, dass sich die geschlossene  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht bei der Abscheidung von CuInSe<sub>2</sub> auf ZnO gleich zu Beginn der ersten PVD-Prozessstufe bildet. Da erst in der zweiten Prozessstufe Kupfer aufgedampft wird, muss im ZnO, also unter der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht, detektiertes Kupfer die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht durchdrungen haben. Es ist naheliegend, dass in diesem Fall auch im  $\text{In}_2\text{O}_3$  Kupfer als Dotierung zurückbleibt. Bezüglich der Einbauposition von Kupfer in den  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristall gibt es widersprüchliche Aussagen. Huang et al. [63] sehen Kupfer auf Indiumplätzen. Sie beschreiben eine Hybridisierung der Cu3d- und O2p-Zustände, was zur Bildung von Löchern an den Sauerstoffatomen führt. Kupfer fungiert als Akzeptor.

Sasaki et al. [75] argumentieren, dass sich Kupfer auf den im komplexen  $\text{In}_2\text{O}_3$  vorhandenen freien Gitterplätzen (siehe Abb. 3.4) befindet. Sie begründen das mit Simulationen der Zustandsdichten, die sie mit Absorptions- und Valenzband-Messungen vergleichen. Die Proben hierfür wurden aus  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{O}_2$  mit Zusammensetzungen  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cu}_x$  von  $x=(0-1)$  synthetisiert, wobei Röntgendiffraktometrie-messungen ausschließlich  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Linien zeigten. Die optische Bandlücke verringerte sich mit zunehmendem  $x$  erheblich.

#### 3.3.3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

Wie eingangs erwähnt, besteht auch die Möglichkeit, dass die Aluminiumdotierung im ZnO Mischphasen bildet. Dieser Effekt lässt sich auch in den "ChemSage"-Simulationen beobachten. Durch das Aufbrechen der ZnO-Verbindung bei der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Bildung ist eine lokale Ansammlung von Aluminium möglich. Ob sich dann  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildet, scheint laut der bei gleichbleibenden Druck- und Temperaturbedingungen gemachten "ChemSage"-Rechnungen aus Abschnitt 2.2 am Al/O-Verhältniss zu liegen.  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  benötigt zwei Sauerstoffatome pro Aluminiumatom,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur 1,5 Sauerstoffatome pro Aluminiumatom. Da die PVD-Abscheidung in einer Vakuumkammer bei etwa  $10^{-5}$  mbar erfolgt, ist das Sauerstoffvorkommen im System begrenzt. Deshalb ist mit Abweichungen von den folgenden bei Normaldruck bestimmten Phasendiagrammen zu rechnen.

Abbildung 3.5 zeigt das Phasendiagramm zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ZnO nach Hansson et al. [76].

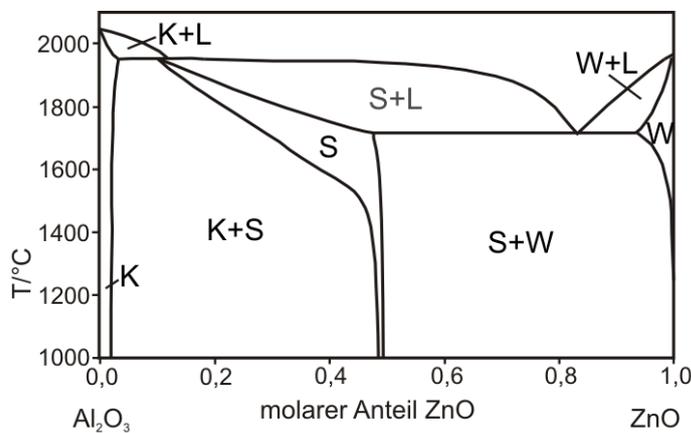


Abbildung 3.5:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ -Phasendiagramm nach Hanson et al. [76]. Die einzelnen Phasen sind K: Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), S: Spinell ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ), W: Wurtzit ( $\text{ZnO}$ ) sowie L: flüssig.

Die in Abb. 3.5 mit W gekennzeichnete ZnO Wurtzitphase wurde oben beschrieben.

Mit L sind flüssige Phasen gekennzeichnet.

Bei der mit S gekennzeichneten  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  Spinellphase handelt es sich um einen kubischen Kristall mit einem Gittervektor  $a=0,809\text{nm}$ . Ein Ausschnitt der Einheitszelle mit der jeweiligen Umgebung der Aluminium- und Zinkatome ist in Abbildung 3.6 rechts zu sehen. Aluminium ist in der Spinellphase an je sechs, Zink an je vier Sauerstoffatome gebunden. Sampath et al. [77] bestimmten die Bandlücke von  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  experimentell auf  $3,85\text{eV}$ . DFT-Rechnungen von Dixit et al. [78] ergaben jedoch einen Wert von  $4,25\text{eV}$ . Die für diese Rechnung genutzte lokale Dichtenäherung ergibt für die Bandlücke von Oxiden typischerweise zu niedrige Werte, weshalb die Autoren mit einer tatsächlichen Bandlücke von  $6,55\text{eV}$  rechnen, welche aber noch nicht experimentell bestätigt wurde. Dixit et al. [78] sagen eine natürliche n-Leitfähigkeit voraus, die durch  $\text{Al}_{\text{Zn}}$ -Fehlstellen verursacht wird. Die  $\text{Al}_{\text{Zn}}^+$ -Fehlstellen werden in zinkreichem  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  als Fehlstellen niedrigster Bildungsenergie angeben. Erst im deutlich n-leitenden Bereich, wenn das Fermi-niveau mehr als  $4\text{eV}$  über dem Valenzbandmaximum liegt, werden Vakanzen wie  $\text{Al}_V^{3-}$  und  $\text{Zn}_V^{2-}$  energetisch günstiger, was die n-Dotierbarkeit begrenzt.

Die in Abb. 3.5 mit K gekennzeichnete  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Korundphase gehört zur trigonalen Raumgruppe mit Gittervektoren von  $a=0,475\text{nm}$  und  $c=1,298\text{nm}$ . Ihre Einheitszelle ist in Abbildung 3.6

### Kapitel 3. Grundlagen des $\text{CuInSe}_2$ - $\text{ZnO}$ -Systems

links dargestellt. Das Aluminium ist auch in dieser Struktur jeweils an sechs Sauerstoffatome gebunden.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist ein Isolator und ist mit Chrom-, Eisen- oder Titanverunreinigungen als Saphir oder Rubin bekannt.

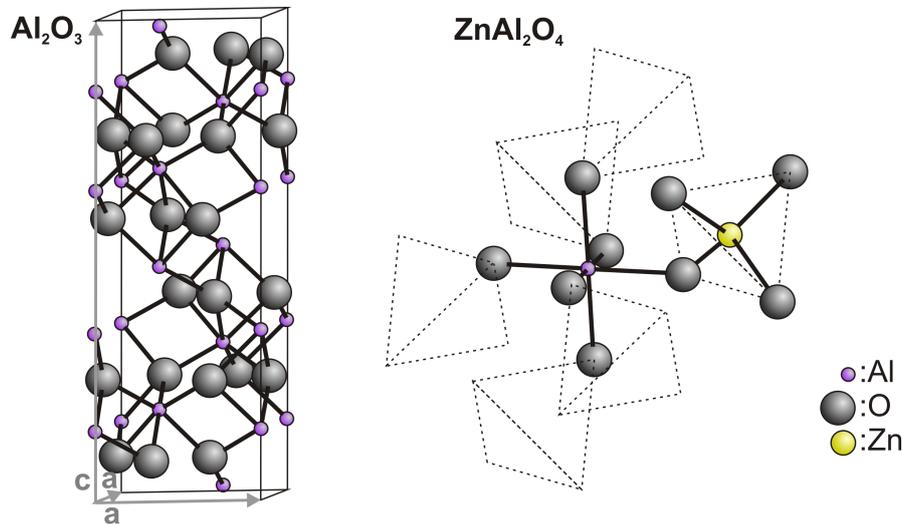


Abbildung 3.6: links: Einheitszelle des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalls, rechts: Ausschnitt des  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Kristalls mit den vorkommenden Zink- und Aluminiumumgebungen.

Die dem hier gezeigten Phasendiagramm zugrunde liegenden Experimente von Hansson et al. [76], beinhalten nur Temperaturen über  $1000^\circ\text{C}$ . Kirby et al. [50] haben aluminiumdotiertes  $\text{ZnO}$ , also  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$  mit einem Aluminiumanteil bis zu  $x=7\%$ , bei einer Substrattemperatur von  $250^\circ\text{C}$  gesputtert. Ab einem Aluminiumanteil von  $1,5\%$  im  $\text{ZnO}$  beobachteten sie die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanokristallen, welche die Leitfähigkeit begrenzten. Dies scheint dem Phasendiagramm von Hansson et al. [76] zu widersprechen, in dem die Korundphase erst bei erheblich höheren Aluminiumanteilen auftritt. Das liegt vermutlich, wie oben begründet, an der Deposition bei Unterdruck, wodurch die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase mit ihrem niedrigeren Sauerstoffgehalt energetisch günstiger wird.

### 3.4 Tabelle Fehlstellen in ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>

Die für diese Arbeit wichtigsten Informationen über die einzelnen Fehlstellen und Dotanden im jeweiligen Matrixmaterial sind hier noch einmal tabellarisch zusammengefasst. Angegeben sind der Name der Fehlstelle, das Matrixmaterial, die Ladung  $q$  der Fehlstelle, die Art n/p der Leitung, welche die Fehlstelle im Matrixmaterial verursacht, die Migrationsschwelltemperatur  $T_M$ , ab der die Migrationsbarriere für die Fehlstellen thermisch überschritten werden kann, und die Ionisationsenergie  $E_{Io}$ , die benötigt wird, um den Ladungszustand einer Fehlstelle zu ändern. Für Donatoren gilt  $E_{Io} = E_{LBM} - \varepsilon(q/q')$  und für Akzeptoren  $E_{Io} = \varepsilon(q/q') - E_{VBM}$ .

Name	Matrix	$q$	n/p	$T_M$	$E_{Io}$
$V_O$	ZnO	2+/0	n	627°C ( $V_O^0$ ) [22] 377°C ( $V_O^{2+}$ ) [22]	~1eV (2+/0) [35]
$V_{Zn}$	ZnO	0/-/2-	p	267°C ( $V_{Zn}^{2-}$ ) [22]	0,18eV (0/-) [35] 0,87eV (-/2-) [35]
$Zn_i$	ZnO	2+	n	20°C ( $Zn_i^{2+}$ ) [22]	über $E_{LBM}$ (2+//0) [35]
$O_i^{split}$	ZnO	0		67°C ( $O_i^{split 0}$ ) [22]	unter $E_{VBM}$ (2+//0)
$H_i$	ZnO	+	n	150°C ( $H_i^+ \rightarrow H_O^+$ ) [47]	über $E_{LBM}$ (0/+) [22] 0,35eV (0/+) [79]
$H_O$	ZnO	+	n	500°C ( $H_O^+$ )	-
$Al_{Zn}$	ZnO	+	n	-	0,12eV [38]
$In_{Zn}$	ZnO	+	n	-	-
$Se_O$	ZnO	+	n	-	-
$Cu_{Zn}$	ZnO	2+//+	p	-	0,19eV [52]
$Na$	ZnO		p	-	-
$V_O$	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+//2+	n	-	-
$Zn_{In}$	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	p	-	-
$Cu_{In/i}$	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	p	-	-
$V_O$	Zn <sub>k</sub> In <sub>2</sub> O <sub>k+3</sub>	2+	n	≤200°C [70]	-



# Kapitel 4

## Grundlagen der Messmethoden

Um die  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzflächenreaktionen experimentell charakterisieren zu können, ist nicht nur die quantitative Zusammensetzung in Abhängigkeit der Nähe zur Grenzfläche, sondern auch der Bindungszustand der untersuchten Elemente wichtig, um zum Beispiel Fremdphasen von Dotierungen unterscheiden zu können.

Mithilfe der Röntgenelektronenspektroskopie (XPS) und Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) werden die besetzten Elektronenzustände elementspezifisch untersucht. Aus den gewonnenen Informationen kann mithilfe von Referenzen auf Bindungsart und -partner geschlossen werden. Rückschlüsse auf die Auswirkung diffusionsbedingter Dotierungen auf optische und elektronische Eigenschaften der einzelnen Schichten ermöglichen ihren gezielten Einsatz in neuen Solarzellen.

In den Abschnitten 4.1, 4.2 und 4.3 werden die physikalischen Grundlagen dieser Messmethoden eingeführt. Für tiefgreifendere Informationen empfiehlt sich Fachliteratur wie zum Beispiel: *Practical Surface Analysis* von Briggs und Seah [80].

### 4.1 Photoionisation

Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden XPS und NEXAFS basieren auf dem physikalischen Effekt der Photoionisation. Abbildung 4.1 zeigt die hierbei möglichen Prozesse schematisch. Die gefüllten Kreise symbolisieren Elektronen, die offenen Kreise Löcher, senkrecht ist die Energie aufgetragen. Charakteristische Größen wie die Fermienergie  $E_F$  und die Potentialbarriere  $W$  zum Vakuumniveau  $E_{vak}$  der Energie, ab dem ein Elektron dem Einfluss des Festkörpers entkommen ist, sind markiert.

Bei der in Abb. 4.1 a) dargestellten Photoionisation trifft ein Photon genügend hoher Energie  $h\nu$  auf eines der lokalisierten Rumpfelektronen mit Bindungsenergie  $E_B$  in eV und kann dieses aus dem Festkörper herauslösen, wonach dem Elektron eine bestimmte kinetische Energie  $E_{kin}$  in eV verbleibt.

Rutherford formulierte 1914 eine grundlegende Gleichung [82], die später präzisiert wurde zu:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - W, \quad (4.1)$$

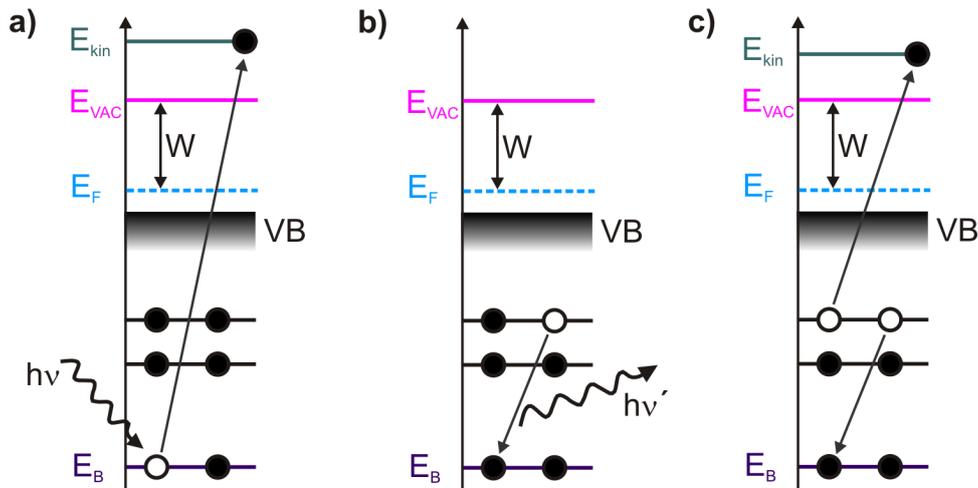


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Vorgänge im Atom bei a) der Photoionisation, b) der Rekombination durch Emission eines Photons und c) der Rekombination durch Emission eines Augerelektrons [81]

wobei  $h$  in Js das Plancksche Wirkungsquantum,  $\nu$  in  $s^{-1}$  die Frequenz des Photons ist und die oben eingeführte Potentialbarriere  $W$  in eV oft Austrittsarbeit genannt wird.

Das so entstandene Loch wird durch zwei verschiedene Rekombinationsprozesse aus höheren Elektronenniveaus geschlossen. Bei der Röntgenemission, dargestellt in Abb. 4.1 b), wird die bei der Rekombination frei werdende Energie als charakteristische Fluoreszenzstrahlung der Energie  $h\nu'$  abgegeben. Beim Augerzerfall, der in Abb. 4.1 c) gezeigt ist, wird mithilfe dieser Energie ein weiteres Rumpfelektron ionisiert.

Das in Abb. 4.1 a) dargestellte Photoelektron sowie die in b) gezeigte Emission von Photonen ermöglicht die Detektion von NEXAFS-Spektren, die in Kapitel 9 vorgestellt werden.

Die in den Kapiteln 7 und 8 gezeigten XPS-Messungen basieren auf der Detektion von photoionisierten Elektronen (Abb. 4.1 a)) sowie von Augerelektronen (Abb. 4.1 b)).

Ob ein im Zustand  $\psi_{nl}$  ( $n$ :Hauptquantenzahl,  $l$ :Drehimpulsquantenzahl) befindliches Elektron von einem Photon der Energie  $h\nu$  angeregt wird, hängt vom partiellen Photoionisationswirkungsquerschnitt  $d\sigma^{\psi_{nl}}/d\gamma$  ab.  $\sigma$  wird hierbei in kb angegeben, was  $10^{-21}m^2$  entspricht,  $d\gamma$  ist der Raumwinkel, in den das Photoelektron emittiert wird. Betrachtet man die gesamte Emission, so nennt man  $\sigma^{\psi_{nl}}$  den integralen Photoionisations-Wirkungsquerschnitt. Die Werte von  $\sigma^{\psi_{nl}}$  für die Elektronenzustände eines bestimmten Atoms in Abhängigkeit der Anregungsenergie  $h\nu$  können mit zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung unter einigen vereinfachenden Annahmen berechnet werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Werte stammen aus Arbeiten von Trzhaskovskaya et al. [83, 84]. Trzhaskovskaya et al. beschreiben die erwähnte Winkelabhängigkeit der Photoelektronenemission eines Atoms  $A$  mithilfe des Asymmetriefaktors  $L_A(\gamma)$  mit  $\theta$  in  $^\circ$  dem Winkel der Detektion zur Probennormalen und des Asymmetrieparameters  $\beta_A$ , so dass gilt [80]:

$$\frac{d\sigma^{\psi_{nl}}}{d\gamma} = \sigma^{\psi_{nl}} \cdot L_A(\theta), \quad (4.2)$$

$$L_A(\theta) = 1 + \frac{\beta_A}{2} \left( \frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right).$$

Wurde das Photoelektron erfolgreich aus dem Atom gelöst, treten die in Abb. 4.1 b) und c) gezeigten Vorgänge der Rekombination in Konkurrenz zueinander auf. Ihre Wahrscheinlichkeiten werden mit der Augerausbeute  $\omega_A$  und der Fluoreszenzausbeute  $\omega_F$  beschrieben, wobei gilt  $\omega_A + \omega_F = 1$  [85].

## 4.2 Röntgenelektronenspektroskopie XPS

Bei der Röntgenelektronenspektroskopie werden die mit Röntgenstrahlung aus der Probe gelösten Photoelektronen energieaufgelöst detektiert. Als Linien sichtbar werden die direkt angeregten Primärelektronen sowie die Augerelektronen. Die Bezeichnung der Primär- sowie Augerelektronenlinien wird im Anhang A.1 eingeführt. Eine Vielzahl der angeregten Elektronen verlieren auf ihrem Weg aus der Probe heraus Energie durch Stöße. Diese bilden den Untergrund und sind keinem konkreten Niveau mehr zuzuordnen. XPS-Messungen werden mit konstanter Anregungsenergie  $h\nu$  aufgenommen. Gescannt wird über die kinetische Energie  $E_{Kin}$  der Photoelektronen. Die Bindungsenergie einer Elektronenlinie variiert mit den Zuständen und Bindungspartnern eines Elements in verschiedenen Verbindungen. Mithilfe von Literaturwerten können so Verbindungen und Phasen identifiziert werden.

Ein Problem bei XPS-Untersuchungen von wenig leitfähigen oder schlecht kontaktierten Proben sind Aufladungseffekte. Durch das Auslösen der Photoelektronen lädt sich die Probe positiv auf. Dadurch kommt es zu einer Bandverbiegung und das Auslösen weiterer Elektronen benötigt eine höhere Energie. Dies verfälscht die Berechnung der Bindungsenergie und verschiebt alle Linien auf der Bindungsenergieachse zu höheren Werten.

### Quantitative Auswertung der Elektronenintensitäten

Um die Intensitäten der einzelnen Primärelektronenlinien wie in Abschnitt 4.2.1 quantitativ auswerten zu können, müssen verschiedene Faktoren berücksichtigt werden. Führen wir uns hierzu den Weg vom anregenden Photon zum detektierten Elektron vor Augen: Die Röntgenphotonen der Energie  $h\nu$  dringen mehrere  $\mu\text{m}$  in die Probe des Materials  $M$  ein und ionisieren auf diesem Weg Elektronen des Niveaus  $X$  aus Atomen der Sorte  $A$ . Von diesen Elektronen können einige die Probe verlassen. Die Wahrscheinlichkeit für ein Photoelektron, die Probe ohne Energieverlust zu verlassen, ist klein und abhängig von ihrer zurückzulegenden Weglänge durch die Probe, deren Material und  $E_{kin}$  des Elektrons. Doch nur die nicht gestreuten Elektronen werden als charakteristische Linien detektiert. Die Tiefe, aus der diese Elektronen stammen können, wird also von ihrer mittleren freien Weglänge  $\lambda_M(E_{AX})$  in nm und dem Winkel  $\theta$  in  $^\circ$  der Detektion zur Probennormalen bestimmt.

Durch folgende Annahmen kann die Beschreibung der Intensität ( $I_{AX}$  als Zählrate pro Sekunde) einer gemessenen Elektronenlinie vereinfacht werden. Man geht von einer gleichmäßigen

## Kapitel 4. Grundlagen der Messmethoden

---

Ausleuchtung der mit  $x, y$  und  $z$  beschriebenen Probe durch die verwendete Röntgenquelle aus, was bei einer herkömmlichen Laborquelle zulässig ist. Das verwendete Spektrometer hat einen kleinen Eintrittsspalt, wird mit konstanter Passenergie betrieben (siehe Abschnitt 5.1.1) und seine Transmissionsfunktion  $T(xy \gamma \theta E_{AX})$  ist bekannt. Es gilt nun [80]:

$$I_{AX} = \sigma_{AX}(h\nu) \cdot D(E_{AX}) \cdot L_{AX}(\theta) \cdot J_0 \cdot N_A \cdot \lambda_M(E_{AX}) \cos\theta \cdot T(xy \gamma \theta E_{AX}). \quad (4.3)$$

Hierbei ist  $\sigma_{AX}(h\nu)$  in kb der jeweilige Photoionisationswirkungsquerschnitt,  $D(E_{AX})$  die Detektionseffizienz des Detektors,  $L_{AX}(\theta)$  der Asymmetriefaktor der Elektronenemission,  $\theta$  in  $^\circ$  der Winkel der Detektion zur Probenormalen,  $J_0$  in Photonen/cm<sup>2</sup> ist der Fluss der Röntgenstrahlung auf die Probe,  $N_A$  in 1/m<sup>3</sup> die Atomdichte des Elements  $A$  in der Probe,  $\lambda_M(E_{AX})$  in nm die mittlere freie Weglänge und  $\gamma$  in  $^\circ$  der Winkel zwischen anregendem Röntgenstrahl und Detektion der Elektronen.

Die mittlere freie Weglänge ist die maximale Strecke auf der 1/e Elektronen keine Stöße ausführen. Die Informationstiefe wird in dieser Arbeit als Dreifaches der mittleren freien Weglänge definiert, was bedeutet, dass 95% der detektierten Elektronen maximal aus dieser Tiefe stammen [81].

$I_{AX}$  ist proportional zur Fläche unter der gemessenen  $A_X$ -Linie. Misst man nun mehrere in der Probe befindliche Elemente und vergleicht die jeweiligen Flächen miteinander, so lässt sich  $J_0$  herauskürzen.  $D(E_{AX})$  und  $T(xy \gamma \theta E_{AX})$  lassen sich mithilfe von Herstellerangaben oder eigenen Referenzmessungen bestimmen. Die  $\sigma_{AX}(h\nu)$  und  $L_{AX}(\theta)$  lassen sich der Literatur entnehmen und die  $\lambda_M(E_{AX})$  mithilfe des Programms "QUASES-IMFP-TPP2M" [86] für beliebige Matrixmaterialien berechnen. Somit kann man aus den gemessenen Linienverhältnissen auf die Mengenverhältnisse ( $N_A/N_B$ ) der einzelnen Elemente  $A$  und  $B$  schließen.

Bei quantitativem Vergleich der Elementmengen ist zu beachten, dass die unmittelbare Probenoberfläche am stärksten zum XPS-Signal beiträgt und zu Probenarealen am Rande der Informationstiefe ein exponentieller Abfall des Anteils am Messsignal besteht. Diese Abschwächung der detektierten Elektronenintensität lässt sich nach Lambert-Beer beschreiben als:

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-d/\lambda_M(E_{AX})}. \quad (4.4)$$

$I_0$  ist die Intensität also Anzahl der Elektronen an ihrem Entstehungsort,  $I(d)$  die hinter einer Schicht der Dicke  $d$  in nm gemessene Intensität.  $\lambda_M(E_{AX})$  in nm ist die mittlere freie Weglänge im Material  $M$  dieser Schicht und  $E_{AX}$  in eV ist die kinetische Energie der Elektronen.

Mit Formel 4.4 lässt sich auch die Abschwächung gemessener Signale durch oberflächliche Schichten zum Beispiel nach Sauerstoffkontakt zurückrechnen, wie im folgenden Abschnitt näher beschrieben wird.

### 4.2.1 Quantitative XPS an der CISSY-Anlage

Die Fläche unter den XPS-Peaks ist proportional zur gemessenen Intensität  $I_{AX}$  der Photoemissionslinie und der Anzahl der jeweiligen Atome in der Informationstiefe der Messung. Der Proportionalitätsfaktor ist, wie in Formel 4.3 beschrieben, von zahlreichen mess- und probenspezifischen Größen abhängig. Aus diesem Grund werden die theoretischen Grundlagen zur

## 4.2. Röntgenelektronenspektroskopie XPS

quantitativen XPS Auswertung im Folgenden konkret für die hier verwendeten ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben und die CISSY-Anlage behandelt.

Die Photoionisationswirkungsquerschnitte  $\sigma_{AX}(h\nu)$  wurden für die einzelnen Elektronenlinien  $X$  der Atome  $A$  den Veröffentlichungen von Trzhaskovskaya et al. [83, 84] entnommen. Der Einfluss des Asymmetriefaktors  $L_A(\theta)$  entfällt in diesem Fall, da der Winkel zwischen Röntgenquelle und Detektionsachse an der hier verwendeten CISSY-Anlage einem Winkel von 54,7° entspricht, für den  $L_A(\theta) = 1$  gilt.

Die Summe aus Transmissionsfunktion  $T(xy \gamma\theta E_{AX})$  und Effizienz des Detektors  $D(E_{AX})$  wurde zuletzt von Tschöke [87] für die CISSY-Anlage bestimmt. Durch den festen Aufbau entfällt die Abhängigkeiten von Probenposition  $x, y$  und den Winkeln  $\gamma, \theta$ , so dass sich die Transmissionsdetektionsfunktion  $F(E_{AX})$  der CISSY-Anlage schreiben lässt als:

$$F(E_{AX}) = T(E_{AX}) \cdot D(E_{AX}) = 840,2335 \cdot \xi^{-0,9748}, \quad (4.5)$$

wobei  $\xi$  der dimensionslose Zahlenwert der kinetischen Energie  $E_{AX}$  ist. Die mittlere freie Weglänge  $\lambda_M(E_{AX})$  wird mit dem Programm QUASES-IMFP-TPP2M berechnet [86]. Ausgehend von Formel 4.3 ergibt sich eine Art korrigierte Intensität  $I_{K AX}$  pro Volumeneinheit.

$$I_{K AX} = \frac{I_{AX}}{\sigma_{AX}(h\nu) \cdot F(E_{AX}) \cdot \lambda_M(E_{AX})} = J_0 \cdot N_A. \quad (4.6)$$

$J_0$  ist die Intensität der anregenden Röntgenstrahlung auf der Probe. Diese ist während mehrerer Messungen auf einer Probe konstant und entfällt demnach beim prozentualen Vergleich der verschiedenen Elementdichten  $N_{Zn}, N_O, N_{Cu}, N_{In}$  und  $N_{Se}$ .

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben hatten, wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, Kontakt mit Luft, Wasser und 10%-iger Essigsäure. Die XPS-Messungen zeigen Kohlenstoff und nicht im ZnO gebundenen Sauerstoff auf der Oberfläche. Erfahrungswerten zufolge sind Kohlenwasserstoffverbindungen wie Polyethylen auf der Probe zu erwarten. Um die Dicke  $d$  dieser C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Schicht abzuschätzen, wurden die mit Formel 4.6 korrigierten Intensitäten zweier Zinklinien mit hohem energetischen Abstand verglichen. Zink bietet sich bei den hier verwendeten ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben an, da es vor allem an der Oberfläche vorkommt.

In diesem Fall handelte es sich um die Zn3d-Linie deren Elektronen eine kinetische Energie von ungefähr 1241eV hatten und die Zn2p<sub>3/2</sub>-Linie mit Elektronen von etwa 230eV. Nach der oben beschriebenen Korrektur sollte  $I_{K Zn3d} = I_{K Zn2p}$  ergeben, da beide Elektronenlinien-Intensitäten  $I_{K ZnX}$  von derselben Zinkdichte  $N_{Zn}$  in der Probe herkommen. Elektronen niedriger kinetische Energie werden von einer oberflächlichen Schicht nach Lambert-Beer (Formel 4.4) aber stärker abgeschwächt als Elektronen hoher kinetischer Energie. Durch Berechnen der Abschwächung lässt sich die C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Schichtdicke  $d$  bestimmen, für die  $I_{K Zn3d} = I_{K Zn2p}$  gilt.

Mittelung über den Zinksignalvergleich von drei Proben ergab eine Schichtdicke von  $1,3 \pm 0,4$ nm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Die mit Formel 4.6 korrigierten Intensitäten wurden daraufhin auf allen Proben mit Formel 4.4 und einer angenommenen Schicht von 1,3nm Polyethylen auf ihre ursprüngliche Intensität  $I_{0 AX}$  vor der Abschwächung zurück gerechnet.

## Kapitel 4. Grundlagen der Messmethoden

---

Misst man an einer Probe mit  $n$  Elementen ( $A_{k-n}$ ) von jedem Element eine Linie ( $X_{k-n}$ ), so kann man die Summe der Intensitäten  $I_{0 AX}$  gleich eins setzen und somit den Anteil in Atom% eines dieser Elemente  $N_P A_p$  an der Probe berechnen.

$$N_P A_p = \frac{I_{0 A_p X_p}}{\sum_{k=1}^n I_{0 A_k X_k} / 100} \quad (4.7)$$

### Fehlerbetrachtung der quantitativen XPS

Die quantitative Auswertung von XPS-Messungen ist trotz der oben beschriebenen Korrekturen stark fehlerbehaftet.

Eine Fehlerquelle sind Inhomogenitäten der Proben. Dazu gehören mögliche Gradienten von Elementen in die Probentiefe, Risse oder Ätzgräben, die tiefere Ebenen der Probe offenlegen, sowie Inhomogenität der angenommenen  $C_2H_4$ -Schicht. Eine Variation der errechneten Polyethylenschichtdicke um die Größe ihres experimentell bestimmten Fehlerintervalls von 0,4nm verschiebt die  $N_P A$  um 1,5Atom%. Der durch Gradienten der Elemente im Volumen der Probe verursachte Fehler wird auf 2Atom% geschätzt. Dieser Wert ergibt sich durch theoretische Abschwächung der Signale mit einer 1,46nm dicken ZnO-Schicht. Das entspricht dem Mittel der mittleren freien Weglängen der hier gemessenen Linien. Somit ergibt sich aus der Inhomogenität der Proben ein Fehler von 3,5Atom.%.

Weitere Fehlerquellen stecken in der oben beschriebenen Korrektur der Messwerte. Die Werte der mittleren freien Weglänge und des Photoionisationswirkungsquerschnitts sind berechnet und somit über das angenommene theoretische Modell fehlerbehaftet. Zusätzliche Fehler entstehen bei der Interpolation der veröffentlichten Werte auf die in dieser Arbeit vorkommenden Energien  $h\nu$  und  $E_{kin}$ . Die angenommene mittlere freie Weglänge wird außerdem durch Dotierungen und Fremdphasen im Material verfälscht. Bär [88] schätzt den Fehler von mittlerer freier Weglänge und Wirkungsquerschnitt der Photoionisation auf jeweils 20%

Hinzu kommen Fehler bei der Detektion und Auswertung der Spektren. Der Fehler der hier verwendeten Transmissionsfunktion des CISSY-Analysators wurde von Tschöke auf 5,3% bestimmt [87]. Die beim Anpassen der Spektren mit Voigt-Funktionen vom Programm "PeakFit" [89] angegebenen Fehler variierten von 5% für Linien mit guter Intensität und bis zu 30% für Linien mit besonders schwacher Intensität.

Insgesamt ergeben sich somit Fehler von 54%–78,5%, je nach Signal/Rausch-Verhältnis der Messung. Im Folgenden wird ein Fehler von 78,5% für Anteile der Probenzusammensetzung unter 10Atom% und ein Fehler von 54% für Anteile  $\geq 10$ Atom% angegeben.

### Anpassen der Linien mit Voigtfunktionen

Die XPS-Linien wurden mit Voigtfunktionen angepasst, hierzu wurde das Programm "PeakFit" [89] genutzt.

In Abbildung 4.2 ist aufgezeigt, wie die einzelnen Spektren angefitet wurden. Exemplarisch wird hier ein O1s-Linienspektrum gezeigt.

Die Linienbreite bei XPS-Messungen wird verursacht von den Messungenauigkeiten sowie

## 4.2. Röntgenelektronenspektroskopie XPS

der natürlichen Linienbreite der Elektronenemission, beschrieben durch die Heisenbergsche Unschärferelation. Bei unveränderter Messeinstellung ändert sie sich nicht. Aus diesem Grund wird die Halbwertsbreite der Fitfunktionen konstant gehalten, wodurch es bei breiten Spektren zu einer Erhöhung der Linienanzahl kommt.

Das hier gezeigte Spektrum wurde mit fünf Einzellinien von jeweils 1,8eV Halbwertsbreite angepasst.

Die verschiedenen Bindungen, die das untersuchte Element in der Probe eingeht, führen zu verschiedenen Bindungsenergien, man spricht hier von chemischer Verschiebung zum Beispiel zwischen den Elektronenlinien verschiedener Sauerstoffphasen. Fehler bei diesem Verfahren treten zum Beispiel auf, wenn solche Verschiebungen durch Dotierungen verursacht werden, die im Messbereich mit einem Gradienten auftreten. Dann müsste das Spektrum eigentlich mit einer Schar von Linien zwischen den Extremalwerten des Gradienten gefittet werden.

Des Weiteren ist der Vergleich der Bindungsenergien mit Literaturwerten schwierig, da diese aufgrund von apparativ bedingten Messfehlern teilweise um einige eV schwanken.

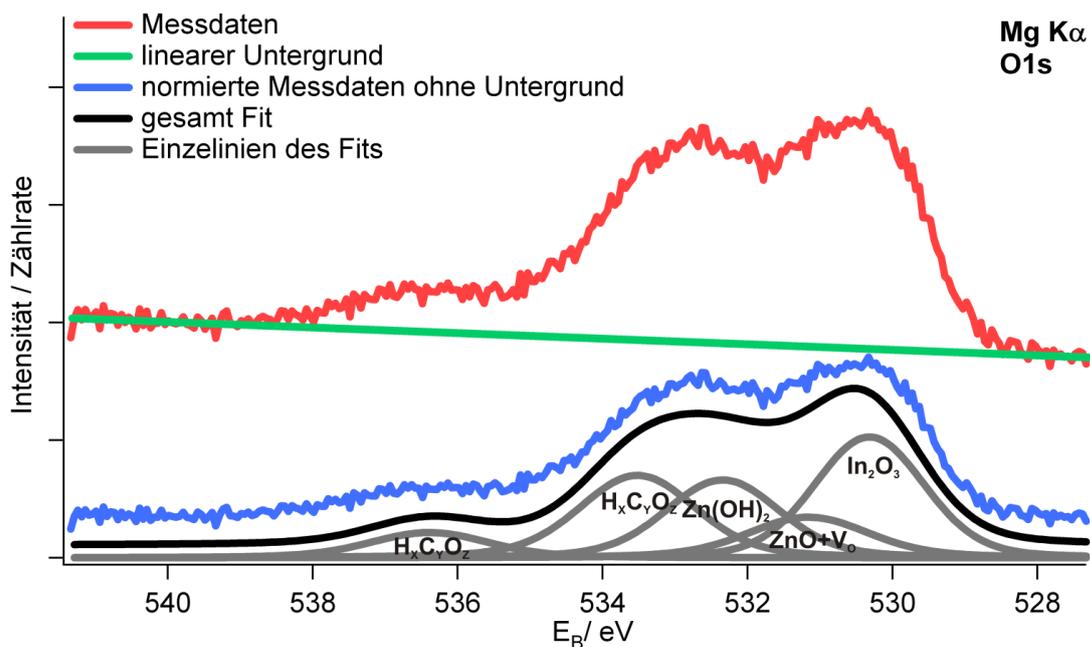


Abbildung 4.2: Veranschaulichung des Anpassungsverfahrens der Spektren anhand eines O1s-Spektrums. Die gemessenen Daten werden durch die Anzahl der durchgeführten Abtastungen der jeweiligen Messung geteilt und um einen linearen Untergrund bereinigt. Darunter sind grau die einzelnen Voigt-Funktionen der angefitteten Linien mit den ihnen zugeordneten Sauerstoffverbindungen sowie schwarz der sich daraus ergebende Gesamtfitt abgebildet.

### 4.2.2 Auswertung der Augerelektronen

Die Energie gemessener Augerlinien werden in den Abschnitten 7.2 und 8.1 genutzt, um auf das Bindungsverhältniss des untersuchten Elements zu schließen.

Ein  $A_{KL_1L_{2,3}}$ -Augerelektron entsteht, wenn im Atom  $A$  ein Elektron aus Niveau  $K$  photoionisiert wird, eines aus  $L_1$  ins  $K$ -Niveau relaxiert, woraufhin die Energie  $h\nu = E_K - E_{L_1}$  frei wird, welche ein weiteres Elektron des  $L_{2,3}^*$ -Niveaus ionisiert.  $L_{2,3}^*$  unterscheidet sich energetisch von  $L_{2,3}$ , da es sich hierbei nicht um den Grundzustand handelt, sondern das Loch in  $L_1$  eingerechnet werden muss.

Während die kinetische Energie der Primärelektronen von der Anregungsenergie abhängig ist (siehe Gleichung 4.1), wird die Energie ( $E_i$ ) der Augerelektronen von den drei beteiligten Niveaus bestimmt. Für das eben genannte  $A_{KL_1L_{2,3}}$ -Elektron resultiert somit die Energie [80]:

$$E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}^*. \quad (4.8)$$

Bei der Photoionisation eines Elektrons, zum Beispiel des  $K$ -Niveaus, kann die Rekombination und das Ionisieren des Augerelektrons aus verschiedenen Niveaus erfolgen, zum Beispiel  $KL_1L_{2,3}, KL_1L_1, KL_{2,3}L_{2,3}$ . Deshalb treten Augerlinien oft in ganzen Serien auf. Die Intensitäten der einzelnen Linien sind hierbei nur schwer vorauszusagen [80]. Die einzelnen Serien weisen aber eine starke Charakteristik bezüglich des Zustandes des jeweiligen Atoms auf und lassen so mithilfe von Referenzmessungen einfach auf Oxidationszustände oder auch Bindungspartner schließen.

## 4.3 Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie NEXAFS

Bei der Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie, kurz NEXAFS, wird die Verteilung der besetzten Elektronenzustände einer Probe untersucht. Dies geschieht in dieser Arbeit in Abschnitt 4.3. Im Gegensatz zur XPS mit fester Anregungsenergie und Energie aufgelöster Elektronendetektion wird bei der NEXAFS die Anregungsenergie variiert. Die Absorption der Probe wird für jeweils eine Anregungsenergie ( $E_{ph} = h\nu$ ) gemessen. Als variable Lichtquelle im Röntgenbereich wird Synchrotronstrahlung verwendet. Die Intensität der Absorption wird über den Absorptionskoeffizienten  $\mu(E_{ph})$  in  $1/\text{cm}$  definiert der proportional zum aus Abschnitt 4.1 bekannten integralen Photoionisationswirkungsquerschnitt  $\sigma^{\psi_{nl}}$  in  $\text{kb}$  und der Dichte der absorbierenden Atome  $n$  in  $1/\text{m}^3$  ist,

$$\mu(E_{ph}) \simeq n \cdot \sigma^{\psi_{nl}}. \quad (4.9)$$

Ein auf die Probe treffendes Photon kann, wie in Formel 4.1 beschrieben, Elektronen aus einem Atom lösen, wenn seine Energie  $E_{ph}$  größer als die Bindungsenergie  $E_B$  des Elektrons ist. Erhöht man die Anregungsenergie schrittweise, so steigt  $\mu(E_{ph})$  stufenförmig, sobald  $E_{ph} = E_B$  erreicht ist. Hierbei spricht man von Absorptionskanten. Ihre Bezeichnung setzt sich aus dem Atom und der Hauptquantenzahl des Zustandes, aus dem das Elektron ionisiert wurde, zusammen.

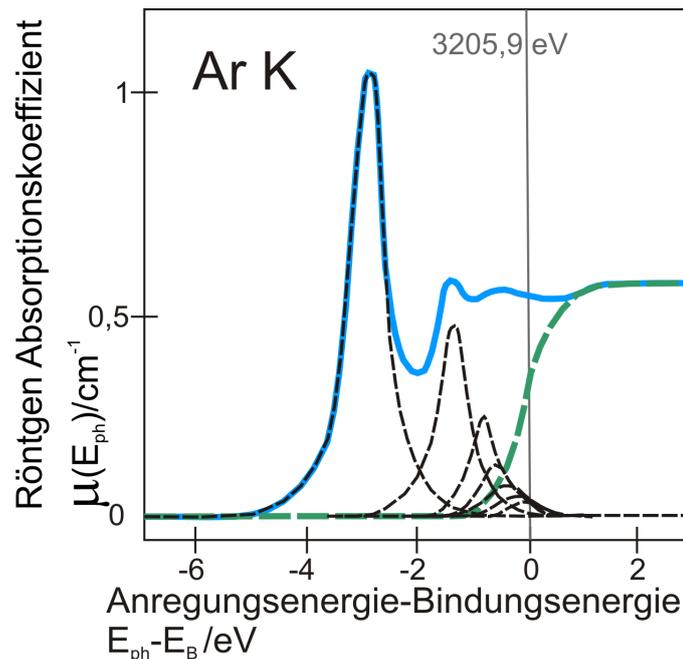


Abbildung 4.3: Röntgenabsorptionsspektrum der Ar K-Kante von Argon. Das gemessene Spektrum ist blau gezeichnet. Außerdem sind gestrichelt die Lorentz-Verteilungen der nach Rydberg möglichen interatomaren Übergänge eingezeichnet sowie die eigentliche Absorptionskante in grün (nach Stöhr [90]).

Es gibt aber auch unterhalb der Absorptionskanten schon Absorption durch Anregung von Elektronen innerhalb des Atoms. Da das einfallende Photon bei der Absorption auch seinen Spin ( $\pm 1$ ) an das Elektron abgibt und der Gesamtdrehimpuls des Systems erhalten bleiben muss, ergibt sich für diese Übergänge die Dipolwahlregel  $\Delta l = \pm 1$  bezüglich der Drehimpulsquantenzahl von Anfangs- und Endzustand des Elektrons. Ansonsten lassen sich die Vorkantenpeaks den von Rydberg für Wasserstoff beschriebenen Orbitalen zuordnen. Dies ist in Abb.4.3, einem Absorptionsspektrum der Ar K-Kante von gasförmigem Argon, zu erkennen. Die Anregungsenergie ist hier in Bezug auf die Bindungsenergie  $E_B^K = 3205,9\text{eV}$  angegeben [90]. Gestrichelt sind innerhalb des aufgenommenen Spektrums (blau) die einzelnen Vorkantenpeaks sowie die Absorptionskante (grün) eingezeichnet. Für weitere Informationen zur NEXAFS-Methode ist das Buch *NEXAFS Spectroscopy* von Stöhr zu empfehlen [90].

Die Feinstruktur im Umfeld von 50eV-100eV der Absorptionskante wird Nahkantenbereich genannt. Form und Position der Kante werden von der Bindungsenergie des anzuregenden Elektrons und der Zustandsdichte der unbesetzten, laut Auswahlregel für einen Übergang infrage kommenden Niveaus bestimmt. Somit reagiert die Feinstruktur zum Beispiel empfindlich auf Änderungen des Valenzzustandes des untersuchten Atoms. Mit steigender Oxidationszahl verschiebt sich die Kante zu höheren Energien, da die Elektronen fester gebunden werden. Ein anderer Effekt sind Vorkantenpeaks, die auftauchen, wenn durch die Konfiguration des untersuchten Atoms in seiner Matrix sonst besetzte Niveaus frei werden. Auf diesem Weg können verschiedene Bindungen zu einem ausgewählten Atom deutlich unterschieden werden, da sie die Elektronenkonfiguration des Atoms charakteristisch ändern. Man bezeichnet die Nahkantenstruktur deshalb auch als "Fingerabdruck" des Materials.

## Kapitel 4. Grundlagen der Messmethoden

---

Die in dieser Arbeit gezeigten NEXAFS-Messungen sind an der SurICat-Anlage (siehe Abschnitt 5.1.2) am BESSY II aufgenommen. Wegen des dort verfügbaren Röntgenenergiebereichs von 20eV-2000eV wurden vor allem L-Kanten untersucht. Diese sind besonders schwer zu simulieren weshalb die in den Proben vorliegenden Phasen durch den Vergleich ihrer Nahkantenstruktur mit der von Referenzproben bekannter Zusammensetzung identifiziert wurden.

Die Intensität der Absorption kann an optisch dünnen Proben in Form der Transmission gemessen werden. Diese Methode eignet sich aber nur für homogene Proben. Bei einer schichtweise aufgebauten Probe bieten sich indirekte Wege die Absorptionsintensität zu detektieren an. Die von den Atomen absorbierte Energie geht auf Elektronen über, welche die Probe verlassen, oder wird in Form von Fluoreszenzstrahlung abgegeben. Diese beiden Effekte lassen sich an der der Anregungsstrahlung zugewandten Probenseite parallel detektieren.

Kontaktiert man die Probe mit einem Massepotential, so kann man den über diesen Kontakt fließenden Probenstrom ( $I_P$  in pA) messen, welcher den Elektronenverlust der Probe ausgleicht und proportional zur Elektronenausbeute ist.

Die Abschätzung der Informationstiefe ( $x_I$  in nm) von NEXAFS Probenstrommessungen ist aufwändiger als die von XPS-Messungen da sich das Signal aus Primärelektronen, Augerelektronen, die jeweils durch Streuprozesse Energie verloren haben können sowie Sekundärelektronen zusammensetzt. Während die Informationstiefe im keV-Bereich von den Augerelektronen limitiert wird [91], [92], wurde im weichen Röntgenbereich davon ausgegangen, dass die Sekundärelektronen an Einfluss auf die Informationstiefe gewinnen. Abbate et al. [93] kommen in einer experimentellen Veröffentlichung jedoch zum Schluss, dass auch im weichen Röntgenbereich die Augerelektronen die Informationstiefe bestimmen und diese kaum höher ist als bei XPS-Messungen. Frazer et al. [94] sehen in ihren Experimenten hingegen einen hohen Einfluss der Sekundärelektronen auf ihr Probenstromsignal. Die von ihnen angegebenen Informationstiefen variieren für Anregungen zwischen 77eV und 929eV von 1,5nm bis 14,1nm. Da bislang für den weichen Röntgenbereich kein formeller Zusammenhang der Informationstiefe von angeregter Kante und Material beschrieben wurde, werden die in dieser Arbeit angegebenen  $x_I$  aus den Experimenten von Frazer et al. [94] extrapoliert. Diese Abschätzung ist fehlerbehaftet, weil der Einfluss des Probenmaterials nicht beachtet wird. Während Frazer et al. [94] mit Chrom gearbeitet haben, ist in Halbleitern und Isolatoren mit erhöhten Informationstiefen zu rechnen. Die Streuung von niederenergetischen Sekundärelektronen mit Valenzelektronen wird dort durch die Bandlücke unterbunden.

Eine weitaus höhere Informationstiefe wird bei der Fluoreszenzdetektion erzielt, da die mittlere freie Weglänge von Photonen im Festkörper um ein Vielfaches höher ist als die von Elektronen. Die Informationstiefe wird hier, wie bei den XPS-Messungen, als dreifaches der mittleren freien Weglänge definiert. Um das Fluoreszenzlicht analysieren zu können werden kommerzielle Fluoreszenzspektrometer verwendet, die den Photonenfluss energieaufgelöst ausgeben. Somit können zur Erstellung des NEXAFS-Signals elementspezifische Fluoreszenzlinien ausgewählt werden, was im Vergleich zu NEXAFS-Spektren die über den Probenstrom aufgenommen wurden, eine bessere Trennung von überlappenden Absorptionskanten verschiedener Elemente erlaubt.

# Kapitel 5

## Experimenteller Aufbau

In Abschnitt 5.1 werden die verwendeten Messapparaturen CISSY und SurlCat vorgestellt. An ihnen wurden die in den Kapiteln 7 und 8 gezeigten XPS- und NEXAFS-Messungen durchgeführt.

Abschnitt 5.2 gibt Einblick in die Abscheideverfahren Sputtern und physikalische Gasphasenabscheidung, mit denen die ZnO- und CuInSe<sub>2</sub>-Schichten aufgebracht wurden.

### 5.1 Aufbau der Messanlagen

Im Folgenden werden die für diese Arbeit verwendeten Anlagen kurz vorgestellt. Hierbei liegt der Fokus auf den verwendeten Bauteilen und Funktionen, so dass nicht der komplette Leistungsumfang der Anlagen beschrieben wird.

#### 5.1.1 CISSY-Apparatur

Die sowohl im Labor als auch am Synchrotron nutzbare, CISSY genannte Ultrahochvakuumanlage (von CuIn(S,Se)<sub>2</sub>-Synchrotron-Diagnostik) wurde speziell für Untersuchungen an Dünnschichtsolarzellen entworfen. Für diese Arbeit wurde mit dem XPS-Spektrometer, welches in Abb. 5.1 dargestellt ist, gemessen. Zur Anregung der detektierten Elektronen und Photonen kann Synchrotronlicht, Licht einer Röntgenröhre (1253,6eV oder 1486,6eV) oder UV-Licht (21,2eV oder 40,8eV) verwendet werden. Direkt an die Präparationskammer angeschlossen befindet sich eine kleine Magnetronsputteranlage sowie eine Probenschleuse mit einem Fassungsvermögen von bis zu acht Probenhaltern. Die Schleuse kann mit Stickstoff geflutet werden, um sie zu einer angeschlossenen Handschuhbox hin zu öffnen, so können in der Box präparierte Proben ohne Luftkontakt zur Analyse gebracht werden. Wegen der hohen Oberflächenempfindlichkeit der Messungen wird die Anlage, mit Ausnahme der Handschuhbox, unter Ultrahochvakuum (UHV) von etwa  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar betrieben, um die Kontamination der Proben zu verringern. Dies kommt auch den XPS-Messungen zugute, da die aus der Probe herausgelösten Elektronen so seltener Stöße mit Restgasatomen vollziehen. Die in dieser Arbeit gezeigten XPS-Messungen sind im Labor aufgenommen worden, für die Synchrotronmessungen wurde die fest am Strahlrohr installierte SurlCat-Anlage genutzt (siehe Abschnitt 5.1.2).

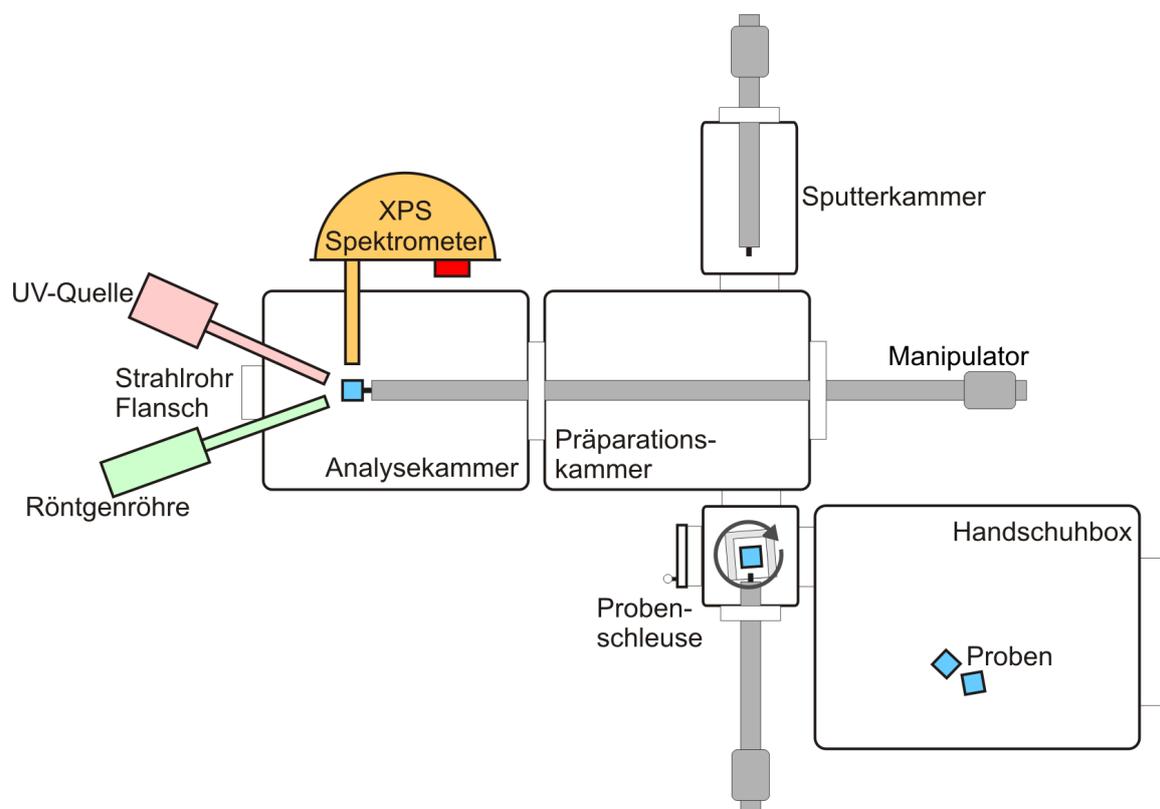


Abbildung 5.1: Schematische Aufsichtsdarstellung der für diese Arbeit verwendeten Teile der CISSY-Anlage

Die in der CISSY-Anlage eingebaute Röntgenröhre besitzt eine Magnesium- und eine Aluminiumanode. Zur Anregung der Elektronen können die spezifischen Röntgenemissionslinien  $\text{Al-K}_\alpha$  bei 1486,6eV und  $\text{Mg-K}_\alpha$  bei 1253,6eV genutzt werden. In einem Winkel von  $54,7^\circ$  zur Röntgenstrahlung befindet sich eine Elektronenlinse und dahinter der Eintrittsspalt des XPS-Spektrometers. Bei dem Spektrometer handelt es sich um einen Halbkugelanalysator an dessen Austrittsspalt neun Kanalelektronenvervielfachern angeordnet sind (in Abb. 5.1 rot dargestellt). Im Analysator werden die Elektronen durch eine zwischen zwei konzentrischen Halbkugeln angelegte Spannung auf eine Kreisbahn gebracht. Mit Variation dieser Spannung kann man Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie auswählen, die dann den Austrittsspalt des Spektrometers erreichen. Da Elektronen niedrigerer Energie mehr Zeit haben, im Feld zwischen den Halbkugeln abgelenkt zu werden, vergrößert sich bei ihnen die Auflösung der Messung relativ zu einer Einstellung am Spektrometer, bei der Elektronen höherer Energie ausgewählt werden. Um alle Linien einer Probe mit einer festen Auflösung aufzunehmen, wird die Spannung zwischen den Halbkugeln auf einem festen Wert belassen. Die Energie der Elektronen, welche das Spektrometer mit dieser Einstellung passieren können, wird Passenergie genannt (20eV für Detailansichten 50eV für Übersichten). Um weiterhin die kinetische Energie der detektierten Elektronen variieren zu können, werden diese in einer dem Spektrometer vorgeschalteten elektrischen Linse auf die jeweilige Passenergie heruntergebremst. Die energetische Auflösung in Form der Halbwertsbreite der gemessenen Linien wird in dieser Konstellation vor allem von der Breite der anregenden Emissionslinie, der Größe vom Austrittsspalt des Spektrometers (bei XPS-Messungen 4mm) sowie der eingestellten Passenergie bestimmt.

Um die Energieachse der Messungen zu überprüfen, wurden regelmäßig Messungen an einer am Manipulator befestigten Goldprobe durchgeführt.

### 5.1.2 SurfCat-Apparatur

Die SurfCat-Anlage hat ihren Namen aus dem Englischen: Surface Investigation and Catalysis. Sie steht fest am Optics-Strahlrohr des Elektronenspeicherringes BESSY II in Berlin. Dieses Strahlrohr erhält sein Licht von einem Dipolmagneten, welcher zur Umlenkung der Elektronen im Speicherring gebraucht wird. Mithilfe eines planen Gittermonochromators wird das vom Dipol abgestrahlte Röntgenlicht monochromatisiert. Am Optics-Strahlrohr kann so ein Energiebereich von 20eV-2000eV genutzt werden. Hiermit gehört es zu den Strahlrohren besonders niedriger Energien, worin auch der Fokus auf Oberflächenuntersuchungen begründet liegt.

Auch die in Abb. 5.2 dargestellte SurfCat-Anlage wird unter UHV betrieben. Sie wird über eine Probenschleuse mit bis zu vier Proben bestückt.

NEXAFS-Spektren werden, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, durch Variation der Anregungsenergie generiert. Detektiert wird die Absorption über den am Hauptmanipulator aus der Anlage geführten Probenstrom sowie die Signale des Bruker XFlash 5010 Fluoreszenzspektrometers. Da die Abstrahlcharakteristik des Dipols sowie die Absorption an Monochromator und Fokussierspiegeln des Strahlrohrs energieabhängig sind, muss die Intensität des gemessenen Signals normiert werden. Hierzu wird die Summe der aus dem letzten Fokussierspiegel herausgelösten Elektronen, der Spiegelstrom, genutzt. So kann auch die zeitabhängige Elektronenfüllung des Speicherringes und die daraus resultierenden Schwankungen der Strahlungsintensität herausgerechnet werden. Die energetische Auflösung der NEXAFS-Spektren wird vor allem vom Monochromator be-

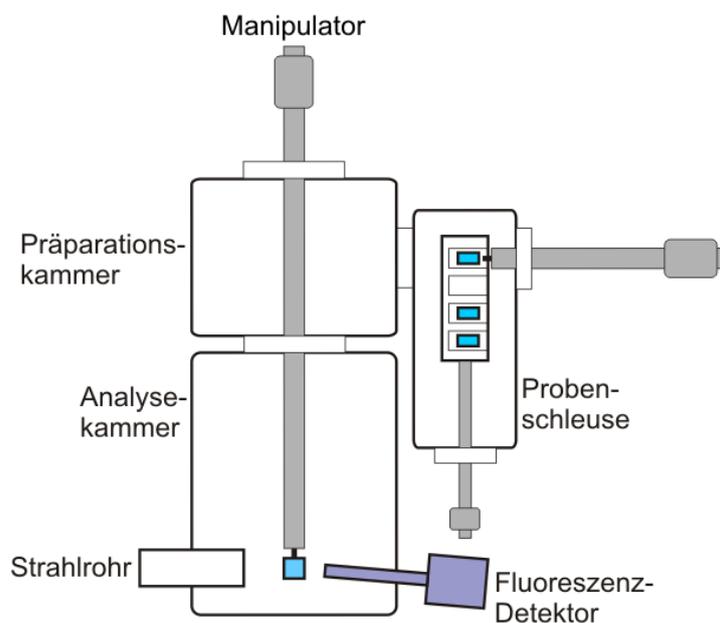


Abbildung 5.2: Schematische Seitenansicht der für diese Arbeit verwendeten Teile der SurlCat-Anlage

stimmt. Am Optics-Strahlrohr kann man zwischen mehreren Gittern verschiedener Energiebereiche und Auflösungsvermögen wählen. Die in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden mit einem Gitter mit 1228 Linien pro mm aufgenommen. Bei dem verwendeten Eintrittsspalt von  $100\mu\text{m}$  beträgt das Auflösungsvermögen in den gewählten Energiebereichen  $0,08\text{eV}$ - $0,6\text{eV}$ . Mechanische Ungenauigkeiten in der Monochromatorbewegung verursachen energetische Abweichungen. Diese treten vor allem bei weitem Verfahren des Monochromators, beim Gitterwechsel oder einfach von Messzeit zu Messzeit auf. Um solche Abweichungen zu korrigieren, werden Absorptionskanten von Referenzproben wie einer Goldfolie am Manipulator oder typische Kontaminationen wie Kohlenstoff oder Sauerstoff im Spiegelstromsignal verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit betragen diese energetischen Abweichungen maximal  $0,7\text{eV}$ . Nach der Korrektur verbleibt ein Fehler von  $0,3\text{eV}$  aufgrund von langfristigen Veränderungen der Kontamination des Spiegels.

## 5.2 Aufbau der Präparationsanlagen

Um die Umgebung der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzfläche für die oberflächenempfindlichen XPS-Untersuchungen erreichbar zu machen, wurden verschiedene Ansätze gewählt, auf die in Abschnitt 6.1 ausführlicher eingegangen wird. Die Depositionsmethodik der einzelnen Schichten bleibt jedoch unverändert. Im Folgenden werden die  $\text{ZnO}$ -Kathodenzerstäubung und die physikalische Gasphasenabscheidung der  $\text{CuInSe}_2$ -Absorber erläutert.

## 5.2. Aufbau der Präparationsanlagen

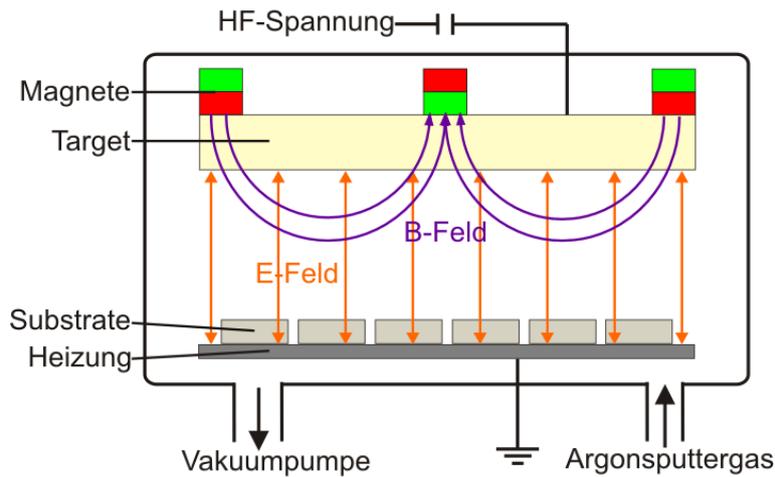


Abbildung 5.3: Schema einer Hochfrequenzmagnetronspalterkammer nach Greiner [27]

### 5.2.1 ZnO:Al-Kathodenzerstäubung Sputtern

ZnO:Al wurde mithilfe eines Argonplasmas abgeschieden. Hierbei wird ein ZnO-,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Target, wie in Abb. 5.3 zu sehen, parallel zu dem heizbaren Substrat angeordnet. Dazwischen wird durch Anlegen einer Spannung ein Plasma erzeugt. Die Argonionen ( $\text{Ar}^+$ ) werden auf das Target beschleunigt, wo sie Moleküle des abzuscheidenden Materials durch Impulsübertrag herauslösen. Diese Moleküle kondensieren auf dem Substrat.

Die Qualität und Geschwindigkeit der Abscheidung kann durch Anlegen von Hochfrequenz- und Magnetfeldern erhöht werden.

#### Hochfrequenzsputtern HF-Sputtern

Beim HF-Sputtern wird die ursprüngliche Gleichspannung (DC-Sputtern) senkrecht zu Target und Substrat durch eine Wechselspannung von üblicherweise 13,56MHz ersetzt. Die Frequenz ist so hoch gewählt, dass von den Argonionen nur die Elektronen dem Wechselfeld folgen können. Durch das Umpolen oszillieren die Elektronen, was die Anzahl der Stöße mit dem Sputtergas erhöht. Dies ermöglicht eine Aufrechterhaltung des Plasmas bei niedrigerem Argondruck. Gleichzeitig bleibt die Beschleunigung der  $\text{Ar}^+$ -Ionen auf das Target erhalten, da es sich aufgrund der höheren Beweglichkeit der Elektronen negativ auflädt. Durch diesen Effekt lassen sich auch Isolatoren und Halbleiter mit Sputterprozessen aufbringen.

#### Magnetronsputtern

Hinter dem Target angebrachte Permanentmagnete von einigen 0,1T Flussdichte bringen die Elektronen im Plasma auf Zykloidenbahnen parallel zum Target. Hiermit verlängert sich die Wegstrecke der Elektronen im Plasma, wodurch die Zahl der Ionisierungen erhöht wird. So kann der Sputtergasdruck weiter herabgesetzt werden, was Stöße mit den das Plasma passierenden Targetmolekülen seltener macht. Dies erhöht die kinetische Energie der Moleküle beim Auftreffen auf das Substrat, ihre Reaktivität und Diffusionslänge vergrößert sich und die Qualität der deponierten Schicht wird verbessert.

### 5.2.2 CuInSe<sub>2</sub>-physikalische Gasphasenabscheidung PVD

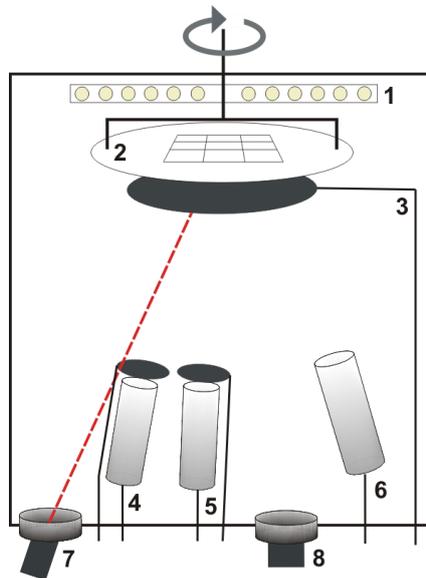


Abbildung 5.4: Schema der verwendeten PVD-Kammer. 1 Halogenlampen, 2 Substrathalter, 3 Substratshutter, 4 Indiumverdampfer mit Shutter, 5 Kupferverdampfer mit Shutter, 6 Selenverdampfer, 7 Laser, 8 Streulichtdetektor

Die physikalische Gasphasenabscheidung PVD (englisch physikal vapor deposition) ist ein Verfahren Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> abzuscheiden. Sie bietet einen günstigen Kompromiss aus Materialqualität und Depositionsrate, der sich regelmäßig in Form von Effizienzrekorden niederschlägt [95, 96, 97].

Die aufzubringenden Elemente werden in der PVD-Anlage (siehe Abb. 5.4) aus separaten Tiegeln in einer Vakuumkammer ( $10^{-7}$  mbar- $10^{-5}$  mbar) verdampft. Die Kupfer- (5) und Indium- (4) Verdampfer verfügen jeweils über einen Shutter, der in den Verdampfungsstrahl geschwenkt werden kann. Ein weiterer Shutter (3) kann vor die Substrate geschoben werden, um die Deposition aller Elemente zu stoppen. Die Selenquelle (6) ist nicht einzeln verschließbar, da aufgrund der niedrigen Selenverdampfungstemperatur ein Selengegendruck während des kompletten Prozesses aufrecht erhalten werden muss.

Die Substrate werden von hinten indirekt mit Halogenlampen (1) beheizt. Neun inch x inch-Proben werden in einem rotierenden Substrathalter (2) über den Quellen gelagert.

Die Kammer ist mit einem LLS-Prozesskontrollsystem (Laserlicht Streuung) ausgestattet. Hierzu wurde ein roter Laser (7) am Kammerboden eingebaut und auf das mittlere Substrat gerichtet, wodurch ein Überstreichen des Substrathalters bei der Rotation verhindert wird. An anderer Stelle im Kammerboden wurde ein kommerzieller GaAs-Detektor (8) so installiert, dass ihn lediglich Laserstreulicht erreichen kann. Die Stöchiometrie des Absorbers bestimmt das Streuverhalten der Probe. Man benutzt auf der mittleren Position ein durch Rauigkeit gut streuendes Substrat, meist einen molybdänbeschichteten Floatglasträger. Wenn die aufgedampfte Schicht Transparenz für das Laserlicht besitzt, werden Interferenzerscheinungen detektiert, mit denen die Schichtdicke eingestellt werden kann.

# Kapitel 6

## Aufbau der Proben

Die  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzfläche wurde mit XPS und NEXAFS untersucht. Hierbei sollte die Grenzfläche mit beiden angrenzenden Schichten erhalten bleiben, es musste also durch eine Deckschicht hindurch gemessen werden. Die Informationstiefe variiert zwischen den Methoden XPS und NEXAFS sowie in Abhängigkeit vom jeweiligen Material und der genutzten Röntgenenergie. Am Beispiel der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen an  $\text{ZnO}$  Matrizen bedeutet dies, dass man für XPS-Messungen auf bis zu 2nm an die zu untersuchende Grenzfläche herankommen musste, NEXAFS-Fluoreszenzmessungen hingegen konnten durch bis zu  $2,5\mu\text{m}$   $\text{ZnO}$  hindurch erfolgen. Dementsprechend variabel muss die Probenpräparation sein, ohne die Vergleichbarkeit der Proben zu gefährden.

Im folgenden Abschnitt 6.1 werden verschiedene Techniken zur Annäherung an  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzflächen erläutert. Letztlich fand in dieser Arbeit die Präparation von Ablöseproben Anwendung.

Abschnitt 6.2 enthält nähere Informationen zur Probenpräparation, die am Ende des Kapitels in Tabelle 6.1 zusammengefasst sind. Dort werden auch die später genutzten Probenamen eingeführt.

### 6.1 Annäherung an die Grenzfläche

Obwohl die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse ausschließlich mithilfe der als Ablöseprobe bezeichneten Präparationsmethode erstellt wurden, werden im Folgenden auch alternative Methoden vorgestellt, da diese für weiterführende Experimente mit anderen Messmethoden oder Materialsystemen infrage kommen.

$\text{ZnO}$  wird in dieser Arbeit als potentieller Rückkontakt für  $\text{CuInSe}_2$  untersucht, dementsprechend muss  $\text{CuInSe}_2$  auf  $\text{ZnO}$  abgeschieden werden, um die zu untersuchenden chemischen Reaktionen hervorzurufen. Die Annäherung an die  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzfläche erfolgte im Anschluss direkt von der nach der Deposition frei liegenden  $\text{CuInSe}_2$ -Seite oder nach Umdrehen des Probenstapels von der  $\text{ZnO}$ -Seite aus.

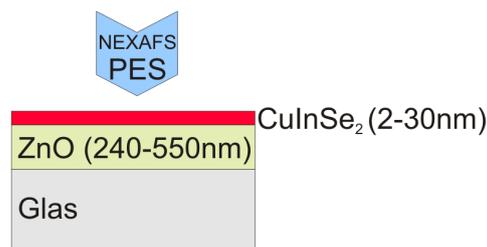


Abbildung 6.1: *Glas/ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Schichtstapel mit dünnem Absorber zur Untersuchung von der Oberseite.*

### 6.1.1 Annäherung von der CuInSe<sub>2</sub>-Seite

Versuche, den CuInSe<sub>2</sub>-Absorber wie in Abb. 6.1 dünn zu präparieren, scheiterten an der Eigenschaft des Absorbers im dreistufigen PVD-Prozess große Kristalle auszubilden. Die Verknappung des zur Verfügung gestellten Materials führte zu Lücken zwischen den CuInSe<sub>2</sub>-Kristallen. Da aus Veröffentlichungen wie von Caballero et al. [20] bekannt ist, dass die CuInSe<sub>2</sub>-Kristalle ihre Größe vor allem in der kupferreichen Phase am Ende der zweiten PVD-Stufe erlangen, hätte eine Abscheidung in nur einer Prozessstufe diesen Effekt sicherlich verringert. Die Vergleichbarkeit mit der Grenzfläche nach einem Dreistufenprozess wäre jedoch fraglich, da im Folgenden gezeigt wird, dass die Grenzfläche gerade von der ersten kupferfreien Stufe stark beeinflusst wird. Für Untersuchungen an Proben mit alternativer Chalkopyritdeposition, wie zum Beispiel Druckverfahren, kann eine gezielt dünne Absorberdeposition eine gute Präparationsmethode sein. Die Vorteile dieses Verfahren liegen in seiner Einfachheit und der Option am wirklichen Tandemprobenstapel messen zu können. So könnten sowohl Einflüsse der im Folgenden beschriebenen ablösbaren Substrate vermieden als auch Einflüsse der darunter liegenden unteren Solarzelle untersucht werden.

Nachträgliches mechanisches Ausdünnen des Absorbers ist nicht möglich. Für eine kontrollierte Annäherung an die Grenzfläche auf einige nm sind sehr feine Schleifschritte nötig. Löst sich bei diesem Vorgang einer der großen CuInSe<sub>2</sub>-Kristalle von der Grenzfläche, so zerstört dieser die Oberfläche.

Nasschemisches selektives Ätzen von CuInSe<sub>2</sub> ist nicht möglich, da hierfür Säuren wie Brom-Methanol oder Königswasser von Nöten sind, durch die das angrenzende ZnO stark angegriffen würde.

Abputtern des Absorbers wurde ausgeschlossen. Die Selektivität des Sputterprozesses gegenüber den einzelnen chemischen Elementen der Probe verfälscht deren Zusammensetzung an der Oberfläche, was bei oberflächensensitiven Methoden wie XPS zu Fehlinterpretationen führt.

### 6.1.2 Annäherung von der ZnO-Seite

Eine alternative Möglichkeit besteht darin, sich der CuInSe<sub>2</sub>/ZnO-Grenzfläche von der ZnO-Seite aus zu nähern. Hierzu muss der Schichtstapel nach der CuInSe<sub>2</sub>-Deposition umgedreht werden. Des Weiteren muss die Präparation variable ZnO-Schichtdicken im Bereich von 2-30nm ermöglichen.

Die ZnO-Schichtdickenvariation ist unproblematisch, ZnO lässt sich auf Substraten wie Molybdän oder Glas in ca. 20nm dünnen, geschlossenen Schichten aufputtern. Alternativ kann

## 6.1. Annäherung an die Grenzfläche

man ZnO, wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, nasschemisch ätzen. Hierzu wird 10%ige Essigsäure genutzt, wodurch das ZnO selektiv geätzt wird ohne den darunter liegenden Absorber anzugreifen.

Um den  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}/\text{Substrat}$ -Probenstapel nach der Präparation umzukehren, wurden verschiedene Ansätze verfolgt.

### Abscheiden auf Schichtgittern

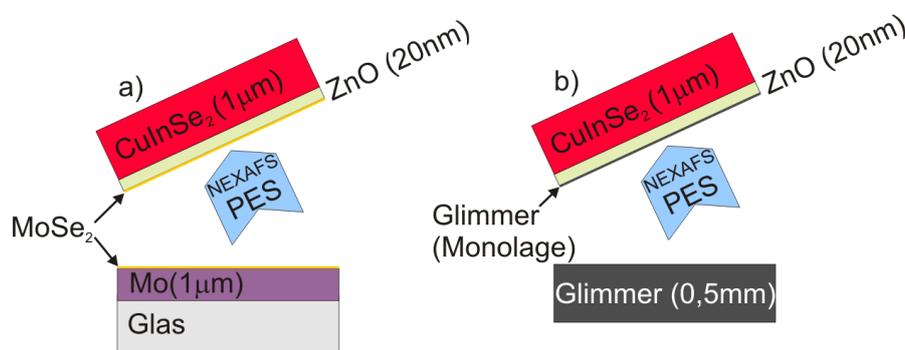


Abbildung 6.2: a)  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}/\text{MoSe}_2/\text{Mo}/\text{Glas}$ -Stapel und b)  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}/\text{Glimmer}$ -Stapel mit dünnem ZnO zur Untersuchung von der Unterseite.

Scheidet man Chalkopyritsolarzellen mit PVD-Verfahren auf Molybdänrückkontakten ab, so bildet sich dazwischen eine dünne  $\text{MoSe}_2$ -Schicht.  $\text{MoSe}_2$  gehört zu den Schichtgitterkristallen, bei denen sich Gitterflächen bilden, die zueinander nur mit Van-der-Waals-Kräften gebunden und somit in dieser Ebene leicht zu spalten sind. Auf Basis dieses Wissens wurde auf Glassubstraten aufgebrachtes Molybdän 1min lang in der in Abschnitt 5.2.2 vorgestellten PVD-Kammer selenisiert. Anschließend wurden dünne ZnO-Schichten aufgesputtert und später  $\text{CuInSe}_2$ -Absorber abgeschieden. Die so präparierten Proben konnten in der mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox der CISSY-Anlage (siehe Abschnitt 5.1.1) zwischen den einzelnen  $\text{MoSe}_2$ -Lagen aufgespalten und ohne Luftkontakt mittels XPS analysiert werden (siehe Abb. 6.2 a)). Jedoch funktionierte das Abziehen der Proben nicht reproduzierbar, wodurch sich diese Präparationsmethode im Hinblick auf begrenzte Messzeiten am Synchrotron disqualifizierte.

Als zweite Option der Abscheidung auf Schichtgittern wurde eine ca 20nm dicke ZnO-Schicht auf Glimmersubstraten abgeschieden. Glimmer gehört zu den Schichtsilikaten und ist gegenüber Arbeitstemperaturen von 550°C stabil. Die einzelnen Silikatschichten lassen sich einfach voneinander abspalten. Auch mit dem  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Stapel lässt sich der Glimmer, wie in Abb. 6.2 b) dargestellt, spalten. Teilweise bleiben mehrere Glimmerschichten an der Probe hängen. Die verbleibenden Schichten können einzeln mit Klebeband von der Probe gezogen werden, wodurch im Fall der letzten Schicht mit einer Verschmutzung der Probe zu rechnen ist, da die letzte Glimmerschicht auf der Probe zurück bleibt. Da Glimmer nicht leitfähig ist, können diese Proben für XPS-Messungen jedoch nicht ausreichend kontaktiert werden.

### Abflotieren von Proben

Aus der Probenpräparation für Transmissionselektronenmikroskope (TEM) ist ein Verfahren bekannt, das als Abflotieren bezeichnet wird. Hierbei wird der Unterschied zwischen den Benetzbarkeiten von Kohlenstoff und Glimmer genutzt, wobei Kohlenstoff hydrophob ist und Glimmer hydrophil. Auf einem Glimmersubstrat wird eine 1-2 monolagige Schicht Kohlenstoff aufgedampft, auf die dann die eigentliche Probe aufgebracht wird. Bei vorsichtigem schrägen Eintauchen der Probe in ein Wasserbad dringt das Wasser, von der Benetzbarkeit des Glimmers getrieben, zwischen Kohlenstoffschicht und Glimmer ein. Durch die Hydrophobie des Kohlenstofffilms schwimmt dieser auf der Wasseroberfläche auf. Der Kohlenstofffilm mit der eigentlichen Probe obenauf kann nun mit einem für TEM-Messungen üblichen Probenhaltersieb abgeschöpft werden.

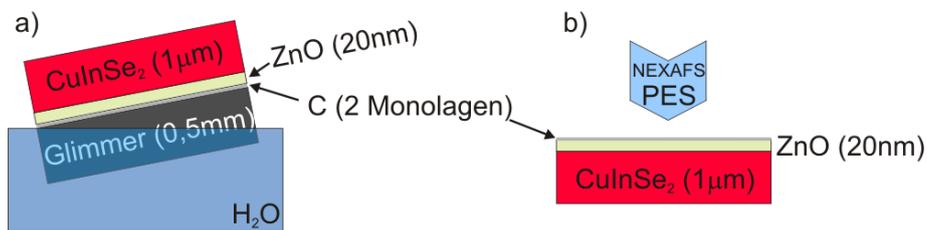


Abbildung 6.3: a)  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}/\text{C}/\text{Glimmer}$ -Flotierprobe mit dünnem ZnO. b) Untersuchung von der Unterseite aus.

Mithilfe einer zusätzlichen Kohlenstoffschicht von ca. 2 Monolagen zwischen Glimmer und ZnO (siehe Abb. 6.3 a)) ist es möglich, den  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}/\text{C}$ -Stapel vom Substrat herunter zu flotieren. Der hierbei auf der Probe verbleibende Kohlenstofffilm (siehe Abb. 6.3 b)) ist leitfähig, dämpft jedoch die Signale der eigentlichen Probe bei oberflächensensitiven Messungen. Der aufschwimmende  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}/\text{C}$ -Stapel ist weniger als  $2\mu\text{m}$  dick. Er lässt sich mithilfe von Kohlenstoffklebeband von der Wasseroberfläche abheben, jedoch entstehen dabei Risse in der Probe. Diese verfälschen die Messungen, da sie Flächen freilegen, die nicht zur gewünschten Oberfläche gehören. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist der Wasserkontakt der Probe. Auch wenn der direkte Kontakt der  $\text{ZnO}/\text{CuInSe}_2$ -Probe bei geschlossen bleibendem Kohlenstofffilm verhindert wird, bleibt eine zusätzliche Kontaminierung der zu messenden Probenoberfläche mit Wasser.

### Ablöseproben

Für die Ablöseproben werden  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Stapel auf wasserlöslichen Salzkristallen abgeschieden. Bei den Salzen handelt es sich um kommerzielle  $1\text{x}1\text{x}1\text{cm}$   $\text{NaCl}$ - und  $\text{KBr}$ -Einkristalle, welche kurz vor der  $\text{ZnO}$ -Abscheidung gespalten werden, um eine saubere und glatte Oberfläche zu erhalten. Auf diese Substrate werden  $i\text{-ZnO}$  und  $\text{ZnO}:\text{Al}$ -Schichten aufgesputtert. Die Dicke der  $\text{ZnO}$ -Schichten variiert zwischen  $240\text{nm}$  und  $550\text{nm}$ . Im Anschluss werden die  $\text{CuInSe}_2$ -Absorber mit einem dreistufigen PVD-Prozess aufgebracht, wobei die maximale Substrattemperatur  $T_S$  von Deposition zu Deposition variiert wird um Temperaturabhängigkeiten der Grenzflächenreaktion zu untersuchen.

Der Aufbau der Proben nach der Absorberdeposition ist in Abb. 6.4 a) skizziert. An diesem Präparationschritt wird der Absorberober das erste Mal mit XPS untersucht. Für den nächsten

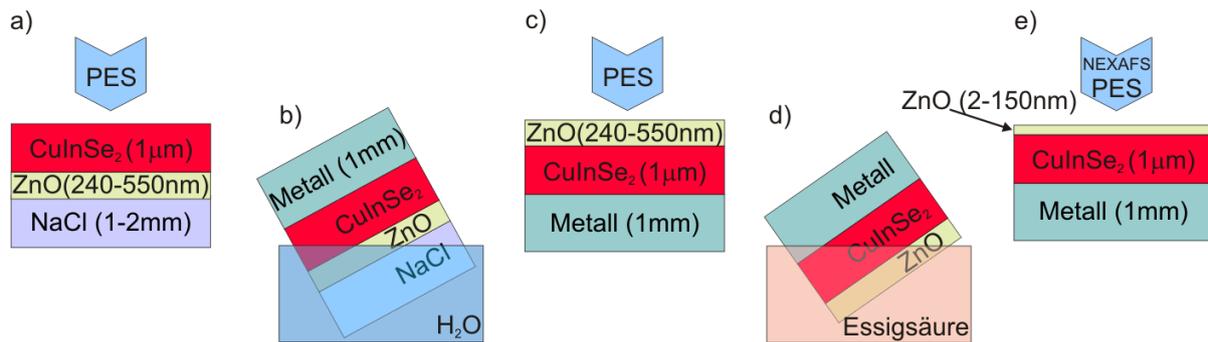


Abbildung 6.4:  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}/\text{NaCl}$ -Probe. a) Messen der Absorberoberseite, b) Ablösen des  $\text{NaCl}$ , c) Messen von der  $\text{ZnO}$ -Unterseite, d) Ätzen des  $\text{ZnO}$  und e) Messen von der geätzten Unterseite.

Schritt wird der Probenstapel umgedreht, hierzu wird ein 1 mm dickes Edelstahlplättchen mit leitfähigem Silberepoxydkleber auf die Absorberoberfläche geklebt, um den Probenstapel zu stabilisieren. Anschließend wird der Salzkristall, wie in in Abb. 6.4 b) angedeutet, in Wasser aufgelöst. Die so freigelegte  $\text{ZnO}$ -Unterseite wird wiederum mit XPS gemessen, siehe Abb. 6.4 c). Anschließend wird das  $\text{ZnO}$  in Abb. 6.4 d) in 10%-iger Essigsäure in 3-8 Schritten abgeätzt. Die  $\text{ZnO}$ -Ätzgeschwindigkeit betrug bei 10%-iger Essigsäure etwa 80 nm pro 10 s. Die so freigelegten Oberflächen (siehe Abb. 6.4 e)) werden zwischen den Ätzschritten jeweils mit XPS untersucht. So kann die Diffusion von Kupfer, Indium und Selen aus dem Absorber ins  $\text{ZnO}$  bis zum Erreichen der Grenzfläche verfolgt werden. Die  $\text{CuInSe}_2$ -Oberfläche wird von Essigsäure oder auch Salzsäure nicht angegriffen, so dass versehentliches Ätzen über die Grenzfläche hinaus nicht vorkommt. Auf Basis der so gesammelten Erfahrung wurden auch Proben für Synchrotronuntersuchungen präpariert, bei denen gezielt ein dünner  $\text{ZnO}$ -Film auf der eigentlichen Grenzfläche verbleibt. Diese Proben wurden wie in Abb. 6.4 c) präpariert und mit NEXAFS analysiert.

Terheggen et al. [11] präparierte  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{ZnO}/\text{NaCl}/\text{Glas}$ -Proben auf Glassubstraten mit aufgetragenen  $\text{NaCl}$ -Schichten. Diese Technik erlaubt größere Probenflächen. Jedoch hat diese  $\text{NaCl}$ -Oberfläche eine höhere Rauigkeit, was das  $\text{ZnO}$ -Wachstum stört, wodurch beim Ätzen, wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, verstärkte Kraterbildung auftritt.

## 6.2 Probenpräparation

Um die Präparation einzelner Proben nachvollziehen zu können, werden die Präparationsparameter am Ende dieses Kapitels in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Proben werden dort mit Kürzeln versehen, die in den Kapiteln 7, 8 und 9 als Probenbezeichnungen genutzt werden. Im Folgenden werden die einzelnen Präparationsschritte und der jeweils in Tabelle 6.1 aufgenommene Wert detailliert beschrieben.

### Dreistufiger $\text{CuInSe}_2$ -Prozess

Alle hier vorgestellten Proben wurden in einem von Contreras et. al. [98] entwickelten dreistufigen PVD-Prozess gefertigt. Dieser erlaubt nicht nur eine Stöchiometrieontrolle über das LLS-Signal, sondern liefert darüber hinaus bislang die Solarzellen höchsten Wirkungsgrades. Die drei Stufen bezeichnen Phasen des Prozesses, in denen die Zusammensetzung des Teilchendampfes sowie die Substrattemperatur  $T_S$  variiert wird.

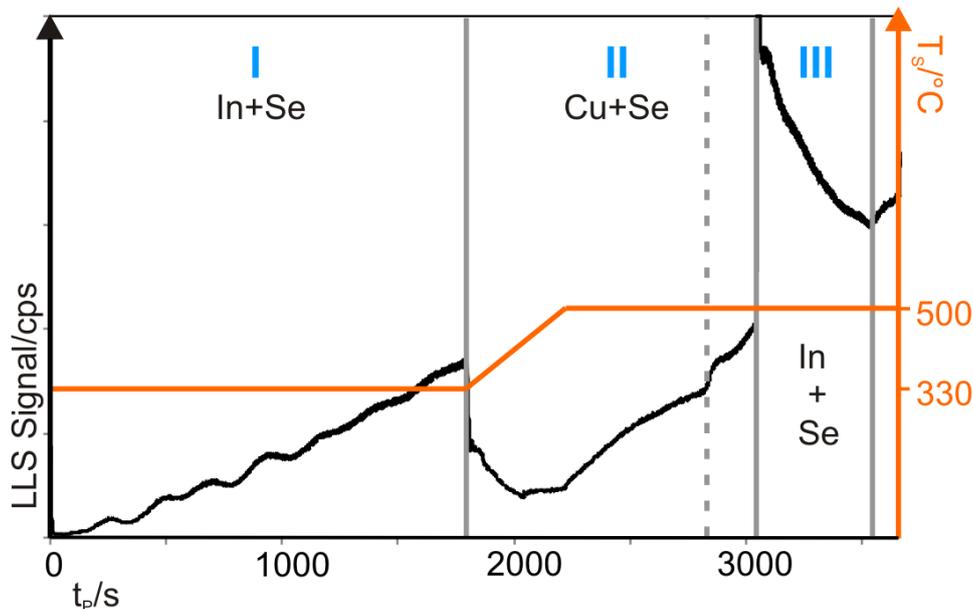


Abbildung 6.5: Laserstreulichtsignal aufgetragen über die Prozessdauer  $t_P$  eines  $\text{CuInSe}_2$ -Dreistufenprozesses. Die einzelnen Stufen werden mit durchgezogenen Linien getrennt. Der Zeitpunkt der Stöchiometrie ist mit einer gestrichelten Linie markiert. Rechts ist die Substrattemperatur aufgetragen.

In Abbildung 6.5 ist ein für  $\text{CuInSe}_2$  typisches LLS-Signal dargestellt. Zusätzlich ist auf der rechten Achse die Substrattemperatur über die Prozessdauer  $t_P$  eingezeichnet. Die drei Stufen sind mit durchgezogenen Linien voneinander abgetrennt.

Innerhalb der ersten Stufe wird Indium und Selen aufgebracht. Hierbei werden die Dampfströme der einzelnen Elemente so eingestellt, dass Selen im Überschuss angeboten wird. Die Wachstumsrate des  $\text{In}_2\text{Se}_3$  auf dem Substrat wird also von der Indiumrate bestimmt. Im LLS-Signal ist der Wechsel von konstruktiven und destruktiven Interferenzen mit wachsender Schichtdicke zu erkennen.

Mit Beginn der zweiten Prozessstufe wird die Substrattemperatur auf die finale Depositionstemperatur  $T_S$  erhöht, da diese zur Bildung großer und hochwertiger  $\text{CuInSe}_2$ -Kristalle benötigt wird. Die Kupferquelle wird geöffnet und die Indiumquelle geschlossen.

Die im LLS-Signal zwischen 2000s und 2250s zu sehenden Knicke werden von unterschiedlichen Heizraten in der Prozesssteuerung verursacht. Bei 2250s erreichen die Lampen ihre Maximaltemperatur.

Wenn das vorher deponierte  $\text{In}_2\text{Se}_3$  mit Kupfer zu  $\text{CuInSe}_2$  abgesättigt ist, bilden sich in der kupferreichen Phase  $\text{CuSe}$ -Kristalle. Diese streuen das Laserlicht stärker, so dass es zu einem erneuten Anstieg im LLS-Signal kommt. Dieser Punkt ist in Abb. 6.5 mit einer gestrichelten

Linie markiert.

In der kupferreichen Phase steigt die  $\text{CuInSe}_2$ -Kristallgröße. Wegen der CuSe-Kristalle ist diese Phase aber als Absorber ungeeignet. Aus diesem Grund berechnet man die Dauer der zweiten Stufe so, dass an ihrem Ende ein Cu/In-Verhältnis von 1,3 erreicht wird, um dann in der dritten Stufe das Cu/In-Verhältnis durch weitere Zugabe von Indium auf 0,9 zu verringern. Dem etwas unter dem stöchiometrischen Wert liegenden Kupfergehalt und den mit ihm einhergehenden Kupferfehlstellen  $V_{\text{Cu}}$  wird die p-Leitfähigkeit des  $\text{CuInSe}_2$  zugeschrieben [21].

Nach Ende der dritten Stufe erfolgt eine Ausheilphase bei konstanter Depositionstemperatur und Selenegendruck, um die Kristallqualität weiter zu steigern.

Durch den Fokus dieser Arbeit auf die  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzfläche ist die exakte Dicke des Absorbers unwichtig, sie beträgt 1-1,5  $\mu\text{m}$ . Die Stöchiometrie wird durch den Dreistufenprozess eingestellt und wurde an auf Glas abgeschiedenen Referenzproben für jeden Prozess mit Röntgenfluoreszenzmessungen kontrolliert. Von Bedeutung für die Diffusions- und Grenzflächenprozesse ist die finale Depositionstemperatur  $T_S$  sowie die Dauer des Prozesses  $t_P$ . Der Wert von  $t_P$  ist die Dauer aller drei Stufen in Sekunden.  $T_S$  wurde im Rahmen der hier gezeigten Versuchsreihen zwischen 470°C und 530°C variiert. Aufgrund von veröffentlichten Wirkungsgraden von  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen mit ZnO Rückkontakten, sowie  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{ZnO}$ -Superstratsolarzellen wird eine deutliche Veränderung der Grenzflächeneigenschaften bei 500°C erwartet [10, 13, 11].

In Tabelle 6.1 sind die jeweiligen Werte  $T_S$  und  $t_P$  aufgeführt.

### Sputtern des ZnO

Bei einem Großteil der in dieser Arbeit verwendeten Proben wurde ZnO:Al in einem Sputtersystem mit einer Beschichtungsfläche von 30x30cm<sup>2</sup> aufgebracht. Diese ermöglicht das gleichzeitige Beschichten von ganzen Probenserien. Einzelne Proben wurden aufgrund nötig werdender erhöhter Flexibilität direkt in der CISSY-Anlage (siehe Abschnitt 5.1.1) gesputtert. Hierbei handelt es sich um ein Magnetronsystem mit einer Abscheidefläche von 2,54x2,54cm<sup>2</sup>. Dieses ist durch kurze Substrateinbauzeiten für Kleinstserien von bis zu 4 Salzkristallen besonders geeignet. In beiden Anlagen hatten die n-dotierten Targets eine Zusammensetzung von 98gew.% ZnO und 2gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Die in der 30x30cm<sup>2</sup>-Anlage gesputterten ZnO:Al-Schichten haben eine Dicke  $d_{\text{ZnO}}$  von circa 240nm, die Substrate wurden beim Sputtern auf 165°C (*HT*) geheizt, um die Qualität der Kristalle zu verbessern.

Die in der CISSY-Anlage gesputterten ZnO:Al-Schichten haben eine Dicke  $d_{\text{ZnO}}$  von 550nm und wurden bei Raumtemperatur (*RT*) abgeschieden.

In der CISSY-Anlage wurden zusätzlich auch Proben mit 430nm undotiertem i-ZnO beschichtet. Deren Präparation unterscheidet sich zum ZnO:Al nur durch Verwendung eines reinen ZnO-Targets.

In Tabelle 6.1 wird der  $d_{\text{ZnO}}$  Wert, die verwendete Sputtertemperatur *RT* oder *HT* sowie die jeweilige Dotierung n oder i aufgenommen.

## Kapitel 6. Aufbau der Proben

---

### Substrat

Die Verwendung von Einkristallen als Substrat limitiert die Probengröße auf etwa 9x9mm. Die Kristalle sind 10x10mm groß und werden in der PVD-Anlage in einen extra Glassubstrathalter eingelegt.

In Tabelle 6.1 steht, ob jeweils NaCl-Einkristalle oder KBr-Einkristalle verwendet wurden.

### Ätzen des ZnO

Um sich der Grenzfläche zwischen ZnO und  $\text{CuInSe}_2$  nachträglich zu nähern, wird die ZnO-Schicht nasschemisch ausgedünnt. ZnO lässt sich mit verschiedenen Säuren leicht abätzen. Linke stellte fest [99], dass die Ätzgeschwindigkeit stark von der Beschaffenheit des ZnO abhängt. Er deponierte ZnO auf rauen Oberflächen wie polykristallinem  $\text{CuInS}_2$ . In den Tälern der Strukturen kam es zu Störungen im ZnO in Form von makroskopischen Rissen. Nach kurzem Ätzen der ZnO/ $\text{CuInS}_2$ -Proben sind entlang dieser gestörten Bereiche Krater, die bis zum Absorber hinunterreichen, zu sehen. Gleichzeitig bleibt die ZnO-Schicht auf den Absorberkristallen noch deutlich stehen.

Da das ZnO bei den in dieser Arbeit beschriebenen Proben auf die relativ glatten Oberflächen der Salzeinkristalle aufgebracht wurde, sollten sich Störungen wie von Linke beschrieben nicht ergeben.

Hüpkes et al. [100] beschreiben den ZnO-Ätzvorgang ausführlich. Wie in 3.2 erwähnt, bilden sich bei den üblichen Sputterprozessen die Kristalle mit der zinkterminierten (001)-Ebene an ihrer Oberfläche aus. Die Zinkatome dieser Ebene sind an drei tiefer liegende Sauerstoffatome gebunden und besitzen ein ungepaartes Valenzelektron an der Oberfläche. Durch die Asymetrie der Bindung an den darunterliegenden Sauerstoff besitzt das Zinkatom zur Oberfläche hin eine positive Partialladung. Das durch die wässrige Lösung der Essigsäure entstehende Oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  kann hier nicht angreifen. Der Ätzvorgang startet deshalb an Korngrenzen oder Gitterfehlstellen, wo die Säure Zugriff auf besser ätzbare Gitterebenen hat. Hierdurch kommt es zur Kraterbildung.

Da die in dieser Arbeit untersuchten Proben von ihrem Salzsubstrat abgelöst und umgedreht wurden, sollte vermehrt die (00 $\bar{1}$ )-Ebene oben liegen. Diese Ebene ist sauerstoffterminiert. Die Sauerstoffatome besitzen durch das Aufbrechen der Kristallstruktur eine negative Partialladung zur Oberfläche hin, an der das positiv geladene Oxonium direkt angreifen kann. Die von Hüpkes beschriebene Kraterbildung sollte in dieser Konstellation also nicht auftreten.

Die hier vorgestellten Proben wurden mit Essigsäure geätzt. Im Vorfeld wurde eine 10%ige Konzentration der Säure als gut handhabbar ermittelt. So zeigt Risch [101], dass die am HZB hergestellten 230nm dicken ZnO:Al-Schichten, auf Glas oder  $\text{CuInSe}_2$ -Absorber gesputtert, mit 10%iger Essigsäure innerhalb von 60s komplett heruntergeätzt werden. Die angegebene Ätzzeit  $t_A$  beinhaltet jeweils einen fünfsekundigen Spülschritt in frischer Säure derselben Konzentration. Einzelne Proben wurden am Ende der Messreihe zusätzlich 10s in 5%iger HCl-Lösung geätzt. Der Wert von  $t_A$  mit 10%iger Essigsäure wird jeweils bei den einzelnen Messungen in den Kapiteln 7, 8 und 9 angegeben. Die zusätzlich 10s in 5%iger HCl geätzten Proben sind mit +HCl gekennzeichnet.

### 6.2.1 Tabelle Präparationskennzahlen

Die Präparationskennzahlen der in dieser Arbeit verwendeten Proben sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Angegeben sind in dieser Reihenfolge das von hier an als Probenname verwendete Kürzel, die Substrattemperatur  $T_S$  des PVD-Prozesses, die Prozessdauer  $t_P$  und die intern fortlaufende Prozessnummer, die verwendete ZnO-Sputtertemperatur  $T_{ZnO}$  ( $HT$ : 165°C, 30x30cm<sup>2</sup>-Anlage oder  $RT$ : 22°C, 2,54x2,54cm<sup>2</sup>-Anlage), die ZnO-Dotierung (n oder i), die ZnO-Schichtdicke  $d_{ZnO}$ , das verwendete Salzsubstrat (NaCl oder KBr) sowie die an dieser Probe angewendeten Messmethoden.

Tabelle 6.1: *Namen und Präparationskennzahlen der in dieser Arbeit verwendeten ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben*

Probenname	$T_S$ /°C	$t_P/s$	Proz. Nr.	$T_{ZnO}$ /°C	Dotierung	$d_{ZnO}$ /nm	Salz	Messungen
i480	480	2478	2048	22	i	430	NaCl	XPS
i520	520	2365	2049	22	i	430	NaCl	XPS
Al510Na	510	3564	2061	165	n	240	NaCl	XPS
Al510K	510	3564	2061	165	n	240	KBr	XPS
Al <sub>HT</sub> 480	480	3498	2067	165	n	240	NaCl	XPS, NEXAFS
Al <sub>HT</sub> 490	490	3594	2066	165	n	240	NaCl	XPS, NEXAFS
Al <sub>RT</sub> 500	500	3666	2070	22	n	550	NaCl	XPS, NEXAFS
Al <sub>HT</sub> 510	510	4116	2063	165	n	240	NaCl	XPS, NEXAFS
Al <sub>RT</sub> 520	520	3510	2069	22	n	550	NaCl	XPS, NEXAFS
Al <sub>HT</sub> 490K	490	3594	2066	165	n	240	KBr	XPS(HIKE), NEXAFS
Al <sub>RT</sub> 520K	520	3510	2069	22	n	550	KBr	XPS(HIKE), NEXAFS
Al <sub>HT</sub> 520	520	3510	2069	165	n	240	NaCl	Ellipsometrie



# Kapitel 7

## Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2$ /i-ZnO-Grenzflächen für $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Superstratsolarzellen

Wie in Kapitel 1 beschrieben, bedarf die Herstellung von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzellen in Superstratkonfiguration der Abscheidung von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  auf i-ZnO. Um die dabei auftretenden Grenzflächenreaktionen zu vereinfachen, wird in dieser Arbeit die  $\text{CuInSe}_2$ /i-ZnO-Grenzfläche untersucht.

Die Einflussfaktoren der Grenzflächeninterdiffusion und Fremdphasenbildung beim Abscheiden von  $\text{CuInSe}_2$  auf ZnO wurden in den Abschnitten 2.2 und 3.2 mittels "ChemSage"- und DFT-Kalkulationen theoretisch betrachtet.

Um diese Voraussagen experimentell zu überprüfen, wurde  $\text{CuInSe}_2$  bei verschiedenen Temperaturen auf i-ZnO abgeschieden. Vorausgegangene Experimente zum Beispiel von Nakada et al. [10] oder Terheggen et al. [11] zeigen eine die Effizienz der Solarzellen einschränkende Grenzflächenreaktion bei  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Depositionstemperaturen über  $500^\circ\text{C}$ .

Aufgrund dieser Werte wurden die in diesem Kapitel behandelten  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten bei  $480^\circ\text{C}$  (Probe i480) und  $520^\circ\text{C}$  (Probe i520) abgeschieden, um die  $\text{CuInSe}_2$ /i-ZnO-Grenzfläche vor und nach der von Nakada [10] und Terheggen [11] beobachteten Grenzflächenreaktion untersuchen zu können.

Die Proben wurden, wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, präpariert. Die Präparation erlaubt ein Ablösen und Umdrehen des  $\text{CuInSe}_2$ /i-ZnO-Stapels zu i-ZnO/ $\text{CuInSe}_2$ -Proben. Das verwendete Messverfahren der Röntgenelektronenspektroskopie (XPS, siehe Abschnitt 4.2) erlaubt Rückschlüsse auf die elektronische Konfiguration der Probenelemente sowie quantitative Aussagen über die Probenzusammensetzung.

Die hier durchgeführten XPS-Messungen haben eine Informationstiefe von wenigen nm, die von der jeweiligen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen abhängt. Durch nasschemisches Abätzen waren Messungen im i-ZnO mit schrittweiser Annäherung an die i-ZnO/ $\text{CuInSe}_2$ -Grenzfläche möglich.

Somit kann in Abschnitt 7.1 mit der quantitativen Auswertung die Diffusion von Kupfer,

Indium und Selen ins i-ZnO untersucht werden. Um auftretende Fremdphasen sowie Fehlstellen und Dotierungen zu identifizieren, wird in Abschnitt 7.2 die chemische Umgebung sowie die Elektronenkonfiguration der gemessenen Elemente mithilfe der kinetischen Energie der Primär- und Augerelektronen betrachtet.

### 7.1 Quantitative Auswertung der XPS-Messungen an i-ZnO/ $\text{CuInSe}_2$ -Proben

In Tabelle 6.1 sind die einzelnen Präparationsschritte der Proben i480 und i520 zusammengefasst. Die Proben sind auf NaCl-Einkristallen präpariert, auf die parallel 430nm i-ZnO in der Sputteranlage der CISSY-Anlage bei Raumtemperatur aufgebracht wurden. Auf das i-ZnO wurden mit dreistufigen PVD-Prozessen (siehe Abschnitt 6.2) bei 480°C (i480) und 520°C (i520) je ca. 1 $\mu\text{m}$   $\text{CuInSe}_2$  abgeschieden. Die i-ZnO-Rückseiten wurden nach dem Ablösen vom NaCl-Einkristall in sechs Ätzschritten (0-55s) von der ZnO-Seite aus mit XPS gemessen. Die Dicke der i-ZnO-Schicht auf dem  $\text{CuInSe}_2$  durch Ätzen zu variieren, ermöglicht tiefenabhängige Untersuchungen in den i-ZnO-Schichten durch XPS-Messungen mit der Magnesium  $K\alpha$ -Linie (1253,6eV) der CISSY-Röntgenquelle (siehe Abschnitt 5.1.1). Um alle in der Probe verwendeten Elemente zu erfassen, wurden für die quantitative Auswertung die Linien  $\text{Cu}2p_{3/2}$ ,  $\text{Zn}2p_{3/2}$ ,  $\text{Se}3d$ ,  $\text{In}3d_{5/2}$  sowie  $\text{O}1s$  verwendet.

Bei den durchgeführten Messungen in einer ZnO-Matrix und einer Anregungsenergie von 1253,6eV betragen die mittleren freien Weglängen 0,76nm für die Elektronen der  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linien, 1,58nm für  $\text{O}1s$ , 0,92nm für  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , 1,72nm für  $\text{In}3d_{5/2}$  und 2,31nm für die Elektronen der  $\text{Se}3d_{5/2}$ -Linien. Diese Werte wurden mit dem Programm QUASES-IMFP-TPP2M [86] berechnet, in welches das gewünschte Matrixmaterial sowie die kinetische Energie der gemessenen Linie einzugeben sind. Die Informationstiefen ( $x_I$ ) der in diesem Kapitel quantitativ ausgewerteten XPS-Messungen betragen mit diesen Werten 2,3nm für Zink, 4,7nm für Sauerstoff, 2,8nm für Kupfer, 5,2nm für Indium sowie 6,9nm für Selen.

Abbildung 7.1 zeigt die an den ZnO-Rückseiten der Proben i480 und i520 aufgenommenen Übersichtsspektren. Auf den ungeätzten Proben (0s geätzt) ist vor allem ZnO sowie Kohlenstoff zu sehen. Mit dem Ätzen tauchen die aus dem  $\text{CuInSe}_2$  stammenden Elemente Kupfer, Indium und Selen auf, wobei die  $\text{Se}3d$ -Linien in der Übersicht kaum zu erkennen sind. Die Detailspektren der XPS-Linien werden in Abschnitt 7.2 gezeigt. Sie wurden, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, mit Voigtfunktionen angepasst; die einzelnen Funktionen dieser Anpassungen sind in Abschnitt A.3 aufgelistet. Um die verschiedenen Wirkungsquerschnitte der Linien, die freien Weglängen der Elektronen im ZnO sowie die Transmissionsfunktion des Detektors zu berücksichtigen, wurden die Flächenintegrale unter den Elektronenlinien dann mit den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Formeln 4.4, 4.6 und 4.7 korrigiert. Außerdem wurde die in Abschnitt 4.2 abgeschätzte Oberflächenschicht von 1,3nm Polyethylen mit einbezogen. Die so bestimmte elementare Zusammensetzung der gemessenen Oberflächen im Probenstapel ergibt, aufgetragen über die Annäherungsschritte, eine Art Tiefenprofil der Probenzusammensetzung. Die in den Tabellen 7.1 und 7.2 angegebenen Fehler entsprechen der in Abschnitt 4.2.1 thematisierten Abschätzung.

## 7.1. Quantitative Auswertung der XPS-Messungen an i-ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben

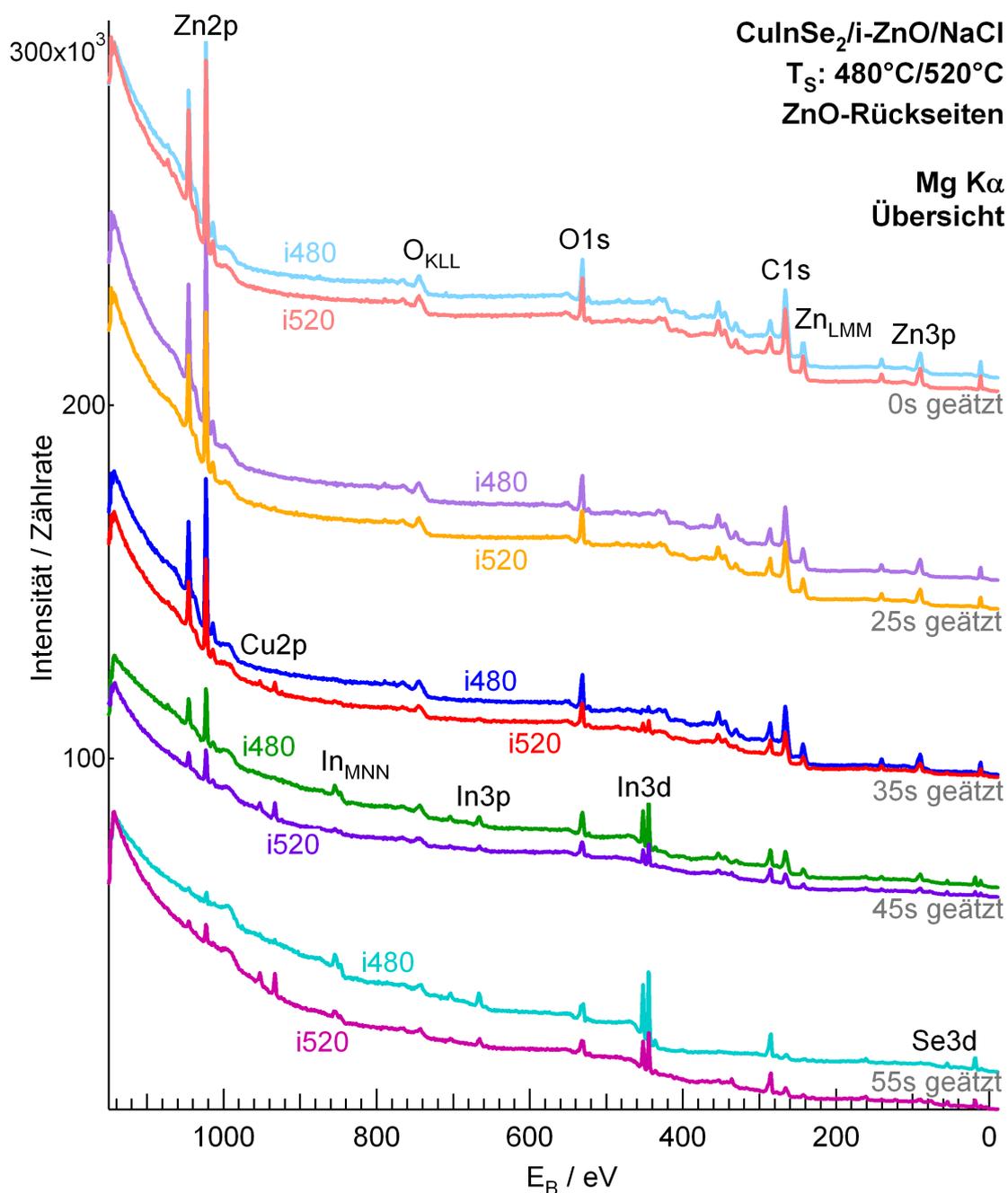


Abbildung 7.1: XPS-Übersichtsspektren der Proben i480 und i520 (siehe Tabelle 6.1), aufgenommen nach verschiedenen Ätzschritten von der ZnO-Seite aus. Die Spektren sind übersichtshalber vertikal gegeneinander verschoben.

## Kapitel 7. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2$ /i-ZnO-Grenzflächen für $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Superstratsolarzellen

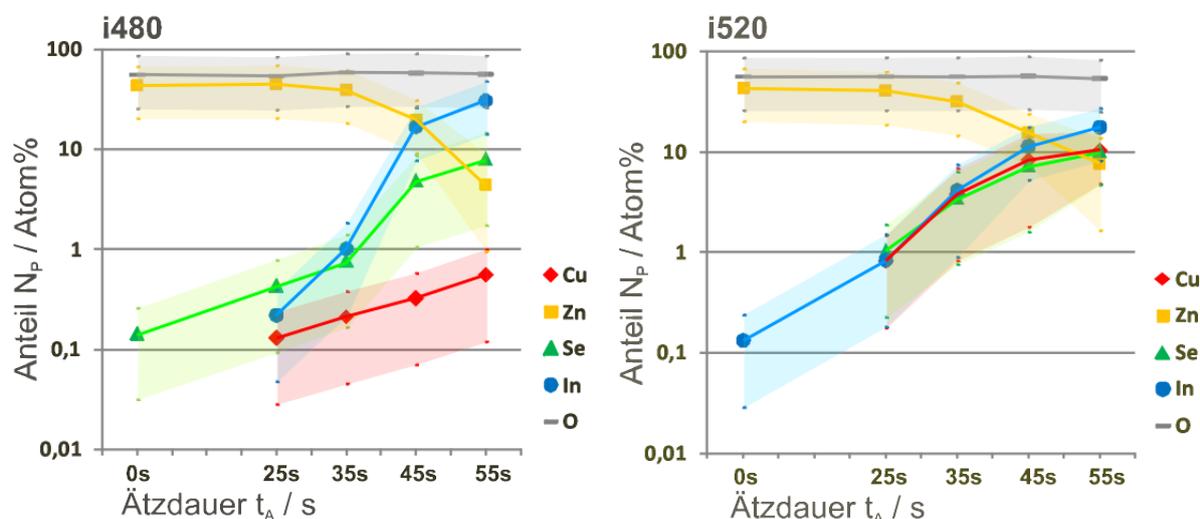


Abbildung 7.2: Mit XPS bestimmte Anteile  $N_p A$  der Proben-Oberflächenzusammensetzung in Atomprozent logarithmisch aufgetragen über die Ätzdauer  $t_A$  der jeweiligen Oberfläche. Gemessen wurden die i-ZnO-Rückseiten der Proben i480 und i520 nach verschiedenen Ätzschritten. Die Werte sind linear verbunden und die Fehlergrenzen farblich hinterlegt. Die  $\text{CuInSe}_2$ -Deposition auf i-ZnO erfolgte bei  $480^\circ\text{C}$  (Probe i480), beziehungsweise  $520^\circ\text{C}$  (Probe i520).

Abbildung 7.2 zeigt die mit Formel 4.7 errechnete Zusammensetzung der  $N_p\text{Cu}$ ,  $N_p\text{Zn}$ ,  $N_p\text{Se}$ ,  $N_p\text{In}$  und  $N_p\text{O}$  von zwei i-ZnO/ $\text{CuInSe}_2$ -Proben nach verschiedenen Ätzschritten. Die Zahlenwerte sind in den Tabellen 7.1 und 7.2 zu finden.

Die Ätzgeschwindigkeit kann durch das Auftreten von Dotierungen und Fremdphasen verändert werden. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass die Ätzgeschwindigkeit zu den höheren Ätzdauern hin abnimmt. Im Durchschnitt liegt die Ätzgeschwindigkeit in 10%iger Essigsäure hier bei 7,5nm pro Sekunde. Beim Vergleich zwischen verschiedenen Proben gleicher Ätzdauer ist zu beachten, dass die Ätztiefe durch das Auftreten verschiedener Fremdphasenanteile nicht identisch sein muss.

Bei der Interpretation der quantitativen XPS-Auswertung ist außerdem zu beachten, dass sich die Informationstiefen der Elemente unterscheiden. Die Informationstiefen betragen hier 2,3nm für Zink, 4,7nm für Sauerstoff, 2,8nm für Kupfer, 5,2nm für Indium sowie 6,9nm für Selen. Beim Herausrechnen dieses Einflusses mit Formel 4.6 wurde von einer homogenen Probe ausgegangen. Durch die Diffusion von Kupfer, Indium und Selen durch die Probe ist die Verteilung dieser Elemente mit einem Gradienten zur i-ZnO/ $\text{CuInSe}_2$ -Grenzfläche hin versehen, was den Vergleich zweier Elementanteile zueinander verfälscht.

Der maximale Unterschied der Informationstiefen besteht in diesem Fall zwischen Zink und Selen und beträgt 4,6nm, was etwa 9 ZnO Einheitszellen in [001]-Richtung entspricht. Das Beispiel der Indiumdiffusion in Probe i480 wird zeigen, dass sich der Indiumanteil durch 45s ätzen um 17Atom% ändert, das sind 0,38Atom% pro Sekunde ätzen. Unter der Annahme einer Ätzgeschwindigkeit von 7,5nm/s ergibt sich auf den 4,6nm maximalem Informationstiefenunterschied eine Änderung des Indiumanteils von 0,23Atom%.

## 7.1. Quantitative Auswertung der XPS-Messungen an i-ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben

Tabelle 7.1: Anteile  $N_{PA}$  in Atom% der Elemente Zink, Sauerstoff, Kupfer, Indium und Selen an der verschieden lang ( $t_A$  in s) in 10%iger Essigsäure geätzten ZnO-Rückseite der Probe i480. Informationstiefe  $x_I$  der jeweils genutzten Elektronenlinie.

Probe i480	$t_A$ 0s	$t_A$ 25s	$t_A$ 35s	$t_A$ 45s	$t_A$ 55s	$x_I$
$N_{PZn}/\%$	44 ±24	45 ±24	40 ±21	20 ±11	4 ±3	2,3nm
$N_{PO}/\%$	56 ±30	54 ±29	58 ±32	58 ±31	56 ±30	4,7nm
$N_{PCu}/\%$	0	0,1 ±0,1	0,2 ±0,2	0,3 ±0,3	0,6 ±0,4	2,8nm
$N_{PIn}/\%$	0	0,2 ±0,2	1 ±0,8	17 ±9	31 ±17	5,2nm
$N_{PSe}/\%$	0,1 ±0,1	0,4 ±0,3	0,8 ±0,6	5 ±4	8 ±6	6,9nm

Tabelle 7.2: Anteile  $N_{PA}$  in Atom% der Elemente Zink, Sauerstoff, Kupfer, Indium und Selen an der verschieden lang ( $t_A$  in s) in 10%iger Essigsäure geätzten ZnO-Rückseite der Probe i520. Informationstiefe  $x_I$  der jeweils genutzten Elektronenlinie.

Probe i520	$t_A$ 0s	$t_A$ 25s	$t_A$ 35s	$t_A$ 45s	$t_A$ 55s	$x_I$
$N_{PZn}/\%$	44 ±24	41 ±22	32 ±17	16 ±8	8 ±6	2,3nm
$N_{PO}/\%$	56 ±30	57 ±31	57 ±31	57 ±31	54 ±29	4,7nm
$N_{PCu}/\%$	0	0,8 ±0,7	4 ±3	8 ±7	10 ±6	2,8nm
$N_{PIn}/\%$	0,1 ±0,1	0,8 ±0,7	4 ±3	11 ±6	18 ±10	5,2nm
$N_{PSe}/\%$	0	1 ±0,8	4 ±3	7 ±6	10 ±6	6,9nm

Aufgrund der "ChemSage"-Simulationen am i-ZnO-CuInSe<sub>2</sub>-System (siehe Abschnitt 2.2 Systeme CS1, CS3, CS6, CS8 und CS10) lassen sich folgende Voraussagen machen. Wenn Indium und Selen auf ZnO trifft, wird In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebildet. ZnO ist nur dort stabil, wo Indium als In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorliegt. Das aus dem ZnO übrig bleibende Zink bildet ZnSe. In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> tritt auf, wo kein ZnO mehr verfügbar ist und reagiert zu CuInSe<sub>2</sub>, wenn Kupfer dazukommt. Überschüssiges Kupfer tritt in Form von Cu<sub>x</sub>Se auf, wobei "ChemSage" nur CuSe als auftretende Phase angibt. Die Bildungsenthalpien der infrage kommenden Phasen bei Standardbedingungen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

### Ungeätzt (0s geätzt)

Die an der frisch vom NaCl abgelösten Probe gemessenen Werte zeigen keine Unterschiede zwischen den Proben i480 und i520. Sie entsprechen der erwarteten stöchiometrischen ZnO-Zusammensetzung. Der Sauerstoffanteil liegt mit  $56 \pm 30 \text{Atom}\%$  höher als der von Zink mit  $44 \pm 24 \text{Atom}\%$ , was mit oberflächlich adsorbiertem Sauerstoff zu erklären ist. Die XPS-Linienenergien (siehe Abbildung 7.6) bestätigen das Auftreten von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , mit dem an der ZnO-Oberfläche durch den Wasserkontakt zu rechnen ist sowie Verbindungen aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff. Hierbei ist zu beachten, dass die Proben den Messbereich der XPS-Anlage eventuell nicht komplett ausfüllen, so dass zusätzlich Sauerstoff auf dem Probenträger detektiert werden kann.

### 25s in 10%iger Essigsäure geätzt

**Probe i480** verändert ihre Zusammensetzung nach dem ersten Ätzschritt von 25s Dauer kaum. Die Probenoberfläche scheint vor allem aus ZnO zu bestehen. Die gemessenen Kupfer- ( $0,1 \pm 0,1 \text{Atom}\%$ ), Indium- ( $0,2 \pm 0,2 \text{Atom}\%$ ) und Selenanteile ( $0,4 \pm 0,3 \text{Atom}\%$ ) müssten laut den in Abschnitt 3.2.2 genannten Quellen [57, 49, 51] noch in Form von Dotierungen im ZnO auftreten.

**Probe i520** zeigt schon leicht erhöhte Indium- ( $0,8 \pm 0,7 \text{Atom}\%$ ), Selen- ( $1 \pm 0,8 \text{Atom}\%$ ) und Kupferwerte ( $0,8 \pm 0,7 \text{Atom}\%$ ), sowie einen leichten Rückgang des Zinkanteils auf  $41 \pm 22 \text{Atom}\%$ . Da die gleichzeitige Dotierbarkeit von ZnO mit diesen Elementen bislang nicht untersucht wurde, kann das Auftreten erster Fremdphasen hier nicht ausgeschlossen werden. Um welche Phasen es sich hierbei handelt, ist bei so geringen Anteilen schwer zu sagen, da ein Teil ja weiterhin als Dotierung im ZnO vorliegen kann. Laut der "ChemSage"-Voraussagen kommen  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuSe}$  oder  $\text{CuInSe}_2$  infrage.

### 35s in 10%iger Essigsäure geätzt

**Probe i480**, zeigt nach 35s ätzen einen deutlich niedrigeren Indiumanteil von  $1 \pm 0,8 \text{Atom}\%$ . In diesem Fall ist die Wahrscheinlichkeit, dass Indium als Dotierung ( $\text{In}_{\text{Zn}}$ ) im ZnO vorliegt, hoch. Die Dotierung mit Aluminiumanteilen ist bis zu 2gew.% üblich und die Gitterfehlانpassung von Indium im ZnO ist laut Kirby et al. [50] um  $0,017 \text{nm}$  kleiner als die von Aluminium. Auch die Kupfer- ( $0,2 \pm 0,2 \text{Atom}\%$ ) und Selenanteile ( $0,8 \pm 0,6 \text{Atom}\%$ ) steigen leicht. Mit einem Cu/Zn-Verhältnis von 0,5% müsste laut Mari et al. [57] auch Kupfer noch als Dotierung im ZnO auftreten können. Ob die gleichzeitige Dotierung mit Kupfer und Indium diese Dotierbarkeitsgrenzen beeinflusst, ist nicht bekannt. Nach Kirby et al. beträgt der  $\text{In}^{3+}$ -Ionenradius  $0,081 \text{nm}$  und der  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionenradius  $0,074 \text{nm}$ . Der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionenradius wird mit  $0,072 \text{nm}$  angegeben [102]. Für eine Dotierung in  $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{+/2+}$ -Form wären die  $\text{Cu}^{3+/4+}$ -Ionenradien durch die stärkere Anziehung der Elektronen zum Kern noch kleiner. Dies spräche dafür, dass durch das größere Indiumion und das kleinere Kupferion auf Zinkplätzen die Kodotierbarkeit von ZnO mit Kupfer und Indium gegenüber den einzelnen Dotierbarkeiten erhöht sein müsste. Da in der Probe zusätzlich auch Selen gemessen wird, ist jedoch davon auszugehen, dass zumindest zwei der drei Fremdelemente eine geringe Menge einer eigenen Phase ausbilden. Hierfür kämen verschiedene

## 7.1. Quantitative Auswertung der XPS-Messungen an i-ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben

---

Kombination aus Fremdphasen und Dotierungen infrage. Laut Tabelle 2.1 sind diese, sortiert nach aufsteigender Bildungsenthalpie, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>Se, CuSe und CuInSe<sub>2</sub>. Es ist jedoch zu beachten, dass die in Tabelle 2.1 genannten Werte bei Bedingungen von 25°C und 1bar gelten.

Bei **Probe i520** steigen die Indium-, Kupfer- und Selenanteile bei einer Ätzdauer von 35s bis auf je 4±3Atom% an. Mari et al. [57], die ZnO:Cu-Proben mit verschiedenen Cu/Zn-Verhältnissen untersuchten, haben einen Zusammenbruch der ZnO-Kristallstruktur ab einem Cu/Zn-Verhältnis von 4% festgestellt. In Probe i520 beträgt das Cu/Zn-Verhältnis schon 11%. Mögliche Fremdphasen wären hier Cu<sub>x</sub>Se oder CuInSe<sub>2</sub>. Die Bindungsenergie der Cu2p<sub>3/2</sub>-Linien in Abbildung 7.7 spricht für Cu<sup>+</sup>, was bedeutet, dass Cu<sub>2</sub>Se oder CuInSe<sub>2</sub> vorliegt.

Der Zinkanteil sinkt bis auf 32±17Atom% ab, wohingegen der Sauerstoffanteil im Vergleich zum 25s Ätzschritt mit 57±31Atom% konstant bleibt. Dies weist auf das zusätzliche Auftreten von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>-Phasen hin. Das Zn/(Zn+In)-Verhältnis beträgt an diesem Ätzschritt 0,9. Laut des in Abschnitt 3.3.1 vorgestellten In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO Phasendiagramms von Moriga et al. [64] treten in diesem Bereich Zn<sub>7</sub>In<sub>2</sub>O<sub>10</sub>- sowie ZnO-Phasen auf. Da Zink und Indium in den Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>-Phasen ihre jeweilige Sauerstoffkonfiguration beibehalten, lässt sich aufgrund der gemessenen Mengenverhältnisse rechnerisch nicht feststellen, ob eine ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder ZnO/Zn<sub>7</sub>In<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-Mischung vorliegt.

### 45s in 10%iger Essigsäure geätzt

Der 45s Ätzschritt offenbart deutliche Unterschiede zwischen den beiden Proben.

**Probe i480** zeigt im Vergleich zur Probe i520 einen steileren Anstieg des Indiumanteils. Die dort gemessenen 17±9Atom% Indium weisen auf das Auftreten von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub> hin, wobei *k* je nach Zn/(Zn+In)-Anteil 5 oder 7 beträgt. Läge das gesamte Indium in Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Form vor, wie im Phasendiagramm von Moriga et al. [64] für das herrschende Zn/(Zn+In)-Verhältnis angegeben, würde diese Phase einen Zinkanteil von 42Atom% benötigen. Die Messungen ergeben aber an dieser Stelle der Probe nur noch 20±11Atom% Zink. Daher kann hier vom Auftreten von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie zusätzlich auch von ZnO oder Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ausgegangen werden. Mit der ZnO-Phase ist laut des Phasendiagramms in Abbildung 3.4 zwar nicht zu rechnen, allerdings beginnen die Angaben des Phasendiagramms erst ab 1100°, so dass Abweichungen in Probe i480 hiermit zu erklären wären.

Der Selenanteil steigt auf 5±4Atom%. Auch der Selenanstieg ist prozentual an der kälter prozessierten Probe mit diesem Ätzschritt höher als bei der heißer prozessierten Probe. Dies kann mit dem Vorliegen von Phasengrenzen an dieser Stelle der Probe erklärt werden. Das Vorliegen von ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasengrenzen bedeutet einen Wechsel von hexagonalem zum kubischen System. Dadurch entstehen Korngrenzen, an denen Kupfer, Indium, Selen sowie daraus gebildete Fremdphasen energetisch günstiger auftreten.

ZnSe- und CuSe-Phasen wurden von den "ChemSage"-Berechnungen als in diesem System aktiv angegeben. Der Kupferanteil ist mit 0,3±0,3Atom% aber immer noch niedrig genug, um nach Mari et al. [57] als Dotierung im ZnO auftreten zu können. Auch die Kupferdotierung von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist laut Sasaki et al. [75] eine Möglichkeit. Er präparierte In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cu<sub>x</sub>-Proben mit *x*=(0-1), die bei Röntgendiffraktometriemessungen ausschließlich In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Reflexe zeigten.

Als Bindungspartner für das Selen kommen Indium und Zink infrage. Hinweise für eine ZnSe-Phase geben die Zn<sub>LMM</sub>-Augerlinien bei dieser Ätzstufe aber noch nicht (siehe Abschnitt 7.2).

## Kapitel 7. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2$ /i-ZnO-Grenzflächen für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Superstratsolarzellen

---

Dass ein gewisser ZnSe-Anteil neben den dominierenden Zn-O-Bindungen, wie sie in ZnO und  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  vorkommen, unerkannt bleibt, ist vorstellbar.

In **Probe i520** scheint nach 45s Ätzen auch  $\text{In}_2\text{O}_3$  vorzuliegen, der Zinkanteil von  $16\pm 8\text{Atom}\%$  reicht für eine reine  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ -Phase nicht aus. Ein Selenanteil von  $7\pm 6\text{Atom}\%$  und ein Kupferanteil von  $8\pm 7\text{Atom}\%$  legen das Auftreten von  $\text{Cu}_x\text{Se}$  oder  $\text{CuInSe}_2$  nahe. Da die  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Linien in Abbildung 7.7 für eine Phase sprechen, die  $\text{Cu}^+$  enthält, kommt eine Mischung aus  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{Cu}_2\text{Se}$  infrage.

### 55s in 10%iger Essigsäure geätzt

Auf **Probe i480** wird nach 55s Ätzdauer  $\text{In}_2\text{O}_3$  detektiert. Hierfür spricht der hohe Indiumanteil von  $31\pm 17\text{Atom}\%$  im Vergleich zum Zinkanteil von  $4\pm 3\text{Atom}\%$ , der mit einer  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ -Phase nicht zu erklären wäre. In Abschnitt 7.2 deutet der  $\text{Zn}_{LMM}$ -Augerpeak darauf hin, dass ZnSe auftritt. Die gemessenen  $4\pm 3\text{Atom}\%$  Zink gehen demnach mit einem Teil der  $8\pm 6\text{Atom}\%$  Selen eine ZnSe-Verbindung ein, was auch schon beim 45s Ätzschritt an dieser Probe interpretiert wurde.

Der gemessene Kupferanteil ist mit  $0,6\pm 0,4\text{Atom}\%$  gering im Vergleich zur Probe i520. Dies könnte darauf hinweisen, dass die sich an der ZnO/ $\text{CuInSe}_2$ -Grenzfläche bildende  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht bei  $480^\circ\text{C}$  eine gute Kupferbarriere ist. Versuche mit  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Pulver zeigten, dass die Ätzbarkeit von  $\text{In}_2\text{O}_3$  in der 10%igen Essigsäure im Vergleich zu ZnO stark vermindert ist. Aus diesem Grund wird die  $\text{CuInSe}_2$ -Oberfläche nach 55s ätzen nicht erreicht.

**Probe i520** enthält dem hohen Indiumanteil zufolge auch  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Die  $8\pm 6\text{Atom}\%$  Zink sind im Gegensatz zur bei  $480^\circ\text{C}$  prozessierten Probe aber zu einem Großteil an Sauerstoff gebunden, was aus der Form der  $\text{Zn}_{LMM}$ -Augerlinien in Abschnitt 7.2 hervorgeht. Dies lässt sich mit Auftreten einer  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ -Phase erklären. Mit den denkbaren Zink- und Indiumoxiden auf dieser Probe sind allerdings nur  $35\text{Atom}\%$  Sauerstoff erklärbar. Die Diskrepanz zu den gemessenen  $54\pm 29\text{Atom}\%$  ist signifikant. Der hohe Sauerstoffwert kann mit den erhöhten Kupfer- und Selenanteilen von jeweils  $10\pm 6\text{Atom}\%$  erklärt werden, die aufgrund der  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Bindungsenergie auf  $\text{CuInSe}_2$ - und oder  $\text{Cu}_2\text{Se}$ -Phasen hinweisen. Im Vergleich zu den bisher die Probenoberflächen dominierenden Oxidphasen tritt oberflächliche Bindung von zusätzlichem Sauerstoff an Phasen wie  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{Cu}_2\text{Se}$  in erhöhtem Maße auf. Des Weiteren ist eine ungünstigere Positionierung der Probe unter dem XPS-Analysator im Vergleich zu den vorangehenden Messungen denkbar, wodurch mehr Sauerstoff auf dem Probenträger detektiert wurde.

### 7.1.1 Erstes Model der $\text{CuInSe}_2$ /i-ZnO-Grenzflächen

Abbildung 7.3 zeigt modellhaft den Aufbau der  $\text{CuInSe}_2$ /i-ZnO-Grenzflächen, wie er sich aus den oben genannten Überlegungen ergibt. Hierbei sollen nur die auftretenden Phasen und Elemente gezeigt werden und nicht ihre prozentualen Anteile. Der mit  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  bezeichnete Bereich umfasst zwei Phasen mit  $k=5$  oder  $k=7$ , die in Abschnitt 3.3.1 beschrieben werden. Laut Moriga et al. [64] tritt die Phase mit  $k=5$  bis zu einem  $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{In})$ -Verhältnis von 0,78 auf. Ab einem  $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{In})$ -Verhältnis von 0,71 bildet sich die Phase mit  $k=7$ .

## 7.1. Quantitative Auswertung der XPS-Messungen an i-ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben

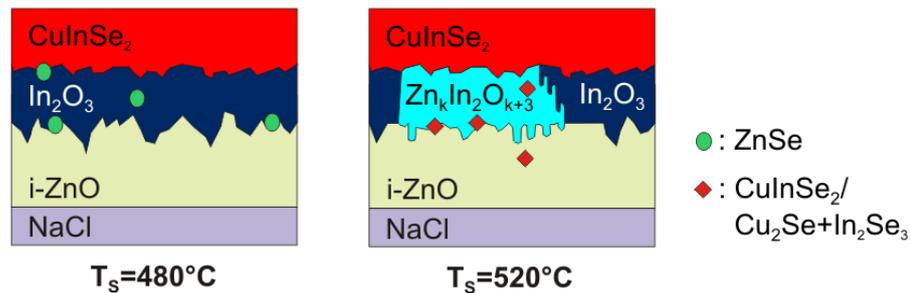


Abbildung 7.3: Modell des Grenzflächenbereiches auf Basis der quantitativen XPS-Auswertung der Proben i480 und i520.

Das Auftreten von Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>-Phasen in der bei 520°C prozessierten Probe lässt sich, wie oben erwähnt, wegen der Beibehaltung der Sauerstoffumgebung von Indium und Zink nicht von einer ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischung unterscheiden. Bezüglich der elektronischen Eigenschaften bildet Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub> einen Übergang zwischen ZnO und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es wird als alternatives leitfähiges und transparentes Oxid gehandelt, dessen Leitfähigkeit vor allem Sauerstofffehlstellen in der Indiumumgebung zugeschrieben wird. Im Folgenden werden die für eine solche Phase sprechenden Indizien gesammelt.

Den "ChemSage"-Rechnungen zufolge bildet sich die In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht an der CuInSe<sub>2</sub>/ZnO-Grenzfläche schon in der in Abschnitt 6.2 beschriebenen ersten Prozessstufe der PVD-Abscheidung, bei der Indium und Selen auf das i-ZnO aufgedampft wird. Wenn die In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht dick genug ist, sodass der Zugang zum ZnO als Sauerstoffquelle entfällt, kann das weiterhin auf die Probe treffende Indium nicht mehr zu In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reagieren. Wie dick die In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht hierfür werden muss, ist nicht bekannt. Der mit einem Transmissionselektronenmikroskop aufgenommene Querschnitt einer CuInSe<sub>2</sub>/ZnO-Probe in Abbildung 1.2 zeigt in der fertigen Probe eine In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichtdicke von etwa 20nm-30nm. Nach dem Erreichen der kritischen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichtdicke bildet sich In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Während dieser ersten Prozessstufe betrug die Substrattemperatur in allen für diese Arbeit gefahrenen PVD-Prozessen 330°C. Die In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten der Proben i480 und i520 sollten sich zu diesem Zeitpunkt also nicht unterscheiden.

Erst in der zweiten Prozessstufe, wenn Kupfer und Selen aufgedampft werden, wird die Substrattemperatur auf die endgültige Depositionstemperatur  $T_s$ , in diesem Fall 480°C und 520°C, erhöht. Die In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht ist also schon geschlossen, wenn die hier beobachteten, temperaturabhängigen Unterschiede zwischen den Proben auftreten.

Bei Probe i480 sind Abnahme des Zinkanteils sowie Zunahme des Indiumanteils intensiver als bei der bei 520°C prozessierten Probe. Dies spricht dafür, dass sich die In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO-Grenzfläche bei Probe i520 durch die höhere Temperatur in der zweiten Prozessstufe durchmischt hat. Die Bildung von Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub> ist eine solche Durchmischung von ZnO und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>-Kristalle sollen schichtweise aus Zink und Indium aufgebaut sein, die jeweils ihre Sauerstoffumgebung wie in ZnO und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beibehalten. Fortunato et al. [14] zeigten, dass gesputterte Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>-Mischungen erst über 500°C auskristallisieren. Die zur Bildung der Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>-Phasen benötigte Energie ist also in diesem Temperaturbereich gegeben.

In der Umwandlung von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnO in Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub> ist die Erklärung für die erhöhte Kupferdiffusion in Probe i520 zu finden. An der 55s geätzten Oberfläche zeigt diese Probe

einen 17fach höheren Kupferanteil als die kälter prozessierte Probe.

Eine Erklärung wäre der schichtweise Aufbau der  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ -Phasen, der die Kupferdiffusion erleichtert. Hierbei wäre interessant, in welcher Richtung sich die Schichten in der Probe ausbilden. Für die Kupferdiffusion vom Absorber ins i-ZnO wäre eine Ausrichtung parallel zur Probennormalen vermutlich förderlich.

Ein alternativer Erklärungsansatz ist, dass sich  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  im Gegensatz zu  $\text{In}_2\text{O}_3$  von 10%iger Essigsäure teilweise abätzen lässt. Somit würde  $\text{CuInSe}_2$  freigelegt werden, was den gemessenen Kupferwert erhöhen würde. Die in Abbildung 7.5 dargestellten  $\text{Zn}_{LM}$ -Augerlinien zeigen Zn-O-Bindungen, wie sie auch im  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  erwartet werden, sodass nicht alles  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  abgeätzt sein kann. Ein teilweises Freilegen des  $\text{CuInSe}_2$  durch Ätzen des  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  ist jedoch denkbar. Da sich mit dem Wert von  $k$  der Abstand zwischen den indiumhaltigen Lagen des  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  erhöht, müsste die Essigsäure in diesen aus Zn-O-Bindungen bestehenden Bereichen angreifen können.

Auch diese Theorie würde durch eine Ausrichtung der  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ -Schichten parallel zur Probennormalen besonders gestützt.

Eine derartige Ausrichtung der  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ -Phase scheint plausibel, wenn man sich deren Entstehung vor Augen führt. Für eine gegenteilige Ausrichtung müssten entlang der  $\text{In}_2\text{O}_3$ /ZnO-Grenzfläche parallel Zinkatome hinter die erste  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Lage und Indiumatome hinter eine oder mehrere ZnO-Lagen wechseln. Ein derartiger Vorgang erscheint sehr energieaufwändig. Die Ausrichtung der Zink- und Indiumlagen senkrecht zur  $\text{In}_2\text{O}_3$ /ZnO-Grenzfläche hingegen könnte allmählich geschehen, indem Zink aus dem ZnO ins  $\text{In}_2\text{O}_3$  eindringt und daneben das Indium in die ZnO-Matrix wechselt. Dies entspräche einer periodischen Strukturierung der  $\text{In}_2\text{O}_3$ /ZnO-Grenzfläche, die durch ihre allmähliche Ausdehnung senkrecht zur ehemaligen Grenzfläche zur eigenen Phase wird.

## 7.2 Auswertung der XPS-Bindungsenergien an i-ZnO/ $\text{CuInSe}_2$ -Proben

Es folgt eine detaillierte Betrachtung der XPS-Bindungsenergien der einzelnen Linien zur Bestätigung der in Abschnitt 7.1 aufgestellten Modelle des Aufbaus der  $\text{CuInSe}_2$ /i-ZnO-Grenzflächen mit den maximalen  $\text{CuInSe}_2$ -Depositionstemperaturen ( $T_S$ )  $520^\circ\text{C}$  und  $480^\circ\text{C}$ . Wie in Abschnitt 4.2 erläutert, ist die Bindungsenergie  $E_B$  der XPS-Elektronenlinien abhängig von der Verbindung, in der das untersuchte Element vorliegt. Die zur Anpassung der XPS-Spektren verwendeten Voigt-Funktionen werden in Abschnitt A.3 tabellarisch aufgeführt. Zum Vergleich werden in der Diskussion der Ergebnisse jeweils Werte direkt aus der Literatur oder aus online verfügbaren Zusammenstellungen wie der "NIST"-Datenbank [103] herangezogen.

### Zn $2p_{3/2}$ -Linie

Der im vorangehenden Abschnitt 7.1 bestimmte Zinkanteil der i-ZnO/ $\text{CuInSe}_2$ -Proben wurde über die Zn $2p_{3/2}$ -Linie bestimmt. Die hierfür aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 7.4 zu sehen. Die in die Spektren gepassten Voigt-Funktionen sind in Tabelle A.1 zu finden.

Der Wert der detektierten Bindungsenergie einer Elektronenlinie wird von der Kalibrierung und Genauigkeit der Messapparatur und der Oberflächenbeschaffenheit der Probe beeinflusst.

## 7.2. Auswertung der XPS-Bindungsenergien an i-ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben

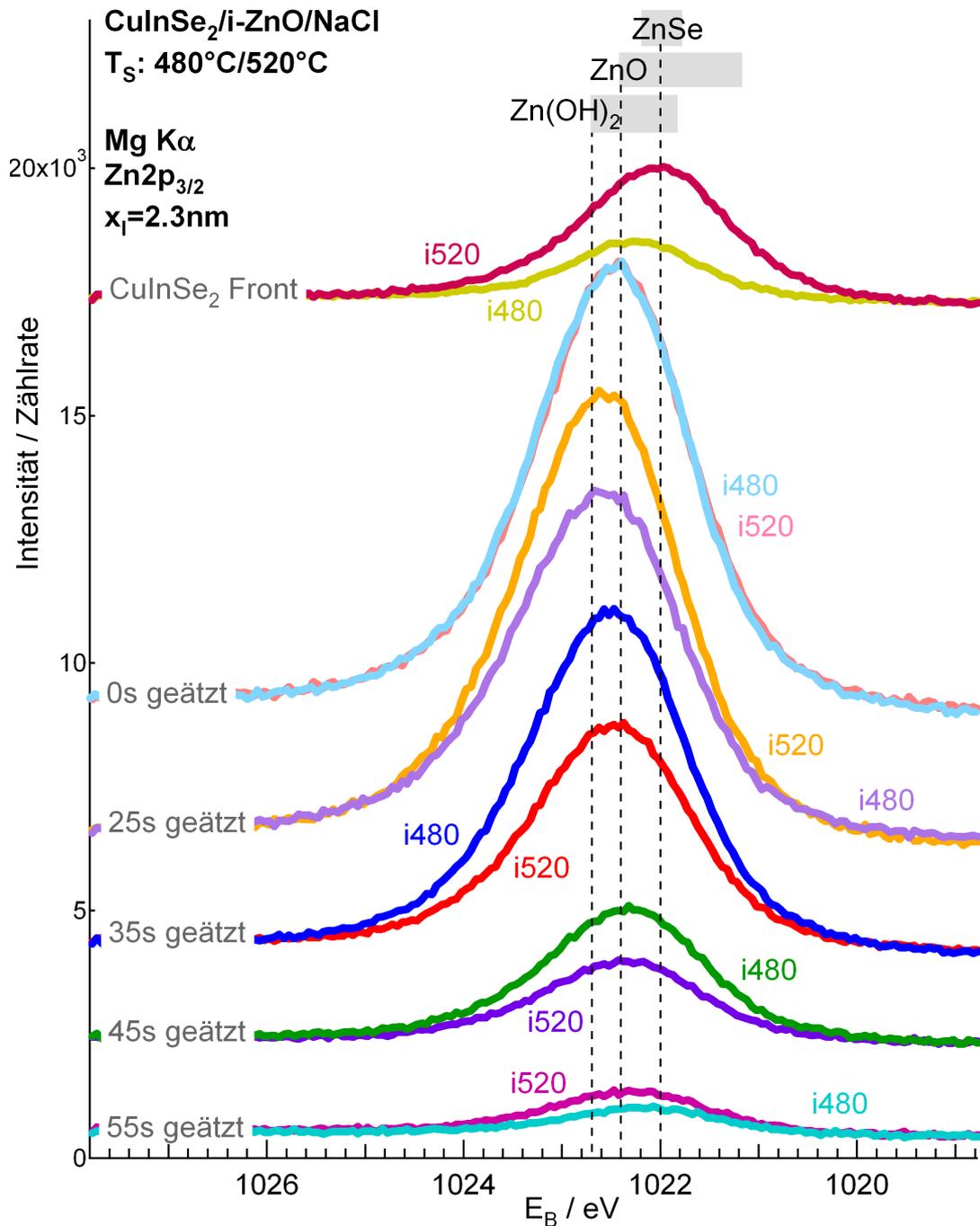


Abbildung 7.4: XPS Zn2p<sub>3/2</sub>-Linien der i-ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben i480 und i520. Es wurde die Absorberfront sowie nach Umdrehen des Probenstapels die ZnO-Rückseite gemessen. Das ZnO wurde zwischen den Messungen schrittweise 0-55s in 10%iger Essigsäure geätzt. Als vertikale gestrichelte Linien sind Literaturwerte von Bindungsenergien für Zn(OH)<sub>2</sub> [104], ZnO [105] und ZnSe [106] eingezeichnet, grau unterlegt ist jeweils der Bereich, in dem die in der "Nist"-Datenbank [103] hinterlegten Werte für diese Phase liegen. Die Spektren wurden der Übersicht halber vertikal gegeneinander verschoben.

## Kapitel 7. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2$ /i-ZnO-Grenzflächen für $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Superstratsolarzellen

---

Die Betrachtung von Literaturwerten einzelner Zinkverbindungen der "NIST"-Datenbank [103] zeigt Schwankungen von bis zu 1,5eV. Diese Schwankungen sind in den Abbildungen der XPS-Spektren als graue Unterlegung der jeweils beschriebenen Phase eingezeichnet. Die Unterschiede in den Schwankungsbreiten kommen vor allem durch die verschiedene Anzahl der Datenbankeinträge zustande. Dementsprechend ist es problematisch, geeignete Referenzen auszuwählen. Hilfreich sind deshalb Veröffentlichungen von chemischen Verschiebungswerten zwischen zwei Verbindungen eines Elements, wenn diese unter vergleichbaren Bedingungen mit derselben Anlage bestimmt wurden, sowie Referenzmessungen, die an derselben, in diesem Fall der CISSY-Anlage, gemacht wurden. Bär et al. [105] vergleicht die  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie zwischen ZnO (1022,4eV) und ZnS (1021,7eV). Beide Werte wurden an der CISSY-Anlage bestimmt, so dass apparative Fehler in diesem Fall vernachlässigt werden können. Da Selen und Schwefel derselben Hauptgruppe angehören, ist eine ähnliche Verschiebung der  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie zwischen ZnO und ZnSe zu erwarten. Islam et al. [106] geben für die  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie an ZnSe eine Bindungsenergie von 1022,0eV an.

### Zinkdiffusion durch den Absorber

Um Informationen über die Absorber der Proben i480 und i520 zu erhalten, wurden erste XPS-Messungen nach der  $\text{CuInSe}_2$ -Deposition an der Absorberfront aufgenommen, bevor das NaCl-Substrat abgelöst wurde. Hierbei wurde auch Zink detektiert. Die Spektren sind in Abb. 7.4 mit  $\text{CuInSe}_2$ -Front i520 bzw. i480 bezeichnet und im Vergleich zu den an der i-ZnO-Rückseite aufgenommenen Linien um bis zu 0,5eV zu niedrigeren  $E_B$  verschoben. Es handelt sich um Zink, das während des in Abschnitt 6.2 beschriebenen PVD-Prozesses durch den ca. 1 $\mu\text{m}$  dicken Absorber diffundiert.

Die in Abschnitt 2.2 vorgestellten "ChemSage"-Rechnungen zeigen, dass ZnO, beim Aufdampfen von Indium und Selen in der ersten PVD-Prozessstufe bei 330°C, nicht stabil bleibt. Es bildet sich  $\text{In}_2\text{O}_3$ , wodurch Zink frei wird, welches sich dann an Selen bindet. Ob im Absorber wirklich ZnSe-Phasen vorliegen oder das Zink als Fremdatom, also  $\text{CuInSe}_2\text{:Zn}$ , auftritt, ist mit "ChemSage" nicht zu bestimmen.  $\text{CuInSe}_2\text{:Zn}$  müsste hierfür im System als einzelne Phase definiert werden, wofür die Funktion der Wärmekapazität über die Temperatur sowie Enthalpie und Entropie bei 25°C und 1bar bekannt sein müssten.

Auffallend ist, dass die bei 520°C präparierte Probe 1,8 mal so viel Zink auf dem Absorber zeigt wie die bei 480°C präparierte. Diese Temperaturabhängigkeit könnte in der ZnO-Zersetzung an der  $\text{CuInSe}_2$ /ZnO-Grenzfläche oder in der ZnSe-Diffusion durch das  $\text{CuInSe}_2$  begründet liegen. Wenn die ZnO-Zersetzung, wie vermutet, vor allem in der ersten Prozessstufe geschieht, da ZnO und  $\text{In}_2\text{Se}_3$  bzw.  $\text{CuInSe}_2$  danach vom  $\text{In}_2\text{O}_3$  getrennt werden und die Temperatur der ersten Prozessstufe bei allen in dieser Arbeit gezeigten Proben 330°C beträgt (siehe auch Abschnitt 6.2), muss die Menge an frei gewordenem Zink, das sich nun über der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht befindet, in allen Proben vergleichbar sein. Die Temperaturabhängigkeit des Zinkanteils an der Absorberfront muss demnach von der Zinkdiffusion abhängen. Diese Überlegung gilt natürlich nur, wenn die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht während der folgenden Prozessstufen bestehen bleibt.

Wie in Abschnitt A.3 zusammengestellt, liegen die Voigt-Funktionen der  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linien auf den Absorberfronten der Probe i480 bei 1021,9eV, 1022,7eV und 1023,6eV und auf Probe i520 bei 1021,2eV, 1022,0eV und 1022,9eV. Die auf den Proben detektierten Spektren wurden jeweils mit drei Voigt-Funktionen gefittet, deren Halbwertsbreite jeweils 1,4eV betrug. Dies

## 7.2. Auswertung der XPS-Bindungsenergien an i-ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben

---

bedeutet, dass Zink in drei Phasen auftritt. In und auf dem CuInSe<sub>2</sub>-Absorber sind verschiedene Zinkphasen denkbar: das mit "ChemSage" vorausgesagte ZnSe, im CuInSe<sub>2</sub> als Fremdatom auftretendes Zink, an der Oberfläche beim Luftkontakt wiederum oxidiertes Zink in Zn-O- oder Zn-O-H-Form und metallisches Zink.

Laut der von Bär [105] und Islam et al. [106] gemessenen Werte handelt es sich bei der auf Probe i520 bei 1022,0eV sowie bei der auf i480 bei 1021,9eV detektierten Linie um an Selen gebundenes Zink. Ob es sich hierbei um CuInSe<sub>2</sub>:Zn oder ZnSe handelt, ist nicht festzustellen, da Zink in beiden Phasen als Zn<sup>2+</sup> an Selen gebunden ist.

Die auf beiden Proben bei 1022,7eV, 1023,6eV und 1022,9eV detektierten Linien sprechen für das Auftreten von Zn-O-Bindungen durch Oxidation an der Oberfläche. Die Linie von Zn(OH)<sub>2</sub> liegt laut Dake et al. [104] bei 1022,7eV. Die Zn2p<sub>3/2</sub>-Linie von metallischem Zink wäre laut "NIST"-Datenbank [103] bei 1021,6eV zu erwarten. Eine schwache Linie bei 1021,2eV auf Probe i520 könnte auf vereinzelte metallische Zinkbindungen hinweisen.

Nach Betrachtung der Linienenergien kann also gesagt werden, dass teilweise oxidiertes Zink auch auf bei 480°C prozessierten Proben an der CuInSe<sub>2</sub>-Oberfläche zu finden ist, zwischen 480°C und 520°C aber eine zusätzliche Zinkdiffusion durch den Absorber auftritt. Auf der bei 520°C prozessierten Probe wird zusätzliches Zink bei niedrigeren Bindungsenergien detektiert, das im Chalkopyrit oder in ZnSe-Phasen gebunden ist.

Eine Möglichkeit diesen Vorgang zu erklären wäre, dass die Diffusion von Zink durch CuInSe<sub>2</sub> bei 480°C noch nicht möglich ist. Dieser Effekt kann jedoch nicht mit der Diffusionsbarriere des Zinkfremdatoms in CuInSe<sub>2</sub> erklärt werden, da Bastek et al. [9] Zinkdiffusion durch Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> schon bei 200°C beobachteten. Im Rahmen dieser Veröffentlichung wurde die Diffusion im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>- und CuInSe<sub>2</sub>-Kristall untersucht. Im Vergleich zwischen mono- und polikristallinen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Proben konnte gezeigt werden, dass die Zinkdiffusion nicht entlang von Korngrenzen geschieht. Die Diffusionscharakteristik mit einem hohen Zinkwert an Ober- und Grenzflächen zeigte darüberhinaus, dass die Migration von Zn<sub>Cu</sub> im CuInSe<sub>2</sub> sehr schnell geschieht. Nishiwaki et al. [107] geben für Zink in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> eine Migrations-schwelltemperatur von 200°C an. Die Zinkdiffusionsbarriere wird in den PVD-Prozessen der hier vorgestellten Proben also deutlich überschritten.

Während des PVD-Prozesses aus dem ZnO gelöstes Zink verbleibt bis zu Temperaturen von 480°C anscheinend trotzdem auch in der Nähe der CuInSe<sub>2</sub>/i-ZnO-Grenzfläche. Hierfür kommt eine ZnSe-Phase infrage.

Das auf beiden Proben detektierte, oxidierte Zink auf dem Absorber ist nach dieser Theorie bereits während der Anfangsphase des PVD-Prozesses an die Oberfläche gelangt. Wenn die In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht schon geschlossen, aber die durch das weiterhin auftreffende Selen und Indium entstehende In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Schicht noch offen ist, kann Zink an die Oberfläche kommen und dort während des PVD-Prozesses sozusagen aufschwimmen. Durch die Position an der Probenoberfläche kommt es im Rahmen der Probenhandhabung zu Verbindungen mit Sauerstoff. Die in oder unter dem CuInSe<sub>2</sub> auftretenden Zinkanteile verbleiben als ZnSe, bis das Überschreiten einer kritischen Temperatur zwischen 480°C und 520°C ihnen die Diffusion durch das CuInSe<sub>2</sub> ermöglicht.

### Zink im ZnO

Die nach dem Ablösen der Proben vom NaCl-Substrat aufgenommenen Spektren (ZnO-Rückseite  $520^\circ\text{C}$  und  $480^\circ\text{C}$ ) zeigen keine Temperaturabhängigkeit in Lage oder Intensität. Durch die ungeätzte i-ZnO-Schicht von 430nm sind also mit XPS keine Auswirkungen der Grenzflächenreaktionen auf die  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie zu messen. Die unter diese Spektren gefittete Voigt-Funktion maximaler Intensität liegt bei 1022,3eV auf Probe i480 beziehungsweise 1022,4eV auch Probe i520 und somit auf dem von Bär et al. [105] angegebenen Wert von 1022,4eV für ZnO. Eine zweite weniger intensive Linie wurde bei 1023,2eV beziehungsweise 1023,3eV angefittet. Hierbei handelt es sich um  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Verbindungen, die durch den Wasserkontakt der Proben entstehen. Dake et al. [104] geben für  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  eine  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Bindungsenergie von 1022,7eV an. Außerdem wurde jeweils eine dritte Voigt-Funktion bei 1021,6eV angefittet, diese könnte laut "NIST"-Datenbank [103] auf vereinzelte metallische Zinkbindungen hinweisen, die durch den Sauerstoffmangel im ZnO zustande kommen können.

Im Anschluss an diese Messungen wurde die ZnO-Schicht in 10%iger Essigsäure schrittweise dünner geätzt. Die ersten drei Ätzschritte (25s, 35s und 45s) bewirken eine Verminderung der Intensität der  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linien. Weiterhin werden wie am ungeätzten ZnO Linien zwischen 1022,6eV und 1022,8eV detektiert, die für ZnO mit oberflächlicher OH-Kontaminierung sprechen. Auffallend ist der Intensitätsunterschied der Linien zwischen den Proben i480 und i520 bei jeweils gleicher Ätzdauer. Die heißer präparierte Probe zeigt nach 25s ätzen 9% und nach 35s und 45s ätzen 20% weniger Zink als die kälter präparierte. Das liegt an der in Abschnitt 7.1 schon thematisierten Bildung von  $\text{In}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ , wodurch der Zinkanteil sinkt. Mit dem Ätzen steigt die Intensität von Voigt-Funktionen im Bereich von 1021,9eV bis 1022,1eV. Diese weisen auf ZnSe-Phasen hin, wie sie bei der Umwandlung von ZnO in  $\text{In}_2\text{O}_3$  bei der Indium- und Selendeposition in der ersten PVD-Prozessstufe entstehen.

Mit dem 55s Ätzschritt ändert sich die Relation der Zinkanteile zwischen den Proben. Probe i520 zeigt, wenn man die Linien quantitativ auswertet, 2,8 mal so viel Zink wie Probe i480. Die Auswertung der Bindungsenergie der  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie mit 1022,4eV auf der bei  $520^\circ\text{C}$  abgeschiedenen Probe zeigt weiterhin ZnO an. Außerdem weist eine Linie bei 1021,7eV auf vereinzelte metallische Zn-Zn-Bindungen hin. Auf der bei  $480^\circ\text{C}$  abgeschiedene Probe hingegen liegt die intensivste Linie bei 1022,0eV, was laut Islam et al. [106] der  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Bindungsenergie in ZnSe entspricht. Die Vermutung, dass hier ZnSe-Phasen auftreten, wird sich an den im Folgenden vorgestellten  $\text{Zn}_{LM}$ -Augerlinien bestätigen. Beide Proben zeigen darüber hinaus eine weniger intensive Linie bei 1022,9eV und 1023,3eV, die auf oberflächliche O-H-Kontamination hinweisen.

Die im Abschnitt 7.1 geäußerte Annahme, dass sich bei einer  $\text{CuInSe}_2$ -Depositionstemperatur von  $520^\circ\text{C}$  an der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzfläche  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  bildet, wird von der Auswertung der  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Bindungsenergien unterstützt. Eine vermindert ätzbare  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ -Phase erklärt, warum, entgegen den vorhergehenden Ätzschritten auf Probe i520, mehr Zink detektiert wird als auf Probe i480 sowie dass Zink auf der heißer präparierten Probe immer noch an Sauerstoff gebunden ist.

## 7.2. Auswertung der XPS-Bindungsenergien an i-ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben

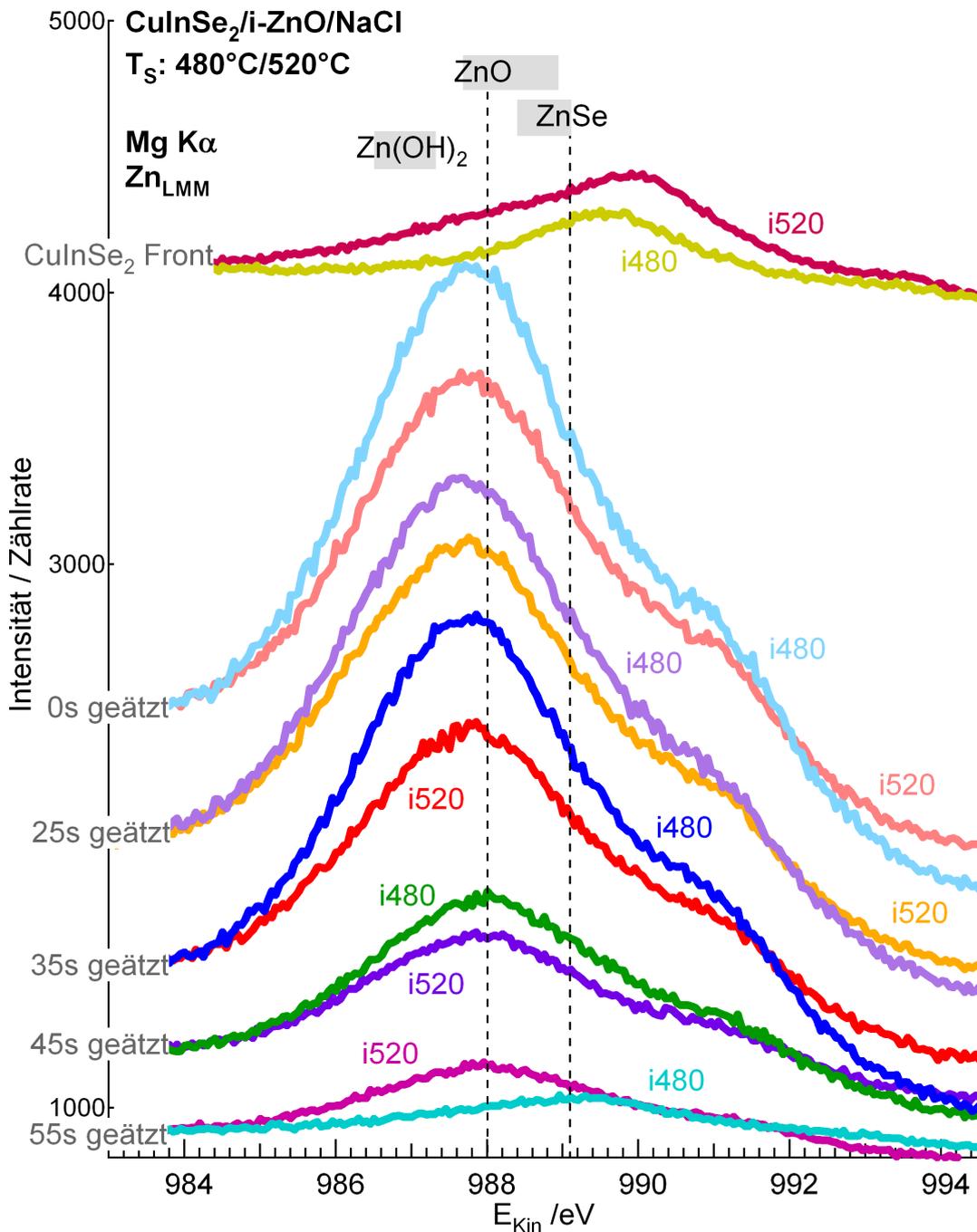


Abbildung 7.5: XPS  $Zn_{LMM}$ -Linien der  $i-ZnO/CuInSe_2$ -Proben i480 und i520. Die  $CuInSe_2/i-ZnO/NaCl$ -Stapel wurden von der Absorberseite vor Ablösen des  $NaCl$ -Substrates sowie nach dem Ablösen von der  $ZnO$ -Rückseite aus gemessen. Das  $ZnO$  wurde zwischen den Messungen schrittweise 0-55s in 10%iger Essigsäure geätzt. Als vertikale gestrichelte Linien sind Literaturwerte von kinetischen Energien für  $ZnO$  [105] und  $ZnSe$  [106] eingezeichnet, grau unterlegt ist jeweils der Bereich, in dem die in der "Nist"-Datenbank [103] hinterlegten Werte für diese Phase liegen. Die Spektren wurden der Übersicht halber vertikal gegeneinander verschoben.

### Zn<sub>LMM</sub>-Augerlinien

Wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, ist die kinetische Energie von Augerelektronen unabhängig von der Anregungsenergie. Aus diesem Grund werden Augerlinienspektren über der gemessenen kinetischen Energie dargestellt (siehe Abb. 7.5).

Da Augerlinien in Serien auftreten, wird für Literaturangaben die kinetische Energie einer besonders hervorstechenden, im Fall der Zn<sub>LMM</sub>-Serie, der intensivsten Linie angegeben. Bär et al. [105] bestimmten diesen Wert für ZnO an der CISSY-Anlage auf 988,0eV. Islam et al. [106] bestimmten einen Wert von 989,3eV für ZnSe. Chaparro et al. [108] nennen 990,1eV für ZnSe.

In Abbildung 7.5 sind die auf den Proben i480 und i520 aufgenommenen Augerlinien dargestellt.

Die an der Absorberfront aufgenommenen Zn<sub>LMM</sub>-Spektren zeigen deutlich, dass es sich dort um Zn-Se-Bindungen handelt. Wie bei den Messungen der Zn2p<sub>3/2</sub>-Linien wird auf Probe i520 mehr Zink detektiert als auf Probe i480.

Die nach Ablösen des NaCl-Substrats gemachten Zn<sub>LMM</sub>-Messungen haben für ZnO typische Linienprofile und Positionen. Über die ersten drei Ätzschritte von 25s, 35s und 45s bleiben diese erhalten. Der 55s Ätzschritt offenbart Unterschiede zwischen i480 und i520. Die Zn<sub>LMM</sub>-Linien auf Probe i520 zeigen immer noch Zn-O-Bindungen an, die Linien auf Probe i480 sind zum ZnSe-Signal hin verschoben. Dieses Ergebnis entspricht den an den Zn2p<sub>3/2</sub>-Linien angenommenen Schlussfolgerungen.

### O1s-Linie

Die Spektren der O1s-Linie an ZnO-Proben müssen in der Regel wie in [109, 110, 111] mit 2-3 Linien angefitet werden. Das liegt an schwer zu vermeidenden O<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O- und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Kontaminationen der Oberfläche und einer Verschiebung der Elektronenlinie der Zn-O-Bindung in Bereichen mit Sauerstofffehlstellen um etwa 1eV zu höheren Bindungsenergien. Der Durchschnitt von 20 Literaturwerten für die O1s-Linie an intrinsischem ZnO aus der "NIST"-Datenbank [103] liegt bei 530,4eV. ZnO mit Sauerstofffehlstellen (V<sub>O</sub>) wird mit 531,2eV angegeben [111, 110]. Die O1s-Bindungsenergie von Zn(OH)<sub>2</sub> wurde von Weinhardt et al. [109] an der CISSY-Anlage auf 532,3eV bestimmt. Bei dieser Energie sind auch andere Verbindungen wie O<sub>2</sub> oder CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> zu finden [111, 110]. Das an der  $\text{CuInSe}_2$ /ZnO-Grenzfläche auftretende In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde von Clark et al. [112] bei 530,3eV gemessen.

Abbildung 7.6 zeigt die Spektren der Ätzschritte (0s-55s) an den ZnO/ $\text{CuInSe}_2$ -Proben i480 und i520. Die Voigt-Funktionen der Spektrenanpassung sind in Tabelle A.2 zu finden.

### Sauerstoff an ungeätzter ZnO-Rückseite

Bei den nur vom NaCl abgelösten, ungeätzten Proben verlaufen die Spektren sehr ähnlich. An dieser Position ist in der ZnO-Schicht noch keine Abhängigkeit von der  $\text{CuInSe}_2$ -Depositionstemperatur zu erkennen. Die intensivste Linie in den mit 0s geätzt i480 und i520 bezeichneten Spektren liegt bei 531,1eV beziehungsweise 531,2eV. Laut Chen und Caglar et al. [111, 110] handelt es sich hierbei um sauerstoffarmes ZnO<sub>x</sub> mit ( $x \leq 1$ ).

Die Bildung von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an der  $\text{CuInSe}_2$ /i-ZnO-Grenzfläche entzieht dem ZnO Sauerstoff. Dass diese Reaktion Auswirkungen durch die gesamten 430nm der i-ZnO-Schicht hat, ist mit der Migrationswelltemperatur der V<sub>O</sub><sup>2+</sup> von 377°C [22] zu erklären. Laut Janotti et al. [35] sind

## 7.2. Auswertung der XPS-Bindungsenergien an i-ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben

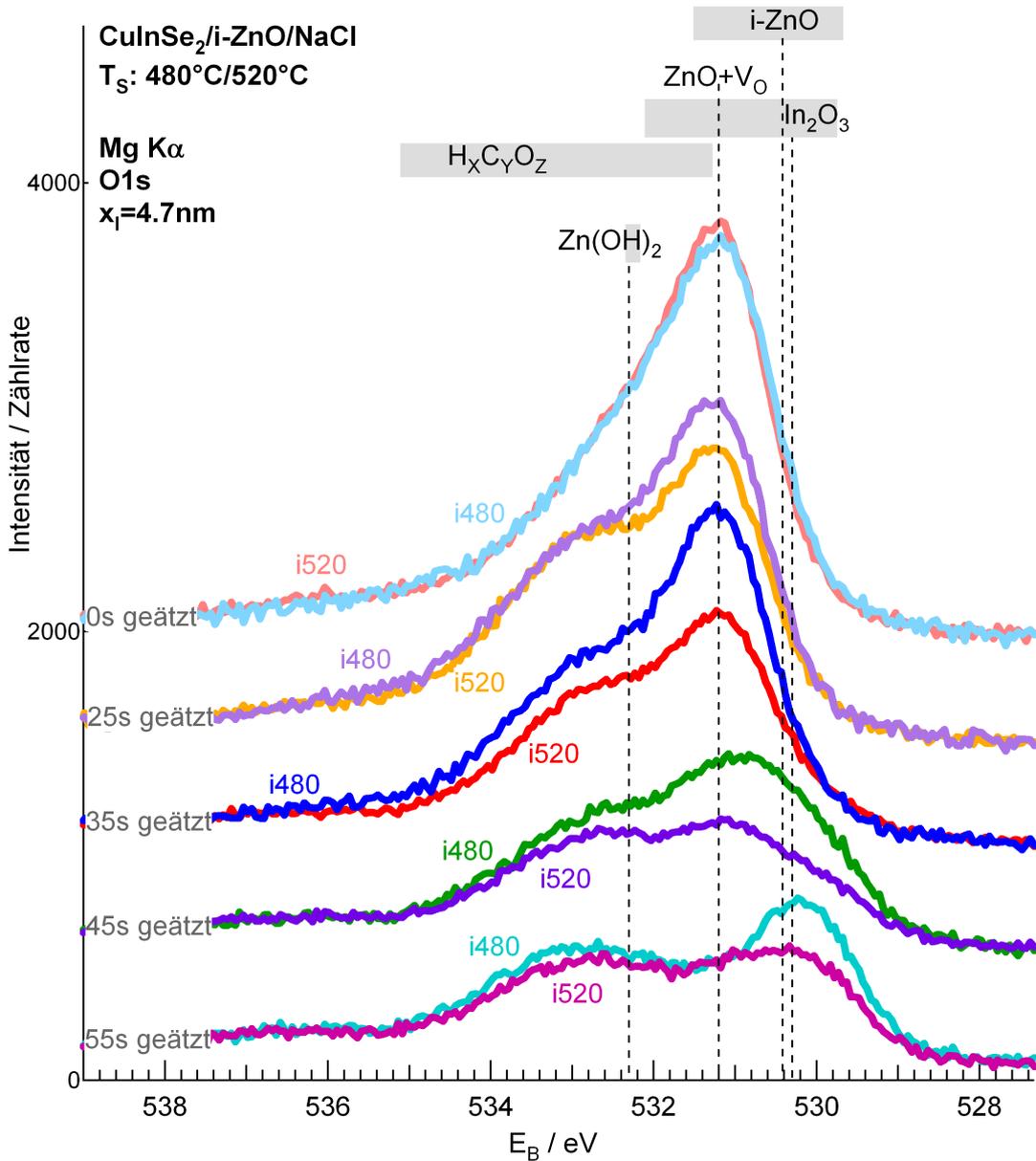


Abbildung 7.6: XPS O1s-Linien der i-ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben i480 und i520. Es wurde von der ZnO-Rückseite der CuInSe<sub>2</sub>/i-ZnO/NaCl-Stapel aus gemessen. Das ZnO wurde zwischen den Messungen schrittweise 0-55s in 10%iger Essigsäure geätzt. Als vertikale gestrichelte Linien sind Literaturwerte von Bindungsenergien für ZnO [103], ZnO+V<sub>O</sub> [110, 111], Zn(OH)<sub>2</sub> [109] und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [112] eingezeichnet, grau unterlegt ist jeweils der Bereich, in dem die in der "Nist"-Datenbank [103] hinterlegten Werte für diese Phase liegen. Die Spektren wurden der Übersicht halber vertikal gegeneinander verschoben.

## Kapitel 7. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2/\text{i-ZnO}$ -Grenzflächen für $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Superstratsolarzellen

---

die  $V_O^{2+}$  in undotiertem, Zinkreichem ZnO die Fehlstellen niedrigster Bildungsenergie. Bei einer  $\text{CuInSe}_2$ -Deposition von 2478s Dauer bei 330-480°C für Probe i480 beziehungsweise 2365s bei 330-520°C für Probe i520 migrieren die  $V_O$  durch die komplette i-ZnO-Schicht. Das ist nur möglich, wenn die Sauerstoffvakanz in den hier vorgestellten Proben zweifach positiv geladen als  $V_O^{2+}$  vorliegt. Die Migrationsschwelltemperatur der neutralen Sauerstofffehlstelle  $V_O^0$  wird von Janotti et al. [35] mit 627°C angegeben (siehe Abschnitt 3.2.1). Die  $V_O^0$  wären unter den gegebenen Umständen demnach nicht beweglich.

Dass die Elektronenlinie von intrinsischem ZnO bei 530,4eV auf den ungeätzten Proben nicht detektiert wird, spricht dafür, dass an der Oberfläche viele  $V_O^{2+}$  vorliegen. Zur Identifizierung der vorliegenden Phase kann zusätzlich der  $\text{Zn}2p_{3/2}$ - $\text{Zn}_{LMM}$ -Augerparameter herangezogen werden, der sich aus der Summe der Bindungsenergie der  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie und der kinetischen Energie der  $\text{Zn}_{LMM}$ -Augerlinie errechnet und von Bandverbiegungen und Aufladungseffekten unabhängig ist. Dieser liegt an den ungeätzten Proben bei 2010,2eV. Der Durchschnitt der bei "NIST" [103] angegebenen Werte des  $\text{Zn}2p_{3/2}$ - $\text{Zn}_{LMM}$ -Augerparameter an ZnO liegt bei 2010,1eV. Dies spricht dafür, dass es sich bei den gemessenen O1s-Linien wirklich um eine chemische Verschiebung aufgrund von Sauerstofffehlstellen handelt.

Durch die Fehlstellen liegt eine zusätzliche n-Dotierung des  $\text{ZnO}_x$  mit ( $x \leq 1$ ) vor. Gleichzeitig ist zu beachten, dass sich die Ladung der  $V_O$  mit steigender n-Dotierung ändert. Abbildung 3.3 zeigt, dass ab einer Fermiviveauposition von  $\geq 2,3\text{eV}$  über dem Valenzbandmaximum die  $V_O^{2+}$  in  $V_O^0$  übergehen.

Es ist also möglich, dass die  $V_O$  während des PVD-Prozesses als  $V_O^{2+}$  durch die ZnO-Schicht wandern. Wenn eine kritische Menge an Fehlstellen erreicht ist, welche das Fermiviveau bis  $\geq 2,3\text{eV}$  über  $E_{VBM}$  verschiebt, nehmen die  $V_O^{2+}$  zwei Elektronen auf. Die Fehlstellen werden so immobil, da die Temperaturen im hier genutzten PVD-Prozess die Migrationsschwelltemperatur der  $V_O^0$  von 627°C [35] nicht erreichen.

Das kann der Grund sein, warum an der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Grenzfläche nicht weiter  $\text{In}_2\text{O}_3$  gebildet wird. Bekannt ist das Auftreten von Sauerstoffvakanz in  $\text{In}_2\text{O}_3$  [69] und  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  (siehe Abschnitt 3.3.2). In  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  liegt die Migrationsschwelltemperatur der  $V_O$  unter 200°C [70]. Somit ist nicht zu verstehen, warum die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht die Sauerstoffdiffusion vom ZnO zum  $\text{CuInSe}_2$  stoppen sollte. Eine Anhebung der  $V_O$ -Migrationsschwelltemperatur im ZnO über die zur Verfügung stehende PVD-Depositionstemperatur durch Änderung des Ladungszustandes der Fehlstelle kann die Sauerstoffdiffusion in diese Richtung jedoch aufhalten.

### Sauerstoff an geätzter ZnO-Rückseite

Mit Ätzen der ZnO-Schicht treten in den O1s-Spektren verstärkt Linien, die oberflächlichen O-H-Kontaminationen zuzuschreiben sind, auf. Sie liegen im Bereich zwischen 532,0eV und 537,1eV und entstehen vermutlich verstärkt durch den Kontakt mit der Essigsäure. O1s-Linien von Zink-, Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoffverbindungen wie Zinkacetatdihydrat wurden von Mar et al. [113] bei 535,5eV gemessen.

Ab 45s ätzen in 10%iger Essigsäure tauchen auf den Proben i480 und i520 auch Linien niedrigerer Bindungsenergien auf. Der Lage dieser Linien bei 530,1eV nach können sie von i-ZnO, welches laut "NIST"-Datenbank [103] eine Bindungsenergie von 530,4eV aufweist, stammen. Wenn an den ungeätzten Proben nur ZnO mit Sauerstoffvakanz vorliegt, scheint es aber wi-

dersprüchlich, dass näher an der CuInSe<sub>2</sub>/i-ZnO-Grenzfläche ZnO ohne die Sauerstofffehlstellen  $V_O$  auftritt. Ist es doch die Grenzfläche, die Sauerstoff aus dem ZnO zieht. Die hier detektierten Linien weisen demnach auf In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beziehungsweise in Probe i520 auf Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub> ( $k=5$  oder  $k=7$ ) hin. Die O1s-Bindungsenergie von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegt laut Clark et al. [112] bei 530,3eV. Dass die Linien bei 530,1eV auf Probe i480 intensiver zu messen ist, lässt sich mit der in Probe i520 angenommenen Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>-Phase erklären. In Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub> behalten Indium und Zink ihre aus dem In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnO bekannte Sauerstoffumgebung bei, XPS-Messungen an Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub> müssten demnach aus einer von  $k$  abhängigen Kombination der In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und ZnO-Linien bestehen.

### Cu2p<sub>3/2</sub>-Linie

Kupfer tritt in CuInSe<sub>2</sub> als Cu<sup>+</sup> auf (siehe Abschnitt 3.1). Als Dotierung auf Zinkplätzen im ZnO tritt Kupfer als Cu<sup>2+</sup> auf, kann jedoch, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, freie Elektronen binden, wodurch es in den Cu<sup>+</sup>-Zustand übergeht. Hartmann et al. [114] bestimmten die Bindungsenergie der Cu2p<sub>3/2</sub>-Elektronenlinien der verschiedenen Oxidationszustände mithilfe von Referenzen. An einem CuO-Film haben sie den Wert für Cu<sup>2+</sup> mit 933,7eV gemessen, an Cu<sub>2</sub>O den für Cu<sup>+</sup> mit 932,5eV. Sobol et al. [115] bestätigen den Wert für Cu<sup>+</sup> mit einer Cu2p<sub>3/2</sub>-Bindungsenergie von 932,5eV an Kupfer in einem CuInSe<sub>2</sub>-Einkristall. Caglar et al. [110] haben ZnO:Cu gemessen und dort eine Cu2p<sub>3/2</sub>-Bindungsenergie von 933,5eV bestimmt, was im Einklang mit dem von Hartmann et al. bestimmten Wert in CuO und der Annahme, dass Kupfer im ZnO:Cu als Cu<sup>2+</sup> vorliegt, steht.

Abbildung 7.7 zeigt die an den Proben i480 und i520 gemessenen Spektren der Cu2p<sub>3/2</sub>-Linien. Die Angaben zu den angefitteten Voigt-Funktionen sind in Tabelle A.3 zu finden. Das an der Absorberfront von Probe i480 aufgenommene Spektrum lässt sich mit einer Voigt-Funktion bei 932,5eV fitten. Es handelt sich hierbei also um Kupfer im CuInSe<sub>2</sub>-Kristall. Das an der Absorberfront von Probe i520 gemessene Spektrum wurde mit zwei Voigt-Funktionen, bei 932,3eV und 933,5eV, angepasst. Die intensivere Linie bei 932,3eV ist Cu<sup>+</sup> in CuInSe<sub>2</sub> zuzuordnen. Die schwächere Linie bei 933,5eV gehört zu Cu<sup>2+</sup>, was mit einer oberflächlichen Oxidation des Chalkopyrits, wie im Folgenden erläutert, zu erklären ist. Röntgenfluoreszenzanalysemessungen (RFA) an auf Glassubstraten abgeschiedenen Proben derselben PVD-Prozesse deuten darauf hin, dass es sich hier um eine prozessbedingte Schwankung des Cu/In-Verhältnisses zwischen den Proben i480 und i520 handelt. Probe i480 ist um etwa 2Atom% kupferärmer als Probe i520. Mönig et al. [116] haben Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Oberflächen mit verschiedenen Cu/In+Ga-Verhältnissen untersucht und festgestellt, dass bei kupferarmen Absorbern eine Oberflächenrekonstruktion entsteht, die kein Kupfer enthält und Kupferoxidation beim Luftkontakt verhindert. Dies ist eine Erklärung warum die CuInSe<sub>2</sub>-Front von Probe i480 keine Cu-O-Bindungen aufweist.

Die ungeätzten ZnO-Rückseiten zeigen kein Kupfer. Mit dem Ätzen tauchen erste Kupferanteile auf. Auf Probe i480 bleiben diese jedoch bis zum 55s Ätzschritt so gering, dass eine Auswertung der Linienenergie nicht sinnvoll erscheint. Probe i520 zeigt nach 35s ätzen deutliche Cu2p<sub>3/2</sub>-Linien. Die angefitteten Voigt-Funktionen liegen bei 933,7eV und 932,4eV. Die Linie bei 933,7eV ist deutlich schwächer. Sie ist Cu<sup>2+</sup> zuzuordnen, was der neutralen  $Cu_{Zn}$ -Fehlstelle im ZnO:Cu entspricht. Die intensivere Linie bei 932,4eV gehört zum Cu<sup>+</sup>-Zustand. Dieser wird im ZnO:Cu vom Kupfer durch Bindung eines freien Elektrons erreicht. Hierdurch wird die n-Dotierung des ZnO gemindert. In Abschnitt 7.1 wird ein zusätzliches Auftreten von Kupferselenidphasen

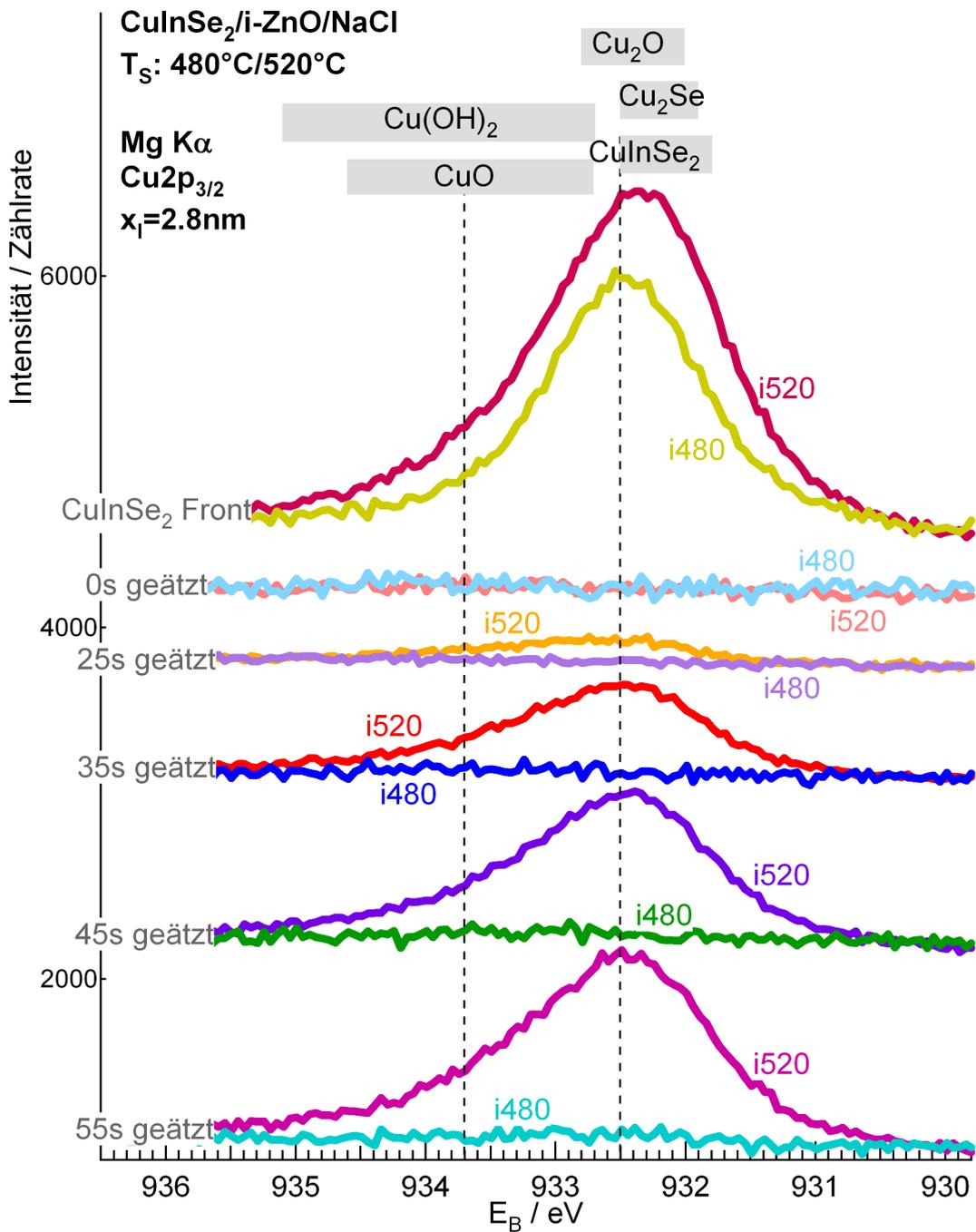


Abbildung 7.7: XPS  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Linien der  $\text{i-ZnO}/\text{CuInSe}_2$ -Proben  $i480$  und  $i520$ . Es wurde an der Absorberfront sowie nach Umdrehen des Probenstapels an der  $\text{ZnO}$ -Rückseite gemessen. Das  $\text{ZnO}$  wurde zwischen den Messungen schrittweise 0-55s in 10%iger Essigsäure geätzt. Als vertikale gestrichelte Linien sind Literaturwerte von Bindungsenergien für  $\text{CuInSe}_2$  [115],  $\text{CuO}$  [114] und  $\text{Cu}_2\text{O}$  [114] eingezeichnet, grau unterlegt ist jeweils der Bereich, in dem die in der "Nist"-Datenbank [103] hinterlegten Werte für diese Phase liegen. Die Spektren wurden der Übersicht halber vertikal gegeneinander verschoben.

vorausgesetzt, um den hohen Kupferanteil zu erklären. In CuSe tritt Kupfer als Cu<sup>2+</sup>, im Cu<sub>2</sub>Se als Cu<sup>+</sup> auf, was dafür spricht, dass in Probe i520 vor allem Cu<sub>2</sub>Se auftritt. Die folgenden Ätzschritte von 45s und 55s zeigen vergleichbare Cu2p<sub>3/2</sub>-Linien.

Dass die Kupferdiffusion ins ZnO an Probe i520 mit dem oben erwähnten 2Atom% kupferreicher prozessierten Absorber zusammenhängt, ist nicht zu erwarten, da während des dreistufigen PVD-Prozesses alle Proben eine kupferreiche Phase am Ende der zweiten Prozessstufe durchlaufen. Das Cu/In-Verhältnis am Prozessende wird über die Länge der dritten Prozessstufe geregelt. Eine Variation um 2Atom% ist in den hier verwendeten PVD-Prozessen mit einer Änderung der Prozessstufendauer um etwa 45s zu erreichen. Der Einfluss dieser Zeitspanne auf die Kupferdiffusion ins ZnO ist vernachlässigbar.

### In3d<sub>5/2</sub>-Linie

Das Mittel der Literaturangaben der In3d<sub>5/2</sub>-Linie in CuInSe<sub>2</sub> liegt bei 444,6eV [103, 117, 118]. Kazmerski et al. [117] geben zusätzlich Werte für In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 444,8eV und In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> von 444,9eV an, die wiederum mit den in der "NIST"-Datenbank gemachten Angaben zu diesen Verbindungen übereinstimmen. Die In3d<sub>5/2</sub>-Linie wird in In(OH)<sub>3</sub> im Mittel mit 445,1eV angegeben [103]. Die Unterschiede zwischen den Werten einzelner Phasen liegen innerhalb des typischen Fehlerbereiches der "NIST"-Werte. Eine Phasenunterscheidung aufgrund so geringer Verschiebungen ist demnach nicht verlässlich.

Abbildung 7.8 zeigt die an den Proben i480 und i520 aufgenommenen In3d<sub>5/2</sub>-Spektren. Die dazugehörigen Anpassungsfunktionen sind in Tabelle A.4 zu finden. An der Absorberfront wird das Spektrum der Probe i520 mit zwei Voigt-Funktionen bei 444,7eV und 445,5eV gefittet, was für Indium im CuInSe<sub>2</sub> sowie oberflächliche O-H-Kontamination spricht. Probe i480 zeigt eine Elektronenlinie bei 445,0eV. Nach quantitativer Auswertung ist der Indiumanteil auf Probe i480 doppelt so hoch wie auf der bei 520°C präparierten Probe. Ein derartig großer Unterschied des integralen Indiumanteils in den Absorberschichten ist nicht zu erklären und weist deshalb auf oberflächlich angesammelte Indiumverbindungen hin. Die gemessene Bindungsenergie von 445,0eV spricht für eine In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Phase, die in der Literatur mit 444,9eV [117] angegeben wird. Das Auftreten der In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Phase auf Probe i480 kann auch an den oben erwähnten Schwankungen des Cu/In-Verhältnisses zwischen den Proben liegen, wonach Probe i480 indiumreicher als Probe i520 ist. In diesem Fall würde überschüssiges Indium als In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> auftreten. Diese Phase wird also durch die Präparation des Absorbers verursacht und nicht durch die i-ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Grenzfläche.

An den ungeätzten ZnO-Rückseiten wird kein Indium detektiert. Mit dem Ätzen des ZnO treten Indiumanteile auf. Wie in Abschnitt 3.2.1 erläutert, gibt Indium auf Zinkplätzen im ZnO ein zusätzliches Elektron ab, sodass es einen In<sup>3+</sup>-Zustand einnimmt. Als In<sup>3+</sup> tritt Indium auch in CuInSe<sub>2</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf. In die In3d<sub>5/2</sub>-Spektren der geätzten Proben i480 und i520 wurden Voigt-Funktionen zwischen 443,8eV und 445,6eV gefittet. Hierbei handelt es sich mit fortschreitendem Ätzen vermutlich erst um ZnO:In- und später um In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beziehungsweise an Probe i520 auch um Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>-Phasen, die aufgrund des gleichen Oxidationszustandes an ihrer In3d<sub>5/2</sub>-Linie kaum zu unterscheiden sind.

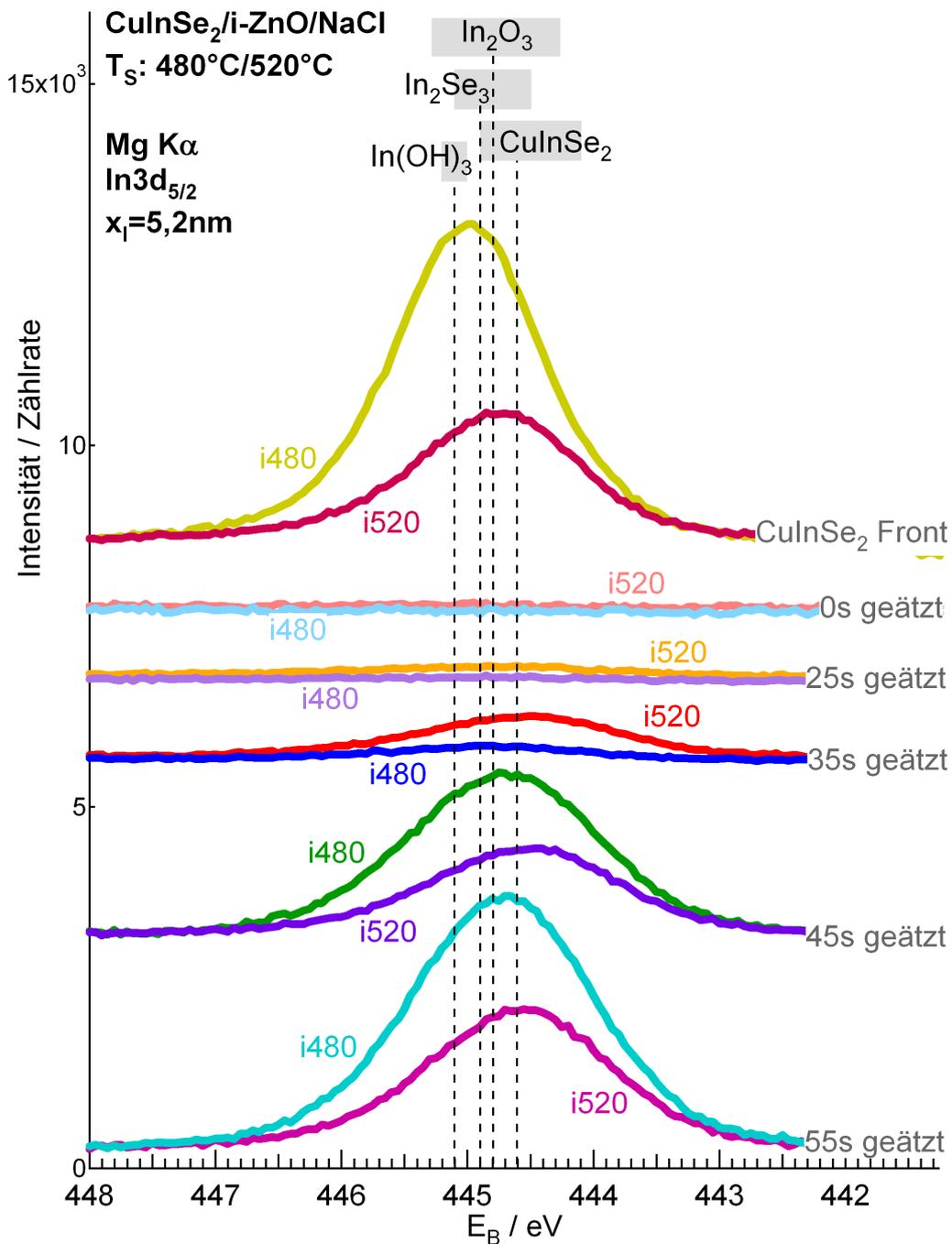


Abbildung 7.8: XPS  $\text{In}3d_{5/2}$ -Linien der  $\text{i-ZnO}/\text{CuInSe}_2$ -Proben i480 und i520. Es wurde an der Absorberfront sowie nach Umdrehen des Probenstapels an der  $\text{ZnO}$ -Rückseite gemessen. Das  $\text{ZnO}$  wurde zwischen den Messungen schrittweise 0-55s in 10%iger Essigsäure geätzt. Als vertikale gestrichelte Linien sind Literaturwerte von Bindungsenergien für  $\text{CuInSe}_2$  [118],  $\text{In}_2\text{O}_3$  [117],  $\text{In}_2\text{Se}_3$  [117] und  $\text{In}(\text{OH})_3$  [103] eingezeichnet, grau unterlegt ist jeweils der Bereich, in dem die in der "Nist"-Datenbank [103] hinterlegten Werte für diese Phase liegen. Die Spektren wurden der Übersicht halber vertikal gegeneinander verschoben.

### Se3d-Linie

Die Doublettaufspaltung zwischen der Se<sub>5/2</sub>- und Se<sub>3/2</sub>-Linie beträgt laut "NIST"-Datenbank [103] in etwa 0,7eV. Die Se3d-Linien werden im Rahmen dieser Arbeit deshalb nicht einzeln aufgelöst. Kazmerski et al. [117] haben mithilfe von Referenzproben folgende Werte der Se3d-Bindungsenergie bestimmt: 53,8eV an CuInSe<sub>2</sub>, 54,5eV an Cu<sub>x</sub>Se, 54,6eV an In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sowie 55,3eV an reinem Selen. Islam et al. [106] bestimmten die Se3d-Linie an ZnSe auf 54,4eV. Im CuInSe<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> und ZnSe liegt Selen als Se<sup>2-</sup> vor; die geringen Abweichungen zwischen den Literaturwerten sind demnach nicht verwunderlich. In ZnO besetzt Selen Sauerstoffstellen, es müsste dort demnach auch in Se<sup>2-</sup>-Form vorliegen. Laut Sun et al. [51] ist Se<sub>O</sub> im ZnO ein tiefer Donator, weshalb ohne Zuführung von Energie nicht mit einer Änderung des Oxidationszustandes zu rechnen ist. Aufgrund der nichtaufgelösten Doublettaufspaltung und desselben Oxidationszustandes in den meisten in Betracht kommenden Phasen ist die Auswertung der Se3d-Linien an diesen Proben nicht sehr aussagekräftig.

Abbildung 7.9 zeigt die Se3d-Spektren an den CuInSe<sub>2</sub>/i-ZnO/NaCl-Proben i480 und i520. Die Werte der angefitteten Voigt-Funktionen sind in Tabelle A.5 zu finden. Die XPS-Messungen an den Absorberfronten variieren in Intensität und Lage. Um die Spektren vollständig mit Voigt-Funktionen anzupassen, wurden jeweils zwei Linien benötigt. Die eindeutige Zuordnung zu einzelnen Literaturwerten ist aufgrund der geringen Doublettaufspaltung nicht möglich. Die Verschiebung der kälter prozessierten Probe i480 zu höheren Bindungsenergien spricht dafür, dass sich auf dem CuInSe<sub>2</sub>-Absorber eine weitere Phase befindet. Hierfür kommt In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> infrage, was schon bei der Auswertung der In3d<sub>5/2</sub>-Linie auf dem Absorber angenommen wurde. Auch eine oberflächliche Anlagerung von elementarem Selen ist denkbar. Da beim PVD-Prozess mit einem ständigen Selengegendruck bei heißer Probe gearbeitet wird, um das Ausgasen von Selen aus der Probe zu verhindern, kann ein zu schnelles Abkühlen der Probe am Ende des Prozesses zu oberflächlichen Selenansammlungen führen. Das Abkühlen der Proben wird von Hand geregelt, sodass leichte Schwankungen zwischen den Prozessen auftreten können.

Die ungeätzten ZnO-Rückseiten zeigen kein Selen. Mit dem Ätzen tauchen Se3d-Spektren auf, die jeweils mit zwei bis drei Voigt-Funktionen gefittet wurden. Ob es sich hierbei um ZnO:Se handelt, bei Probe i480 nach 55s ätzen auch ZnSe auftaucht oder an der Probe i520 zusätzlich Cu<sub>x</sub>Se vorhanden ist, wie es in vorangehenden Abschnitten vermutet wurde, ist hier nicht festzustellen.

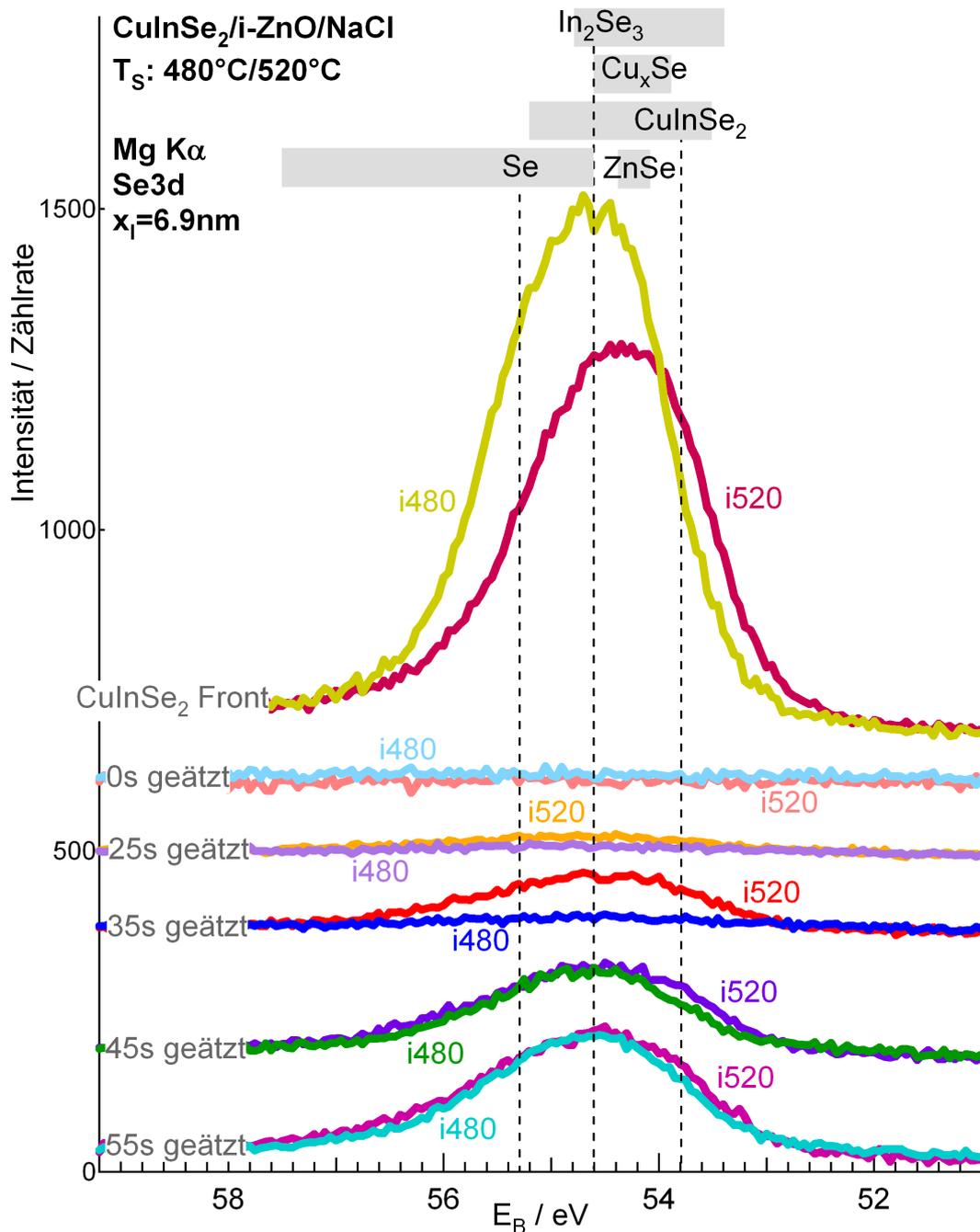


Abbildung 7.9: XPS Se3d-Linien der  $\text{i-ZnO}/\text{CuInSe}_2$ -Proben i480 und i520. Es wurde an der Absorberfront sowie nach Umdrehen des Probenstapels an der ZnO-Rückseite gemessen. Das ZnO wurde zwischen den Messungen schrittweise 0-55s in 10%iger Essigsäure geätzt. Als vertikale gestrichelte Linien sind Literaturwerte von Bindungsenergien für  $\text{CuInSe}_2$  [117],  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{Cu}_x\text{Se}$  sowie  $\text{In}_2\text{Se}_3$  [117, 106] und reines Selen [117] eingezeichnet, grau unterlegt ist jeweils der Bereich, in dem die in der "Nist"-Datenbank [103] hinterlegten Werte für diese Phase liegen. Die Spektren wurden der Übersicht halber vertikal gegeneinander verschoben.

### 7.2.1 Verfeinerung des CuInSe<sub>2</sub>/i-ZnO-Grenzflächen Modells

Das nach der quantitativen Auswertung in Abschnitt 7.1.1 aufgestellte Modell der CuInSe<sub>2</sub>/i-ZnO-Grenzfläche wird hier mithilfe der Bindungsenergieauswertung noch einmal verfeinert.

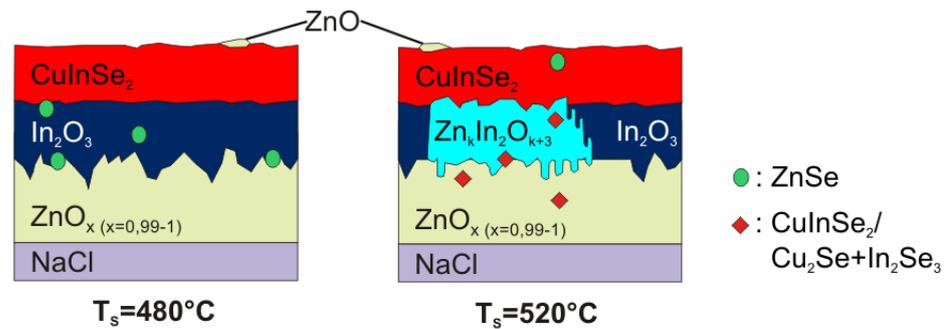


Abbildung 7.10: Auf Basis der Auswertung der XPS-Bindungsenergien verfeinertes Modell der CuInSe<sub>2</sub>/i-ZnO-Grenzfläche in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur  $T_s$  des PVD-Prozesses.

Bei Abbildung 7.10 handelt es sich um eine Skizze der CuInSe<sub>2</sub>/i-ZnO/NaCl-Proben aus zwei bei 480°C und 520°C durchgeführten PVD-Prozessen. Das nach der quantitativen Auswertung aufgestellte Reaktionsmodell konnte bestätigt und erweitert werden.

Beim Abscheiden von Indium und Selen auf ZnO bildet sich In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnSe, was auch mit den "ChemSage"-Rechnungen vorausgesagt wurde. Das ZnSe, das zufällig auf der dem Absorber zugewandten Seite der sich ausbildenden In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht liegt, verbleibt dort bis zu einer kritischen Probenstemperatur zwischen 480°C und 520°C. Bei höheren Temperaturen bildet sich CuInSe<sub>2</sub>:Zn. In dieser Form kann Zink durch den Absorber diffundieren. Zink, das schon zu Beginn des PVD-Prozesses auf das sich in der ersten Prozesstufe ausbildende In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> gelangt, ist auch bei unter 480°C prozessierten Proben an der Absorberfront durch späteren Luftkontakt als ZnO nachzuweisen.

Auf der i-ZnO-Seite des In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diffundiert das ZnSe vermutlich vor allem entlang der ZnO-Korngrenzen ins i-ZnO.

An der In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/i-ZnO-Grenzfläche kommt es ab einer bestimmten Temperatur, die bei ca. 500°C vermutet wird, zur Bildung von Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>. Der Wert von  $k$  beträgt nach Moriga et al. [64] je nach Zn/Zn+In-Verhältnis 5 oder 7, wie im Phasendiagramm in Abbildung 3.4 zu sehen ist. Es ist mit einer Ausrichtung der Zink- und Indiumlagen des Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub> senkrecht zur In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/i-ZnO-Grenzfläche zu rechnen.

Wenn die Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>-Phase das CuInSe<sub>2</sub> erreicht, wird die Diffusion von Kupfer ins i-ZnO erleichtert, wo es als Cu<sub>2</sub>Se, CuInSe<sub>2</sub> oder ZnO:Cu auftritt. Cu<sub>2</sub>Se und CuInSe<sub>2</sub> würden als p-Leiter die Bandstruktur an dieser Stelle stören. Ein Einbau des Kupfers ins i-ZnO würde dessen Leitfähigkeit verringern, da Kupfer in ZnO als Akzeptor  $Cu_{Zn}$  auftritt [57]. Die erhöhte Kupferdiffusion kann also der Grund für die von anderen Autoren beobachtete Zunahme des Serienwiderstandes bei Depositionstemperaturen über 500°C sein [10, 13, 11]. In diesen

## Kapitel 7. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2$ /i-ZnO-Grenzflächen für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Superstratsolarzellen

---

Veröffentlichungen wird die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht, beziehungsweise eine beim zusätzlichen Einsatz von Gallium auftretende  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Schicht, als Auslöser für den erhöhten Widerstand angegeben. Dies erscheint nicht schlüssig, da  $\text{In}_2\text{O}_3$  kein schlechterer n-Leiter ist als i-ZnO und außerdem laut "ChemSage" und den hier gezeigten Experimenten auch bei Depositionen weit unter  $500^\circ\text{C}$  auftritt. Mit der  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ -Phase kann außerdem auch das weitere Vordringen von Indium ins i-ZnO erklärt werden. Die Indium haltigen Schichten der  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ -Phase vergrößern die  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ /i-ZnO Grenzfläche im Vergleich zur  $\text{In}_2\text{O}_3$ /i-ZnO-Grenzfläche und erleichtern so die Indiumdiffusion. In Kombination mit ZnSe Einschlüssen im i-ZnO kann ins i-ZnO eindringendes Indium  $\text{In}_2\text{Se}_3$ -Phasen formen, die nach den Bildungsenthalpien aus Tabelle 2.1 energetisch günstiger sind als ZnSe.

Die im ZnO festgestellten Sauerstofffehlstellen  $V_O$  entstehen durch die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Bildung im Vakuum der PVD-Kammer. Laut Janotti et al. [35] verstärken sie die natürliche n-Leitfähigkeit des i-ZnO durch Abgabe von zwei Elektronen bei Fermivaulagen zwischen 0eV und 2,4eV über dem Valenzbandmaximum. Gelangt das Fermiviveau über diesen Bereich hinaus, gehen die  $V_O$  in einen neutralen Zustand über (siehe Abbildung 3.3).

Somit stabilisieren die  $V_O$  das Fermiviveau an diesem Übergangspunkt. Eine mögliche p-Dotierung durch Kupfer in Probe i520 kann also durch Aktivierung schon neutral gewordener  $V_O$  in gewissem Umfang kompensiert werden.

Ein weiterer Grund für eine Erhöhung des Widerstandes bei der  $\text{CuInSe}_2$ -Abscheidung auf i-ZnO über  $500^\circ\text{C}$  kann in Kupfer und Zink p-Dotierungen im  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  liegen. Wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, ist  $Zn_{In}$  in  $\text{In}_2\text{O}_3$  ein Akzeptor. Kupfer fungiert im ZnO sowie im  $\text{In}_2\text{O}_3$  als Akzeptor. Dabei besetzt Kupfer jeweils Zink- oder Indiumplätze. Da diese Gitterplätze im  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  dieselbe Sauerstoffumgebung aufweisen wie in ZnO und  $\text{In}_2\text{O}_3$ , sollte die Rolle von Kupfer als Akzeptor auch im  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  bestehen bleiben.

# Kapitel 8

## Interdiffusion an CuInSe<sub>2</sub>/ZnO:Al-Grenzflächen für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Tandemsolarzellen

Um Chalkopyrite in monolithischer Tandemkonfiguration einsetzen zu können, müssen der transparente Rückkontakt der oberen Solarzelle und der Frontkontakt der unteren Solarzelle optisch und elektronisch möglichst verlustfrei aneinander anschließen. Wie in Kapitel 1 beschrieben, erfolgt dieser Anschluss im besten Fall über einen Tunnelkontakt zwischen oberem Absorber und dem n-leitenden, transparenten Frontkontakt des unteren Absorbers. Um die Auswirkungen einer n-Dotierung des ZnO auf die CuInSe<sub>2</sub>/ZnO-Grenzflächenreaktion zu verstehen, wird in diesem Kapitel die Abscheidung von CuInSe<sub>2</sub> auf ZnO:Al untersucht.

Die bereits in Abschnitt 6.2 beschriebene Probenpräparation zur Annäherung an die Grenzfläche zwischen ZnO:Al und CuInSe<sub>2</sub> basiert auf der Nutzung von wasserlöslichen Salzsubstraten. Es werden NaCl- und KBr-Einkristalle verwendet.

Um den Einfluss des Natriums auf die CuInSe<sub>2</sub>/ZnO:Al-Grenzflächenreaktion zu beurteilen werden in Abschnitt 8.1 ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Proben untersucht, die auf NaCl sowie KBr abgeschieden und nachträglich umgedreht worden sind.

In Abschnitt 8.2 wird der Effekt verschiedener CuInSe<sub>2</sub>-Depositionstemperaturen ( $T_S=480^\circ\text{C}$ - $520^\circ\text{C}$ ) sowie der Einfluss der ZnO:Al-Depositionstemperatur auf die CuInSe<sub>2</sub>/ZnO:Al-Grenzflächenreaktion betrachtet.

## **8.1 XPS an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{NaCl}$ - und $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{KBr}$ -Proben**

Jeweils ein NaCl- und KBr-Einkristall wurden parallel mit 240nm ZnO:Al besputtert und anschließend bei 510°C in einem dreistufigen PVD-Prozess mit  $\text{CuInSe}_2$  bedampft. Die Probenstapel werden im Nachhinein von den Salzsubstraten abgelöst und umgedreht. Die auf NaCl präparierte ZnO:Al/ $\text{CuInSe}_2$ -Probe wird Al510Na und die auf KBr präparierte Al510K genannt. Die Einzelheiten der Probenpräparation sind Tabelle 6.1 zu entnehmen.

Im Vergleich zu den in Kapitel 7 untersuchten i-ZnO/ $\text{CuInSe}_2$ -Proben (i480 und i520) mussten die ZnO:Al/ $\text{CuInSe}_2$ -Proben (Al510Na und Al510K) deutlich länger mit 10%iger Essigsäure geätzt werden bis kein ZnO mehr auf ihnen detektiert wurde. Die i-ZnO-Schichten der Proben i480 und i520 zeigen eine mittlere Ätzgeschwindigkeit von 8nm/s. Die ZnO:Al-Schichten der Proben Al510Na und Al510K hingegen zeigen eine mittlere Ätzgeschwindigkeit von 2nm/s. Das bedeutet, dass die Bildung von vermindert ätzbaren Phasen in den ZnO:Al/ $\text{CuInSe}_2$ -Proben im Vergleich zu den i-ZnO/ $\text{CuInSe}_2$ -Proben zunimmt.

Die Bindungsenergien der als Referenz herangezogenen XPS-Linien, die in den dargestellten Spektren mit gestrichelten Senkrechten markiert sind, wurden in Tabelle 8.1 zusammengestellt. Bei ihrer Auswahl wurde darauf geachtet, dass sie wenn möglich, wie die XPS-Messungen dieser Arbeit, an der CISSY-Anlage aufgenommen sind oder durch den Vergleich mit weiteren veröffentlichten XPS-Bindungsenergien der Autoren nur geringe Abweichungen zu Messungen der CISSY-Anlage aufwiesen.

Die quantitative Auswertung der XPS-Messungen erfolgt nach der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Methode. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden zum Teil, wie in Abschnitt 2.2 erläutert, "ChemSage"-Simulationen [3] angefertigt.

## 8.1. XPS an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{NaCl}$ - und $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{KBr}$ -Proben

Tabelle 8.1: In dieser Arbeit referenzierte Bindungsenergien  $E_B$  von XPS-Linien.

Linie	Verbindung	$E_B/\text{eV}$	Quelle
Cu2p <sub>3/2</sub>	CuInSe <sub>2</sub>	932,5	Sobol et al. [115]
	CuO	933,7	Hartmann et al. [114]
	Cu <sub>2</sub> O	932,5	Hartmann et al. [114]
	ZnO:Cu	933,5	Caglar et al. [110]
In3d <sub>5/2</sub>	CuInSe <sub>2</sub>	444,6	Kohiki et al. [118]
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	444,8	Kazmerski et al. [117]
	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	444,9	Kazmerski et al. [117]
	In(OH) <sub>3</sub>	445,1	Mittel NIST [103]
Se3d	CuInSe <sub>2</sub>	53,8	Kazmerski et al. [117]
	Cu <sub>x</sub> Se	54,5	Kazmerski et al. [117]
	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	54,6	Kazmerski et al. [117]
	Se	55,3	Kazmerski et al. [117]
	ZnSe	54,4	Islam et al. [106]
Zn2p <sub>3/2</sub>	ZnO	1022,4	Bär et al. [105]
	ZnS	1021,7	Bär et al. [105]
	ZnSe	1022,0	Islam et al. [106]
	Zn(OH) <sub>2</sub>	1022,7	Dake et al. [104]
	Zn	1021,6	Mittel NIST [103]
O1s	ZnO	530,4	Mittel NIST [103]
	ZnO+V <sub>O</sub>	531,2	Caglar, Chen [111, 110]
	Zn(OH) <sub>2</sub>	532,3	Weinhardt et al. [109]
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,3	Clark et al. [112]

## Kapitel 8. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen für $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Tandemsolarzellen

### Messungen der $\text{CuInSe}_2$ -Front

Der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ /Salz-Stapel wurde von der  $\text{CuInSe}_2$ -Frontseite aus mit XPS untersucht. Die aufgenommenen Spektren wurden, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, quantitativ ausgewertet. Die so bestimmten Elementanteile  $N_{PA}$  sind in Tabelle 8.2 aufgeführt.

Tabelle 8.2: Anteile  $N_{PA}$  in Atom% der Elemente Zink, Sauerstoff, Kupfer, Indium und Selen an den Absorberfronten der Proben Al510Na und Al510K.

$\text{CuInSe}_2$ -Front	Al510Na	Al510K
$N_{PZn}/\text{Atom}\%$	$3 \pm 2$	$2 \pm 1$
$N_{PO}/\text{Atom}\%$	$62 \pm 33$	$53 \pm 29$
$N_{PCu}/\text{Atom}\%$	$5 \pm 4$	$7 \pm 5$
$N_{PIn}/\text{Atom}\%$	$15 \pm 8$	$18 \pm 10$
$N_{PSe}/\text{Atom}\%$	$15 \pm 8$	$21 \pm 11$

Die Detailspektren der  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -,  $\text{In}3d_{5/2}$ - und  $\text{Se}3d$ -Linien werden in Abbildung 8.1 gezeigt. Die Bindungsenergien der  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Linien an den Absorberfronten von Al510Na und Al510K sind auf beiden Proben vergleichbar und entsprechen den von Sobol et al. [115] für  $\text{CuInSe}_2$  veröffentlichten Werten.

Die an den Absorberfronten aufgenommenen  $\text{In}3d$ -Linien zeigen laut Kohiki et al. [118] typische Bindungsenergien von  $\text{CuInSe}_2$  mit oberflächlichen Sauerstoffkontaminationen, siehe Kazmerski et al. [117] für  $\text{In}_2\text{O}_3$  und NIST-Datenbank [103] für  $\text{In}(\text{OH})_3$ .

Die an den Absorberfronten der Proben Al510Na und Al510K detektierten  $\text{Se}3d$ -Linien deuten auf eine oberflächliche von  $\text{CuInSe}_2$  abweichende Selenphase hin. Hierfür kommen  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_x\text{Se}$  und  $\text{ZnSe}$  infrage. Ein  $\text{ZnSe}$ -Anteil entspräche den an den  $i\text{-ZnO}/\text{CuInSe}_2$ -Proben in Kapitel 7 gemachten Aussagen.  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ist ein Indiz für kupferarmes  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}_x\text{Se}$  eines für kupferreiches. Sowohl die an den Absorberfronten aufgenommenen  $\text{Cu}2p$ - als auch die  $\text{In}3d$ -Linien rechtfertigen das Auftreten von  $\text{Cu}_x\text{Se}$  beziehungsweise  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Die Werte der quantitativen Auswertung aus Tabelle 8.2 zeigen, dass nach Abzug der für stöchiometrisches  $\text{CuInSe}_2$  nötigen Elemente Indium, Selen sowie Sauerstoff übrig bleiben, was für ein  $\text{In}_2\text{Se}_3$ - und  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Vorkommen auf den Proben spricht.

Die an den Absorberfronten der Proben Al510Na und Al510K aufgenommenen Detailspektren der  $\text{Zn}2p_{3/2}$ - und  $\text{O}1s$ -Linien werden in Abbildung 8.2 gezeigt. Die  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Spektren der Absorberfront lassen keinen merklichen Unterschied zwischen NaCl- und KBr-Substrat erkennen. Die Bindungsenergien der Linien liegen bei dem von Islam et al. [106] veröffentlichten Literaturwert von 1022,0eV für  $\text{ZnSe}$ . Die Proben Al510Na und Al510Ka zeigen außerdem Linien bei 1023,0eV, die 10-20% des gesamten  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linienbereichs ausmachen und als oberflächliche sauerstoffhaltige Schichten durch den Luftkontakt der Proben zu interpretieren sind.

Die an den Al510Na und Al510Ka Absorberfronten aufgenommenen  $\text{O}1s$ -Spektren zeigen Linien im Bereich 533eV bis 534eV. Diese Werte sprechen, wie nach dem Luftkontakt der Proben erwartet, für oberflächlichen Sauerstoff zum Beispiel in Kohlenwasserstoffen [103],

## 8.1. XPS an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{NaCl}$ - und $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{KBr}$ -Proben

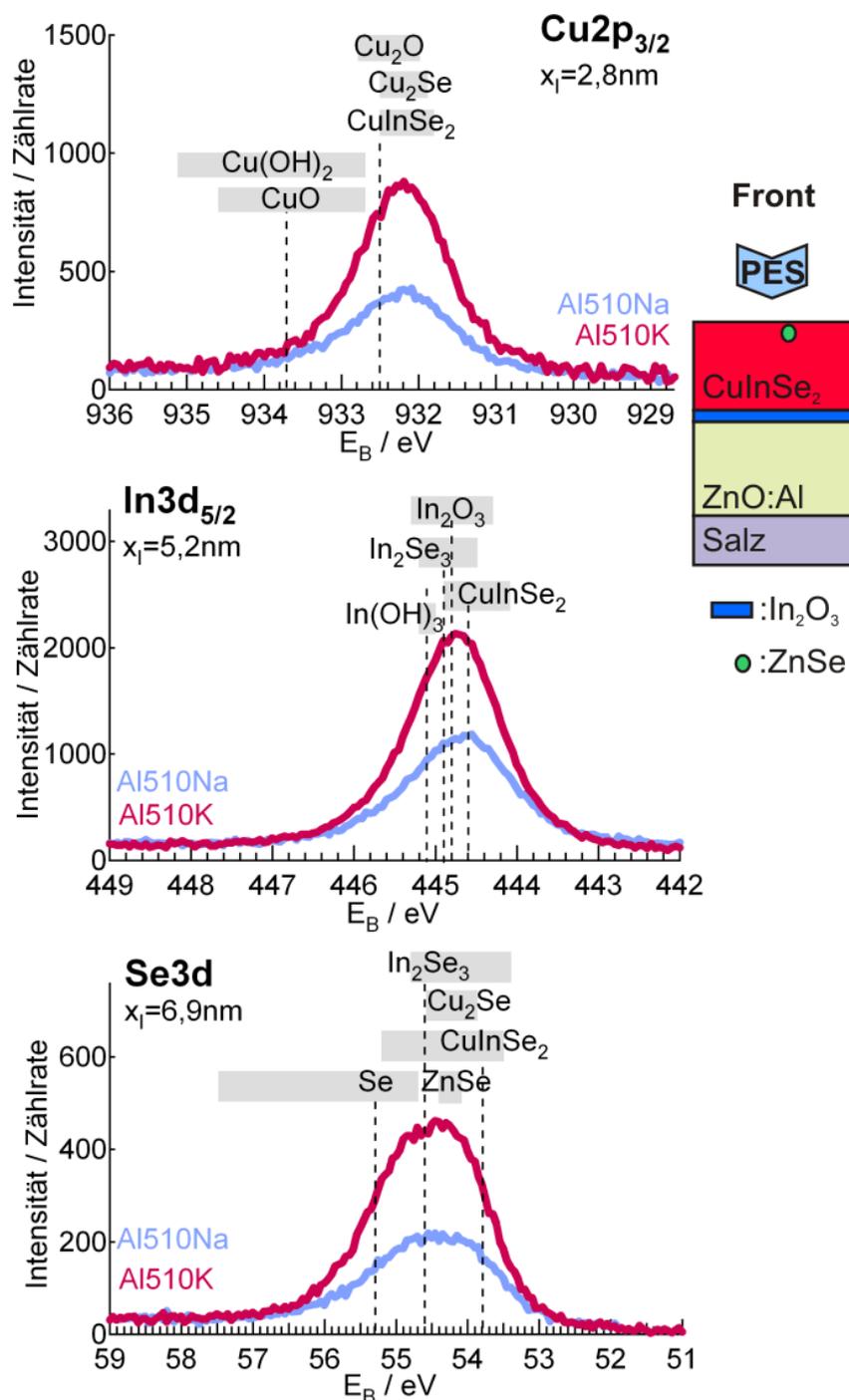


Abbildung 8.1: XPS-Spektren, der an den Absorberfronten der Proben AI510Na und AI510K (Details siehe Tabelle 6.1) aufgenommenen  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -,  $\text{In}3d_{5/2}$ - und  $\text{Se}3d$ -Linien.  $x_1$  ist jeweils die Informationstiefe der Messungen. Mit gestrichelten Senkrechten sind Literaturwerte aus Tabelle 8.1 eingezeichnet. Grau hinterlegt ist jeweils der Bereich der Literaturangaben zur jeweiligen Verbindung aus der NIST-Datenbank [103]. Rechts ist schematisch der Präparationszustand der Proben während der Messungen dargestellt.

## Kapitel 8. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen für $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Tandemsolarzellen

dieser erklärt die hohen Sauerstoffanteile in Tabelle 8.2, da die unmittelbare Oberfläche laut der Lambert-Beerschen Formel 4.4 einen exponentiell höheren Einfluss auf das XPS-Signal hat.

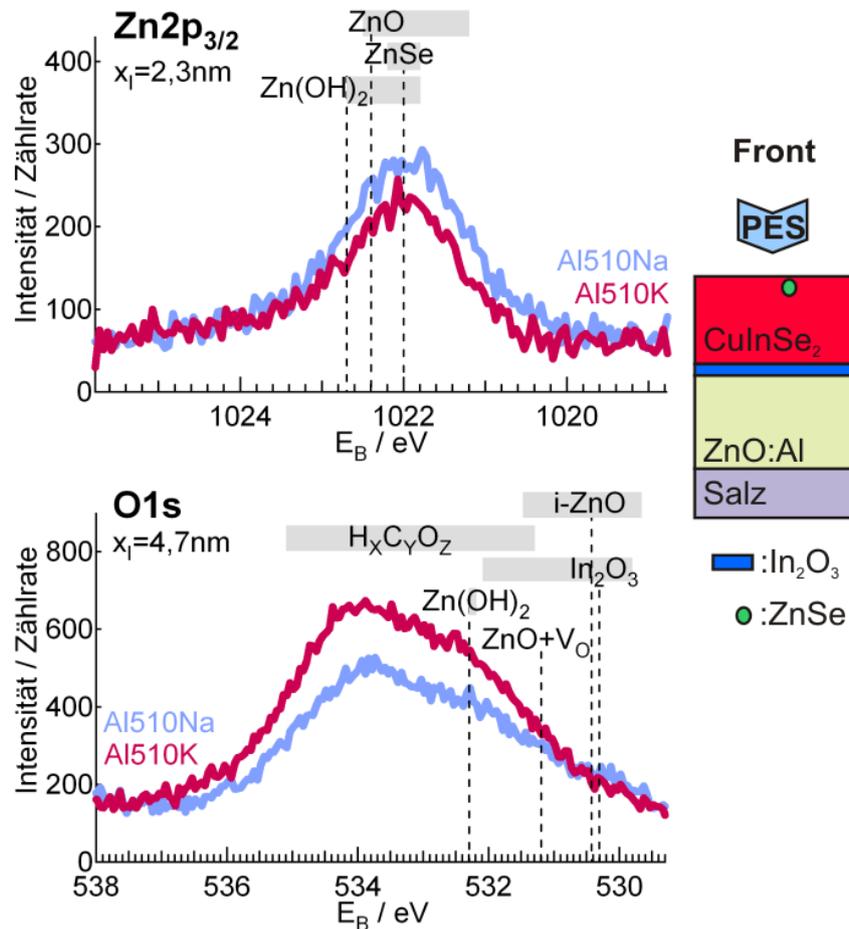


Abbildung 8.2: XPS-Spektren, der an den Absorberfronten der Proben Al510Na und Al510K (Details siehe Tabelle 6.1) aufgenommenen  $\text{Zn}2p_{3/2}$ - und  $\text{O}1s$ -Linien.  $x_I$  ist jeweils die Informationstiefe der Messungen. Mit gestrichelten Senkrechten sind Literaturwerte aus Tabelle 8.1 eingezeichnet. Grau hinterlegt ist jeweils der Bereich der Literaturangaben zur jeweiligen Verbindung aus der NIST-Datenbank [103]. Rechts ist schematisch der Präparationszustand der Proben während der Messungen dargestellt.

### Messungen der ZnO:Al-Rückseite nach 0s ätzen

Im Anschluss an die Messungen der Absorberfronten wurden die Salzsubstrate in Wasser von den Proben gelöst und diese gewendet, damit die ZnO:Al-Seite des  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Stapels mit XPS gemessen werden kann. Zur Stabilisierung der ZnO:Al/ $\text{CuInSe}_2$ -Proben wird vor dem Lösen des Salzsubstrates eine Edelstahlplatte mit einem leitfähigen Silberepoxidkleber auf die  $\text{CuInSe}_2$ -Front geklebt.

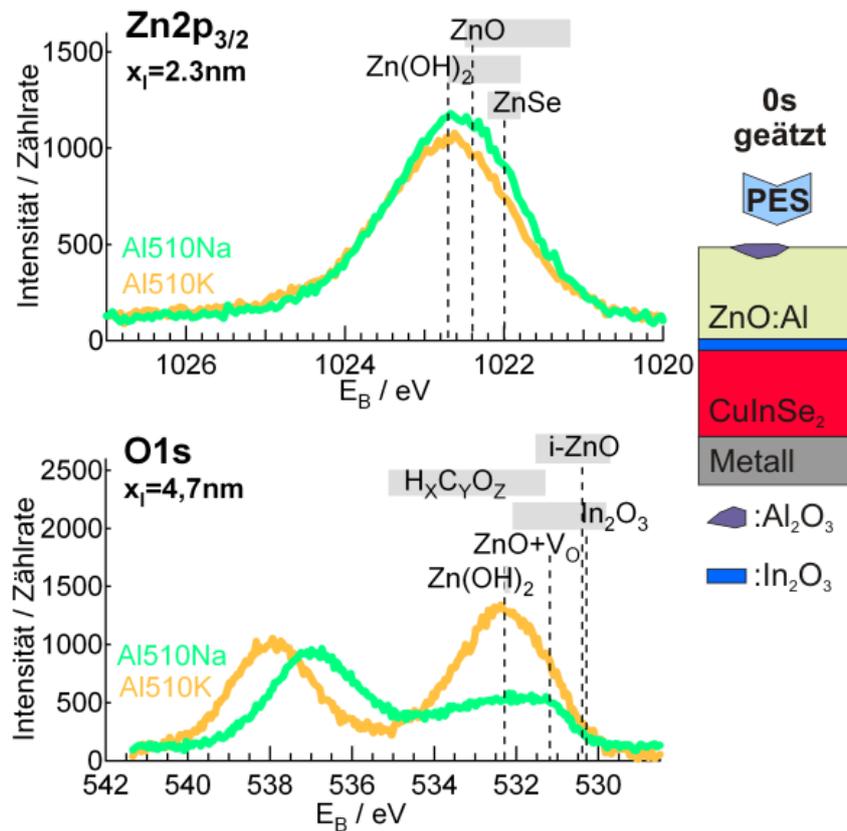


Abbildung 8.3: XPS-Spektren, der an den 0s geätzten ZnO:Al-Rückseiten der Proben Al510Na und Al510K (Details siehe Tabelle 6.1) aufgenommenen  $\text{Zn}2p_{3/2}$ - und O1s-Linien.  $x_I$  ist jeweils die Informationstiefe der Messungen. Mit gestrichelten Senkrechten sind Literaturwerte aus Tabelle 8.1 eingezeichnet. Grau hinterlegt ist jeweils der Bereich der Literaturangaben zur jeweiligen Verbindung aus der NIST-Datenbank [103]. Rechts ist schematisch der Präparationszustand der Proben während der Messungen dargestellt.

Die Detailspektren der  $\text{Zn}2p_{3/2}$ - und O1s-Linien werden in Abbildung 8.3 gezeigt. Die  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linien der ungeätzten Proben Al510Na und Al510K sprechen für ZnO, mit oberflächlichem  $\text{Zn(OH)}_2$  durch den Wasserkontakt der Proben.

An den vom Salz abgelösten Proben tauchen zusätzliche O1s-Linien durch partielle Aufladung der Proben auf, die bis über 5eV zu den normalen Linien verschoben sind. Eine Variation der Röntgenintensität der XPS-Messungen bestätigte, dass es sich hierbei um Aufladungen handelt. Die Stärke der Verschiebung nahm mit Verringerung der Beleuchtungsintensität ab. Der Effekt lässt sich mit vermindert leitfähigen Phasen erklären, die in der sonst leitfähigen Probe entstehen. So kommt es lokal zur Aufladung, während die umgebende Probe ungeladen

## Kapitel 8. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen für $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Tandemsolarzellen

---

bleibt, wodurch in der Messung mehrere Linien erscheinen. Diese Aufladungseffekte erschweren die Anpassung der XPS-Messungen mit Voigt-Funktionen. Die Halbwertsbreiten der Funktionen vergrößern sich in Abhängigkeit vom Leitwert der jeweiligen Phase. Aus diesem Grund war eine detaillierte Auswertung der auftretenden Phasen auf Basis der Linienenergien an den  $\text{ZnO:Al}$ -haltigen Proben nicht möglich.

Da die  $\text{Zn}2p$ -Linien an den ungeätzten Proben nur leitfähige Phasen zeigen, die stabilen Oxide aus den Salzbestandteilen  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  wasserlöslich sind und weder Natrium noch Kalium detektiert wurde, lassen sich diese geladenen Linien im  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ -System allein mit dem Auftreten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erklären. Aus Versuchen von Kirby et al. [50] ist bekannt, dass sich bei einem hohen Aluminiumanteil im  $\text{ZnO:Al Al}_2\text{O}_3$  an den  $\text{ZnO:Al}$ -Korngrenzen bildet. Bei einer Substrattemperatur von  $250^\circ\text{C}$  beim Sputtern beobachteten die Autoren die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanokristallen ab einem Aluminiumanteil von  $x=1,5\%$  im  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ .

Die Aluminiumlinien sind mit den Röntgenquellen der CISSY-Anlage ( $\text{Al-K}_\alpha$  1486,6eV und  $\text{Mg-K}_\alpha$  1253,6eV) mit 1559eV für die  $\text{Al}1s$ -Linie [103] nicht anregbar und mit 121eV für die  $\text{Al}2s$ -Linie [103] am Rande des Detektionsbereiches. Aus diesem Grund sind die XPS-Linien von niedrigen Aluminiumanteilen nicht vom Untergrundsignal zu trennen.

Das  $\text{ZnO:Al}$ -Sputtertarget enthält 2Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , was einer Aluminiumkonzentration von 0,6Atom% Aluminium im  $\text{ZnO}$  entspricht und in der CISSY-Anlage nicht zu detektieren ist. Bei einer reinen  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Pulverprobe überragte die  $\text{Al}2p$ -Linie das Rauschen auch nach Mittelung von 37 Spektren nur um das 2,3 fache. Somit ist nicht verwunderlich, dass die Detektion von Aluminium in den  $\text{ZnO:Al/CuInSe}_2$ -Proben an der CISSY-Anlage nicht gelang.

Bei der Reaktion von  $\text{ZnO:Al}$  mit Indium in  $\text{In}_2\text{O}_3$  an der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzfläche ist mit dem Freiwerden von Aluminium zu rechnen. Der Aluminiumanteil kann sich dadurch an der  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO:Al}$ -Grenzfläche lokal erhöhen. Es entstehen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Phasen (siehe  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ -Phasendiagramm Abbildung 3.5). Eine weitere Erhöhung des Aluminiumanteils auf den geätzten Probenoberflächen ist durch die geringere Ätzbarkeit von  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in 10%iger Essigsäure zu erklären.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Pulver konnten in der für die Proben verwendeten 10%igen Essigsäure auch nach mehreren Minuten nicht aufgelöst werden.

Mit Synchrotronstrahlung von 6000eV angeregte XPS-Messungen an den vergleichbar auf  $\text{KBr}$ -Einkristallen präparierten Proben  $\text{Al}_{HT}490\text{K}$  und  $\text{Al}_{RT}520\text{K}$  (Details siehe Tabelle 6.1) zeigten nach 80s ätzen Aluminiumanteile von 4Atom% auf Probe  $\text{Al}_{RT}520\text{K}$  und 8Atom% auf Probe  $\text{Al}_{HT}490\text{K}$ .

Die Detailspektren der  $\text{Cu}2p_{3/2^-}$ ,  $\text{In}3d_{5/2^-}$  und  $\text{Se}3d$ -Linien werden in Abbildung 8.4 gezeigt. Nach diesem Präparationsschritt ist an den  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseiten der Proben  $\text{Al}510\text{Na}$  und  $\text{Al}510\text{K}$  kein Kupfer zu messen. Probe  $\text{Al}510\text{Na}$  zeigt auch kein Indium. Auf  $\text{Al}510\text{K}$  ist eine schwache  $\text{In}3d_{5/2^-}$ -Linie zu sehen. Hierbei kann es sich um eine Kontamination durch die Probenmontage handeln. Da die Messung nach 40s ätzen des  $\text{ZnO:Al}$  an Probe  $\text{Al}510\text{K}$  keinen Indiumanteil aufweist, scheint eine Indiumdiffusion bis an die ungeätzte  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseite unrealistisch.

Nach Ablösen der Salzsubstrate ist auf Probe  $\text{Al}510\text{Na}$  eine schwache Linie bei 56,8eV und auf Probe  $\text{Al}510\text{K}$  bei 58,4eV zu sehen, welche durch ihre Verschiebung zu den erwarteten Linienenergien zwischen 53,8eV und 55,3eV wenig leitfähigen Phasen zugeordnet werden können. Hierfür kommt das in Kapitel 7 an den Proben  $i480$  und  $i520$  detektierte  $\text{ZnSe}$  infrage, auch wenn es dort nicht zu Aufladungen führte.

$\text{ZnSe}$  ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 2,7eV [119]. Es zeigt, intrinsisch

## 8.1. XPS an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{NaCl}$ - und $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{KBr}$ -Proben

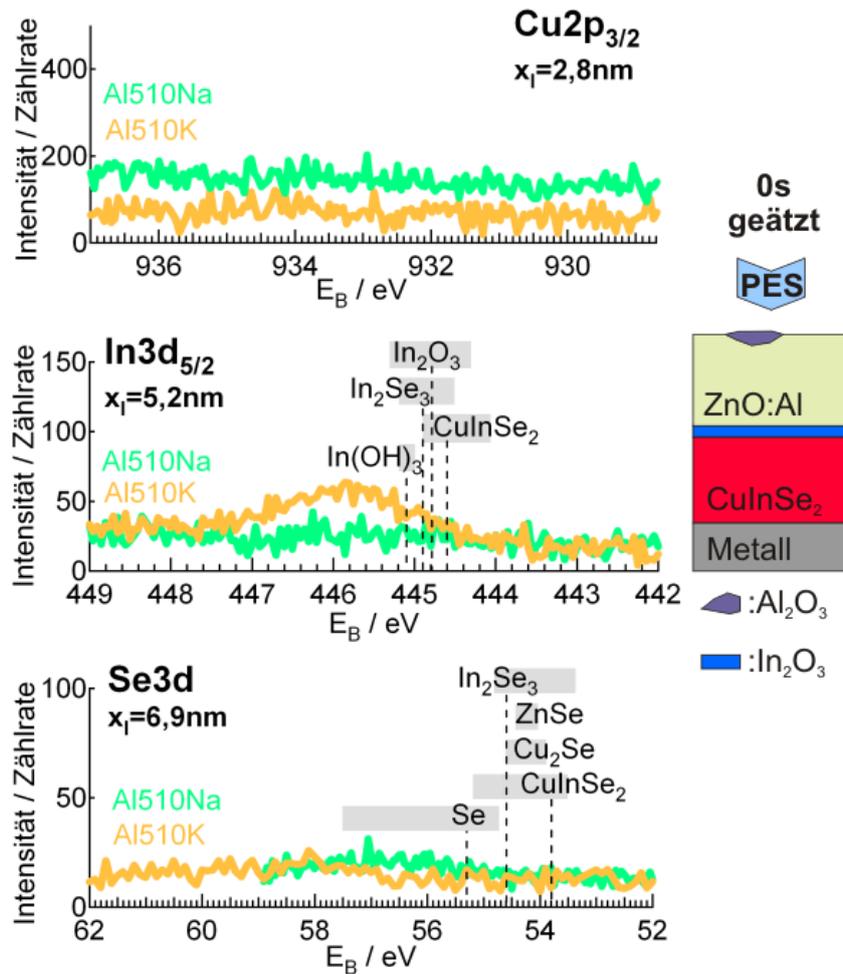


Abbildung 8.4: XPS-Spektren, der an den 0s geätzten ZnO:Al-Rückseiten der Proben Al510Na und Al510K (Details siehe Tabelle 6.1) aufgenommenen  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -,  $\text{In}3d_{5/2}$ - und  $\text{Se}3d$ -Linien.  $x_I$  ist jeweils die Informationstiefe der Messungen. Mit gestrichelten Senkrechten sind Literaturwerte aus Tabelle 8.1 eingezeichnet. Grau hinterlegt ist jeweils der Bereich der Literaturangaben zur jeweiligen Verbindung aus der NIST-Datenbank [103]. Rechts ist schematisch der Präparationszustand der Proben während der Messungen dargestellt.

## Kapitel 8. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen für $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Tandemsolarzellen

präpariert, eine leichte n-Dotierung, kann mit Elementen der ersten Hauptgruppe wie Natrium oder Kalium aber p-dotiert werden [120]. Es ist also denkbar, dass ZnSe je nach Umgebung in der Probe verschiedene Leitfähigkeiten zeigt.

Auch ist zu vermuten, dass das Selen aus dem Absorber vor allem an den ZnO:Al-Korngrenzen in die ZnO:Al-Schicht wandert und dort zu ZnSe reagiert. Somit ist die ZnSe-Phase in den Proben Al510Na und Al510K umgeben von dem sich auch an den Korngrenzen ansammelnden nicht leitfähigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dies erklärt, warum sich ZnSe in den Proben Al510Na und Al510K auflädt, wohingegen es in den Proben i480 und i520 ausreichend kontaktiert ist.

Die in Abschnitt 4.2 beschriebene quantitative Auswertung der XPS-Spektren ergibt die in Tabelle 8.3 aufgeführten Oberflächenzusammensetzungen der Proben Al510Na und Al510K nach Ablösen des Salzsubstrates. Elemente die in Form von leitenden ( $l$ ) und nicht leitfähigen ( $nl$ ) Phasen auftreten, werden hier mit getrennten Anteilen  $N_{PA/l}$  und  $N_{PA/nl}$  angegeben.

Tabelle 8.3: Anteile  $N_{PA}$  in Atom% der Elemente Zink, Sauerstoff, Kupfer, Indium und Selen an den Os geätzten ZnO:Al-Rückseiten der Proben Al510Na und Al510K. Bei Sauerstoff und Selen ist der Gesamtanteil aufgespalten in Anteile in leitfähigen ( $N_{PA/l}$ ) und nicht leitfähigen ( $N_{PA/nl}$ ) Phasen.

Os geätzt	Al510Na	Al510K
$N_{PZn}/\text{Atom}\%$	$11 \pm 6$	$6 \pm 5$
$N_{PO_l}/\text{Atom}\%$	$28 \pm 15$	$58 \pm 31$
$N_{PO_{nl}}/\text{Atom}\%$	$60 \pm 33$	$36 \pm 19$
$N_{PCu}/\text{Atom}\%$	0	0
$N_{PIn}/\text{Atom}\%$	0	0
$N_{PSe_l}/\text{Atom}\%$	0	0
$N_{PSe_{nl}}/\text{Atom}\%$	$0,4 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,2$

In Probe Al510Na befinden sich 68% des Sauerstoffs in oder an nicht leitfähigen Phasen. Bei Probe Al510K macht dieser Anteil ( $N_{PO_{nl}}$ ) nur 38% des Sauerstoffs aus. Aus der Menge des geladenen Sauerstoffs den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil in den Proben abzuschätzen ist nur bedingt möglich. Wenn sich die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle aufgrund ihrer verminderten Ätzbarkeit an der Probenoberfläche befinden, so werden sie beim Wasserkontakt mit zusätzlichem Sauerstoff überzogen, welcher durch das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht ausreichend kontaktiert ist, also mit aufgeladen wird und den geladenen Sauerstoffanteil erhöht.

Die geringen Anteile von  $0,4 \pm 0,3\text{Atom}\%$  und  $0,3 \pm 0,2\text{Atom}\%$  geladenem Selen in den Proben liegen laut "ChemSage"-Rechnungen dieser experimentell bestimmten Probenzusammensetzungen in Form von wenig leitfähigem oder in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingebettetem ZnSe vor.

Die "Chemsage"-Simulationen sind an den geätzten Probenoberflächen mit folgenden Problematiken behaftet: Wie oben erläutert konnte der Aluminiumanteil bei den XPS-Messungen nicht bestimmt werden. Für die "ChemSage"-Rechnungen musste er jeweils aus dem Anteil an Sauerstoff und Zink in nicht leitfähigen Phasen abgeschätzt werden. Durch den Wasserkontakt

der Proben wird der Sauerstoffanteil in der Messung erhöht. Um die Phasenbildung korrekt zu simulieren muss dieser nachträglich dazugekommene Sauerstoffanteil herausgelassen werden. Aufgrund der Aufladungseffekte war ein Abschätzen des Kontaminationssauerstoffes über die XPS-Bindungsenergie nicht möglich. Wie in Tabelle 2.1 aufgezeigt, haben die Aluminium-, Zink- und Indiumoxide im hier genutzten System die niedrigsten Bildungsenthalpien, so dass die simulierte Phasenbildung sehr empfindlich auf Änderungen des Sauerstoffgehaltes reagiert. Bei den im Folgenden gezeigten geätzten Probenoberflächen kommt das Problem des selektiven Ätzens einzelner Phasen hinzu. Dadurch werden Oberflächenzusammensetzungen gemessen, die in der Probetiefe räumlich getrennt sind und somit nicht, wie in der Simulation, angenommen miteinander reagieren konnten.

### Messungen der $\text{ZnO:Al}$ -Rückseite nach 40s ätzen

Bei Betrachtung der XPS-Spektren in Abbildung 8.5 von den 40s geätzten Proben Al510Na und Al510K wird deutlich, dass auch die  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linien zwischen 1022eV und 1025eV sowie die  $\text{O}1s$ -Linien zwischen 532eV und 536eV, die dem  $\text{ZnO:Al}$  zuzuordnen sind, durch eine leichte Aufladung der Phase zu höheren Bindungsenergien verschoben sind. Dies weist auf eine Verminderung der Leitfähigkeit des  $\text{ZnO:Al}$  hin. Im Vergleich zu den Messungen an den  $i\text{-ZnO}/\text{CuInSe}_2$ -Proben in Kapitel 7 wirft diese Beobachtung Fragen auf. Das  $i\text{-ZnO}$  zeigte keine Aufladungen und durch die Aluminiumdotierung sollte die Leitfähigkeit zusätzlich erhöht werden. Ellipsometriemessungen an Probe Al520Na zeigten jedoch kaum Plasmonenresonanzen, was eine niedrige Dichte freier Ladungsträger bestätigt. Bei Al520Na handelt es sich, wie in Tabelle 6.1 zu sehen ist, um eine bei  $T_S=520^\circ\text{C}$  abgeschiedene  $\text{ZnO:Al}/\text{CuInSe}_2$ -Probe, die auf einem  $\text{NaCl}$ -Substrat prozessiert wurde und demnach, bis auf die Depositionstemperatur, direkt mit Probe Al510Na zu vergleichen ist.

Die weniger stark verschobenen Linien werden im Folgenden als normale Linien der leitfähigen Phasen bezeichnet und in Abkürzungen mit einem  $l$  gekennzeichnet. Die stark verschobenen Linien der nicht leitfähigen Phasen werden mit  $nl$  indiziert.

Die  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Spektren, die nach 40s ätzen aufgenommen wurden, zeigen zusätzlich zu den normalen um bis zu 5,5eV verschobene Linien. Eine entsprechende Verschiebung ist auch an den  $\text{Zn}_{LMM}$ -Augerlinien zu beobachten. Die Auswertung der  $\text{Zn}_{LMM-2p_{3/2}}$ -Augerparameter ( $E_B^{\text{Zn}2p_{3/2}} + E_{Kin}^{\text{Zn}_{LMM}}$ ) zeigt, dass es sich um verschiedene Zinkphasen handelt. Augerparameter sind durch die Addition von kinetischer und Bindungsenergie unabhängig von Aufladungseffekten. An der 0s geätzten Probe Al510Na beträgt der  $\text{Zn}_{LMM-2p_{3/2}}$ -Augerparameter 2010,1eV, an Probe Al510K 2010,0eV. Hiermit entsprechen sie dem Mittel der Literaturwerte der NIST-Datenbank [103] von 2010,1eV für  $\text{ZnO}$ . Die geätzten Proben zeigen auch bei den normalen Linien eine Veränderung des Augerparameters. Bei Probe Al510Na liegt dieser nach 40s ätzen bei 2009,2eV, bei Probe Al510K bei 2009,3eV. Diese Abweichung ist durch die Breite der  $\text{Zn}_{LMM}$ -Linienchar von etwa 5eV zu erklären. Bei einer Aufladungsverschiebung von maximal 5,5eV überlappen die verschobenen und normalen Linien, was zu Fehlern bei der Bestimmung der Augerparameter führt.

Als nicht leitfähige Zinkphase kommt im  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ -Phasendiagramm laut Hansson et al. [76] (siehe Abbildung 3.5) nur  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  in Frage. Eine Referenzmessung an  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Pulver, das aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}$  synthetisiert wurde und laut Röntgenbeugung keine identifizierbaren anderen Phasen beinhaltet, ergab einen Augerparameter von 2007,5eV. Die nicht leitfähige Phase in

**Kapitel 8. Interdiffusion an  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen für  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Tandemsolarzellen**

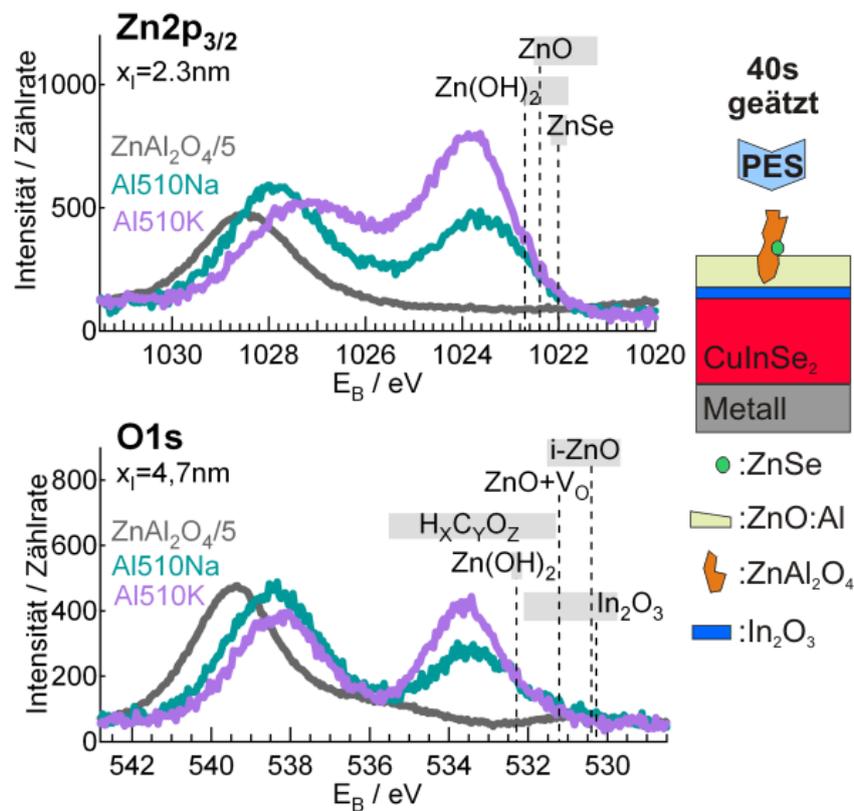


Abbildung 8.5: XPS-Spektren, der an den 40s geätzten ZnO:Al-Rückseiten der Proben Al510Na und Al510K (Details siehe Tabelle 6.1) aufgenommenen Zn2p<sub>3/2</sub>- und O1s-Linien.  $x_I$  ist jeweils die Informationstiefe der Messungen. Mit gestrichelten Senkrechten sind Literaturwerte aus Tabelle 8.1 eingezeichnet. Grau hinterlegt ist jeweils der Bereich der Literaturangaben zur jeweiligen Verbindung aus der NIST-Datenbank [103]. Rechts ist schematisch der Präparationszustand der Proben während der Messungen dargestellt.

## 8.1. XPS an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{NaCl}$ - und $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{KBr}$ -Proben

Probe Al510Na zeigt nach 40s ätzen einen  $\text{Zn}_{LMM-2p_{3/2}}$ -Augerparameter von 2007,3eV. Der an Probe Al510K gemessene Wert liegt bei 2008,0eV. Das Auftreten der  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Phase kann somit bestätigt werden. Es ist davon auszugehen, dass sich diese Phase an den  $\text{ZnO:Al}$ -Korngrenzen bildet.

Eine geringe Leitfähigkeit des  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  wurde von Dixit et al. [78] aufgrund von DFT-Kalkulationen vorausgesagt. Sie schätzen für  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  eine Bandlücke von 6,6eV. Die Verschiebungen der  $\text{Zn}2p$ - und  $\text{O}1s$ -Linien der  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Referenz in Abbildung 8.5 bestätigen die geringe Leitfähigkeit.

Die verschobenen  $\text{O}1s$ -Linien an den 40s geätzten Proben Al510Na und Al510K können sowohl von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - als auch von  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Phasen stammen.

Tabelle 8.4: Anteile  $N_{PA}$  in Atom% der Elemente Zink, Sauerstoff, Kupfer, Indium und Selen an den 40s geätzten  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseiten der Proben Al510Na und Al510K. Bei Zink, Sauerstoff und Selen ist der Gesamtanteil aufgespalten in Anteile in leitfähigen ( $N_{PA_l}$ ) und nicht leitfähigen ( $N_{PA_{nl}}$ ) Phasen.

40s geätzt	Al510Na	Al510K
$N_{PZn_l}/\text{Atom}\%$	$7 \pm 6$	$11 \pm 6$
$N_{PZn_{nl}}/\text{Atom}\%$	$12 \pm 6$	$11 \pm 6$
$N_{PO_l}/\text{Atom}\%$	$30 \pm 16$	$38 \pm 21$
$N_{PO_{nl}}/\text{Atom}\%$	$49 \pm 27$	$38 \pm 21$
$N_{PCu}/\text{Atom}\%$	$0,3 \pm 0,2$	0
$N_{PIn}/\text{Atom}\%$	0	0
$N_{PSe_l}/\text{Atom}\%$	$0,4 \pm 0,3$	0
$N_{PSe_{nl}}/\text{Atom}\%$	$1 \pm 0,9$	$0,8 \pm 0,6$

## Kapitel 8. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Tandemsolarzellen

Auf Al510Na und Al510K sind nach 40s ätzen keine Indiumanteile zu messen. Es tauchen aber auf beiden Proben schwache Se3d-Linien auf. Probe Al510K zeigt eine durch Aufladungseffekte verschobene Linie bei 58,7eV. Probe Al510Na zeigt zwei Linien, die intensivere bei 58,9eV ist ebenfalls verschoben, die schwächere bei 54,1eV zeigt keine Aufladungseffekte.

“ChemSage“-Simulationen auf Basis der in Tabelle 8.4 zusammengefassten quantitativen Auswertung der XPS-Linien ergeben mit abfallenden Anteilen  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -,  $\text{ZnO}$ -  $\text{ZnSe}$ - und auf Probe Al510Na  $\text{CuSe}$ -Phasen. Aufgrund der niedrigen Kupferanteile ist alternativ zum  $\text{CuSe}$  dort auch eine  $\text{ZnO:Cu}$ -Phase möglich. Mari et al. [57] beobachteten ein Zusammenbrechen der  $\text{ZnO}$ -Kristallsymmetrie in  $\text{ZnO:Cu}$ -Proben erst ab  $\text{Cu/Zn}$ -Verhältnissen von 4%. Ein paralleles Auftreten von  $\text{ZnSe}$ - und  $\text{CuSe}$ -Phasen auf Probe Al510Na steht jedoch im Einklang mit der Detektion von normalen ( $\text{CuSe}$ ) und durch Aufladung verschobenen ( $\text{ZnSe}$ ) Selen XPS-Linien und erscheint somit plausibler.

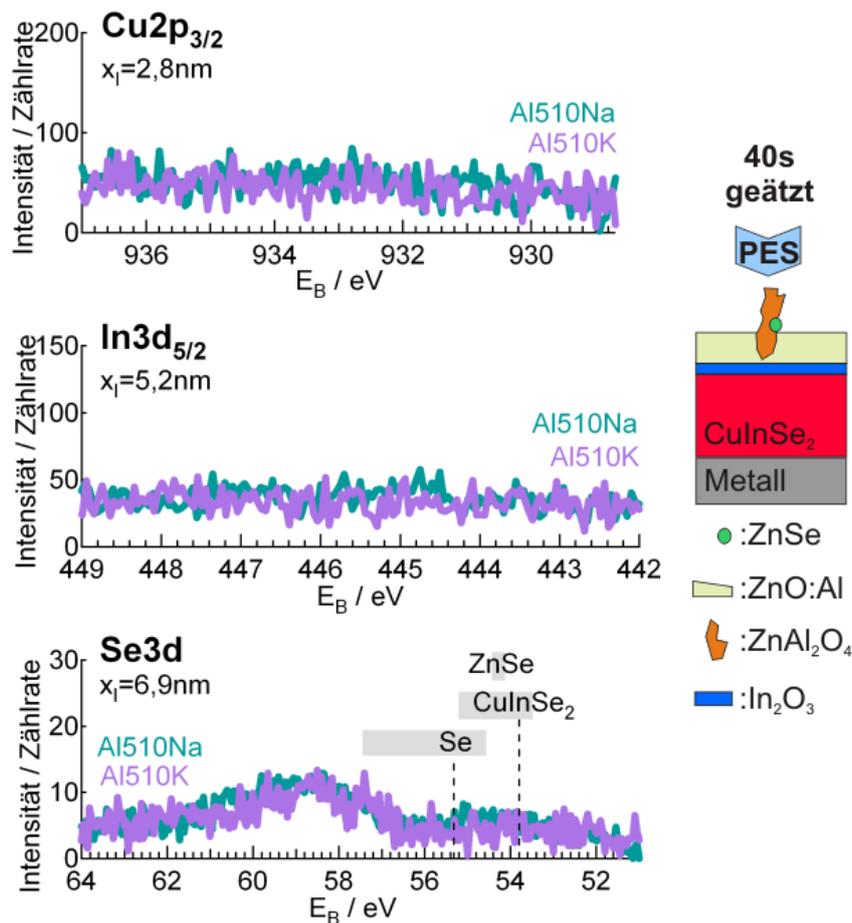


Abbildung 8.6: XPS-Spektren, der an den 40s geätzten  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseiten der Proben Al510Na und Al510K (Details siehe Tabelle 6.1) aufgenommenen  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -,  $\text{In}3d_{5/2}$ - und  $\text{Se}3d$ -Linien.  $x_I$  ist jeweils die Informationstiefe der Messungen. Mit gestrichelten Senkrechten sind Literaturwerte aus Tabelle 8.1 eingezeichnet. Grau hinterlegt ist jeweils der Bereich der Literaturangaben zur jeweiligen Verbindung aus der NIST-Datenbank [103]. Rechts ist schematisch der Präparationszustand der Proben während der Messungen dargestellt.

Messungen der  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseite nach 60s ätzen

Tabelle 8.5: Anteile  $N_{PA}$  in Atom% der Elemente Zink, Sauerstoff, Kupfer, Indium und Selen an den 60s geätzten  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseiten der Proben  $\text{Al510Na}$  und  $\text{Al510K}$ . Bei Zink, Sauerstoff und Selen ist der Gesamtanteil aufgespalten in Anteile in leitfähigen ( $N_{PA_l}$ ) und nicht leitfähigen ( $N_{PA_{nl}}$ ) Phasen.

60s geätzt	Al510Na	Al510K
$N_{PZn_l}/\text{Atom}\%$	$5 \pm 4$	$20 \pm 11$
$N_{PZn_{nl}}/\text{Atom}\%$	$9 \pm 7$	$4 \pm 4$
$N_{PO_l}/\text{Atom}\%$	$45 \pm 24$	$38 \pm 21$
$N_{PO_{nl}}/\text{Atom}\%$	$35 \pm 19$	$35 \pm 19$
$N_{PCu}/\text{Atom}\%$	$0,5 \pm 0,4$	0
$N_{PIn}/\text{Atom}\%$	$2 \pm 2$	$0,2 \pm 0,2$
$N_{PSe_l}/\text{Atom}\%$	$1 \pm 1$	$0,3 \pm 0,2$
$N_{PSe_{nl}}/\text{Atom}\%$	$1 \pm 0,9$	$1 \pm 0,8$

Abbildung 8.7 zeigt nach 60s Ätzdauer auf Probe  $\text{Al510Na}$  bei 530,3eV Bindungsenergie deutliche Linien im  $\text{O1s}$ -Spektrum. Diese sind an Sauerstoff gebundenem Indium wie  $\text{In}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  zuzuschreiben, was durch die in Abbildung 8.8 gezeigten  $\text{In}3d_{5/2}$ -Linien an dieser Probe bestätigt wird. Bemerkenswert ist, dass diese Linie, im Kontrast zu den  $\text{ZnO:Al}$  zugeordneten Linien im Bereich von 535,5eV, keine Aufladung zeigt. Dies ist als zusätzliche Bestätigung der verminderten Leitfähigkeit des  $\text{ZnO:Al}$  zu sehen, da es die ungestörte Kontaktierung der Indiumphase zum darunterliegenden  $\text{CuInSe}_2$  bestätigt. Kontaktierungsprobleme durch Aluminiumphasen wären eine alternative Erklärung für die leichte Verschiebung der dem  $\text{ZnO:Al}$  zugeordneten Linien gewesen.

Tabelle 8.5 macht deutlich, dass Probe  $\text{Al510K}$  weniger Zink in nicht leitfähigen Verbindungen als in leitfähigen Verbindungen enthält. Die häufigste Phase ist hier  $\text{ZnO}$  im Gegensatz zu Probe  $\text{Al510Na}$ , auf deren Oberfläche die  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Phase dominiert.

Abbildung 8.8 zeigt nach 60s ätzen an der auf  $\text{NaCl}$  präparierten Probe  $\text{Al510Na}$  geringe Kupferkonzentrationen. Die Bindungsenergie dieser Linien weist auf  $\text{Cu}^+$  hin, wie es in  $\text{Cu}_2\text{Se}$  oder  $\text{CuInSe}_2$  vorliegt. Die Messungen zeigen keine Verschiebungen durch Aufladung.

60s ätzen bringt auf  $\text{Al510Na}$  auch Indium zutage. Die  $\text{In}3d_{5/2}$ -Linie liegt mit 444,8eV genau bei dem von Kazmerski et al. [117] angegebenen Wert für  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Mit dem 60s Ätzschritt wird die leitfähige Selenphase intensiver, auch die nicht leitfähige Phase wird auf beiden Proben detektiert. Die leitfähige Phase tritt vor allem auf Probe  $\text{Al510Na}$  deutlich hervor. "ChemSage"-Rechnungen, basierend auf den in Tabelle 8.5 aufgeführten Werten der quantitativen XPS-Auswertung, sagen neben  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  auch das Auftreten von  $\text{ZnSe}$  und in Probe  $\text{Al510Na}$   $\text{CuIn}_2$  voraus. Mit diesen Phasen und unter der Voraussetzung, dass das auftretende  $\text{ZnSe}$  nicht leitfähig ist, wäre die normale nicht verschobene Selenlinie jedoch nicht zu erklären. Die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  oder  $\text{CuInSe}_2$  in Probe  $\text{Al510Na}$

## Kapitel 8. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}:\text{Al}$ -Grenzflächen für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Tandemsolarzellen

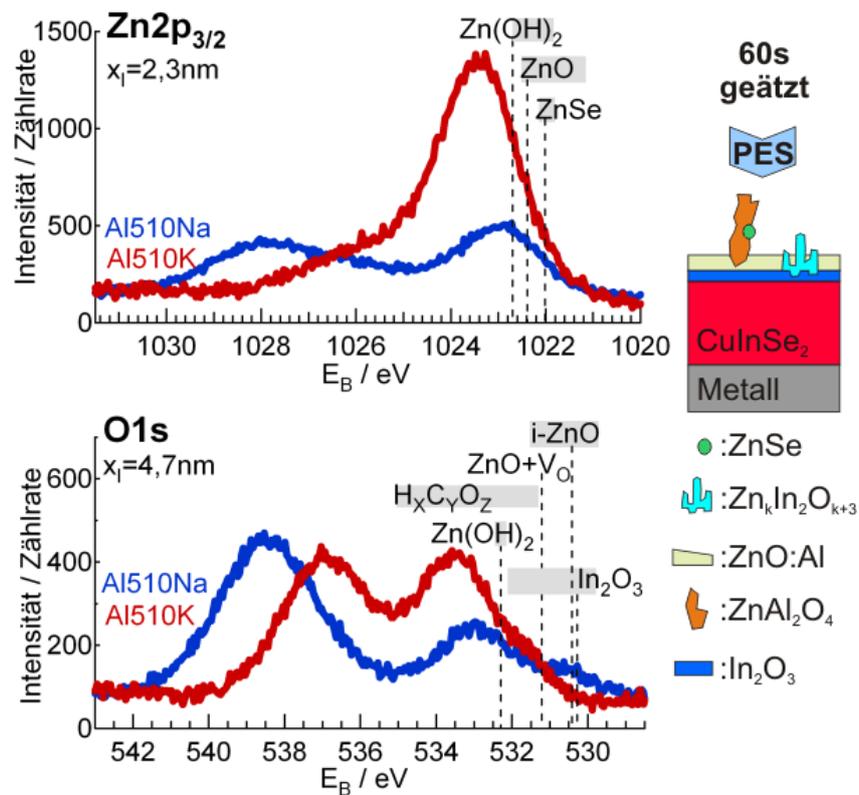


Abbildung 8.7: XPS-Spektren, der an den 60s geätzten  $\text{ZnO}:\text{Al}$ -Rückseiten der Proben Al510Na und Al510K (Details siehe Tabelle 6.1) aufgenommenen  $\text{Zn}2p_{3/2}$ - und  $\text{O}1s$ -Linien.  $x_I$  ist jeweils die Informationstiefe der Messungen. Mit gestrichelten Senkrechten sind Literaturwerte aus Tabelle 8.1 eingezeichnet. Grau hinterlegt ist jeweils der Bereich der Literaturangaben zur jeweiligen Verbindung aus der NIST-Datenbank [103]. Schematisch ist der Präparationszustand der Proben während der Messungen dargestellt.

## 8.1. XPS an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{NaCl}$ - und $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{KBr}$ -Proben

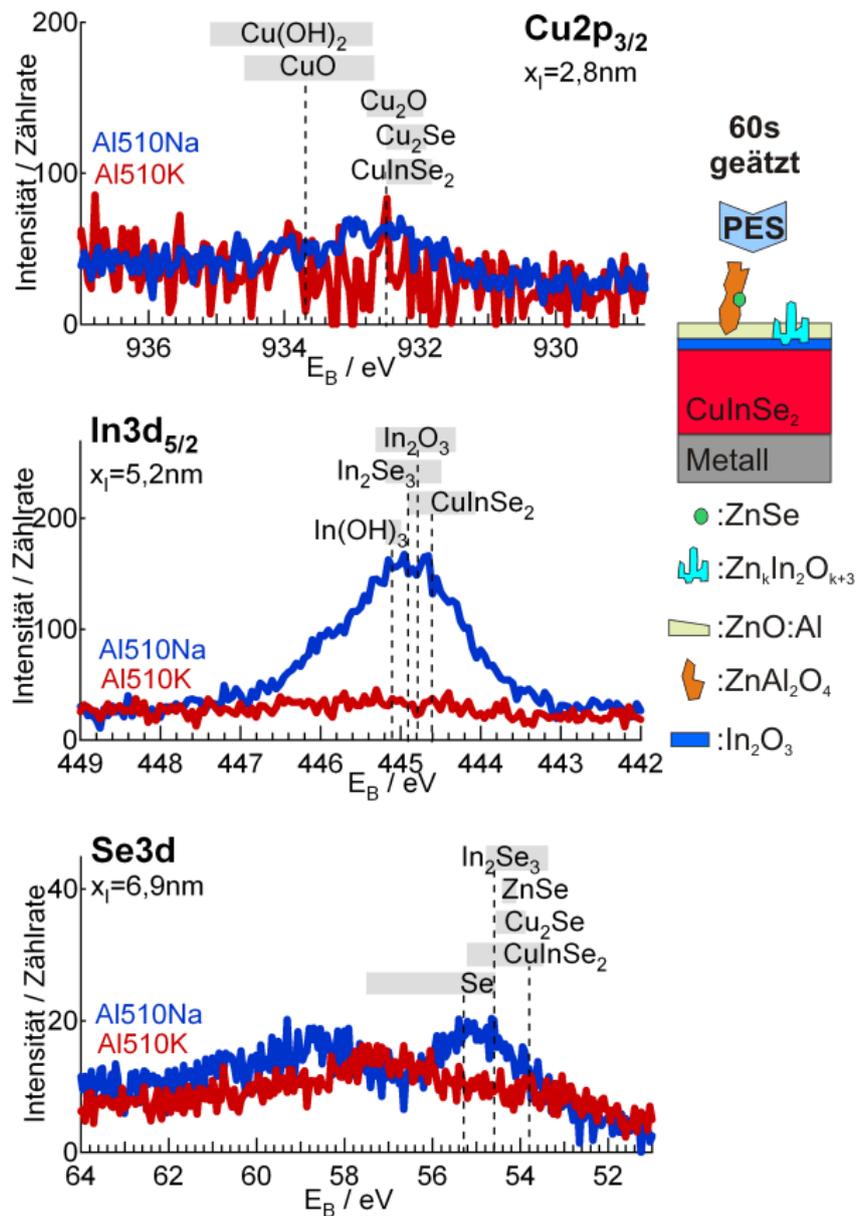


Abbildung 8.8: XPS-Spektren, der an den 60s geätzten  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseiten der Proben Al510Na und Al510K (Details siehe Tabelle 6.1) aufgenommenen  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -,  $\text{In}3d_{5/2}$ - und  $\text{Se}3d$ -Linien.  $x_I$  ist jeweils die Informationstiefe der Messungen. Mit gestrichelten Senkrechten sind Literaturwerte aus Tabelle 8.1 eingezeichnet. Grau hinterlegt ist jeweils der Bereich der Literaturangaben zur jeweiligen Verbindung aus der NIST-Datenbank [103]. Rechts ist schematisch der Präparationszustand der Proben während der Messungen dargestellt.

## Kapitel 8. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Tandemsolarzellen

---

ist entgegen der  $\text{CuIn}_2$ -Bildung mit den Messergebnissen zu vereinbaren. Welche der Phasen  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  und  $\text{CuInSe}_2$  in der Probe auftritt und ob es sich hierbei um kleine Kristalle aus durch das  $\text{In}_2\text{O}_3$  diffundiertem Absorbermaterial handelt, oder ob durch das selektive Ätzen stellenweise schon die Absorberschicht freigelegt wird, ist hier nicht festzustellen. Die "ChemSage"-Kalkulationen aus Abschnitt 2.2 sagen jedenfalls voraus, dass die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht bei der  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung abgebaut wird. Somit wäre denkbar, dass die Absorberschicht im Gegensatz zu den Versuchen mit  $i\text{-ZnO}$  durch Ätzen in 10%iger Essigsäure freigelegt werden kann. Auch bleibt offen, ob auf den Proben  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ - mit  $k=5$  oder  $k=7$  oder  $\text{ZnO:Al}$ - und  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Phasen vorliegen, da diese im XPS-Signal nicht zu unterscheiden sind.

### Messungen der $\text{ZnO:Al}$ -Rückseite nach 90s ätzen

Wie in Abbildung 8.9 und der quantitativen Auswertung in Tabelle 8.6 zu sehen ist, enthält Probe Al510Na nach 90s Ätzdauer nur noch geringfügig mehr Zink in nicht leitfähigen Phasen als in leitfähigen. Dass auf dieser Probe gleichzeitig dreimal so viel Sauerstoff in nicht leitfähigen Phasen wie in leitfähigen detektiert wird, lässt auf das Vorliegen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  schließen. Der  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Anteil sinkt im Vergleich zum vorherigen Ätzschritt.

Tabelle 8.6: Anteile  $N_{PA}$  in Atom% der Elemente Zink, Sauerstoff, Kupfer, Indium und Selen an den 90s geätzten  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseiten der Proben Al510Na und Al510K. Bei Zink, Sauerstoff und Selen ist der Gesamtanteil aufgespalten in Anteile in leitfähigen ( $N_{PA_l}$ ) und nicht leitfähigen ( $N_{PA_{nl}}$ ) Phasen.

90s geätzt	Al510Na	Al510K
$N_{PZn_l}/\text{At.}\%$	$3 \pm 2$	$14 \pm 8$
$N_{PZn_{nl}}/\text{At.}\%$	$4 \pm 3$	$4 \pm 3$
$N_{PO_l}/\text{At.}\%$	$20 \pm 11$	$36 \pm 20$
$N_{PO_{nl}}/\text{At.}\%$	$62 \pm 33$	$38 \pm 20$
$N_{PCu}/\text{At.}\%$	$1 \pm 0,8$	0
$N_{PIn}/\text{At.}\%$	$5 \pm 4$	$5 \pm 4$
$N_{PSe_l}/\text{At.}\%$	$3 \pm 2$	$2 \pm 2$
$N_{PSe_{nl}}/\text{At.}\%$	$2 \pm 2$	$1 \pm 0,8$

## 8.1. XPS an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{NaCl}$ - und $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{KBr}$ -Proben

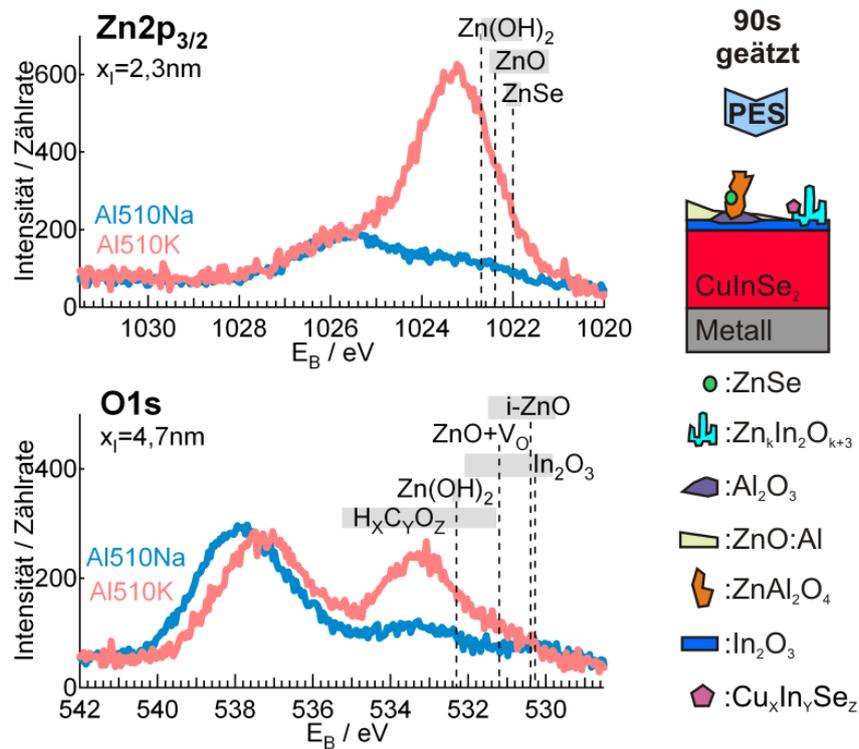


Abbildung 8.9: XPS-Spektren, der an den 90s geätzten  $\text{ZnO}:\text{Al}$ -Rückseiten der Proben Al510Na und Al510K (Details siehe Tabelle 6.1) aufgenommenen  $\text{Zn}2p_{3/2}$ - und  $\text{O}1s$ -Linien.  $x_I$  ist jeweils die Informationstiefe der Messungen. Mit gestrichelten Senkrechten sind Literaturwerte aus Tabelle 8.1 eingezeichnet. Grau hinterlegt ist jeweils der Bereich der Literaturangaben zur jeweiligen Verbindung aus der NIST-Datenbank [103]. Rechts ist schematisch der Präparationszustand der Proben während der Messungen dargestellt.

## Kapitel 8. Interdiffusion an CuInSe<sub>2</sub>/ZnO:Al-Grenzflächen für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Tandemsolarzellen

---

Probe Al510K zeigt auch nach 90s ätzen einen hohen Anteil an Zink in leitfähigen Phasen. Dass parallel der Indiumanteil (siehe Abbildung 8.10) im Vergleich zum 60s Ätzschritt deutlich angestiegen ist, spricht für das Auftreten von Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub>-Phasen mit  $k=5$  oder  $k=7$ . Laut Moriga et al. [64] ist aufgrund des Zn/In-Verhältnisses mit dem Auftreten von Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>- und Zn<sub>7</sub>In<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-Phasen zu rechnen. Diese sollten durch die In-O-Bindungen stabiler gegen den Ätzvorgang sein als ZnO, was erklärt, warum auch nach 90s ätzen noch  $14 \pm 8$  Atom% Zink in leitfähiger Phase vorliegen.

Auf beiden Proben wird ZnSe gemessen, was an den durch Aufladung verschobenen Se3d-Linien in Abbildung 8.10 zu erkennen ist. An leitfähigen Phasen kommen auf Probe Al510Na In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oder ZnO sowie In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> oder CuInSe<sub>2</sub> in Frage. Diese Annahme konnte mit "ChemSage"-Rechnungen untermauert werden. Auf Probe Al510K ergaben die "ChemSage"-Simulationen die schon erwähnten Phasen ZnO und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die alternativ als Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub> mit  $k=5$  oder  $k=7$  vorliegen können sowie ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und ZnSe. Der Anteil der leitfähigen Selenphase, der mit 90s Ätzdauer deutlich zunimmt, ist mit ZnSe als einziger Selenphase allerdings nicht zu erklären. Laut "ChemSage" kommen hierfür folgende In-Se-Verbindungen in Frage, die mit Aktivitäten kleiner 1 in der Simulation allerdings nicht gebildet werden: In<sub>2</sub>Se mit einer Aktivität von  $1,9 \cdot 10^{-1}$ , InSe mit einer Aktivität von  $1,9 \cdot 10^{-3}$  sowie In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> mit einer Aktivität von  $2,9 \cdot 10^{-4}$ .

## 8.1. XPS an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{NaCl}$ - und $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{KBr}$ -Proben

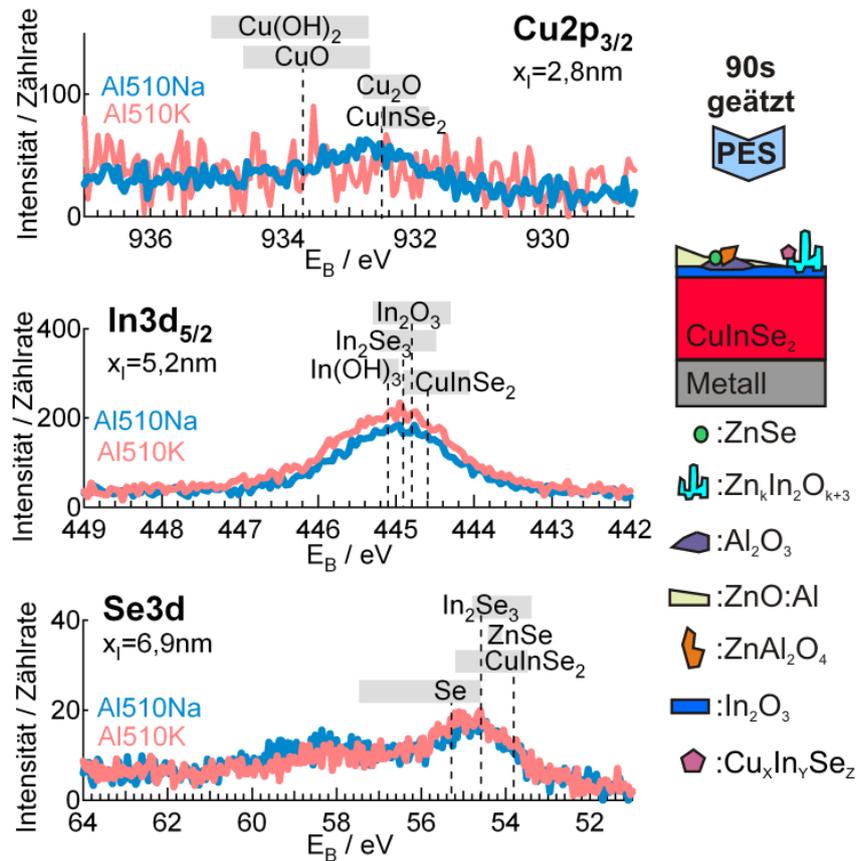


Abbildung 8.10: XPS-Spektren, der an den 90s geätzten  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseiten der Proben Al510Na und Al510K (Details siehe Tabelle 6.1) aufgenommenen  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -,  $\text{In}3d_{5/2}$ - und  $\text{Se}3d$ -Linien.  $x_I$  ist jeweils die Informationstiefe der Messungen. Mit gestrichelten Senkrechten sind Literaturwerte aus Tabelle 8.1 eingezeichnet. Grau hinterlegt ist jeweils der Bereich der Literaturangaben zur jeweiligen Verbindung aus der NIST-Datenbank [103]. Schematisch ist der Präparationszustand der Proben während der Messungen dargestellt.

**Messungen der  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseite nach 120s ätzen**

An Probe Al510Na sind, wie in Abbildung 8.11 und Tabelle 8.7 zu sehen ist, nach 120s Ätzzeit nur noch 14% des Zinks in nicht leitfähigen Verbindungen zu messen. Der Anteil an durch Aufladung verschobenen Sauerstofflinien liegt bei 50% des gesamt Sauerstoffs, was auf das Vorliegen eines hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteils schließen lässt. Der Zinkanteil in nicht leitfähigen Phasen ist mit  $N_{PZn_{nl}}=3\pm 2\%$  vergleichbar mit dem Anteil an Selen in nicht leitfähigen Phasen  $N_{PSe_{nl}}=2\pm 2\%$ , weshalb ein Vorliegen in  $\text{ZnSe}$ -Form plausibel ist. Ob die Anteile von Zink, Indium und Sauerstoff in leitfähigen Phasen ( $N_{PZn_l}$ ,  $N_{PIn}$  und  $N_{PO_l}$ ) als  $\text{ZnO}$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  oder wie das Phasendiagramm von Moriga et al. [64] voraussagt als  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  auftreten, kann hier nicht festgestellt werden. Die auf Probe Al510Na detektierten  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Linien und der Selenanteil in ungeladenen Phasen  $N_{PSe_l}$  sprechen für Kupfer in  $\text{CuInSe}_2$ -Form.

Tabelle 8.7: Anteile  $N_{PA}$  in Atom% der Elemente Zink, Sauerstoff, Kupfer, Indium und Selen an den 120s geätzten  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseiten der Proben Al510Na und Al510K. Bei Zink, Sauerstoff und Selen ist der Gesamtanteil aufgespaltet in Anteile in leitfähigen ( $N_{PA_l}$ ) und nicht leitfähigen ( $N_{PA_{nl}}$ ) Phasen.

120s geätzt	Al510Na	Al510K
$N_{PZn_l}/\text{At.}\%$	$3 \pm 2$	$5 \pm 4$
$N_{PZn_{nl}}/\text{At.}\%$	$0,5 \pm 0,4$	$4 \pm 3$
$N_{PO_l}/\text{At.}\%$	$45 \pm 24$	$32 \pm 17$
$N_{PO_{nl}}/\text{At.}\%$	$45 \pm 24$	$46 \pm 25$
$N_{PCu}/\text{At.}\%$	$0,7 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,4$
$N_{PIn}/\text{At.}\%$	$3 \pm 2$	$7 \pm 6$
$N_{PSe_l}/\text{At.}\%$	$2 \pm 2$	$4 \pm 3$
$N_{PSe_{nl}}/\text{At.}\%$	$2 \pm 2$	$1 \pm 0,9$

Die XPS-Spektren von Probe Al510K in Abbildung 8.11 zeigen 44% des Zinks in nicht leitfähigen Phasen, so dass hier vom Auftreten einer  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Phase auszugehen ist. Die über das Zn/O-Verhältnis von 0,25 im  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  hinausgehenden Sauerstoffanteile in nicht leitfähigen Phasen  $N_{PO_{nl}}$ , sprechen für zusätzliches Vorkommen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Außerdem gehört  $\text{ZnSe}$  zu den auftretenden nicht leitfähigen Phasen. Die ungeladenen Linien auf Probe Al510K in den Abbildungen 8.11 und 8.12 lassen auf  $\text{In}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  oder  $\text{ZnO}$  schließen. Des weiteren taucht  $\text{CuInSe}_2$  auf, sowie zusätzliches  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , was mit "ChemSage"-Simulationen auf Basis der in Tabelle 8.7 angegebenen Probenzusammensetzung bestätigt wurde.

Nach 120s ätzen sind im  $\text{ZnO:Al}$  der auf KBr präparierten Probe Al510K in Abbildung 8.12 erstmals geringe Kupferanteile zu sehen. Die Kupferdiffusion ins  $\text{ZnO:Al}$  bleibt weit hinter der an Probe i520 gemessenen Diffusion in  $i:\text{ZnO}$  zurück (siehe Kapitel 7). Ob dies an der Dotierung des  $\text{ZnO}$  oder an den  $10^\circ\text{C}$  Temperaturunterschied liegt, wird im folgenden Abschnitt 8.2 untersucht.

## 8.1. XPS an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{NaCl}$ - und $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{KBr}$ -Proben

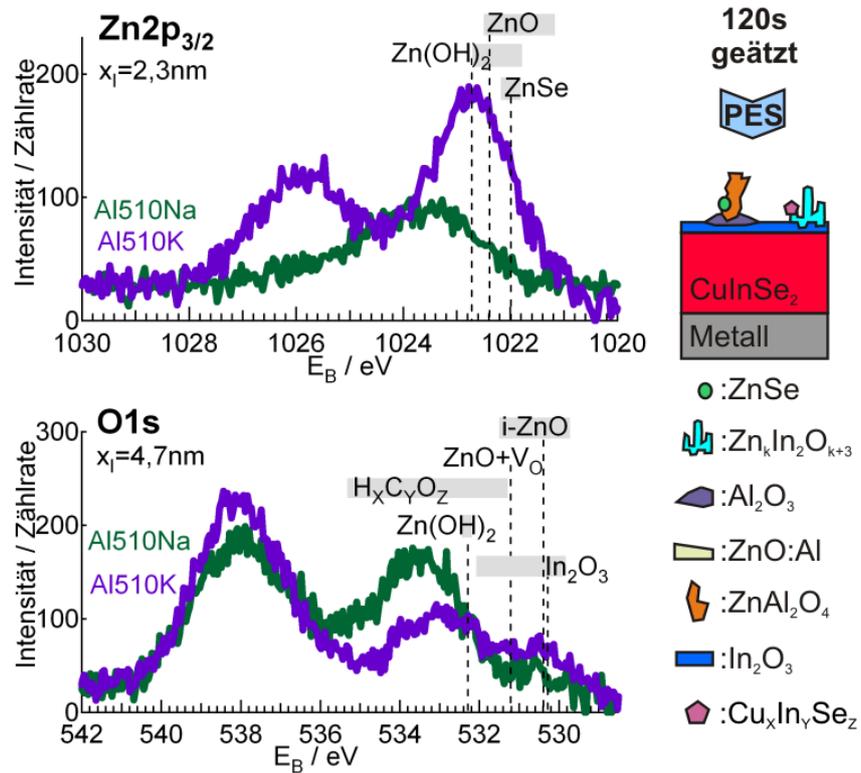


Abbildung 8.11: XPS-Spektren, der an den 120s geätzten  $\text{ZnO}:\text{Al}$ -Rückseiten der Proben Al510Na und Al510K (Details siehe Tabelle 6.1) aufgenommenen  $\text{Zn}2p_{3/2}$ - und  $\text{O}1s$ -Linien.  $x_I$  ist jeweils die Informationstiefe der Messungen. Mit gestrichelten Senkrechten sind Literaturwerte aus Tabelle 8.1 eingezeichnet. Grau hinterlegt ist jeweils der Bereich der Literaturangaben zur jeweiligen Verbindung aus der NIST-Datenbank [103]. Rechts ist schematisch der Präparationszustand der Proben während der Messungen dargestellt.

## Kapitel 8. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Tandemsolarzellen

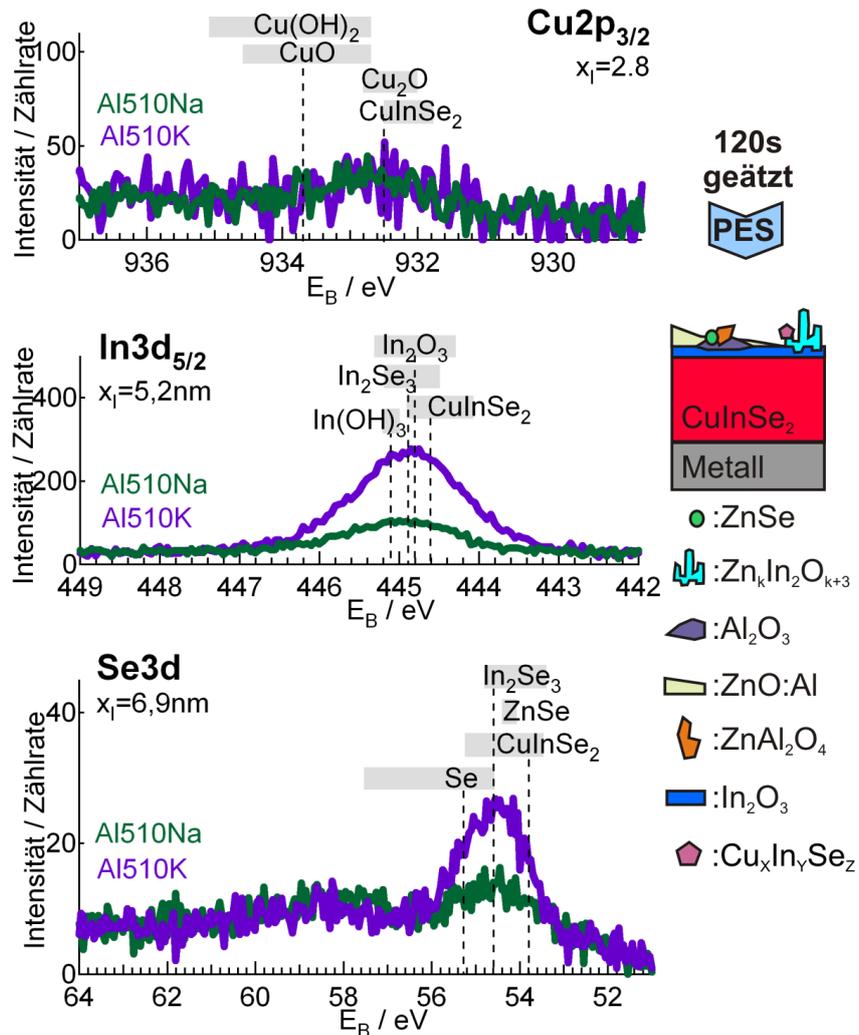


Abbildung 8.12: XPS-Spektren, der an den 120s geätzten  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseiten der Proben Al510Na und Al510K (Details siehe Tabelle 6.1) aufgenommenen  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -,  $\text{In}3d_{5/2}$ - und  $\text{Se}3d$ -Linien.  $x_I$  ist jeweils die Informationstiefe der Messungen. Mit gestrichelten Senkrechten sind Literaturwerte aus Tabelle 8.1 eingezeichnet. Grau hinterlegt ist jeweils der Bereich der Literaturangaben zur jeweiligen Verbindung aus der NIST-Datenbank [103]. Rechts ist schematisch der Präparationszustand der Proben während der Messungen dargestellt.

### 8.1.1 Einfluss des verwendeten Salzsubstrates

Die Auswirkung des Natriums aus dem NaCl-Substrat auf die Reaktionen an der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzfläche unterscheidet sich nicht grundsätzlich von der des Kaliums aus dem KBr-Substrat. Es konnte keine Phase identifiziert werden, deren Auftreten vom Natrium abhängig ist. Lediglich die Mengenverhältnisse zwischen den Phasen zeigen eine Abhängigkeit vom verwendeten Salzsubstrat.

Abbildung 8.13 macht deutlich, dass der Anteil an Zink, Sauerstoff und Selen in nicht leitfähigen Phasen in Probe Al510Na höher liegt als in Probe Al510K. Das Natrium scheint also das Herauslösen des Aluminiums aus dem ZnO:Al und so das Auftreten aufladender Phasen zu fördern. Die Diffusion von Kupfer und Indium ins ZnO:Al ist in Probe Al510Na stärker als in Probe Al510K. Die Selendiffusion ist vergleichbar.

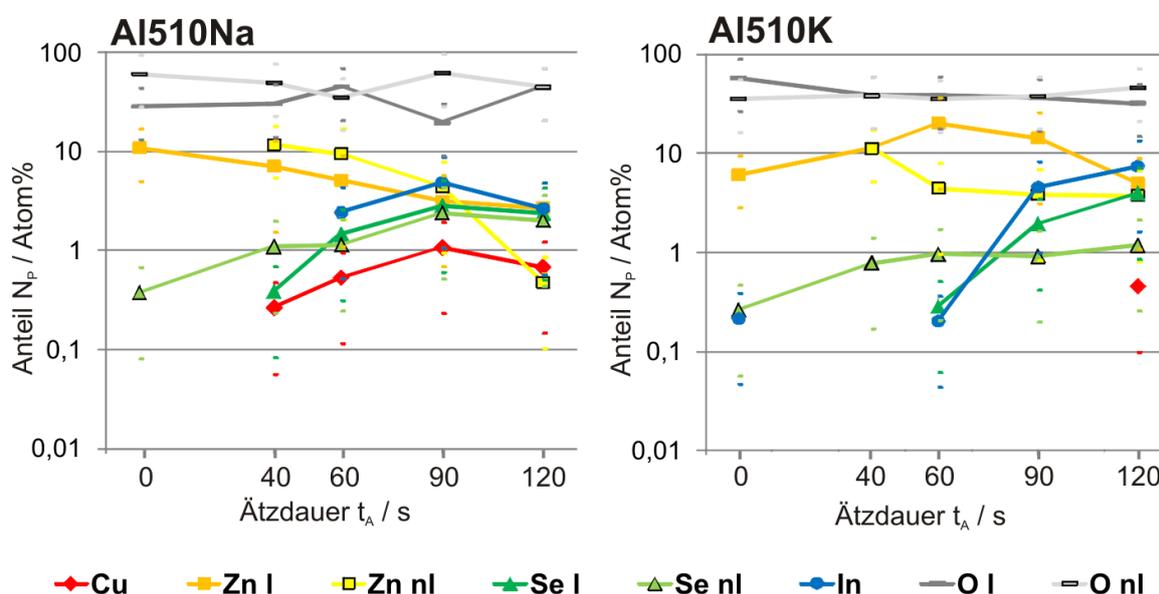


Abbildung 8.13: Mit XPS an den  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -,  $\text{O}1s$ -,  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -,  $\text{In}3d_{5/2}$ - und  $\text{Se}3d$ -Linien bestimmte Anteile  $N_{pA}$  der Zusammensetzung der ZnO:Al-Rückseiten der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{Salz}$ -Proben Al510Na und Al510K ( $T_S=510^\circ\text{C}$  weitere Präparationsdetails siehe Tabelle 6.1). Die  $N_{pA}$  in Atomprozent sind logarithmisch über die Ätzdauer  $t_A$  in s aufgetragen.

## 8.2 XPS an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{NaCl}$ -Proben unter Variation der Depositionstemperatur

Um die Temperaturabhängigkeit der in Abschnitt 8.1 erarbeiteten Phasenbildungen zu untersuchen, wurden bei einem Probensatz von  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{NaCl}$ -Proben die Depositionstemperatur der PVD-Abscheidung des Absorbers zwischen  $480^\circ\text{C}$  und  $520^\circ\text{C}$  variiert, sowie  $\text{ZnO:Al}$ -Schichten aus zwei verschiedenen Anlagen mit unterschiedlichen Substrattemperaturen (Raumtemperatur ( $RT$ ) und  $165^\circ\text{C}$  ( $HT$ )) während des Sputterns verwendet. Detaillierte Informationen zum Präparationsprozess der Proben sind in Abschnitt 6.2 nachzulesen und in Tabelle 6.1 für die einzelnen Proben zusammengefasst.

Die Proben  $\text{Al}_{HT480}$ ,  $\text{Al}_{HT490}$  sowie  $\text{Al}_{HT510}$  wurden auf einer 240nm dicken  $\text{ZnO:Al}$ -Schicht prozessiert, die bei  $165^\circ\text{C}$  gesputtert wurde. Die Proben  $\text{Al}_{RT500}$  und  $\text{Al}_{RT520}$  wurden auf 550nm  $\text{ZnO:Al}$  abgeschieden, das bei Raumtemperatur gesputtert wurde.

Alle Proben wurden mit XPS an der CISSY-Anlage (siehe Abschnitt 5.1.1) untersucht. Auch wurden NEXAFS-Messungen mit Synchrotronstrahlung aufgenommen, die in Kapitel 9 vorgestellt werden.

Wie im vorangehenden Abschnitt 8.1 an den Proben  $\text{Al}_{510\text{Na}}$  und  $\text{Al}_{510\text{K}}$  beobachtet, entstanden auch in diesen Proben nicht leitfähige Phasen. Die XPS-Linien dieser Phasen sind an einer Verschiebung durch Aufladung zu höheren Bindungsenergien zu erkennen.

Die Ergebnisse an den  $\text{ZnO:Al}$ -Proben unterscheiden sich, wie schon in Abschnitt 8.1 gezeigt, deutlich von den in Kapitel 7 beschriebenen  $i\text{-ZnO}$ -Proben. Die Diffusion der Absorberelemente ist insgesamt schwächer. Der Sauerstoffanteil ist mit 70-90Atom% bei allen Proben hoch. An den Proben konnte kein Aluminiumanteil bestimmt werden, da Aluminium mit  $\text{Mg } k\alpha$ - und  $\text{Al } k\alpha$ -Röntgenquellen wegen der ungünstigen Lage ihrer Linienenergien nur in hohen Konzentrationen zu detektieren ist. Die Ergebnisse der  $\text{ZnO:Al}$ -Proben sind also um den jeweiligen Aluminiumanteil verfälscht.

Für die quantitative Auswertung wurden bei Zink, Sauerstoff und Selen die durch Aufladungen einzelner Phasen verursachten Linienaufspaltungen berücksichtigt und die Anteile jeweils in normale Linien der leitfähigen Phasen  $N_{PA_l}$  und verschobene Linien der nicht leitfähigen Phasen  $N_{PA_{nl}}$  separiert. Die Flächen der unter die  $\text{Cu}2p_{3/2^-}$ ,  $\text{Zn}2p_{3/2^-}$ ,  $\text{Se}3d$ -,  $\text{In}3d_{5/2^-}$  sowie  $\text{O}1s$ -Linien gefitteten Voigt-Funktionen wurden, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, ausgewertet.

Die in Abschnitt A.4 im Anhang gezeigten XPS-Spektren machen eine Abhängigkeit von der Präparation des verwendeten  $\text{ZnO:Al}$  deutlich. Aus diesem Grund werden Proben im Folgenden nach der eingesetzten Sputtersubstrattemperatur ( $HT$  oder  $RT$  siehe Abschnitt 6.2) gruppiert vorgestellt.

### Proben $\text{Al}_{HT480}$ , $\text{Al}_{HT490}$ und $\text{Al}_{HT510}$

Die in der  $30\times 30\text{cm}^2$ -Anlage gesputterten  $\text{ZnO:Al}$ -Proben haben eine Dicke  $d_{\text{ZnO}}$  von 240nm. Die Substrate wurden beim Sputtern auf  $165^\circ\text{C}$  geheizt. Auf diesem  $\text{ZnO:Al}$  wurden die Proben  $\text{Al}_{HT480}$  bei  $T_S=480^\circ\text{C}$ ,  $\text{Al}_{HT490}$  bei  $T_S=490^\circ\text{C}$  und  $\text{Al}_{HT510}$  bei  $T_S=510^\circ\text{C}$  präpariert. Die Tabellen 8.8, 8.9 und 8.10 enthalten die quantitativen Werte der XPS-Messungen aus den

## 8.2. XPS an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{NaCl}$ -Proben unter Variation der Depositionstemperatur

Abbildungen A.1, A.2, A.3, A.4 und A.5. Abbildung 8.14 zeigt die  $N_{PA}$ -Werte der Proben  $\text{Al}_{HT}480$  und  $\text{Al}_{HT}510$  als Proben extremer  $T_S$  der  $\text{Al}_{HT}$ -Serie in graphischer Darstellung.

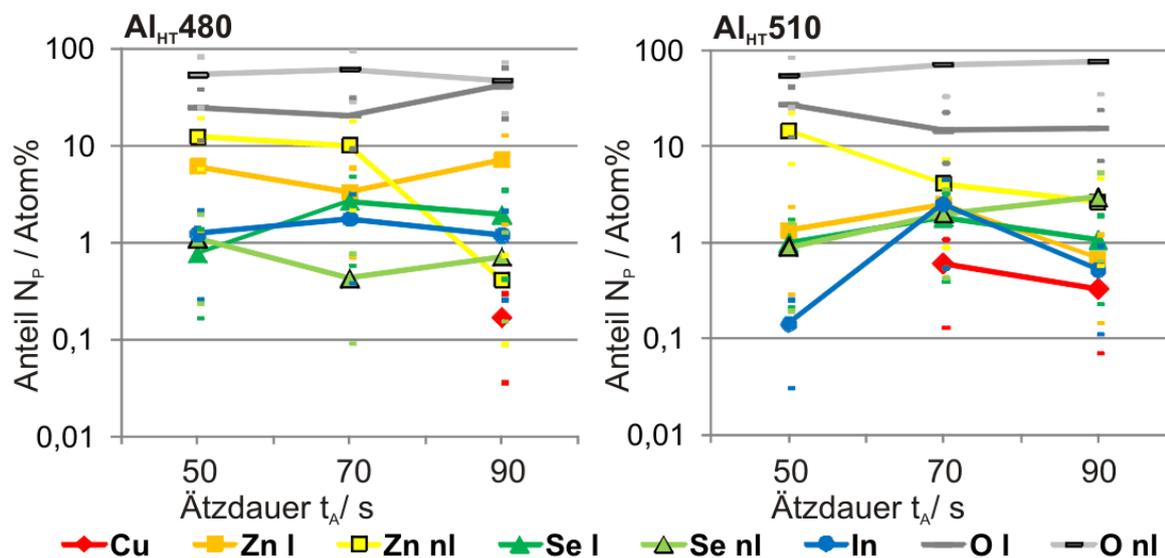


Abbildung 8.14: Mit XPS an den  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -,  $\text{O}1s$ -,  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -,  $\text{In}3d_{5/2}$ - und  $\text{Se}3d$ -Linien bestimmte Anteile  $N_{PA}$  der Zusammensetzung der  $\text{ZnO}:\text{Al}$ -Rückseiten der Proben  $\text{Al}_{HT}480$  und  $\text{Al}_{HT}510$  (siehe Tabelle 6.1). Die  $N_{PA}$  in Atomprozent sind logarithmisch aufgetragen über die Ätzdauer in 10%iger Essigsäure.

Nach 50s ätzen ist das normale  $\text{ZnO}$  auf der  $\text{Al}_{HT}$ -Probenreihe schon zu einem Großteil abgeätzt. Alle drei Probenoberflächen werden von einer  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Phase dominiert. Diese entsteht vermutlich an den  $\text{ZnO}:\text{Al}$ -Korngrenzen und bleibt dort, nachdem das  $\text{ZnO}:\text{Al}$  weggeätzt wurde, stehen. Außerdem lassen die Proben auf geringe Anteile  $\text{ZnSe}$  und  $\text{In}_2\text{Se}_3$  oder  $\text{In}_2\text{O}_3$  schließen, wobei  $\text{In}_2\text{Se}_3$  die auftretenden Selenanteile in leitfähigen Phasen ( $N_{PSeI}$ ) erklärt. Die  $\text{ZnSe}$ -Anteile sind auf allen Proben vergleichbar. Die  $\text{In}_2\text{Se}_3$ -oder  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Anteile nehmen mit steigender Depositionstemperatur ab.

Mit dem 70s Ätzschritt in 10%iger Essigsäure zeigen die  $\text{ZnO}:\text{Al}$ -Rückseiten der  $\text{Al}_{HT}$ -Probenreihe durch niedrigere  $N_{PZn_{nl}}$ -Werte eine Abnahme des  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Anteils. Versuche,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Pulver in 10%iger Essigsäure zu lösen, waren erfolglos. Die  $N_{PZn_{nl}}$ -Abnahme ist mit dem wegätzen des die  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Kristalle einbettenden  $\text{ZnO}:\text{Al}$  zu begründen, wodurch das  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  mechanisch von der Probe gelöst wird.

Auf den Proben  $\text{Al}_{HT}480$  und  $\text{Al}_{HT}510$  spricht ein hoher Anteil an Sauerstoff in nicht leitfähigen Phasen ( $N_{PO_{nl}}$ ) für das Auftreten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die sich im Wert  $N_{PSe_{nl}}$  widerspiegelnden nicht leitfähigen  $\text{ZnSe}$ -Anteile verringern sich auf den Proben  $\text{Al}_{HT}490$  und  $\text{Al}_{HT}500$  leicht, wohingegen sie auf Probe  $\text{Al}_{HT}510$  steigen. Alle drei Proben zeigen Indiumanteile, die als  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  oder auf Probe  $\text{Al}_{HT}510$  auch als  $\text{CuInSe}_2$  vorliegen können.

## Kapitel 8. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen für $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Tandemsolarzellen

Tabelle 8.8: Anteile  $N_{PA}$  in Atom% der Elemente Zink, Sauerstoff, Kupfer, Indium und Selen an den verschiedenen Oberflächen der Probe  $\text{Al}_{HT}480$ . Gemessen wurde die  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseite nach 50s-90s Ätzdauer in 10%iger Essigsäure. Bei Zink, Sauerstoff und Selen ist der Gesamtanteil aufgespalten in einen in leitfähigen ( $N_{PAI}$ ) und einen in nicht leitfähigen ( $N_{PANl}$ ) Phasen.  $x_I$  ist die jeweilige Informationstiefe der Messung in nm.

Probe $\text{Al}_{HT}480$	50s	70s	90s	$x_I/\text{nm}$
$N_{PZnI}/\text{Atom}\%$	$6 \pm 5$	$3 \pm 3$	$7 \pm 6$	2,3
$N_{PZnNl}/\text{Atom}\%$	$12 \pm 7$	$10 \pm 8$	$0,4 \pm 0,3$	
$N_{POI}/\text{Atom}\%$	$25 \pm 13$	$20 \pm 11$	$41 \pm 22$	4,7
$N_{PONl}/\text{Atom}\%$	$54 \pm 29$	$62 \pm 33$	$47 \pm 25$	
$N_{PCu}/\text{Atom}\%$	0	0	$0,2 \pm 0,1$	2,8
$N_{PIn}/\text{Atom}\%$	$1 \pm 1$	$2 \pm 1$	$1 \pm 0,9$	5,2
$N_{PSeI}/\text{Atom}\%$	$0,8 \pm 0,6$	$3 \pm 2$	$2 \pm 2$	6,9
$N_{PSeNl}/\text{Atom}\%$	$1 \pm 0,9$	$0,4 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,6$	

Tabelle 8.9: Anteile  $N_{PA}$  in Atom% der Elemente Zink, Sauerstoff, Kupfer, Indium und Selen an den verschiedenen Oberflächen der Probe  $\text{Al}_{HT}490$ . Gemessen wurde die  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseite nach 50s-90s Ätzdauer in 10%iger Essigsäure. Bei Zink, Sauerstoff und Selen ist der Gesamtanteil aufgespalten in einen in leitfähigen ( $N_{PAI}$ ) und einen in nicht leitfähigen ( $N_{PANl}$ ) Phasen.  $x_I$  ist die jeweilige Informationstiefe der Messung in nm.

Probe $\text{Al}_{HT}490$	50s	70s	90s	$x_I/\text{nm}$
$N_{PZnI}/\text{Atom}\%$	$4 \pm 3$	$4 \pm 3$	$3 \pm 2$	2,3
$N_{PZnNl}/\text{Atom}\%$	$12 \pm 6$	$16 \pm 9$	$5 \pm 4$	
$N_{POI}/\text{Atom}\%$	$25 \pm 13$	$40 \pm 22$	$11 \pm 6$	4,7
$N_{PONl}/\text{Atom}\%$	$57 \pm 31$	$37 \pm 20$	$73 \pm 39$	
$N_{PCu}/\text{Atom}\%$	0	0	$0,6 \pm 0,5$	2,8
$N_{PIn}/\text{Atom}\%$	$0,5 \pm 0,4$	$0,5 \pm 0,4$	$3 \pm 3$	5,2
$N_{PSeI}/\text{Atom}\%$	$1 \pm 1$	$0,7 \pm 0,6$	$10 \pm 7$	6,9
$N_{PSeNl}/\text{Atom}\%$	$1 \pm 0,8$	$0,5 \pm 0,4$	$2 \pm 2$	

## 8.2. XPS an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{NaCl}$ -Proben unter Variation der Depositionstemperatur

Tabelle 8.10: Anteile  $N_{PA}$  in Atom% der Elemente Zink, Sauerstoff, Kupfer, Indium und Selen an den verschiedenen Oberflächen der Probe  $\text{Al}_{HT}510$ . Gemessen wurde die  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseite nach 50s-90s Ätzdauer in 10%iger Essigsäure. Bei Zink, Sauerstoff und Selen ist der Gesamtanteil aufgespalten in einen in leitfähigen ( $N_{PA_l}$ ) und einen in nicht leitfähigen ( $N_{PA_{nl}}$ ) Phasen.  $x_I$  ist die jeweilige Informationstiefe der Messung in nm.

Probe $\text{Al}_{HT}510$	50s	70s	90s	$x_I/\text{nm}$
$N_{PZn_l}/\text{Atom}\%$	$1 \pm 1$	$2 \pm 2$	$0,7 \pm 0,5$	2,3
$N_{PZn_{nl}}/\text{Atom}\%$	$14 \pm 8$	$4 \pm 3$	$3 \pm 2$	
$N_{PO_l}/\text{Atom}\%$	$27 \pm 15$	$15 \pm 8$	$16 \pm 8$	4,7
$N_{PO_{nl}}/\text{Atom}\%$	$55 \pm 30$	$72 \pm 39$	$76 \pm 41$	
$N_{PCu}/\text{Atom}\%$	0	$0,6 \pm 0,5$	$0,3 \pm 0,3$	2,8
$N_{PIn}/\text{Atom}\%$	$0,1 \pm 0,1$	$3 \pm 2$	$0,5 \pm 0,4$	5,2
$N_{PSe_l}/\text{Atom}\%$	$1 \pm 0,8$	$2 \pm 1$	$1 \pm 0,8$	6,9
$N_{PSe_{nl}}/\text{Atom}\%$	$0,9 \pm 0,7$	$2 \pm 1$	$3 \pm 2$	

Die 90s geätzten  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseiten der  $\text{Al}_{HT}$ -Probenserie zeigen durch hohe  $N_{PO_{nl}}/N_{PZn_{nl}}$ -Verhältnisse, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die häufigste Phase ist, wodurch die  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Anteile zurückgehen. Die unter dieser Annahme geschätzten Aluminiumanteile liegen auf Probe  $\text{Al}_{HT}480$  bei maximal 22Atom%, auf Probe  $\text{Al}_{HT}490$  bei maximal 30Atom% und auf Probe  $\text{Al}_{HT}510$  bei maximal 36Atom%.

An Probe  $\text{Al}_{HT}490\text{K}$  (Präparationsdetails siehe Tabelle 6.1) konnten durch XPS mit Synchrotronlichtanregung nach 80s ätzen 8Atom% Aluminium gemessen werden. Diese auf KBr prozessierte Probe  $\text{Al}_{HT}490\text{K}$  zeigte bei XPS-Messungen an der CISSY-Anlage nach 60s ätzen Aufladungen an 33% des Sauerstoffanteils sowie an 13% des Zinkanteils. Wohingegen beispielsweise an der auf NaCl prozessierten Probe  $\text{Al}_{HT}490$  nach 50s ätzen 70% des Sauerstoffs und 75%des Zinks in nicht leitfähigen Phasen gemessen werden. Dies ist mit den Ergebnissen des vorangehenden Abschnittes 8.1 und der Präparation der Probe  $\text{Al}_{HT}490\text{K}$  auf einem KBr-Substrat zu erklären. Die Größenordnung der angenommenen Aluminiumanteile konnte demnach experimentell bestätigt werden.

Die geringen Anteile ( $N_{PZn_l}$ ) von Zink in leitfähigen Phasen treten als  $\text{ZnO:Al}$  oder  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  mit  $k=5$  oder  $k=7$  auf. Weiterhin wird  $\text{ZnSe}$  in Form der  $N_{PSe_{nl}}$  detektiert sowie  $N_{PIn}$ , was auf  $\text{In}_2\text{Se}_3$ - oder auch  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Phasen hinweist. Da Probe  $\text{Al}_{HT}510$  auch Kupferanteile zeigt, kommt hier ebenfalls eine  $\text{CuInSe}_2$ -Phase in Frage.

### Proben $\text{Al}_{RT}500$ und $\text{Al}_{RT}520$

Die in der CISSY-Anlage präparierten  $\text{ZnO:Al}$ -Schichten der  $\text{Al}_{RT}$ -Probenserie haben eine Dicke von 550nm und wurden bei Raumtemperatur gesputtert. Auf ihnen wurden die Proben  $\text{Al}_{RT}500$  bei  $T_S=500^\circ\text{C}$  und  $\text{Al}_{RT}520$  bei  $T_S=520^\circ\text{C}$  abgeschieden. Die Tabellen 8.11 und 8.12 enthalten die quantitativen Werte der mit XPS-Spektren in den Abbildungen A.1, A.2, A.3, A.4 und A.5 bestimmten Elementanteile. In Abbildung 8.15 sind diese Werte noch einmal graphisch dargestellt.

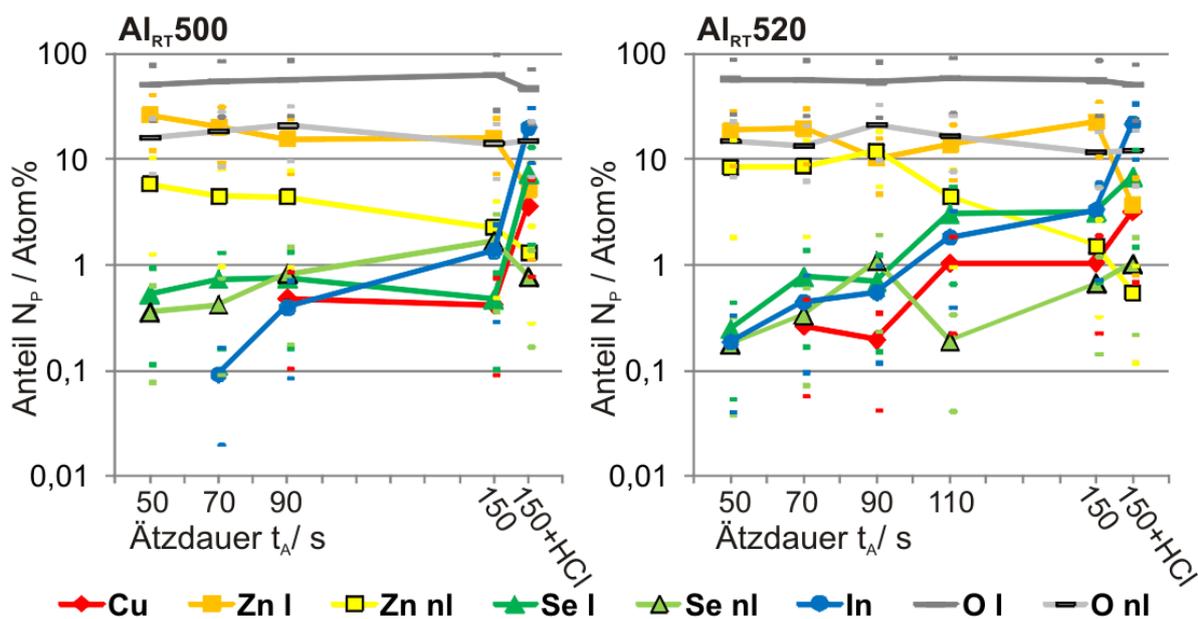


Abbildung 8.15: Mit XPS an den  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -,  $\text{O}1s$ -,  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -,  $\text{In}3d_{5/2}$ - und  $\text{Se}3d$ -Linien bestimmte Anteile  $N_pA$  der Zusammensetzung der  $\text{ZnO:Al}$ -Rückseiten der Proben  $\text{Al}_{RT}500$  und  $\text{Al}_{RT}520$  (siehe Tabelle 6.1). Die  $N_pA$  in Atomprozent sind logarithmisch aufgetragen über die Ätzdauer in 10%iger Essigsäure +HCl steht für zusätzliche 10s ätzen in 5%iger HCl-Lösung.

An den  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Spektren in Abbildung A.1 wird deutlich, dass die mit  $\text{Al}_{RT}$  gekennzeichneten Proben, deren  $\text{ZnO:Al}$  bei Raumtemperatur gesputtert wurde, weniger Aufladungen im Zinksignal zeigen, als die bei  $165^\circ\text{C}$  gesputterten mit  $\text{Al}_{HT}$  gekennzeichneten Proben.

Die Substrate werden beim Sputtern geheizt um die Kristallinität des  $\text{ZnO:Al}$  zu verbessern. Da davon ausgegangen wird, dass sich das  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  an den Korngrenzen des  $\text{ZnO:Al}$  anlagert, wäre zu vermuten gewesen, dass eine  $\text{ZnO:Al}$ -Schicht minderer Qualität, die mehr Korngrenzen beinhaltet, auch mehr Raum für  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  bietet. Dieser Zusammenhang besteht anscheinend nicht.

Auf der 50s in 10%iger Essigsäure geätzen  $\text{Al}_{RT}$ -Probenserie sind vor allem  $\text{ZnO:Al}$  und  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  zu messen. Laut dem  $N_pZn_I$ -Wert ist  $\text{ZnO:Al}$  auf Probe  $\text{Al}_{RT}500$  die häufigste Phase. Auf Probe  $\text{Al}_{RT}520$  dominiert der durch den  $N_pZn_{nl}$  angezeigte  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Anteil.  $N_pSe_{nl}$  weist auf beiden Proben auf  $\text{ZnSe}$ -Phasen hin. Probe  $\text{Al}_{RT}520$  scheint außerdem  $\text{In}_2\text{Se}_3$  zu enthalten was das Auftreten der  $N_pIn$ - und  $N_pSe_I$ -Anteile erklärt.

## 8.2. XPS an CuInSe<sub>2</sub>/ZnO:Al/NaCl-Proben unter Variation der Depositionstemperatur

Tabelle 8.11: Anteile  $N_{PA}$  in Atom% der Elemente Zink, Sauerstoff, Kupfer, Indium und Selen an den verschiedenen Oberflächen der Probe Al<sub>RT</sub>500. Gemessen wurde die ZnO:Al-Rückseite nach 50s-150s Ätzdauer in 10%iger Essigsäure sowie einem zusätzlichen 10s Ätzschritt in 5%iger HCl-Lösung. Bei Zink, Sauerstoff und Selen ist der Gesamtanteil aufgespaltet in einen in leitfähigen ( $N_{PA_l}$ ) und einen in nicht leitfähigen ( $N_{PA_{nl}}$ ) Phasen.  $x_I$  ist die jeweilige Informationstiefe der Messung in nm.

Al <sub>RT</sub> 500	50s	70s	90s	150s	150s+HCl	$x_I$ /nm
$N_{PZn_l}/\text{At.}\%$	26 ±14	20 ±11	16 ±9	16 ±9	5 ±4	2,3
$N_{PZn_{nl}}/\text{At.}\%$	6 ±5	4 ±4	4 ±3	2 ±2	1 ±1	
$N_{PO_l}/\text{At.}\%$	51 ±27	55 ±30	56 ±30	64 ±34	47 ±25	4,7
$N_{PO_{nl}}/\text{At.}\%$	16 ±9	18 ±10	21 ±11	14 ±8	15 ±8	
$N_{PCu}/\text{At.}\%$	0	0	0,5 ±0,4	0,4 ±0,3	4 ±3	2,8
$N_{PIn}/\text{At.}\%$	0	0,1 ±0,1	0,4 ±0,3	1 ±1	20 ±11	5,2
$N_{PSe_l}/\text{At.}\%$	0,5 ±0,4	0,7 ±0,6	0,7 ±0,6	0,5 ±0,4	7 ±6	6,9
$N_{PSe_{nl}}/\text{At.}\%$	0,4 ±0,3	0,4 ±0,3	0,8 ±0,6	2 ±1	0,8 ±0,6	

Tabelle 8.12: Anteile  $N_{PA}$  in Atom% der Elemente Zink, Sauerstoff, Kupfer, Indium und Selen an den verschiedenen Oberflächen der Probe Al<sub>RT</sub>520. Gemessen wurde die ZnO:Al-Rückseite nach 50s-150s Ätzdauer in 10%iger Essigsäure sowie einem zusätzlichen 10s Ätzschritt in 5%iger HCl-Lösung. Bei Zink, Sauerstoff und Selen ist der Gesamtanteil aufgespaltet in einen in leitfähigen ( $N_{PA_l}$ ) und einen in nicht leitfähigen ( $N_{PA_{nl}}$ ) Phasen.  $x_I$  ist die jeweilige Informationstiefe der Messung in nm.

Al <sub>RT</sub> 520	50s	70s	90s	110s	150s	150s +HCl	$x_I$ /nm
$N_{PZn_l}/\text{At.}\%$	19 ±10	20 ±11	10 ±5	14 ±7	23 ±12	4 ±3	2,3
$N_{PZn_{nl}}/\text{At.}\%$	8 ±7	9 ±7	12 ±7	4 ±3	2 ±1	0,5 ±0,4	
$N_{PO_l}/\text{At.}\%$	57 ±31	56 ±30	54 ±29	59 ±32	56 ±30	51 ±27	4,7
$N_{PO_{nl}}/\text{At.}\%$	15 ±8	13 ±7	21 ±11	17 ±9	12 ±6	12 ±7	
$N_{PCu}/\text{At.}\%$	0	0,3 ±0,2	0,2 ±0,2	1 ±0,8	1 ±0,8	3 ±2	2,8
$N_{PIn}/\text{At.}\%$	0,2 ±0,1	0,4 ±0,4	0,5 ±0,4	2 ±1	3 ±3	22 ±12	5,2
$N_{PSe_n}/\text{At.}\%$	0,2 ±0,2	0,8 ±0,6	0,7 ±0,5	3 ±2	3 ±2	7 ±5	6,9
$N_{PSe_{nl}}/\text{At.}\%$	0,2 ±0,1	0,3 ±0,3	1 ±0,8	0,2 ±0,1	0,7 ±0,5	1 ±0,8	

## Kapitel 8. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen für $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Tandemsolarzellen

---

Mit den Ätzschritten von 50s, 90s und 110s ist ein Absinken der Zinkanteile zu beobachten. Generell ist auf der  $\text{Al}_{RT}$ -Probenserie mehr Zink in leitfähigem  $\text{ZnO:Al}$  als in nicht leitfähigem  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  zu messen. Beim 90s Ätzschritt ist auf Probe  $\text{Al}_{RT}520$  einmalig der  $N_P Z n_{nl}$ -Wert höher als der von  $N_P Z n_l$ . Dieses sprunghafte Verhalten könnte ein Indiz dafür sein, dass sich  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Kristalle als Ganzes von den Proben lösen, wenn das sie einbettende  $\text{ZnO:Al}$  weggeätzt wird. Da die Proben von Hand in die Säurelösung getaucht wurden ist denkbar, dass Handhabungsunterschiede, wie besonders kräftiges Spülen, plötzlich viel  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  von einer Probe lösen, wodurch wiederum  $\text{ZnO:Al}$  freigelegt wird.

Auffällig ist, dass der Kupferanteil auf Probe  $\text{Al}_{RT}520$  zwischen den Ätzschritten von 90s und 110s conträr zum Selenanteil in nicht leitfähigen Phasen  $N_P Se_{nl}$  verläuft. Während  $N_P Z n_{nl}$  und  $N_P Se_{nl}$  nach 90s ätzen besonders hoch sind, sind  $N_P Cu$  und  $N_P Z n_l$  niedriger als beim vorangehenden und nachfolgenden Ätzschritt. Umgekehrt verhält es sich beim 110s Ätzschritt. Dies bestätigt die Annahmen, dass Kupfer über die  $\text{ZnO:Al}/\text{In}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche in das  $\text{ZnO:Al}$  eindringt, wobei sich bildende  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ -Phasen mit  $k=5$  oder  $k=7$  beteiligt sind, wohingegen  $\text{ZnSe}$  in das  $\text{ZnO:Al}$  an den  $\text{ZnO:Al}$ -Korngrenzen eindringt, wo es in die  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Phasen eingebettet ist. Deshalb verläuft der Kupfergehalt parallel mit dem Zinkanteil im leitfähigen  $\text{ZnO:Al}$  und der Selenanteil in nicht leitfähigen Phasen parallel mit dem nicht leitfähigen  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Anteil.

Auch nach 150s ätzen in 10%iger Essigsäure zeigen die Proben  $\text{Al}_{RT}500$  und  $\text{Al}_{RT}520$  noch hohe  $N_P Z n_l$ -Anteile, wohingegen die  $N_P Z n_{nl}$  abfallen. Die Untersuchungen an  $\text{CuInSe}_2/i\text{-ZnO}$ -Grenzflächen aus Abschnitt 7.1.1 wiesen darauf hin, dass ab einer bestimmten Temperatur um  $500^\circ\text{C}$   $\text{ZnO}$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  miteinander zu  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ -Phasen mit  $k=5$  oder  $k=7$  reagieren. Eine solche Phase könnte die Zn-O-Bindungen auf der Probe gegenüber der Essigsäure stabilisieren und so zusammen mit dem Ablösen weiterer  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Kristalle den Anstieg des Zinkanteils in leitfähigen Phasen, sowie den Abfall des Zinkanteils in nicht leitfähigen Phasen erklären.

Das mit dem Ätzen steigende  $N_P O_{nl}/N_P Z n_{nl}$ -Verhältnis weist auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hin, dessen Anteile mit ca. 5% jedoch deutlich hinter den auf den  $\text{Al}_{HT}$ -Proben vermuteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteilen zwischen 22% und 36% zurückbleiben.

Mit dem 10s Ätzen in 5%iger HCl-Lösung ändert sich die Probenzusammensetzung deutlich. Der Zinkanteil fällt in leitfähigen und nicht leitfähigen Phasen, während der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil, zu erkennen am  $N_P O_{nl}$ -Wert, konstant bleibt. Die Indium-, Kupfer- und Selenanteile steigen. Da der Indiumanteil das fünf- beziehungsweise siebenfache des Kupferanteils auf Probe  $\text{Al}_{RT}500$  beziehungsweise  $\text{Al}_{RT}520$  ausmacht und auch den Selenanteil um das etwa dreifache übersteigt, ist von einer  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Phase auszugehen. Auch  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  mit  $k=5$  oder  $k=7$  scheint noch aufzutreten. Laut Moriga et al. [64] müsste es sich hierbei um  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$  handeln. Dies erklärt die relativ hohen  $N_P Z n_l$ -Werte nach dem HCl-Ätzschritt. Die Ätzbarkeit der  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ -Phasen sollte mit sinkendem  $k$  aufgrund der häufigeren In-O-Bindungen abnehmen.

Ein Teil des Indiums kann auch in  $\text{CuInSe}_2$  oder  $\text{In}_2\text{Se}_3$  auftreten. Da der Sauerstoffanteil bei der Präparation der Probe zum  $\text{CuInSe}_2$  hin verknappert wird, wird das Auftreten von Selenphasen hier energetisch günstiger. Laut Tabelle 2.1 sind die Bildungsenthalpien von  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}$  niedriger als die von  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{ZnSe}$  und  $\text{CuInSe}_2$ . Nur die Kupferoxide  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  sind energetisch ungünstiger als die Selenverbindungen, wodurch ein hoher Kupfer- und Selengehalt in Verbindung mit einer Sauerstoffknappheit das Auftreten von  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{ZnSe}$  und  $\text{CuInSe}_2$  hervorruft.

### 8.3 Modell der $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächenreaktion

Die Interpretation der Ergebnisse an  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ /Salz-Proben wird durch das selektive Ätzen einzelner Phasen erschwert. Die beim Ätzen auf der Probe verbleibenden Phasen erscheinen in der quantitativen Auswertung in überhöhter Menge und verdecken darunterliegende Phasen. Gleichzeitig ist davon auszugehen, dass sich auch Kristalle nicht ätzbarer Phasen mechanisch von der Probe lösen, wenn die sie umgebende  $\text{ZnO:Al}$ -Matrix weggeätzt wird. Abbildung 8.16 zeigt ein Modell der in der  $\text{ZnO:Al}$ -Schicht auftretenden Phasen, welches aus den Ergebnissen von Abschnitt 8.1 hervorgeht.

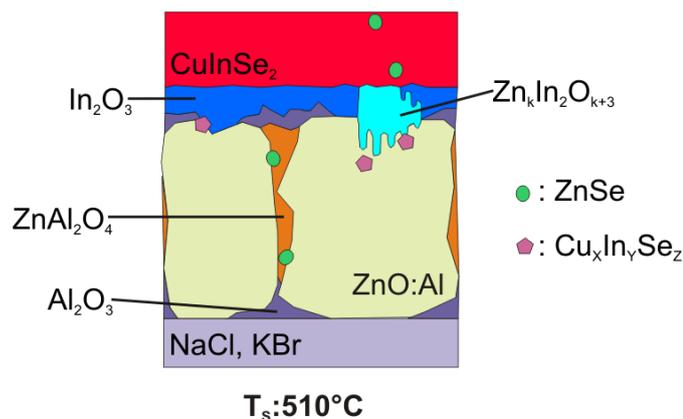


Abbildung 8.16: Modell der sich im  $\text{ZnO}$  bildenden Phasen nach dreistufiger  $\text{CuInSe}_2$ -PVD-Abscheidung auf  $\text{ZnO:Al}$  bei  $510^\circ\text{C}$ .

In der ersten Prozessstufe (siehe Abschnitt 6.2), wenn bei  $330^\circ\text{C}$  Indium und Selen auf das  $\text{ZnO:Al}$  aufgedampft wird, entsteht ein  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Film auf dem  $\text{ZnO:Al}$ . Hierbei wird Aluminium frei, welches  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formt. Laut der in Tabelle 2.1 aufgelisteten Bildungsenthalpien ist  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  bei Normalbedingungen mit einer Enthalpie von  $-2071\text{kJ/mol}$  energetisch günstiger als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $-1675\text{kJ/mol}$ .

Zur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung ist laut der in Abbildung 2.1 gezeigten "ChemSage"-Simulation bei einem Druck von 1bar zusätzlich eine Temperatur von  $490^\circ\text{C}$  nötig, so dass dieser Vorgang erst in der zweiten PVD-Prozessstufe erfolgen kann. Der genaue Wert dieser Mindesttemperatur kann im realen System der PVD-Vakuumkammer durch abweichende Druckbedingungen variieren. In den "ChemSage"-Rechnungen der Systeme CS5a und CS5b in Abschnitt 2.2 zeigt die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch eine Abhängigkeit vom Al/O-Verhältnis. Lag dieses unter 0,5, tritt nur  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  auf.

In der zweiten Prozessstufe, wenn sich die Temperatur im Fall der Proben AI510Na und AI510K auf  $510^\circ\text{C}$  erhöht, wird noch mehr Aluminium aus den Zinkpositionen im  $\text{ZnO:Al}$  gedrängt, wodurch das  $\text{ZnO:Al}$  an Leitfähigkeit verliert. Hierfür sprechen folgende Argumente: Wenn das Aluminium allein durch die Temperatur von  $330^\circ\text{C}$  schon aus dem  $\text{ZnO:Al}$  gedrängt wird, gibt es keinen Grund, warum dieser Vorgang bei  $510^\circ\text{C}$  stoppen sollte. Außerdem wurde an den  $\text{ZnO:Al}/\text{NaCl}$ - und  $\text{ZnO:Al}/\text{KBr}$ -Grenzflächen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  detektiert, was sich laut der "ChemSage"-Simulation in Abbildung 2.1 erst im Bereich über  $490^\circ\text{C}$  bildet.

## Kapitel 8. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen für $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Tandemsolarzellen

---

Die Verteilung der  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen in den Proben weist darauf hin, dass Aluminium, welches aus dem  $\text{ZnO:Al}$  austritt, aufgrund der niedrigeren Bildungsenthalpie  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  bildet, wenn hierfür genug Sauerstoff zur Verfügung steht. Zwischen den  $\text{ZnO:Al}$ -Kristallen scheint genug Sauerstoff verfügbar zu sein. An den Grenzflächen zu  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{NaCl}$  oder  $\text{KBr}$  besteht Sauerstoffmangel, weshalb sich bei Temperaturen über  $490^\circ\text{C}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildet.

Das  $\text{ZnO:Al}$  ist nach der  $\text{CuInSe}_2$ -Abscheidung weniger leitfähig als das in Kapitel 7 beschriebene  $i\text{-ZnO}$ , was aus den Aufladungen der normalen Zinklinien (siehe zum Beispiel Abb. 8.5) zu schließen ist. Wodurch dieser Leitfähigkeitsverlust verursacht werden kann wird im Folgenden diskutiert.

In  $i\text{-ZnO}$  sind laut Janotti et al. [35] die  $\text{H}^+$ -Fehlstellen für die gemessene  $n$ -Leitfähigkeit verantwortlich. Durch die unterschiedliche Lage des Fermi-niveaus in  $i\text{-ZnO}$  und  $\text{ZnO:Al}$  erhöht sich die Bildungsenergie der Wasserstoffdotierung laut Janotti et al. [48] auf gut den doppelten Wert. Somit unterdrückt die Aluminiumdotierung die ansonsten durch den Sputterprozess verursachte Wasserstoffdotierung.

In den  $\text{ZnO:Al}$ -Proben sollten keine der in Abschnitt 3.2 thematisierten geladenen Sauerstofffehlstellen  $V_{\text{O}}^{2+}$  auftreten. Durch die Dotierung des  $\text{ZnO:Al}$  sind die ungeladenen  $V_{\text{O}}^0$  energetisch günstiger (siehe Abb. 3.3). In diesem Zustand liegt ihre Migrations-schwelltemperatur bei  $627^\circ\text{C}$  [35]. Sie sollten während des PVD-Prozesses also nicht beweglich sein.

Abbildung 3.3 zeigt, dass im stark  $n$ -dotiertem  $\text{ZnO:Al}$  die Bildungsenergie der  $V_{\text{Zn}}^{2-}$  mit etwa  $1,8\text{eV}$  minimal wird. Dass diese in  $\text{ZnO:Al}$  auch durch das Auslösen von  $\text{Al}_{\text{Zn}}^+$ -Dotierungen geschaffen werden, kann die dafür nötige Energie noch verringern.

Im für diese Arbeit interessanten Dotierungsbereich zwischen intrinsisch und entarteter  $n$ -Dotierung treten die Zinkvakanz nach Janotti et al. [35] als  $V_{\text{Zn}}^{2-}$  auf. Wenn ein  $V_{\text{Zn}}^{2-}$  die freigesetzten Elektronen von zwei  $\text{Al}_{\text{Zn}}^+$  aufnimmt, müsste die gesamte durch das Aluminium geschaffene Dotierung kompensiert werden können, wenn ein Drittel des Aluminiums das  $\text{ZnO}$  verlässt und dabei  $V_{\text{Zn}}^{2-}$  entstehen.

Die  $V_{\text{Zn}}^{2-}$  sind durch eine niedrige Migrations-schwelltemperatur von  $267^\circ\text{C}$  [22] während des gesamten PVD-Prozesses beweglich, so dass sie an der  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO:Al}$ -Grenzfläche auch zusammen mit den  $V_{\text{O}}^0$  zum  $\text{ZnO}$ -Abbau führen können.

Wenn das Fermi-niveau mehr als  $1\text{eV}$  unter das Leitungsbandminimum rutscht, gehen wiederum die  $V_{\text{O}}^0$  in  $V_{\text{O}}^{2+}$  über [35]. Diese sind mit einer Migrations-schwelltemperatur von  $377^\circ\text{C}$  im PVD-Prozess beweglich, was der Kompensation der  $n$ -Dotierung durch die  $V_{\text{Zn}}^{2-}$  wiederum entgegen wirkt. Somit muss, um die  $n$ -Dotierung des Aluminiums komplett zu kompensieren, doch mehr als ein Drittel des Aluminiums aus dem  $\text{ZnO:Al}$  herausgelöst werden. Der genaue Anteil des aus der Dotierposition zu lösenden Aluminiums hängt von der Anzahl der  $V_{\text{O}}^{2+}$  ab.

Neben den nicht leitfähigen  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen wird auch eine nicht leitfähige Selenverbindung gemessen. Es wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um  $\text{ZnSe}$  handelt, welches sich entlang der  $\text{ZnO:Al}$ -Korngrenzen bildet und dort vom  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  eingebettet wird. Die geringen Mengen, die ab dem ersten Ätzschritt auftreten, variieren mit weiterem Ätzen kaum.

In Kapitel 7 wurde angenommen, dass die Kupferdiffusion durch die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht mit der Umwandlung von  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}$  in die  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ -Phasen einsetzt. Eine Theorie, die auch mit den hier gezeigten Ergebnissen vereinbar ist.

---

### 8.3. Modell der $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächenreaktion

---

Das detektierte Kupfer, bei dem die XPS-Bindungsenergie auf  $\text{Cu}_2\text{Se}$  oder  $\text{CuInSe}_2$  hinweist, tritt in der quantitativen Auswertung vor allem in Verbindung mit Indium auf. Deshalb wird vermutet, dass es im Bereich der Grenzfläche zwischen Indiumoxiden und  $\text{ZnO:Al}$ , im  $\text{In}_2\text{O}_3$  oder im  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  vorliegt.

Betrachtet man die ungeladenen Cu/Se-Verhältnisse an den Proben, so ist das Auftreten von  $\text{CuInSe}_2$  statt  $\text{Cu}_2\text{Se}$  plausibler. Zusätzlich dazu ist mit einer  $\text{In}_x\text{Se}_y$ -Phase zu rechnen, bei der es sich laut "ChemSage" (siehe Abschnitt 2.2) um  $\text{In}_2\text{Se}_3$  handelt.

Die Detektion von  $\text{CuInSe}_2$  wirft neue Fragen über die Stabilität der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht auf. Mit "ChemSage" wurde gezeigt, dass  $\text{In}_2\text{O}_3$  während der Bildung der Aluminiumoxide nicht stabil ist. Es ist also damit zu rechnen, dass über den  $\text{ZnO:Al}$ -Korngrenzen, wo sich die Aluminiumoxide ansammeln, die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht ausgedünnt wird. Allerdings bedeuten dies nicht, dass der darüberliegende Absorber frei gelegt wurde, da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver in den verwendeten Säurelösungen nicht gelöst werden konnte.

Eine mögliche leichte Ätzbarkeit der  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ -Phasen im Vergleich zu  $\text{In}_2\text{O}_3$  kann eine Erklärung für die Detektion von  $\text{CuInSe}_2$  aus der Absorberschicht sein. Da Zink im  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  die gleiche Sauerstoffumgebung wie in  $\text{ZnO}$  hat, scheint eine Ätzbarkeit zumindest der zinkhaltigen Schichten dieser Phase wahrscheinlich.

Alternativ zur direkten Detektion von Elektronen aus dem eigentlichen Absorber ist es denkbar, dass sich die  $\text{CuInSe}_2$ -Phase im  $\text{ZnO:Al}$ -Bereich aus dahin diffundiertem Kupfer, Indium und Selen erneut bildet.

#### 8.3.1 Temperaturabhängigkeit des $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen Modells

Der starke Einfluss der  $\text{ZnO:Al}$ -Deposition macht es schwierig, mögliche Temperaturabhängigkeiten an den Proben zu erkennen. Dies ist in der graphischen Darstellung der Elementanteile  $N_{PA}$  der Proben  $\text{Al}_{HT}480$ ,  $\text{Al}_{RT}500$ ,  $\text{Al}_{HT}510$  und  $\text{Al}_{RT}520$  in den Abbildungen 8.14 und 8.15 zu sehen.

Die Diffusion von Indium und Selen in das  $\text{ZnO:Al}$  scheint bei den auf *HT*  $\text{ZnO:Al}$  präparierten Proben im Bereich von  $480^\circ\text{C}$  bis  $510^\circ\text{C}$  unabhängig von der PVD-Depositionstemperatur zu sein. Die *RT*  $\text{ZnO:Al}$ -Proben lassen einen jeweils mit der Depositionstemperatur wachsenden Indium- und Selenanteil erkennen. Kupfer hingegen diffundiert bei Temperaturen ab  $500^\circ\text{C}$  tiefer und in höherer Menge in alle Proben.

In der Phasenbildung zeigt sich eine weitere Temperaturabhängigkeit. Je höher die PVD-Depositionstemperatur  $T_S$  ist, desto mehr  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  tritt auf. Gleichzeitig nimmt der  $\text{ZnO}$ -Anteil ab. Beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scheint dieser Zusammenhang jedoch nur bei den *HT*  $\text{ZnO:Al}$ -Proben zu bestehen. Hier steigt der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil zur Absorbergrenzfläche hin mit zunehmendem  $T_S$ . An den *RT*  $\text{ZnO:Al}$ -Proben ist, wenn überhaupt, ein gegenteiliger Effekt zu beobachten. Da der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil auf den Proben jedoch nur über die Menge geladenen Sauerstoffs abgeschätzt wurde, sind Aussagen diesbezüglich spekulativ.

## Kapitel 8. Interdiffusion an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen für $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Tandemsolarzellen

Wie die Untersuchung des Einflusses von Natrium auf den Prozess in Abschnitt 8.3 zeigt, kann das Auftreten von nicht leitfähigen Phasen durch den Einsatz von Kalium statt Natrium abgeschwächt, aber nicht vollständig aufgehoben werden.

Mehr Einfluss als die Temperatur bei der PVD-Abscheidung scheint an der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzfläche die  $\text{ZnO:Al}$ -Deposition zu haben. Die auf geheizten Substraten gesputterten  $\text{ZnO:Al}$ -Schichten zeigen deutlich höhere Anteile nicht leitfähiger Phasen. Ob sich dieser Unterschied allein über die Substrattemperatur beim Sputterprozess ergibt oder ob auch andere, beim Wechsel der Sputteranlage entstehende Faktoren Einfluss haben, bedarf weiterer Experimente. Eine Theorie, die verminderte Temperaturabhängigkeit zu erklären, ist, dass das sich zwischen  $\text{ZnO:Al}$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  ausbreitende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Bildung der  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ -Phasen mit  $k=5$  oder  $k=7$ , wie in Abbildung 8.17 angedeutet, hemmt. Dieser Effekt scheint bei Proben die auf *HT*  $\text{ZnO:Al}$  (siehe Abschnitt 6.2) präpariert wurden besonders stark zu sein, so dass hier davon auszugehen ist, dass  $\text{ZnO:Al}$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  größtenteils durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  voneinander separiert werden.

Offensichtlich muss die Präparation der  $\text{ZnO:Al}$ -Schicht speziell für die Anwendung als Rückkontakt optimiert werden. Die beim Einsatz als Frontkontakt gemachten Erfahrungen sind nicht unbedingt übertragbar.

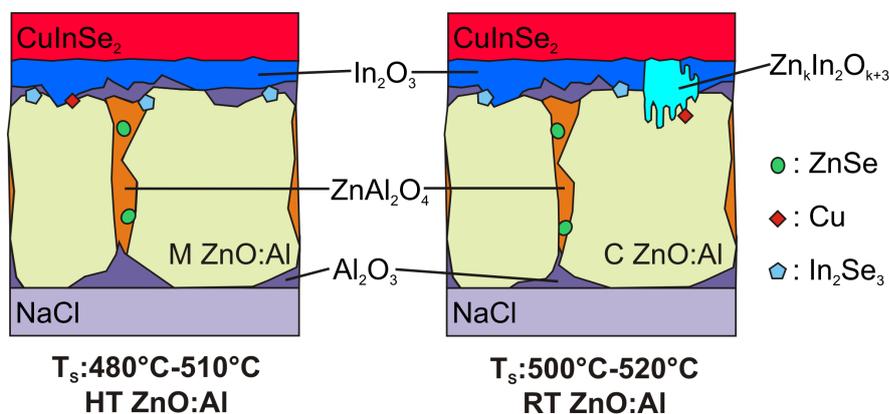


Abbildung 8.17: Modell der sich im  $\text{ZnO}$  bildenden Phasen nach dreistufiger  $\text{CuInSe}_2$ -PVD-Abscheidung auf *HT ZnO:Al* bei  $480^\circ\text{C}$ ,  $490^\circ\text{C}$  und  $510^\circ\text{C}$ , sowie auf *RT ZnO:Al* bei  $500^\circ\text{C}$  und  $520^\circ\text{C}$

# Kapitel 9

## NEXAFS-Messungen an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen

In Abschnitt 8.3 wurden Modelle der Grenzflächenreaktionen bei der PVD-Abscheidung von  $\text{CuInSe}_2$  auf  $\text{ZnO:Al}$  anhand von XPS-Messungen aufgestellt. Bei  $\text{CuInSe}_2$ -Depositionstemperaturen ( $T_S$ ) von  $480^\circ\text{C}$  bis  $520^\circ\text{C}$  kommt es demnach zur Ausbildung einer  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht zwischen  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{ZnO:Al}$ , sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnSe}$  und einer Kupferphase innerhalb der polykristallinen  $\text{ZnO:Al}$ -Schicht. Da eine Identifikation der einzelnen Phasen über ihre XPS-Bindungsenergien aufgrund von Aufladungseffekten erschwert wurde, werden im Folgenden Röntgenkantenabsorptionsspektroskopiemessungen der  $\text{Zn L}_{3-}$ ,  $\text{O K-}$ ,  $\text{Cu L}_{3-}$  und  $\text{In M}_{5-}$  Kanten mit Synchrotronlicht gezeigt, deren Nahkantenstrukturen durch den Vergleich mit Referenzmessungen Phasenzuordnungen erlauben. Die Probenstapel werden wie in Abschnitt 6.2 beschrieben durch Verwendung eines ablösbaren  $\text{NaCl}$ - oder  $\text{KBr}$ -Substrats von der  $\text{ZnO:Al}$ -Seite aus untersucht, was die Annäherung an die  $\text{ZnO:Al}/\text{CuInSe}_2$ -Grenzfläche durch nasschemisches Ätzen des  $\text{ZnO:Al}$  mit 10%iger Essigsäure erlaubt. Nach dem Ablösen vom  $\text{NaCl}$  oder  $\text{KBr}$  wird ein Probenaufbau, wie in Abbildung 9.1 skizziert, angenommen.

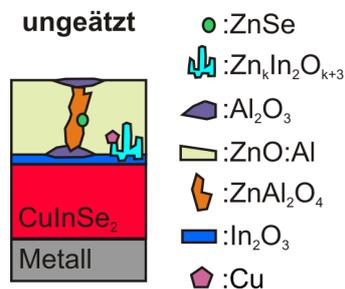


Abbildung 9.1: Modell des Probenaufbaus nach Ablösen des Salzsubstrates (siehe Kapitel 8)

Die theoretischen Grundlagen zur NEXAFS-Methode sind in Abschnitt 4.3 zu finden. Die Spektren wurden an der in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen SurlCat-Apparatur mit Dipolstrahlung in einem Energiebereich von  $400\text{eV}$  bis  $1600\text{eV}$  angefertigt. Alle Messungen wurden mit einem Gitter mit 1228 Linien pro mm, einem Monochromatorspalt von  $100\mu\text{m}$  und daraus resultierenden energetischen Auflösungen von  $0,08\text{eV}$ - $0,6\text{eV}$  aufgenommen. Die Anregungsenergie wurde mit einer Schrittweite von  $0,1\text{eV}$  geändert.

Untersucht werden die auf ablösbaren NaCl-Substraten prozessierten  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}/\text{NaCl}$ -Proben:  $\text{Al}_{HT}480$ ,  $\text{Al}_{HT}490$ ,  $\text{Al}_{RT}500$ ,  $\text{Al}_{HT}510$  und  $\text{Al}_{RT}520$  sowie die auf KBr-Substraten prozessierten Proben  $\text{Al}_{HT}490\text{K}$  und  $\text{Al}_{RT}520\text{K}$ . Wobei die angegebene Zahl jeweils  $T_S$  entspricht und das ZnO:Al der mit  $RT$  oder  $HT$  indizierten Proben bei Raumtemperatur beziehungsweise bei  $165^\circ\text{C}$  gesputtert wurde. Weitere Präparationsdetails sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Diese Proben wurden in Abschnitt 8.2 bereits mit XPS untersucht. Bei den mit NEXAFS untersuchten handelt es sich nicht um dieselben, sondern um parallel präparierte Proben.

### 9.1 Zn $L_3$ -Kante

Im vorangehenden Kapitel wurden als zinkhaltige Fremdphasen in den ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Proben  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sowie ZnSe angenommen. Zink kann im ZnO:Al-CuInSe<sub>2</sub>-System außerdem als Fremdatom in  $\text{In}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auftreten. Um die Phasenbildung zu verifizieren wurden Zn  $L_3$ -Kanten an 80s-140s geätzten ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Proben aufgenommen. Zum Vergleich wurden die Kanten auch an  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - und ZnSe-Pulverproben sowie auf Glas gesputtertem ZnO:Al gemessen. Beim ZnSe handelt es sich um eine kommerzielle Pulverprobe, die nicht eingehender untersucht wurde. Das  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  wurde speziell als Referenz synthetisiert. Untersuchungen mit Röntgenbeugung ( $XRD$ ) zeigten keine identifizierbaren Fremdphasen. Die Auflösung der Anregungsenergie betrug etwa 0,4eV.

Abbildung 9.2 zeigt über den Probenstrom aufgenommene Elektronenausbeuten der Zn  $L_3$ -Absorptionskanten an den Referenzen und den Proben  $\text{Al}_{HT}480$  und  $\text{Al}_{RT}520$ . An beiden Proben wurden jeweils zwei Ätzschnitte mit NEXAFS untersucht, wobei die Messungen mit höherer Ätzdauer ( $t_A$ ) unten abgebildet sind. Um die verschiedenen ZnO:Al-Dicken der mit  $HT$  ( $d_{ZnO}=240\text{nm}$ ) und  $RT$  ( $d_{ZnO}=550\text{nm}$ ) gekennzeichneten Probensätze (siehe Tabelle 6.1) auszugleichen, wurden die  $RT$ -Proben jeweils länger geätzt. Die Messungen haben laut Frazer et al. [94] eine Informationstiefe ( $x_I$ ) von etwa 19nm. Wie in Abschnitt 4.3 thematisiert, wurde dieser Wert an Chromschichten bestimmt. In Halbleitern oder Isolatoren gehen Frazer et al. [94] von einer etwas größeren Informationstiefe aus, die bislang aber noch nicht weiter bestimmt wurde.

Die in Abbildung 9.2 in kräftigem Blau und Rot dargestellten NEXAFS-Spektren der Proben  $\text{Al}_{HT}480$  nach 80s Ätzen und  $\text{Al}_{RT}520$  nach 120s Ätzen weichen deutlich von der ZnO:Al-Referenzmessung ab. Sie stimmen auch nicht mit den  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - und ZnSe-Referenzmessungen überein. In Kapitel 8 konnte die  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Phase nach 40s Ätzen mithilfe des Augerparameters identifiziert werden. Dass dieses Ergebnis mit NEXAFS nicht bestätigt werden kann, ist mit der erhöhten Ätzdauer zu erklären. Nach 90s Ätzen zeigen die XPS-Untersuchungen aus Abschnitt 8.2 auf Probe  $\text{Al}_{HT}480$  nur noch 0,4Atom% Zink in nichtleitfähigen Verbindungen und nach 150s Ätzen an Probe  $\text{Al}_{RT}520$  2Atom% Zink in nichtleitfähigen Verbindungen. Es wird davon ausgegangen, dass bei diesen Ätzschnitten vor allem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorliegt, sowie  $\text{In}_2\text{O}_3$  als leitfähige Verbindung. Die abgebildeten Zn  $L_3$ -Kanten können demnach vom Zink als Fremdatom im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder der darunterliegenden  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht stammen.

Die Absorptionslinien bei 1021,4eV an Probe  $\text{Al}_{RT}520$  nach 120s Ätzen und 1022,6eV an Probe  $\text{Al}_{HT}480$  nach 80s Ätzen werden auch an den Proben  $\text{Al}_{HT}490$ ,  $\text{Al}_{RT}500$  und  $\text{Al}_{HT}510$  detektiert. Auffallend ist, dass diese Absorptionslinie an allen Proben mit bei Raumtemperatur ( $RT$ ) gesputtertem ZnO:Al bei etwa 1021,3eV und an den Proben mit bei  $165^\circ\text{C}$  ( $HT$ ) gesputtertem ZnO:Al bei etwa 1022,7eV liegt. Das bedeutet, dass die ZnO:Al Präparation

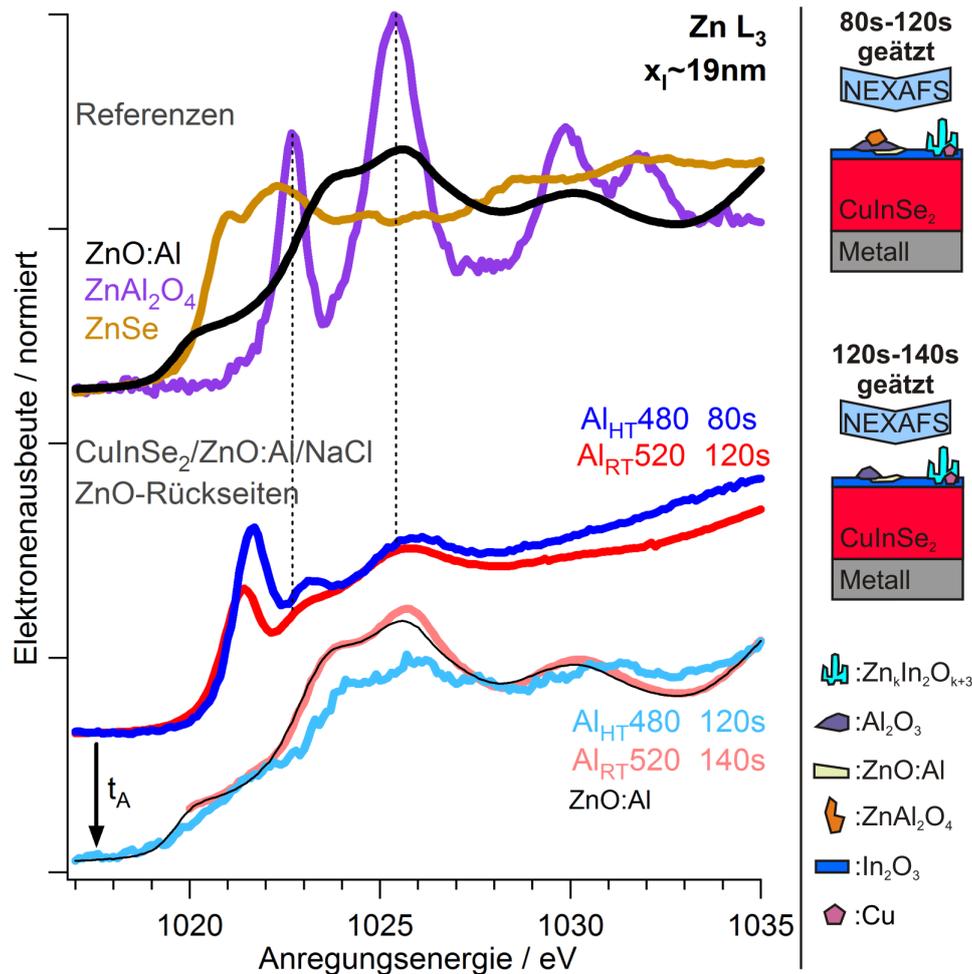


Abbildung 9.2: NEXAFS Zn L<sub>3</sub>-Kanten ausgewählter Referenzmaterialien und der auf NaCl präparierten ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Proben Al<sub>HT</sub>480 und Al<sub>RT</sub>520 nach jeweils 80s, 120s oder 140s Ätzen in 10%iger Essigsäure. Die Elektronenausbeute wurde über den Probenstrom gemessen und hat laut Frazer et al. [94] eine Informationstiefe  $x_I$  von etwa 19nm. Die Spektren sind normiert, so dass die Absorptionskante einen Intensitätssprung von 1 ausmacht und vertikal gegeneinander verschoben. Es werden jeweils zwei Messungen einer Probe nach verschiedenen Ätzdauern ( $t_A$ ) gezeigt. Den Messungen längerer  $t_A$  ist zum Vergleich ein Duplikat der ZnO:Al-Referenzmessung dünn hinzugefügt.

nicht nur Auswirkung auf die Menge der sich bildenden Fremdphasen, sondern auch auf ihre Elektronenkonfiguration hat.

Die in Abbildung 9.2 gezeigten NEXAFS-Spektren an den jeweils länger geätzten Proben (120s für  $\text{Al}_{HT}480$  und 140s für  $\text{Al}_{RT}520$ ), die in Abbildung 9.2 unten in hellem Blau und Rot dargestellt sind, zeigen deutlichere Parallelen zur  $\text{ZnO:Al}$ -Referenzmessung als die an den kürzer geätzten Proben aufgenommenen. Die hier nicht abgebildeten Messungen an den Proben  $\text{Al}_{HT}490$ ,  $\text{Al}_{RT}500$  und  $\text{Al}_{HT}510$  zeigen die gleiche Entwicklung. Aufgrund der guten Ätzbarkeit des  $\text{ZnO:Al}$  und der schlechten Ätzbarkeit des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  in 10%iger Essigsäure ist dies ein unerwartetes Ergebnis. In Kapitel 8 wird jedoch schon davon ausgegangen, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  durch das Ätzen des sie ursprünglich umschließenden  $\text{ZnO:Al}$  mechanisch von den Proben gelöst werden kann. Dadurch wird eventuell noch darunter liegendes  $\text{ZnO:Al}$  freigelegt. Da dieses mechanische Ablösen vor allem während des Spülens der Proben mit Wasser nach dem Ätzen geschieht, ist es plausibel, dass dieses  $\text{ZnO:Al}$  nicht mehr abgeätzt werden kann. Eine alternative oder auch ergänzende Erklärung ist die  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ -Bildung (mit  $k=5$  oder  $k=7$ ) an der  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO:Al}$ -Grenzfläche. Eine Phase, die, wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, schichtweise aus indium- und zinkhaltigen Lagen besteht. Indium und Zink behalten im  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  jeweils ihre Sauerstoffumgebung aus dem  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}$  bei.  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  kann durch die In-O-Bindungen gegenüber dem Ätzen mit 10%iger Essigsäure stabilisiert werden, wodurch es auf der Probe verbleibt. Da auf NEXAFS-Spektren vor allem die Bindungen zu den direkten Nachbarn Einfluss haben ist für eine  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ -Phase ein dem  $\text{ZnO:Al}$  Signal vergleichbares  $\text{Zn L}_3$ -Spektrum zu erwarten.

## 9.2 O K-Kante

Laut den "ChemSage" Simulationen des  $\text{ZnO:Al-CuInSe}_2$ -Systems besteht Konkurrenz zwischen den Oxiden  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}$ , die, wie in Tabelle 2.1 zu sehen, die Phasen niedrigster Bildungsenthalpien sind. Durch den Sauerstoffmangel bei der  $\text{CuInSe}_2$ -Deposition in einer PVD-Vakuumkammer verschärft sich diese Situation. Die in Abschnitt 8.2 mit XPS detektierten Anteile an Sauerstoff in nichtleitfähigen Phasen betragen in den  $HT$ - $\text{ZnO:Al}$ -Proben zwischen 37Atom% und 76Atom% und in den  $RT$ - $\text{ZnO:Al}$ -Proben 12Atom% bis 21Atom%. Sie wurden mit  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen erklärt. Die  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Phase konnte mithilfe des Zinkaugerparameters nachgewiesen werden. Für das Auftreten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lieferte die XPS-Methode nur indirekte Hinweise. NEXAFS-Messungen der O K-Kante sollen Aufschluss über die Umgebung der Sauerstoffatome in den Proben bringen. Die Auflösung der Anregungsenergie betrug etwa 0,1eV.

Abbildung 9.3 zeigt oben O K-Kanten von  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Pulverproben sowie einer auf Glas gesputterten  $\text{ZnO:Al}$ -Referenzprobe. Die kommerziell erhältlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - (98%ige Reinheit) und  $\text{In}_2\text{O}_3$ - (99,99%ige Reinheit) Pulver wurden nicht weiter untersucht. In der  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Referenz wurden mit  $XRD$ -Messungen keine identifizierbaren Fremdphasen festgestellt. Unter den Referenzspektren sind die an den  $\text{ZnO:Al/CuInSe}_2$ -Proben  $\text{Al}_{HT}480$ ,  $\text{Al}_{HT}490$  und  $\text{Al}_{RT}520$  aufgenommenen Elektronenausbeuten nach jeweils zwei verschiedenen Ätzdauern in 10%iger Essigsäure so abgebildet, dass sich die Ätzdauer  $t_A$  nach unten hin erhöht. Die Informationstiefe  $x_I$  der Messungen werden nach Frazer et al. [94] auf etwa 6nm

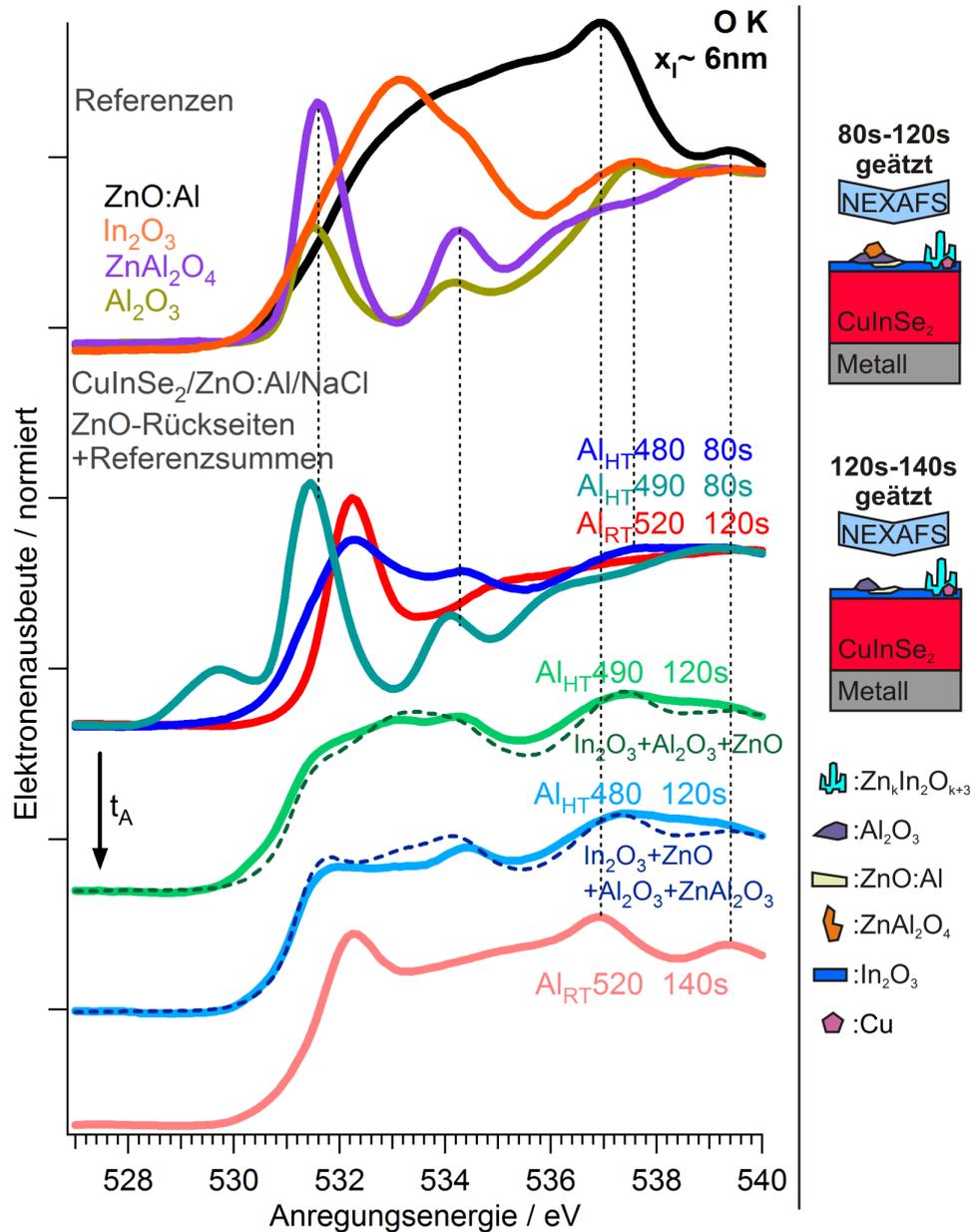


Abbildung 9.3: NEXAFS O K-Kanten der auf NaCl präparierten ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Proben Al<sub>HT</sub> 480, Al<sub>HT</sub> 490 und Al<sub>RT</sub> 520 nach jeweils 80s, 120s oder 140s Ätzen in 10%iger Essigsäure. Die Elektronenausbeute wurde über den Probenstrom gemessen, der laut Frazer et al. [94] eine Informationstiefe  $x_I$  von etwa 6nm aufweist. Die Spektren sind normiert, so dass die Absorptionskante einen Intensitätssprung von 1 ausmacht und vertikal gegeneinander verschoben. Es sind jeweils zwei Messungen einer Probe nach verschiedenen Ätzdauern ( $t_A$ ) dargestellt,  $t_A$  erhöht sich dabei nach unten hin.

geschätzt. Der tatsächliche Wert sollte aufgrund der Bandlücken im Material etwas höher liegen.

Wie schon bei der Zn  $L_3$ -Kante beobachtet, weichen die Spektren der kürzer geätzten Proben  $\text{Al}_{HT}480$ ,  $\text{Al}_{HT}490$  und  $\text{Al}_{RT}520$  stark von der  $\text{ZnO:Al}$ -Referenzmessung ab. Die Spektren zeigen Absorptionslinien zwischen 529,5eV und 535,5eV, die im  $\text{ZnO:Al}$ -Spektrum nicht zu finden sind. Der Vergleich mit den abgebildeten Referenzspektren zeigt zum Teil Parallelen zu  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Die Messung an Probe  $\text{Al}_{HT}490$  nach 80s Ätzen entspricht der  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Referenz bis auf eine Verschiebung um 0,1eV und eine zusätzliche Absorptionslinie bei 529,7eV. Die zusätzliche Absorptionslinie kann zum Beispiel auf Fehlstellen im  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  hinweisen. Die Verschiebung der Spektren zueinander lässt sich mit der mechanischen Ungenauigkeit des Monochromators erklären. Die Ungenauigkeit wurde, wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben, durch Vergleiche der Spiegelstromsignale auf  $\pm 0,7\text{eV}$  bestimmt. Sie wird durch eine korrigierte Darstellung der Spektren auf etwa  $\pm 0,3\text{eV}$  verringert. Dieser Fehler bleibt bestehen, da die Messungen zum Teil mit 14 Monaten Abstand aufgenommen wurden. In dieser Zeit kann sich die Sauerstoffabsorption des Röntgenspiegels im Strahlrohr durch Kontaminationen geändert haben, was die Kalibration der Energieachsen verfälscht.

Probe  $\text{Al}_{HT}480$  zeigt nach 80s Ätzen ein O K-Spektrum, das sowohl  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch  $\text{In}_2\text{O}_3$  Charakteristika aufweist. Das Maximum bei 532,2eV kann jedoch nicht durch die Summe dieser beiden Referenzspektren erklärt werden. Auch das an Probe  $\text{Al}_{RT}520$  nach 120s Ätzen aufgenommene Spektrum zeigt ein Maximum bei 532,2eV. Es kann sich hierbei um das Signal von Sauerstoffatomen handeln, die durch Fremdatome im  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{In}_2\text{O}_3$  vom Referenzmaterial abweichende Bindungspartner haben.

Die unten dargestellten Messungen an den Proben  $\text{Al}_{HT}480$ ,  $\text{Al}_{HT}490$  nach längerem Ätzen zeigen Strukturen wie sie durch Kombination der Referenzmessungen zu erklären sind. Hierzu wurden die Referenzspektren verschieden gewichtet aufaddiert. Diese Referenzsummenspektren sind jeweils gestrichelt dargestellt. Die Messung an Probe  $\text{Al}_{HT}480$  nach 120s Ätzen wird mit der Summe von 0,4 Teilen der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -, 0,2 Teilen der  $\text{ZnO:Al}$ -, 0,2 Teilen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und 0,2 Teilen der  $\text{ZnAl}_2\text{O}_3$ -Referenzspektren angenähert. Das an Probe  $\text{Al}_{HT}490$  nach 120s Ätzen aufgenommene Spektrum wird durch eine Summe aus 0,5 Teilen der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -, 0,35 Teilen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und 0,15 Teilen der  $\text{ZnO:Al}$ -Referenzspektren approximiert.

Die an Probe  $\text{Al}_{RT}520$  nach 140s aufgenommene Messung zeigt die Absorptionstruktur der  $\text{ZnO:Al}$ -Referenz mit einer zusätzlichen Absorptionslinie bei 532,3eV. Vergleichbare Absorptionslinien bei 532,5eV haben Thakur et al. [121] an O K-Kanten von  $\text{ZnO:Cu}$ -Proben beobachtet, wo diese mit der Kupferkonzentration stiegen. Hierbei kann es sich demnach um das Signal von an Zink und Kupfer gebundenem Sauerstoff im  $\text{ZnO:Al}$  oder  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  (mit  $k=5$  oder  $k=7$ ) handeln.

### 9.3 In $M_5$ -Kante

Die XPS-Untersuchungen der  $\text{ZnO:Al}/\text{CuInSe}_2$ -Proben in Abschnitt 8.2 zeigten nach bis zu 150s Ätzen des  $\text{ZnO:Al}$  in 10%iger Essigsäure maximal 3Atom% Indiumanteil an den  $\text{ZnO:Al}$ -Seiten der Proben. Auch die "ChemSage"-Simulationen in Abschnitt 2.2 sagen die Bildung von  $\text{In}_2\text{O}_3$  an der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzfläche voraus.

Die Bindungsform, in der Indium in den Proben vorliegt, lässt sich mit NEXAFS überprüfen. Hierzu wurden Referenzmessungen der In  $M_5$ -Absorptionskante an kommerziell erhältlichem  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Pulver sowie an auf Molybdän aufgedampftem  $\text{CuInSe}_2$  gemacht, die in Abbildung 9.4 oben gezeigt werden. Die Messungen der Elektronenausbeute über den Probenstrom haben laut Frazer et al. [94] eine Informationstiefe  $x_I$  von etwa 5nm. Wie bei den vorangehend genannten Informationstiefen ist auch diese aufgrund der Untersuchung von Halbleitern und Isolatoren vermutlich zu niedrig angegeben. Wie in Abschnitt 4.3 thematisiert, fehlen für eine Korrektur bislang weitere Experimente oder theoretische Betrachtungen. Die Auflösung der Anregungsenergie betrug etwa 0,1eV.

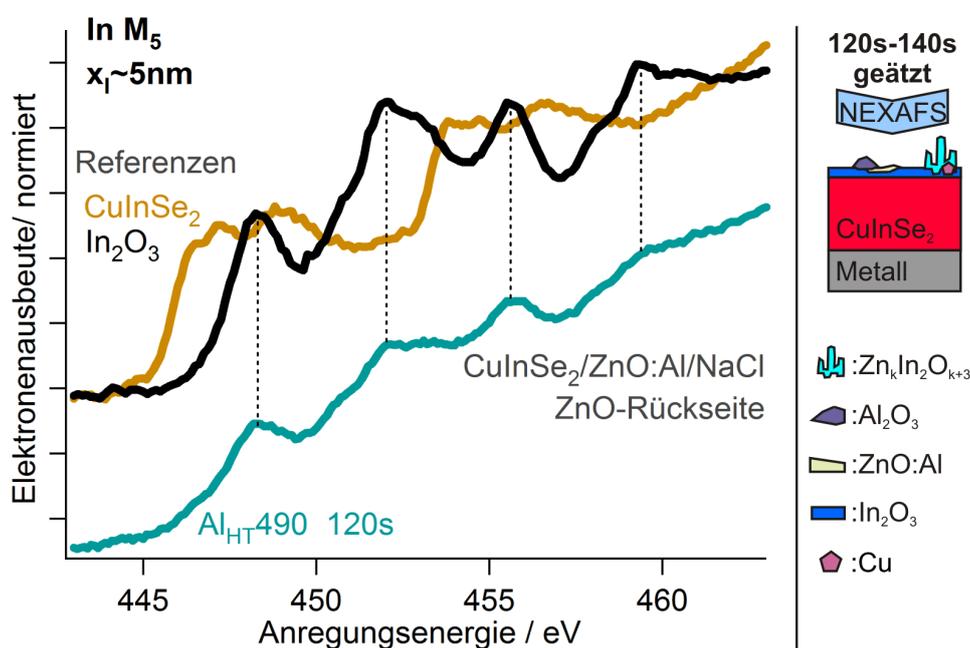


Abbildung 9.4: NEXAFS In  $M_5$ -Kanten ausgewählter Referenzmaterialien sowie der auf NaCl präparierten ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Probe Al<sub>HT</sub>490 nach jeweils 120s Ätzen in 10%iger Essigsäure. Die Elektronenausbeute wurde über den Probenstrom gemessen, der laut Frazer et al. [94] eine Informationstiefe  $x_I$  von etwa 5nm aufweist. Die Spektren sind so normiert, dass die Absorptionskante einen Intensitätssprung von 1 macht und sind vertikal gegeneinander verschoben.

Es wird deutlich, dass die abgebildete an Probe Al<sub>HT</sub>490 nach 120s Ätzen in 10%iger Essigsäure aufgenommene Messung,  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Absorptionsstrukturen zeigt. Die hier nicht abgebildeten Spektren der anderen ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Proben zeigen das gleiche Bild und lassen keine Abhängigkeit der In  $M_5$ -Kante von der Präparationstemperatur erkennen. Dieses Ergebnis entspricht der Schlussfolgerung aus Abschnitt 8.2, dass sich zwischen  $\text{CuInSe}_2$  und ZnO:Al eine geschlossene  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht bildet, die vom Ätzen mit 10%iger Essigsäure nicht angegriffen wird. Bei einer Informationstiefe von 5nm wird diese Schicht von den das NEXAFS-Signal ausmachenden Elektronen nicht komplett durchdrungen, so dass sich die darunter liegende  $\text{CuInSe}_2$ -Schicht nicht in der Kantenstruktur niederschlägt. Des Weiteren zeigen die Messungen, dass Indium im ZnO:Al keine Selenverbindungen bildet, sondern als  $\text{In}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  auftritt.

### 9.4 Cu $L_3$ -Kante

Die Cu  $L_3$ -Kanten entstehen beim Übergang von Elektronen aus Cu  $2p_{3/2}$ -Zuständen in freie 3d-Zustände. Die Absorptionslinien der Cu  $L_3$ -Kante werden mithilfe von Referenzmessungen den verschiedenen Oxidationszuständen des Kupfers zugeordnet. Todd et al. [122] untersuchen Oberflächenoxidationen an  $\text{CuFeS}_2$  und haben hierfür CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuS und  $\text{Cu}_2\text{S}$  als Referenzen gemessen. Die so bestimmten Absorptionslinien erlauben eine Unterscheidung zwischen  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Cu}^{2+}$  sowie zwischen an Sauerstoff und Schwefel gebundenem Kupfer. Die Absorptionslinien liegen laut Todd et al. [122] bei 931,0eV-931,4eV für  $\text{Cu}^{2+}$  in Sauerstoffbindung sowie 932,3eV-932,4eV für  $\text{Cu}^{2+}$  in Schwefelbindungen. Die Absorptionslinien von  $\text{Cu}^+$  sind bei höheren Anregungsenergien von 933,6eV in Sauerstoffbindungen sowie 934,6eV in Schwefelbindung zu finden. Thakur et al. [121] untersuchen  $\text{ZnO:Cu}$  und haben hierfür ebenfalls CuO und  $\text{Cu}_2\text{O}$  als Referenzen gemessen. Ihre Werte liegen bei 932,2eV für  $\text{Cu}^{2+}$  in CuO und etwa 934,5eV für  $\text{Cu}^+$  in  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Im  $\text{ZnO:Cu}$  sehen Thakur et al. [121] drei Absorptionslinien, die sie, abweichend von ihren eigenen Referenzmessungen,  $\text{Cu}^+$  bei 934,5eV,  $\text{Cu}^{2+}$  bei 930eV und  $\text{Cu}^{3+}$  bei 931,4eV zuordnen.

Die  $\text{ZnO:Al}/\text{CuInSe}_2$ -Proben, die in Abschnitt 8.2 mit XPS untersucht wurden, zeigten dort nach bis zu 150s Ätzen in 10%iger Essigsäure maximal 1Atom% Kupfer an ihren  $\text{ZnO:Al}$ -Seiten. Ein niedriger Kupfergehalt an den untersuchten Oberflächen bestätigte sich auch in den NEXAFS-Untersuchungen, weshalb die Absorption wegen der geringen Elektronenausbeute an dieser Kante im Folgenden über das Fluoreszenzsignal ausgewertet wird. Das Fluoreszenzlicht wurde mit einem Bruker XFlash 5010 Fluoreszenzspektrometer detektiert. Dieses erlaubt, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, die Beschränkung auf einzelne Fluoreszenzlinien, deren Integral, aufgetragen über die Anregungsenergie, die NEXAFS-Kante erzeugt. Die Informationstiefe  $x_I$  dieser Messungen beträgt  $2,1\mu\text{m}$  und ergibt sich aus der Absorptionslänge von Photonen der genutzten Cu L-Fluoreszenzlinie mit 929,7eV in ZnO nach Henke et al. [123, 124]. Sie reicht somit weit in den  $\text{CuInSe}_2$ -Absorber hinein, wodurch die Ätzdauer an Einfluss auf die Spektren verliert. Auch durch die maximale  $\text{ZnO:Al}$ -Schichtdicke von 550nm kann der darunterliegende Absorber untersucht werden. Die Auflösung der Anregungsenergie betrug etwa 0,3eV.

Abbildung 9.5 zeigt Cu  $L_3$ -Kanten einer  $\text{CuInSe}_2$ -Referenz, die mit PVD auf Molybdän aufgebracht wurde, sowie die Spektren ausgewählter  $\text{ZnO:Al}/\text{CuInSe}_2$ -Proben.

Das in Abbildung 9.5 blau dargestellte Fluoreszenzspektrum der bei maximal 480°C präparierten Probe  $\text{Al}_{HT}480$  entspricht der  $\text{CuInSe}_2$ -Referenzmessung, die als dünne schwarze Linie jeweils mit eingezeichnet ist.

In Grüntönen sind zwei Spektren, die an den bei maximal 490°C präparierten Proben  $\text{Al}_{HT}490$  und  $\text{Al}_{HT}490\text{K}$  nach 120s und 60s Ätzen aufgenommen wurden, dargestellt. Die beiden Proben unterscheiden sich, wie Tabelle 6.1 zu entnehmen, durch das verwendete Salzsubstrat.  $\text{Al}_{HT}490$  wurde auf NaCl präpariert,  $\text{Al}_{HT}490\text{K}$  auf KBr. Beide Spektren zeigen deutliche Parallelen zur  $\text{CuInSe}_2$ -Referenzmessung, wobei das an  $\text{Al}_{HT}490\text{K}$  aufgenommene Spektrum noch näher an der Referenzmessung verläuft als das an  $\text{Al}_{HT}490$  aufgenommene.

Die Absorptionslinien zwischen 929,2eV und 930,4eV, die am Spektrum von Probe  $\text{Al}_{HT}490\text{K}$  sowie an denen der bei höheren Temperaturen präparierten Proben zu beobachten sind, liegen

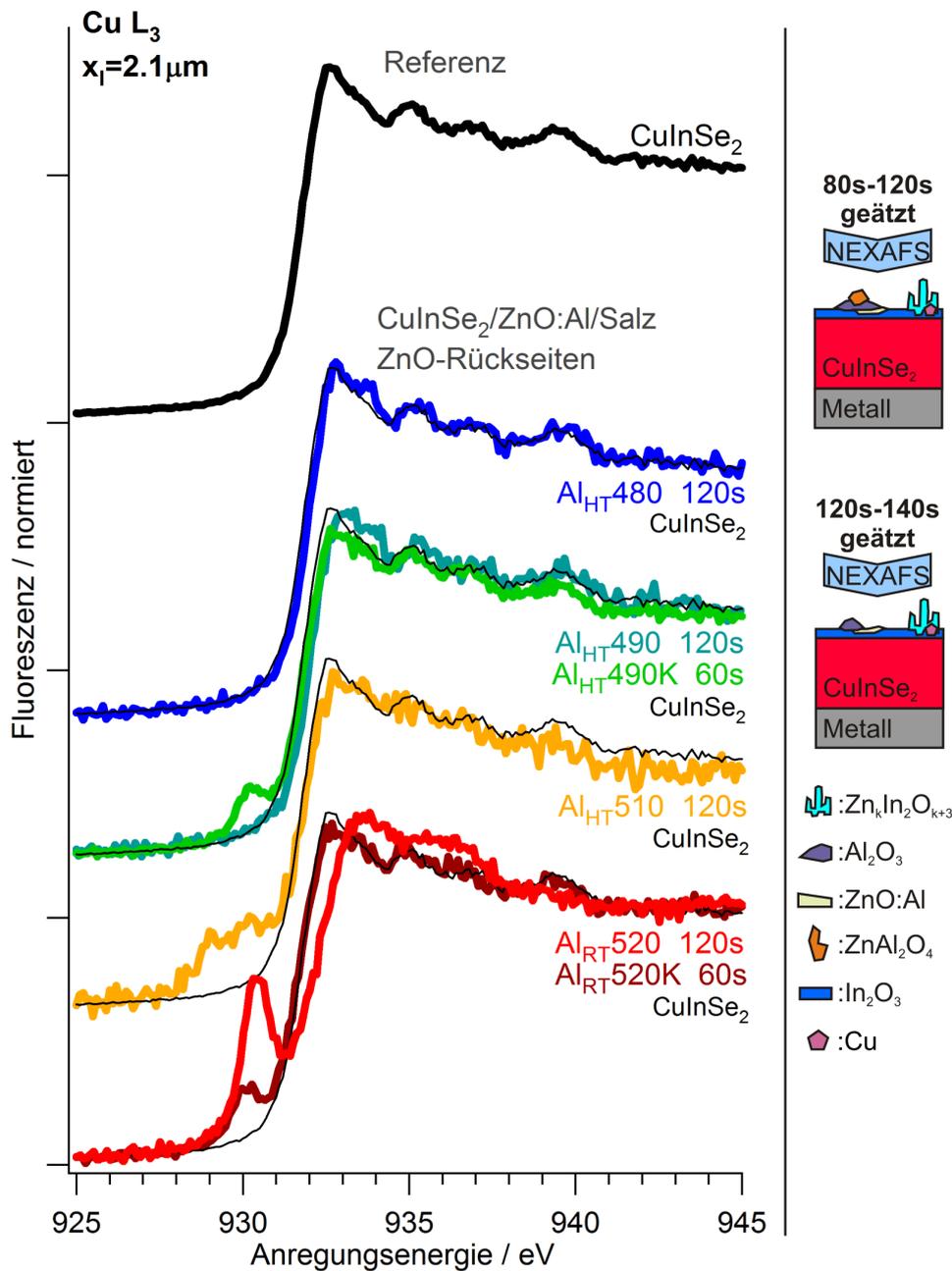


Abbildung 9.5: NEXAFS Cu L<sub>3</sub>-Kanten der auf NaCl präparierten ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Proben Al<sub>HT</sub>480, Al<sub>HT</sub>490, Al<sub>HT</sub>490K, Al<sub>HT</sub>510, Al<sub>RT</sub>520 und Al<sub>RT</sub>520K (Details siehe Tabelle 6.1) nach 60s, 80s, 120s oder 140s Ätzen in 10%iger Essigsäure. Mit einer Informationstiefe  $x_I = 2,1 \mu\text{m}$  wurde das Fluoreszenzsignal gemessen. Die Spektren sind normiert, so dass die Absorptionskante einen Intensitätssprung von 1 ausmacht und anschließend vertikal gegeneinander verschoben. Duplikate der CuInSe<sub>2</sub>-Referenzmessung sind den Messungen an den Proben zum Vergleich dünn hinzugefügt.

## Kapitel 9. NEXAFS-Messungen an $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen

---

im Bereich der von Todd et al. [122] (931,0eV-931,4eV) und Thakur et al. [121] (932,2eV) bestimmten Werte für  $\text{Cu}^{2+}$  in Sauerstoffbindungen. Bei den Messungen an  $\text{Zn}_{0,997}\text{Cu}_{0,003}\text{O}$  von Thakur et al. [121] übersteigen diese Linien die eigentliche Absorptionskante um etwa das zehnfache. daher ist davon auszugehen, dass es sich in den  $\text{ZnO:Al}/\text{CuInSe}_2$ -Proben um geringe Mengen  $\text{Cu}^{2+}$  handelt.

Die gelb dargestellte Absorptionsstruktur von Probe  $\text{Al}_{HT}510$  weicht auch bei Anregungsenergien über 932,7eV immer stärker von der  $\text{CuInSe}_2$ -Referenz ab. Die Abweichungen, sowie die Absorptionslinien zwischen 929,2eV und 930,4eV, weisen auf Cu-O-Verbindungen hin. Sie sind jedoch so gering, dass immer noch vor allem Kupfer im  $\text{CuInSe}_2$ -Kristall detektiert wird.

Die hellrot dargestellte Messung an Probe  $\text{Al}_{RT}520$  zeigt eine deutlich vom  $\text{CuInSe}_2$ -Referenzspektrum abweichende Absorptionsstruktur. Die intensivste Absorption wechselt von 932,6eV im  $\text{CuInSe}_2$  zu 933,6eV und auch die Feinstruktur bei höheren Anregungsenergien ändert sich. Die Absorption bei 933,6eV entspricht genau dem von Todd et al. [122] genannten Wert für  $\text{Cu}^+$  in Sauerstoffbindungen, wie er in  $\text{Cu}_2\text{O}$  gemessen wurde. Das dort veröffentlichte  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Referenzspektrum ähnelt dem an Proben  $\text{Al}_{RT}520$  gemessenen jedoch nur in Teilen. Übereinstimmung gibt es beim Maximum (933,6eV). Bei Anregungsenergien oberhalb des Maximums zeigt das  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Spektrum einen stärkeren Abfall der Absorption mit steigender Anregungsenergie als Probe  $\text{Al}_{RT}520$  und eine weitere sehr schwache Absorptionslinie bei etwa 938,0eV. Allerdings räumen Todd et al. [122] ein, dass ihre  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Probe mit einer CuO-Kontamination versehen ist, womit eine zusätzliche Absorptionslinie bei 931,0eV erklärt wird. Es liegt der Schluss nahe, dass es sich bei den an Probe  $\text{Al}_{RT}520$  aufgenommenen Cu  $L_3$ -Kanten um eine Mischung aus dem Signal einer Cu-O-Verbindung an der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ - beziehungsweise  $\text{CuInSe}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche und der darunter verbleibenden  $\text{CuInSe}_2$ -Phase handelt, die durch die hohe Informationstiefe zustande kommt.

Entsprechend dem in Abschnitt 8.2 aufgestellten Modell der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzfläche diffundiert Kupfer ab einer bestimmten Temperatur durch die Umwandlung von  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}$  in  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  mit  $k=5$  oder  $k=7$  ins  $\text{ZnO:Al}$ . Das Kupfer kann also als Dotierung im  $\text{ZnO:Al}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  oder als eigene  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Phase vorliegen.

Die dunkelrot dargestellte Messung an Probe  $\text{Al}_{RT}520\text{K}$  zeigt weiterhin eine  $\text{CuInSe}_2$ -typische Absorptionskante sowie eine Absorptionslinie bei 930,2eV. Die beiden Proben  $\text{Al}_{RT}520$  und  $\text{Al}_{RT}520\text{K}$  unterscheiden sich lediglich durch ihr Salzsubstrat. Anscheinend fördert die Gegenwart von Natrium die Kupferdiffusion beziehungsweise die Bildung von  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  mit  $k=5$  oder  $k=7$ , wohingegen Kalium die  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO:Al}$ -Grenzfläche stabilisiert.

# Kapitel 10

## Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, Phasenbildung und Diffusion an den  $\text{CuInSe}_2/\text{i-ZnO}$ - und  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen zu untersuchen, die in Chalkopyritbasierten Superstratsolarzellen der Stapelfolge  $\text{Au/Cu(In,Ga)Se}_2/\text{i-ZnO/ZnO:Al/Glas}$  beziehungsweise in Tandemsolarzellen folgenden Aufbaus  $\text{ZnO:Al/i-ZnO/CuGaSe}_2/\text{ZnO:Al/Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo/Glas}$  relevant sind und ihre Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen zu verstehen. Dies gelang auf theoretischer sowie experimenteller Grundlage.

Mit "ChemSage"-Simulationen der  $\text{i-ZnO-CuInSe}_2$ - und  $\text{ZnO:Al-CuInSe}_2$ -Systeme wurde in Kapitel 2 gezeigt, dass die Bildung von  $\text{In}_2\text{O}_3$  beim Kontakt zwischen  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{i-ZnO}$ , beziehungsweise  $\text{ZnO:Al}$ , nach den Gesetzen der Thermodynamik im Temperaturbereich von  $27^\circ\text{C}$  bis  $527^\circ\text{C}$  energetisch am günstigsten ist. Ein  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Probenquerschnitt zeigte, dass das  $\text{In}_2\text{O}_3$  eine Trennschicht zwischen  $\text{ZnO}$  und  $\text{CuInSe}_2$  bildet und bestätigt somit diese Theorie. Die am  $\text{ZnO:Al-CuInSe}_2$ -System durchgeführten Berechnungen wiesen außerdem auf die Bildung von  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  und, ab  $\text{Al/O}$ -Verhältnissen von 0,5 und mehr sowie Temperaturen über  $490^\circ\text{C}$ , auch auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hin. Diese Al-O-Verbindungen sind energetisch sogar günstiger als das  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Wie in Kapitel 3 erläutert wurde, sind sie jedoch hochohmig, weshalb ihre Bildung beim Einsatz von  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen in Solarzellen zu unterbinden ist.

Um die simulierte  $\text{In}_2\text{O}_3$ -,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung an den  $\text{CuInSe}_2/\text{i-ZnO}$ - beziehungsweise  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen zu überprüfen, wurde ein spezielles Verfahren entwickelt, bei dem  $\text{i-ZnO}$  beziehungsweise  $\text{ZnO:Al}$  und danach  $\text{CuInSe}_2$  auf  $\text{NaCl}$ - und  $\text{KBr}$ -Einkristalle abgeschieden wurden. Die Ausarbeitung dieses Verfahrens ist in Kapitel 6 beschrieben. Die Abscheidung auf Salzeinkristallen erlaubt ein Ablösen der Proben vom Substrat, wodurch diese nach der Deposition umgedreht werden können. So konnten die oberflächensensitiven XPS- und NEXAFS-Untersuchungen an den  $\text{ZnO/CuInSe}_2$ -Proben, durch schrittweises Abätzen der nun oben liegenden  $\text{ZnO}$ -Schicht, nach und nach an die interessierende Grenzfläche angenähert werden.

An der für Chalkopyritsuperstratsolarzellen relevanten  $\text{CuInSe}_2/\text{i-ZnO}$ -Grenzfläche wurde in Kapitel 7 erstmals die Bildung von  $\text{In}_2\text{O}_3$  mit XPS-Messungen detailliert nachgewiesen. Außerdem wurde mithilfe der durch das Ätzverfahren ermöglichten Tiefenprofile eine  $\text{CuInSe}_2$ -Depositionstemperaturabhängigkeit der Zinkdiffusion durch die  $\text{CuInSe}_2$ -Schicht sowie der Indium- und vor allem Kupferdiffusion durch die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Trennschicht in das  $\text{i-ZnO}$  entdeckt. Diese konnte mit

## Kapitel 10. Zusammenfassung

---

einer  $Zn_kIn_2O_{k+3}$ -Phasenbildung mit  $k=5$  oder  $k=7$  an der  $In_2O_3/i-ZnO$ -Grenzfläche erklärt werden, auf die XPS-Messungen an der  $In_2O_3/i-ZnO$ -Grenzfläche bei Depositionstemperaturen von  $520^\circ C$  hinwiesen.

Die Untersuchung der  $ZnO:Al/CuInSe_2$ -Grenzfläche, die im Hinblick auf Chalkopyrittandemsolarzellen von Interesse ist, erfolgte in den Kapiteln 8 und 9. Mit XPS-Messungen konnte das Auftreten hochohmiger zink- und oder sauerstoffhaltiger Phasen beobachtet werden. Über den Augerparameter wurde  $ZnAl_2O_4$  als eine dieser Phasen identifiziert. Außerdem wurde das Auftreten von  $Al_2O_3$  gefolgert. Die Auflösung der aus diesen Phasen stammenden Signale gelang durch das genutzte Ätzverfahren. Durch selektives Ätzen des  $ZnO:Al$  wurden die geringen  $ZnAl_2O_4$ - und  $Al_2O_3$ -Anteile auf der Probenoberfläche, über die Nachweisgrenze der XPS-Methode hinaus, erhöht.

An den  $ZnO:Al/CuInSe_2$ -Proben wurde im Vergleich zu den  $i-ZnO/CuInSe_2$ -Proben eine geringe Abhängigkeit der Phasenbildung und Diffusion von der  $CuInSe_2$ -Depositionstemperatur beobachtet. Dies konnte mit einer Verstärkung der  $In_2O_3$ -Trennschicht durch  $Al_2O_3$  erklärt werden, wodurch die  $Zn_kIn_2O_{k+3}$ -Phasenbildung und somit die Kupferdiffusion gemindert wird. Bei den  $CuInSe_2/ZnO:Al$ -Grenzflächenreaktionen konnte eine Abhängigkeit von der Präparationsmethodik des  $ZnO:Al$  sowie dem Vorkommen von Natrium beziehungsweise Kalium aufgezeigt werden. Durch Sputtern des  $ZnO:Al$  bei Raumtemperatur und Beigabe von Kalium anstelle von Natrium konnten die Anteile nicht leitfähiger Phasen deutlich vermindert werden.

Die NEXAFS-Messungen der  $In M_5$ -Kante gaben Hinweise, dass  $Zn_kIn_2O_{k+3}$  mit  $k=5$  oder  $k=7$  und  $In_2O_3$  die einzigen im  $ZnO:Al$  auftretenden Indiumphasen sind. Die aufgrund der XPS-Messungen in Betracht gezogenen  $In-Se$ -Verbindungen konnten somit ausgeschlossen werden. Über die Form der  $O K$ -Kante konnten  $Al_2O_3$ - oder auch  $ZnAl_2O_4$ -Verbindungen nachgewiesen werden. Mit der Auswertung der  $Cu L_3$ -Kante konnte eine leichte Temperaturabhängigkeit der Kupferdiffusion ins  $ZnO:Al$  aufgezeigt werden sowie die deutliche Unterbindung dieser durch Zugabe von Kalium anstelle des Natriums.

Die bei der Deposition von  $CuInSe_2$  auf  $i-ZnO$  bestätigte  $In_2O_3$ -Schicht stellt in einer Superstratsolarzelle kein generelles Problem dar.  $In_2O_3$  wird alternativ zu  $ZnO$  als TCO in Chalkopyritsolarzellen verwendet. Wie in Abschnitt 3.3.2 erläutert, erfährt  $In_2O_3$  durch die auftretenden Sauerstofffehlstellen eine n-Dotierung. Die mit steigender Depositionstemperatur des  $CuInSe_2$  einsetzende Diffusion von Kupfer ins  $i-ZnO$  und Zink ins  $CuInSe_2$  kann die n-Dotierung jedoch aufheben, da  $Cu_{In/i}^-$  und  $Zn_{In}^-$  im  $In_2O_3$  p-dotierend wirken.

Bei der Abscheidung von  $CuInSe_2$  auf  $ZnO:Al$  zeigen sich diese Diffusionsprozesse um ein Vielfaches geringer. Problematisch für den Einsatz in Tandemsolarzellen ist jedoch die Bildung der nicht leitfähigen Phasen  $ZnAl_2O_4$  und  $Al_2O_3$ . Die aufgezeigte Abhängigkeit des Auftretens dieser Phasen von der  $ZnO:Al$ -Präparation und dem Natriumvorkommen bietet aber Möglichkeiten diese zu unterbinden.

# Anhang A

## Anhang

### A.1 Bezeichnung der Photoionisationslinien

Die Nomenklatur zur Bezeichnung der einzelnen Linien ergibt sich aus den Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $s$  des, bzw. bei Augerlinien, der beteiligten Elektronenniveaus des Atoms. Sie unterscheidet sich aus historischen Gründen für Primärelektronen und Augerelektronen.

Zur Beschreibung der Primärelektronenlinien werden die Quantenzahlen des Drehimpulses ( $l$ ) und des Spins ( $s$ ) zum Gesamtdrehimpuls ( $j$ ) addiert, es gilt:  $j = l + s$ , somit kann  $j$  Werte wie  $1/2, 3/2, 5/2, \dots$  annehmen. Des Weiteren wird der Wert der Drehimpulsquantenzahl ( $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) mit einem Buchstaben ( $s, p, d, f, \dots$ ) ausgedrückt. Die drei ein Ionisationsniveau bestimmenden Werte, zum Beispiel  $n = 1, l = 0 \rightarrow s$  und  $j = 1/2$ , werden dann einfach hintereinander gereiht zu  $1s_{1/2}$ .

Zur Benennung der Augerlinien wird die aus der Röntgenforschung übliche Nomenklatur genutzt. Der Hauptquantenzahl ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) werden die Buchstaben  $K, L, M, N, \dots$  zugeordnet. Ein Suffix nummeriert die möglichen Kombinationen von  $l$  und  $j$  aufsteigend durch ( $l = 0, j = 1/2 \rightarrow 1; l = 1, j = 1/2 \rightarrow 2; l = 1, j = 3/2 \rightarrow 3$ ). Die Niveaus heißen also:  $K, L_1, L_2, L_3, M_1, M_2, \dots$ , jeweils die drei am Augerübergang Beteiligten werden hintereinander genannt. An erster Stelle steht hierbei das Niveau, aus dem das Primärelektron ionisiert wurde, dann das Niveau, aus dem ein zweites Elektron mit dem eben entstandenen Loch rekombiniert und an dritter Stelle das Niveau, aus dem das eigentliche Augerelektron durch die bei der Relaxation frei werdende Energie ionisiert wird.

### A.2 Auszug der verwendeten "ChemSage"-Datenbank

Die Datenbankeinträge der in den "ChemSage"-Kalkulationen dieser Arbeit relevanten Phasen sind im Folgenden aufgeführt. Mit einem N beginnt der Part in dem die Formel der Verbindung, gefolgt von Datum und Quelle des Eintrages, angegeben wird. Mit s\*s werden Einträge zu festen Phasen des Materials eingeleitet mit g\*g Einträge zur Gasphase. Die Einträge folgen dann einem festen, durch Kommata getrennten Schema. Die ersten vier Einträge sind die Koeffizienten  $a - d$  der Wärmekapazität  $c^0/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  bei Standardbedingungen (298,15K 1bar). Es gilt:  $c^0 = a + by + cy^{-2} + dy^2$ . Es folgen Angaben zum Temperaturbereich der Werte. Zu erst die minimale Temperatur in K, dann die maximale Temperatur der Angabe und zuletzt

## Kapitel A. Anhang

---

die als Standard definierte Temperatur 298,15K. Die letzten vier Einträge sind die Enthalpie in J/mol bei Standardbedingungen gefolgt von einer Fehlerangabe, sowie die Entropie in J/K bei Standardbedingungen mit Fehler. Mit einem C begonnene Zeilen enthalten Kommentare die vom Programm nicht beachtet werden.

N AlO,J,99,11,17,R,6a

g\*g,30.342,7.389,-0.126,,298.,2000.,298.15,66897.,,218.384,

N AlO<sub>2</sub>,C,75,10,05,R,1

g\*g,12.716,2.893,-1.742,-1.046,298.,1500.,298.15,-44.0,20,58.7,4

N Al<sub>2</sub>O,J,00,10,18,R,6A

g\*g,59.965,1.243,-0.799,,298.,2000.,298.15.,-145201.,,252.329,

N Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,J,99,11,17,R,6a

g\*g,81.575,0.833,-1.356,,298.,2000.,298.15,-394601.,,280.981,

N Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,J,99,11,17,R,6a

s\*s,117.487,10.376,-3.711,,298.,2327.,298.15,-1675692.,,50.949,

N AlSe,C,77,08,30,R,28

g\*g,8.904.,.02,-0.497,,298.,2000.,298.15,52.9,3,58.1,

N Al<sub>2</sub>Se,C,77,08,30,R,28

g\*g,13.2.,.37,-2.3,,298.,2000.,298.15,50.,5.,68.6,3.

C Heat capacity the same as for Al<sub>2</sub>O.

N Al<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>,C,77,08,30,R,28

g\*g,15.2,5.1,-3.8,-1.5,298.,2000.,298.15,18.1,,73.8,3.

C Heat capacity the as for Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

N Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,C,77,08,30,R,28

s\*s,25.75,8.2,,298.,1220.,298.15,-135.5,6.,37.,7.

N Ar,C,74,10,31,R,18

g\*g,4.97,,,,298.,2000.,298.15,0.0,0.0,36.98,

N Cu,C,76,07,27,R,1

s\*s,5.7613,1.2831,-0.2564,-0.1966,298.,1357.,298.15,0.,0,7.913,0.04

g\*g,20.786,,,,298.,1358,298,337146,,166.310,

N Cu<sub>2</sub>,J,98,06,28,R,1

g\*g,37.388,0.741,-0.092,,298.,3000.,298.15,485344,,241.718,

N CuSe,J,99,26,02,R,6A

s\*s,54.810,,,,298.,326.,298.15,-41840.,,78.241,

## A.2. Auszug der verwendeten "ChemSage"-Datenbank

---

g\*g,37.359,0.033,-0.113,,298.,2000.,298.,309616.,,264.747,

N Cu<sub>2</sub>Se,J,99,26,02,R,6A

s\*s,58.576,77.404,,298.,395.,298.15,-65270.,,129.704,

N CuInSe<sub>2</sub>,C,88,10,25,R,

s\*s,29.,0.156,-4.,,298.,1263.,298.15,-49.8,2.4,39.55,

N CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>,J,13,01,30,R,

s\*s,126.79,472.89,,298.,1000.,298.15,-411941.43,,390.20,

N CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>,J,13,01,30,R,

s\*s,190.54,760.70,,298.,1000.,298.15,-663419.96,,604.33,

N CuO,C,76,07,27,R,1

s\*s,10.476,4.007,-1.406,,298.,1383.,298.15,-37.25,0.5,10.18,0.1

g\*g,8.0336,1.3437,0.1499,-0.2095,298,3000,298.15,58.9,8,56.07,0.1

N Cu<sub>2</sub>O,C,76,07,27,R,1

s\*s,16.3264,2.6942,-1.8263,1.6873,298.,1509.,298.15,-40.7,0.5,22.213,0.08

N In,C,93,10,29,R,6A

s\*s,2.618,9.517,-0.8287,,298.,430.,298.15,0.0,,13.81,0.2

g\*g,5.418,0.5646,-0.5684,,298.,2500.,298.15,58.84,,41.50,

N In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,J,13,02,01,R,6A

s\*s,122.687,8.1,-2.197,,298.,2183.,298.15,-925919.,,104.182,

N InSe,J,13,02,01,R,6A

s\*s,45.438,16.318,,298.,933.,298.15,-92257,,81.588,

g\*g,37.363,0.025,-0.117,,298.,2000.,298.15,234304.,,263.592,

N In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,J,13,02,01,R,6A

s\*s,75.730,12.552,,298.,813.,298.15,-129704.,,129.704,

N In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,J,13,02,01,R,6A

s\*s,59.915,270.496,,298.,470.,298.15,-326352.,,201.250,

N O,C,94,02,08,R,1

g\*g,5.02,-0.012,-0.059,0.0021,298.,3000.,298.15,59.52,0.03,38.47,

N O<sub>2</sub>,C,94,02,08,R,1

g\*g,6.965,1.547,-0.0044,-0.0243,298.,3000.,298.15,0.,0.,49.00,0.0

N O<sub>3</sub>,C,94,02,08,R,1

g\*g,12.96,0.479,-0.0372,,298.,2000.,298.15,34.1,0.4,57.080,

## Kapitel A. Anhang

---

N Se,J,09,05,18,R,6A

s\*s,17.891,25.104,,298.,493.,298.15,0.,42.258,  
g\*g,21.464,1.506,-0.092,,298.,2000.,298.15,235350,,176.715,

N Se2,J,09,05,18,R,6A

g\*g,44.601,-2.657,-0.251,,298.,2000.,298.15,136699,,243.618,

N Se3,J,09,05,18,R,6A

g\*g,58.145,3.038,-0.222,,298.,2000.,298.15,173518,,315.038,

N Se4,J,09,05,18,R,6A

g\*g,83.082,0.033,-0.251,,298.,2000.,298.15,180631,,379.204,

N Se5,J,09,05,18,R,6A

g\*g,107.926,0.088,-0.590,,298.,2000.,298.15,135444,,385.359,

N Se6,J,09,05,18,R,6A

g\*g,132.905,0.067,-0.594,,298.,2000.,298.15,132515,,433.613,

N Se7,J,09,05,18,R,6A

g\*g,157.762,0.113,-0.828,,298.,2000.,298.15,141302,,486.474,

N Se8,J,09,05,18,R,6A

g\*g,182.740,0.092,-0.494,,298.,2000.,298.15,152176,,531.159,

N SeO,J,09,05,18,R,6A

g\*g,34.936,1.506,-0.368,,298.,2000.,298.15,62341,,233.994,

N SeO2,J,09,05,18,R,6A

s\*s,69.580,3.891,-1.105,,298.,601.,298.15,-225099,,66.693,  
g\*g,52.844,3.088,-0.992,,298.,2000.,298.15,-107842,,264.998,

N SeO3,J,09,05,18,R,6A

s\*s,14.602,205.016,,298.,394.,298.15,-170288,,96.232,

N Se2O5,J,09,05,18,R,6A

s\*s,141.001,42.677,-2.343,,298.,397.,298.15,-413379,,158.992,

N Zn,J,99,11,17,R,6a

s\*s,21.334,11.648,0.054,,298.,693.,298.15,0.0,,41.631,  
g\*g,20.786,,298.,2500.,298.15,130415.,,160.988,

N ZnAl2O4,J,99,11,17,R,6a

s\*s,166.523,15.481,-4.602,,298.,1300.,298.15,-2071289,,87.027,

---

### A.3. XPS-Anpassungswerte der i-ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben

---

N ZnIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, J, 13, 01, 30, R,  
s\*s, 89.39, 8.19, -1.47, 298., 1000., 298.15, -679118.21, 78.64,

N ZnO, J, 99, 11, 17, R, 6a  
s\*s, 45.338, 7.289, -0.573, 298., 2242., 298.15, -350619., 43.639,

N ZnSe, J, 98, 11, 03, R, 6A  
s\*s, 50.166, 5.774, 298., 1799., 298.15, -170297., 77.659,  
g\*g, 37.380, 0.017, -0.109, 298., 2000., 298.15, 237232., 249.827,

N ZnSeO<sub>3</sub>, J, 13, 02, 01, R, 6A  
s\*s, 77.195, 55.229, 298., 894., 298.15, -652285., 98.324,

### A.3 XPS-Anpassungswerte der i-ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben

Im Folgenden sind die Parameter der Anpassung mit Voigtfunktionen der XPS-Messungen aus Kapitel 7 an den Proben i480 und i520 aufgezeigt, wie sie mit dem Programm "Peakfit" [89] erstellt wurden. Es ist jeweils die Bindungsenergie ( $E_B$ ) des Funktionsmaximums in eV und die Amplitude ( $A$ ) als Zählrate pro Sekunde (englisch:cps) angegeben die Halbwertsbreite betrug für alle Funktionen 1,4eV.

Tabelle A.1: Bindungsenergie ( $E_B$  in eV) und Amplitude ( $A$  in cps) der Voigtfunktionen mit denen die einzelnen XPS-Messungen der  $Zn2p_{3/2}$ -Linien der Proben i480 und i520 angepasst wurden. Die Halbwertsbreite der Funktionen betrug jeweils 1,4eV.

<b>Zn2p<sub>3/2</sub></b>				
<b>i480</b>		Linie 1	Linie 2	Linie 3
CuInSe <sub>2</sub> -	$E_B/\text{eV}$	1021,9	1022,7	1023,6
Front	$A/\text{cps}$	8590	35113	11201
ZnO	$E_B/\text{eV}$	1021,6	1022,3	1023,2
0s	$A/\text{cps}$	5154	37578	14964
ZnO	$E_B/\text{eV}$	1021,9	1022,7	1023,6
25s	$A/\text{cps}$	8590	35113	11201
ZnO	$E_B/\text{eV}$	1022,1	1022,8	1023,7
35s	$A/\text{cps}$	18405	21355	5063
ZnO	$E_B/\text{eV}$	1022,0	1022,7	1023,8
45s	$A/\text{cps}$	19638	17879	3459
ZnO	$E_B/\text{eV}$	1022,0	1022,9	
55s	$A/\text{cps}$	11643	4980	
<b>i520</b>		Linie 1	Linie 2	Linie 3
CuInSe <sub>2</sub> -	$E_B/\text{eV}$	1021,2	1022,0	1022,9
Front	$A/\text{cps}$	3827	16428	4792
ZnO	$E_B/\text{eV}$	1021,6	1022,4	1023,3
0s	$A/\text{cps}$	3830	22110	8000
ZnO	$E_B/\text{eV}$	1021,8	1022,6	1023,6
25s	$A/\text{cps}$	8168	28539	11093
ZnO	$E_B/\text{eV}$	1022,0	1022,8	1023,8
35s	$A/\text{cps}$	11979	14736	2812
ZnO	$E_B/\text{eV}$	1022,1	1023,0	
45s	$A/\text{cps}$	10508	6016,6	
ZnO	$E_B/\text{eV}$	1021,7	1022,4	1023,3
55s	$A/\text{cps}$	5835	12707	3518

### A.3. XPS-Anpassungswerte der i-ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben

Tabelle A.2: Bindungsenergie ( $E_B$  in eV) und Amplitude ( $A$  in cps) der Voigtfunktionen mit denen die einzelnen XPS-Messungen der O1s-Linien der Proben i480 und i520 angepasst wurden. Die Halbwertsbreite der Funktionen betrug jeweils 1,4eV.

<b>O1s</b>							
<b>i480</b>		Linie 1	Linie 2	Linie 3	Linie 4	Linie 5	Linie 6
ZnO	$E_B/\text{eV}$	531,1	532,2	533,3	534,8		
0s	$A/\text{cps}$	10836	5199	2633	980		
ZnO	$E_B/\text{eV}$	531,2	532,5	533,7	535,3		
25s	$A/\text{cps}$	11241	5845	4012	1272		
ZnO	$E_B/\text{eV}$	531,1	532,0	533,0	534,1	535,9	
35s	$A/\text{cps}$	11241	4356	4815	2096	832	
ZnO	$E_B/\text{eV}$	530,1	531,0	532,1	533,2	534,3	536,3
45s	$A/\text{cps}$	7168	10631	6614	5999	2323	1276
ZnO	$E_B/\text{eV}$	530,1	531,4	532,5	533,5	534,6	536,4
55s	$A/\text{cps}$	10955	3833	5237	5153	1682	1322
<b>i520</b>		Linie 1	Linie 2	Linie 3	Linie 4	Linie 5	Linie 6
ZnO	$E_B/\text{eV}$	531,2	532,4	533,6	535,6		
0s	$A/\text{cps}$	23526	10334	4323	1549		
ZnO	$E_B/\text{eV}$	531,2	532,7	533,8	535,8		
25s	$A/\text{cps}$	12251	7021	4019	1126		
ZnO	$E_B/\text{eV}$	530,2	531,2	532,4	533,3	534,6	536,6
35s	$A/\text{cps}$	2588	17422	9118	7252	1997	1645
ZnO	$E_B/\text{eV}$	530,1	531,2	532,6	533,7	535,5	537,1
45s	$A/\text{cps}$	8501	15017	13229	8182	2612	2320
ZnO	$E_B/\text{eV}$	530,1	531,2	532,5	533,6	535,0	536,7
55s	$A/\text{cps}$	9873	7838	8236	6548	2022	2145

Tabelle A.3: Bindungsenergie ( $E_B$  in eV) und Amplitude ( $A$  in cps) der Voigtfunktionen mit denen die einzelnen XPS-Messungen der  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Linien der Proben i480 und i520 angepasst wurden. Die Halbwertsbreite der Funktionen betrug jeweils 1,4eV.

<b>Cu2p<sub>3/2</sub></b>			
<b>i480</b>		Linie 1	Linie 2
CuInSe <sub>2</sub> -	$E_B/\text{eV}$	932,5	
Front	$A/\text{cps}$	9970	
ZnO	$E_B/\text{eV}$	934,2	
25s	$A/\text{cps}$	764	
ZnO	$E_B/\text{eV}$	933,5	
35s	$A/\text{cps}$	448	
ZnO	$E_B/\text{eV}$	933,1	
45s	$A/\text{cps}$	579	
ZnO	$E_B/\text{eV}$	932,5	933,7
55s	$A/\text{cps}$	918	465
<b>i520</b>		Linie 1	Linie 2
CuInSe <sub>2</sub> -	$E_B/\text{eV}$	932,3	933,5
Front	$A/\text{cps}$	18835	4644
ZnO	$E_B/\text{eV}$	933,4	
0s	$A/\text{cps}$	350	
ZnO	$E_B/\text{eV}$	932,6	933,9
25s	$A/\text{cps}$	4107	1591
ZnO	$E_B/\text{eV}$	932,4	933,7
35s	$A/\text{cps}$	12461	3685
ZnO	$E_B/\text{eV}$	932,4	933,6
45s	$A/\text{cps}$	14862	7418
ZnO	$E_B/\text{eV}$	932,4	933,6
55s	$A/\text{cps}$	25627	7972

### A.3. XPS-Anpassungswerte der i-ZnO/CuInSe<sub>2</sub>-Proben

Tabelle A.4: Bindungsenergie ( $E_B$  in eV) und Amplitude ( $A$  in cps) der Voigtfunktionen mit denen die einzelnen XPS-Messungen der In3d<sub>5/2</sub>-Linien der Proben i480 und i520 angepasst wurden. Die Halbwertsbreite der Funktionen betrug jeweils 1,4eV.

<b>In3d<sub>5/2</sub></b>				
<b>i480</b>		Linie 1	Linie 2	Linie 3
CuInSe <sub>2</sub> -	$E_B/\text{eV}$	445,0		
Front	$A/\text{cps}$	21965		
ZnO	$E_B/\text{eV}$	444,9		
25s	$A/\text{cps}$	1373		
ZnO	$E_B/\text{eV}$	444,6	445,4	
35s	$A/\text{cps}$	4429	2283	
ZnO	$E_B/\text{eV}$	444,4	445,2	
45s	$A/\text{cps}$	13486	9962	
ZnO	$E_B/\text{eV}$	443,8	444,5	445,2
55s	$A/\text{cps}$	1808	17369	9314
<b>i520</b>		Linie 1	Linie 2	Linie 3
CuInSe <sub>2</sub> -	$E_B/\text{eV}$	444,7	445,5	
Front	$A/\text{cps}$	13112	2543	
ZnO	$E_B/\text{eV}$	445,2		
0s	$A/\text{cps}$	246		
ZnO	$E_B/\text{eV}$	444,5	445,6	
25s	$A/\text{cps}$	5446	3274	
ZnO	$E_B/\text{eV}$	444,3	445,3	
35s	$A/\text{cps}$	9526	4733	
ZnO	$E_B/\text{eV}$	444,3	445,1	
45s	$A/\text{cps}$	7375	4152	
ZnO	$E_B/\text{eV}$	444,3	445,1	
55s	$A/\text{cps}$	12038	7010	

Tabelle A.5: Bindungsenergie ( $E_B$  in eV) und Amplitude ( $A$  in cps) der Voigtfunktionen mit denen die einzelnen XPS-Messungen der Se3d-Linien der Proben i480 und i520 angepasst wurden. Die Halbwertsbreite der Funktionen betrug jeweils 1,4eV.

<b>Se3d</b>				
<b>i480</b>		Linie 1	Linie 2	Linie 3
CuInSe <sub>2</sub> -	$E_B/\text{eV}$	54,4	55,3	
Front	$A/\text{cps}$	4563	2550	
ZnO	$E_B/\text{eV}$	53,7	55,2	
25s	$A/\text{cps}$	267	349	
ZnO	$E_B/\text{eV}$	53,1	54,5	55,9
35s	$A/\text{cps}$	237	432	250
ZnO	$E_B/\text{eV}$	54,0	54,7	55,7
45s	$A/\text{cps}$	1129	2419	1046
ZnO	$E_B/\text{eV}$	53,9	54,6	55,6
55s	$A/\text{cps}$	1750	4656	2409
<b>i520</b>		Linie 1	Linie 2	Linie 3
CuInSe <sub>2</sub> -	$E_B/\text{eV}$	54,1	55,0	
Front	$A/\text{cps}$	4876	2767	
ZnO	$E_B/\text{eV}$	53,5	54,6	56,0
25s	$A/\text{cps}$	288	721	409
ZnO	$E_B/\text{eV}$	54,0	55,0	56,1
35s	$A/\text{cps}$	1188	1133	423
ZnO	$E_B/\text{eV}$	54,0	54,9	56,0
45s	$A/\text{cps}$	2144	2290	1002
ZnO	$E_B/\text{eV}$	54,1	55,0	56,2
55s	$A/\text{cps}$	1621	1461	551

**A.4 XPS-Spektren der ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Proben Al<sub>HT</sub>480, Al<sub>HT</sub>490, Al<sub>HT</sub>510, Al<sub>RT</sub>500 und Al<sub>RT</sub>520**

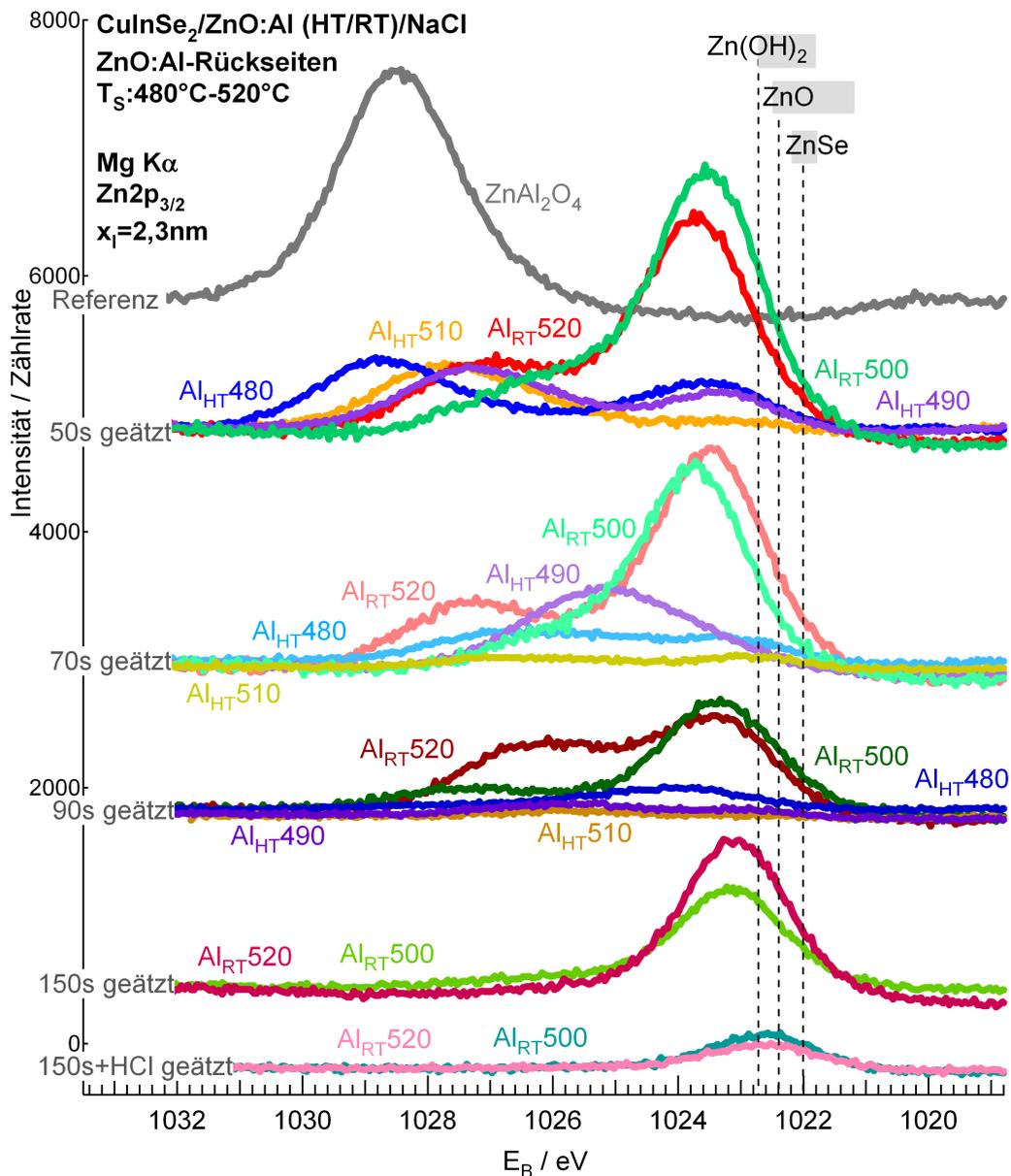


Abbildung A.1: XPS Zn2p<sub>3/2</sub>-Linien der auf NaCl präparierten ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Proben Al<sub>HT</sub>480, Al<sub>HT</sub>490, Al<sub>RT</sub>500, Al<sub>HT</sub>510 und Al<sub>RT</sub>520. Nach Umdrehen des Probenstapels und Ätzen wurde die ZnO-Rückseite gemessen. Das ZnO wurde 50s-150s in 10%iger Essigsäure geätzt. Zusätzlich wurden die Proben Al<sub>RT</sub>500 und Al<sub>RT</sub>520 10s in 5%iger HCl geätzt. Als vertikale, gestrichelte Linien sind Literaturwerte von Bindungsenergien für Zn(OH)<sub>2</sub> [104], ZnO [105] und ZnSe [106] eingezeichnet, grau unterlegt ist jeweils der Bereich in dem die Werte der "Nist"-Datenbank [103] für diese Phase liegen. Die Spektren wurden der Übersicht halber vertikal gegeneinander verschoben.

#### A.4. XPS-Spektren der ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Proben

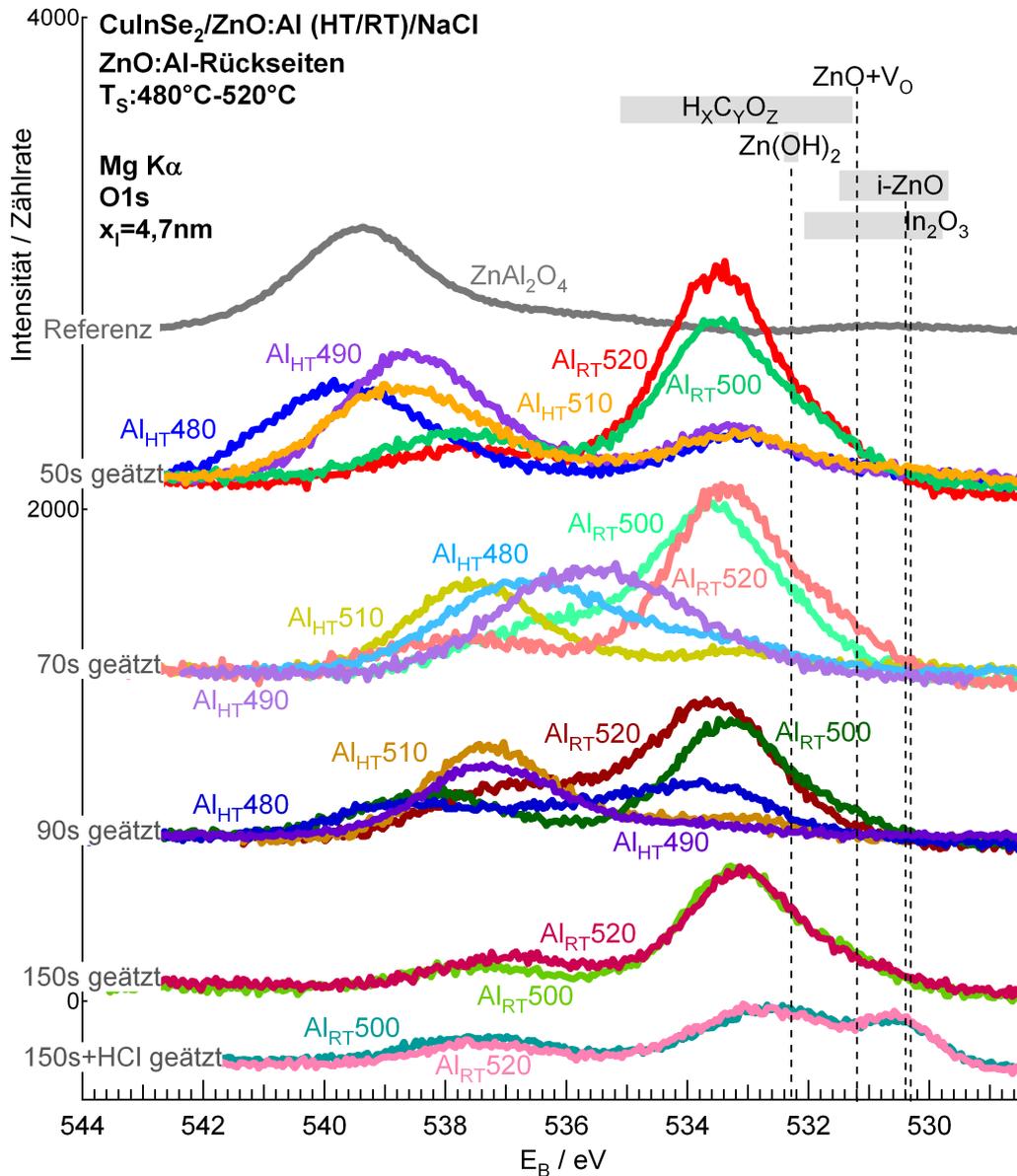


Abbildung A.2: XPS O1s-Linien der auf NaCl präparierten ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Proben Al<sub>HT</sub>480, Al<sub>HT</sub>490, Al<sub>RT</sub>500, Al<sub>HT</sub>510 und Al<sub>RT</sub>520. Nach Umdrehen des Probenstapels und Ätzen wurde die ZnO-Rückseite gemessen. Das ZnO wurde 50s-150s in 10%iger Essigsäure geätzt. Zusätzlich wurden die Proben Al<sub>RT</sub>500 und Al<sub>RT</sub>520 10s in 5%iger HCl geätzt. Als vertikale, gestrichelte Linien sind Literaturwerte von Bindungsenergien für ZnO [103], ZnO+V<sub>O</sub> [110, 111], Zn(OH)<sub>2</sub> [109] und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [112] eingezeichnet, grau unterlegt ist jeweils der Bereich in dem die Werte der "Nist"-Datenbank [103] für diese Phase liegen. Die Spektren wurden der Übersicht halber vertikal gegeneinander verschoben.

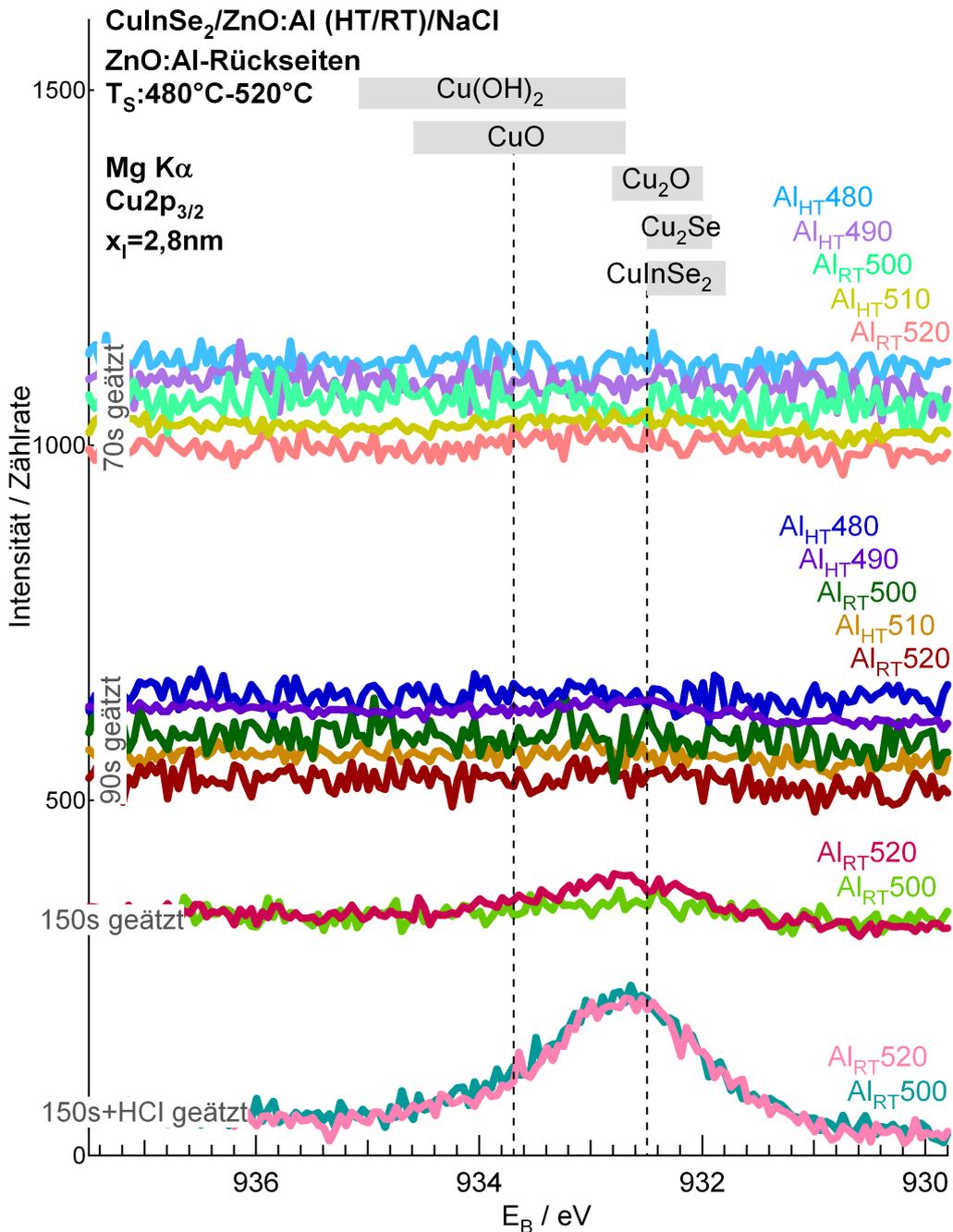


Abbildung A.3: XPS Cu<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>-Linien der auf NaCl präparierten ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Proben Al<sub>HT</sub>480, Al<sub>HT</sub>490, Al<sub>RT</sub>500, Al<sub>HT</sub>510 und Al<sub>RT</sub>520. Nach Umdrehen des Probenstapels und Ätzen wurde die ZnO-Rückseite gemessen. Das ZnO wurde 50s-150s in 10%iger Essigsäure geätzt. Zusätzlich wurden die Proben Al<sub>RT</sub>500 und Al<sub>RT</sub>520 10s in 5%iger HCl geätzt. Als vertikale, gestrichelte Linien sind Literaturwerte von Bindungsenergien für CuInSe<sub>2</sub> [115], CuO [114] und Cu<sub>2</sub>O [114] eingezeichnet, grau unterlegt ist jeweils der Bereich in dem die Werte der "Nist"-Datenbank [103] für diese Phase liegen. Die Spektren wurden der Übersicht halber vertikal gegeneinander verschoben.

#### A.4. XPS-Spektren der ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Proben

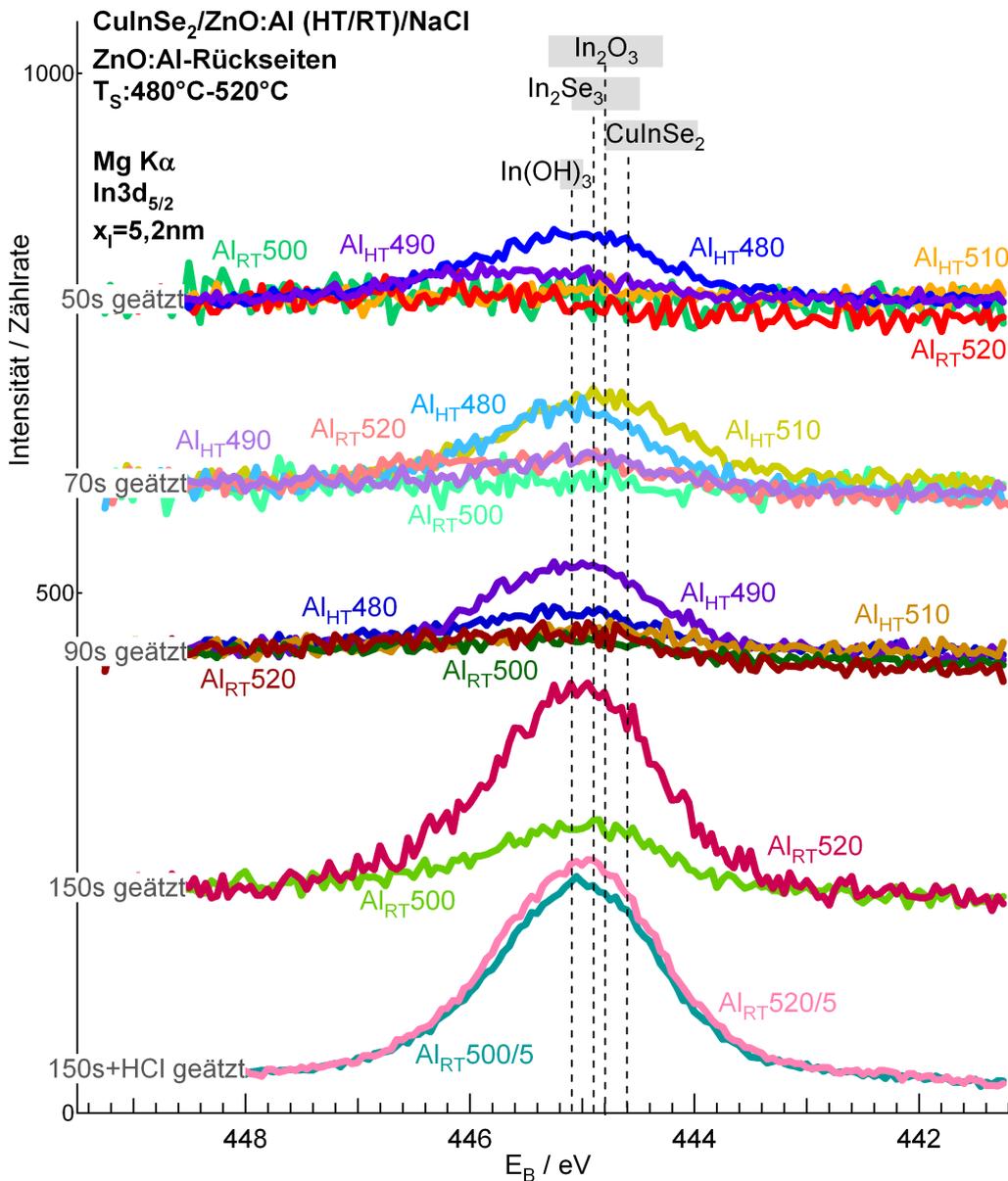


Abbildung A.4: XPS  $In3d_{5/2}$ -Linien der auf NaCl präparierten ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Proben  $Al_{HT}480$ ,  $Al_{HT}490$ ,  $Al_{RT}500$ ,  $Al_{HT}510$  und  $Al_{RT}520$ . Nach Umdrehen des Probenstapels und Ätzen wurde die ZnO-Rückseite gemessen. Das ZnO wurde 50s-150s in 10%iger Essigsäure geätzt. Zusätzlich wurden die Proben  $Al_{RT}500$  und  $Al_{RT}520$  in 5%iger HCl geätzt. Als vertikale, gestrichelte Linien sind Literaturwerte von Bindungsenergien für CuInSe<sub>2</sub> [117], ZnSe, Cu<sub>x</sub>Se sowie In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [117, 106] und reines Selen [117] eingezeichnet, grau unterlegt ist jeweils der Bereich in dem die Werte der "Nist"-Datenbank [103] für diese Phase liegen. Die Intensität der Messungen nach 150s+HCl ätzen sind durch 5 geteilt dargestellt, die Spektren wurden außerdem der Übersicht halber vertikal gegeneinander verschoben.

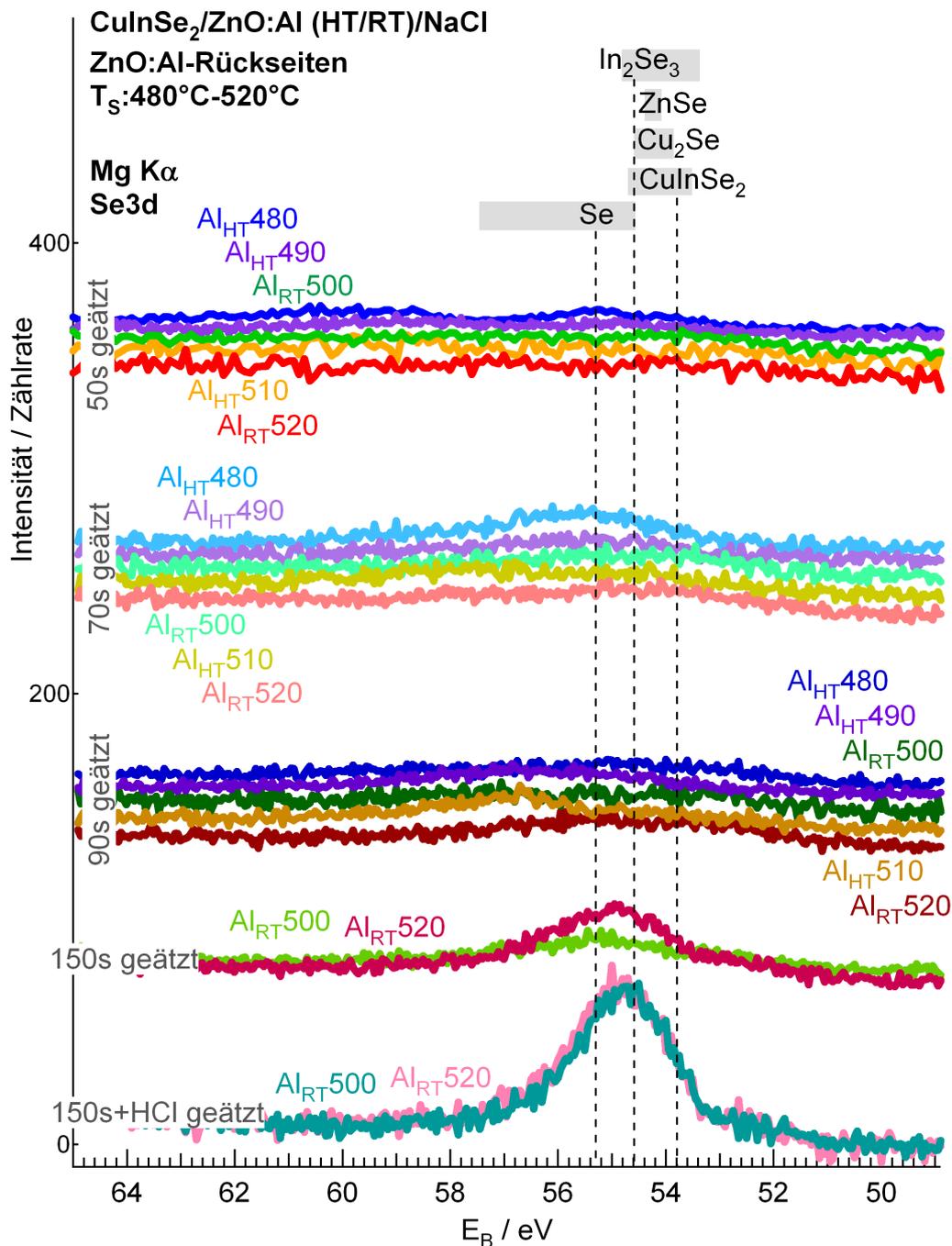


Abbildung A.5: XPS Se3d-Linien der auf NaCl präparierten ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Proben  $Al_{HT}480$ ,  $Al_{HT}490$ ,  $Al_{RT}500$ ,  $Al_{HT}510$  und  $Al_{RT}520$ . Nach Umdrehen des Probenstapels und Ätzen wurde die ZnO-Rückseite gemessen. Das ZnO wurde 50s-150s in 10%iger Essigsäure geätzt. Zusätzlich wurden die Proben  $Al_{RT}500$  und  $Al_{RT}520$  10s in 5%iger HCl geätzt. Als vertikale, gestrichelte Linien sind Literaturwerte von Bindungsenergien für CuInSe<sub>2</sub> [117], ZnSe, Cu<sub>x</sub>Se sowie In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [117, 106] und reines Selen [117] eingezeichnet, grau unterlegt ist jeweils der Bereich in dem die Werte der "Nist"-Datenbank [103] für diese Phase liegen. Die Spektren wurden der Übersicht halber vertikal gegeneinander verschoben.

## A.5 Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Heinemann M.D., Kaufmann C.A., Efimova V., Klenk R., Höpfner B., Unold T., Schock H.W., "Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Superstrate Solar Cells: Prospects and Limitations", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, accepted 2014.

B. Höpfner, L. Risch, A. Steigert, B. Johnson, M. Bauer, R. Ovsyannikov, I. Lauermann, M.C. Lux-Steiner, "The Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/ZnO interface: depth dependent chemical and electric analysis for tandem cell concepts", *E-MRS Spring Meeting 2013, Strasbourg*.

B. Höpfner, L. Risch, A. Grimm, B. Johnson, C.-H. Fischer, M. Bauer, A. Volmer, R. Ovsyannikov, I. Lauermann, M.C. Lux-Steiner, "Depth dependent chemical and electrical analysis of the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/ZnO interface for use in tandem cell concepts", *4th joint BER II and BESSY II User Meeting 2012, Berlin*.

B. Höpfner, L. Risch, A. Grimm, B. Johnson, C.-H. Fischer, A. Volmer, I. Lauermann, M.C. Lux-Steiner, "Depth dependent chemical and electrical analysis of the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/ZnO interface for use in tandem cell concepts", *E-MRS Spring Meeting 2012, Strasbourg*.

## A.6 Lebenslauf

<b>Geburt</b>	17.12.1983, Berlin
<b>Studium</b>	2003-2009, Physik anwendungsorientiert, TU Berlin
<b>Diplomarbeit</b>	Strukturelle Eigenschaften des InAs/GaAs-Systems vor und nach der Quantenpunktentstehung, AG Dähne, TU Berlin

## A.7 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die Arbeit wurde weder in gleicher noch in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt oder veröffentlicht.

---

Ort, Datum

---

Britta Höpfner

### A.8 Danksagung

Mein herzlicher Dank gebührt allen, die mir das Anfertigen dieser Arbeit ermöglichten.

Als Erstes ist da natürlich Frau Prof. Martha Lux-Steiner zu nennen, die unverhofft eine Finanzierung meiner Promotion in Ihrem Institut auftrat, mir von da an mit gutem Rat und neuen Ideen zur Seite stand und nicht zuletzt die Arbeit begutachtet hat.

Außerdem danke ich Frau Prof. Birgit Kanngießer für die Zweitbegutachtung, sowie Antworten und Aufmunterungen zu diversen synchrotronbasierten Fragestellungen.

Des weiteren möchte ich Iver Lauer mann danken, für die herzliche Aufnahme in seine Gruppe, die Betreuung während meiner Arbeit und die geduldige Beantwortung unzähliger Fragen.

Ich möchte Lisa Risch und Marc Heinemann für die tolle Zusammenarbeit an den transparenten Rückkontakten und die vielen netten Stunden danken.

Für das Umsetzen diverser ZnO-Sonderwünsche und das Anfertigen verschiedener Messungen habe ich Carola Kelch, Michael Kirsch und Alexander Steigert ganz besonders zu danken.

Für die Hilfe bei ausgefallenen Präparationsideen und Messungen danke ich dem TEM-Team Ulrike Bloeck und Peter Schubert-Bischoff.

Ich danke Mythili Rengachari für die Bereitstellung der  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Referenz und die fruchtbaren Diskussionen.

Außerdem danke ich Herrn Prof. Sebastian Fiechter für die geduldige Einweisung in "ChemSage" sowie impulsgebende Gespräche.

Besten Dank auch an Frau Prof. Martina Schmid, Jürgen Albert und Guanchao Yin für die Hilfe und gute Zusammenarbeit auch in schwierigen Zeiten an der PVD-Anlage.

Außerdem danke ich der ganzen ILGAR-Gruppe um Prof. Christian-Herbert Fischer sowie diversen anderen Wannseelern für Ihre herzliche Aufnahme wann immer ich bei Euch war, für das hin und her Schicken vergessener Laborbücher etc. und für die Hilfe mit Geräten.

Mein Dank geht auch an Antje Vollmer, Mihaela Gorgoi, Ruslan Ovsyannikov sowie Max Bauer für die Zeit, die Ihr in die SurICat und HIKE investiert. Ich entschuldige mich hiermit noch einmal förmlich für nächtliche Anrufe!

Nicht zuletzt möchte ich der ganzen CISSY-Gruppe in wechselnder Besetzung danken für alles, was Ihr zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen habt und die vielen schönen Stunden in Büro, Labor und Ring. Ihr seid prima!

# Anhang B

## Kurzfassung der Arbeit

### B.1 Diffusion und Phasenbildung bei der Abscheidung von Chalkopyritabsorbern auf transparenten oxidischen Leitern

Bei der Abscheidung von  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  auf transparenten oxidischen Leitern (TCOs) wie ZnO kommt es zu störender Interdiffusion und Fremdphasenbildung an der Grenzfläche. Als Modellsysteme wurden  $\text{CuInSe}_2/\text{i-ZnO}$ - und  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzflächen untersucht, wie sie in chalkopyritbasierten Superstrat- und Tandemsolarzellen Verwendung finden. Die Untersuchung der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ -Stapel erfolgte von der ZnO-Seite aus. Um dies zu ermöglichen, müssen die Proben nach der Deposition umgedreht werden. Dies wurde durch eine spezielle Präparation auf wasserlöslichen NaCl- und KBr-Einkristallsubstraten realisiert. Das ZnO wurde dann schrittweise mit 10%iger Essigsäure abgeätzt, was eine tiefenabhängige Betrachtung der Diffusion von Kupfer, Indium und Gallium ins ZnO erlaubte. Hierzu wurden oberflächensensitive Methoden wie Röntgenelektronenspektroskopie (XPS) und Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) genutzt. Bei üblichen  $\text{CuInSe}_2$ -Depositionstemperaturen ( $T_S=480^\circ\text{C}$ - $530^\circ\text{C}$ ) kommt es zur Bildung einer  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Trennschicht zwischen ZnO und  $\text{CuInSe}_2$ . Im Fall von n-dotiertem ZnO:Al bildet sich außerdem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  im ZnO:Al. Diese Fremdphasen wurden mit "ChemSage" simuliert und mit XPS- und NEXAFS-Messungen experimentell nachgewiesen. Der Nachweis der in geringen Mengen auftretenden Aluminiumphasen wurde durch das Ätzverfahren ermöglicht. Da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  mit 10%iger Essigsäure nicht ätzbar sind, erhöht sich ihr Anteil an der Probenoberfläche beim Ätzen. Während  $\text{In}_2\text{O}_3$  als TCO auch in Solarzellen eingesetzt wird, sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  aufgrund fehlender Leitfähigkeit zu vermeiden. Es konnte gezeigt werden, dass das Auftreten dieser nicht leitfähigen Phasen durch niedrigere ZnO:Al-Depositionstemperaturen sowie das Austauschen des im Substratmaterial vorkommenden Natriums durch Kalium verringert werden kann. An der  $\text{CuInSe}_2/\text{i-ZnO}$ -Grenzfläche wurde eine Abhängigkeit der Kupferdiffusion ins i-ZnO von der  $\text{CuInSe}_2$ -Depositionstemperatur entdeckt. Mit einer Temperaturerhöhung von  $480^\circ\text{C}$  auf  $520^\circ\text{C}$  steigt der Kupfergehalt im i-ZnO um das etwa 10-fache. Dies kann mit dem Entstehen von  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ -Phasen mit  $k=5$  oder  $k=7$  an der  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{i-ZnO}$ -Grenzfläche erklärt werden. An der  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$ -Grenzfläche war kein Anstieg der Kupferdiffusion bei  $T_S=520^\circ\text{C}$  zu beobachten. Naheliegender ist, dass die  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ -Bildung dort durch die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase verhindert wird, die sich an der  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO:Al}$ -Grenzfläche verstärkt ausbildet.

### B.2 Diffusion and phase formation during the deposition of chalcopyrite absorbers on transparent conducting oxides

When depositing  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  on transparent conducting oxides (TCOs), as needed in superstrat and tandem solar cell concepts, inter diffusion and impurity phases occur at the interface. To investigate those, the  $\text{CuInSe}_2/\text{i-ZnO}$  and  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$  interfaces were chosen as model systems.

The  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$  stacks had to be investigated from the ZnO side. To permit this a preparation method was developed with water soluble NaCl and KBr crystals as substrates to reverse the sample stack after deposition. By etching the ZnO with acetic acid of a 10% concentration, analyses were made possible at different depths of the ZnO layer. Using this method diffusion of copper, indium and selenium was traceable through the ZnO.

The  $\text{CuInSe}_2$  deposition happens at high temperatures ( $T_S=480^\circ\text{C}-530^\circ\text{C}$ ) which leads to the formation of a separating  $\text{In}_2\text{O}_3$  layer between ZnO and  $\text{CuInSe}_2$ . In case of aluminum doped ZnO:Al, additional impurity phases as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  appear in the ZnO:Al. Those phases were predicted with "ChemSage" calculations as well as demonstrated by XPS and NEXAFS measurements.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  appear in low quantities due to the addition of aluminium as a dopant. Their confirmation was made possible by the special etching process.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  do not dissolve in 10% acetic acid, therefore their concentration on the ZnO:Al surface rises during the etch.

While  $\text{In}_2\text{O}_3$  is a TCO and is already used in solar cells,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  need to be avoided in cell structures due to their lack of conductivity. Their appearance was shown to be reduced by lowering the ZnO:Al deposition temperature and substitution of sodium with potassium in the substrate.

At the  $\text{CuInSe}_2/\text{i-ZnO}$  interface a  $\text{CuInSe}_2$  deposition temperature ( $T_S$ ) dependency of copper diffusion into the i-ZnO was shown. Raising  $T_S$  from  $480^\circ\text{C}$  to  $520^\circ\text{C}$  increases the amount of copper in the i-ZnO about 10 times. This can be explained with the formation of  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  phases with  $k=5$  or  $k=7$ . On  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO:Al}$  interfaces no comparable dependency of copper diffusion to  $T_S$  was seen. The formation of  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$  is restricted by the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  phases which appear especially at the  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO:Al}$  interface and work as a reaction barrier.

# Literaturverzeichnis

- [1] A. Chirila, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A.R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y.E. Romanyuk, G. Bilger, and A.N. Tiwari. Highly efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells grown on flexible polymer films. *Nature Materials*, 10:857 – 861, 2011.
- [2] A. Marti and G. L. Araujo. Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 43(2):203 – 222, 1996.
- [3] Gunnar Eriksson. ChemSage. Software, 1987. online verfügbar: [gtt.mch.rwth-aachen.de/gtt-web/chemsage](http://gtt.mch.rwth-aachen.de/gtt-web/chemsage).
- [4] P. Würfel. *Physics of Solar Cells*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- [5] W. Shockley and H.J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, 1961.
- [6] W. Guter, J. Schoene, S.P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, A. Wekkeli, E. Welsler, E. Oliva, A.W. Bett, and F. Dimroth. Current-matched triple-junction solar cell reaching 41.1% conversion efficiency under concentrated sunlight. *Applied Physics Letters*, 94(22), 2009.
- [7] F. Dimroth and T. Hannappel. Weltrekord-Solarzelle mit 44,7 Prozent Wirkungsgrad. Pressemitteilung, 2013. online verfügbar: <http://www.ise.fraunhofer.de/de/presse-und-medien/presseinformationen/presseinformationen-2013/weltrekord-solarzelle-mit-44-7-prozent-wirkungsgrad>.
- [8] M. Schmid, J. Krč, R. Klenk, M. Topič, and M. Ch. Lux-Steiner. Optical modeling of chalcopyrite-based tandems considering realistic layer properties. *Applied Physics Letters*, 94(5):053507, 2009.
- [9] J. Bastek, N. A. Stolwijk, R. Wuerz, A. Eicke, J. Albert, and S. Sadewasser. Zinc diffusion in polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and single-crystal CuInSe<sub>2</sub> layers. *Applied Physics Letters*, 101(7), 2012.
- [10] T. Nakada. Microstructural and diffusion properties of CIGS thin film solar cells fabricated using transparent conducting oxide back contacts. *Thin Solid Films*, 480(SI):419–425, 2005.
- [11] M. Terheggen, H. Heinrich, G. Kostorz, F.J. Haug, H. Zogg, and A.N. Tiwari. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> segregation in Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>/ZnO superstrate solar cells and its impact on their photovoltaic properties. *Thin Solid Films*, 403:212–215, 2002.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [12] U. Nickel. *Lehrbuch der Thermodynamik*. PhysChem Verlag: Erlangen, 2010.
- [13] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, and T. Mise. Novel device structure for Cu(In,Ga)Se-2 thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts. *Solar Energy*, 77(6):739–747, 2004.
- [14] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, and D. C. Paine. Transparent conducting oxides for photovoltaics. *MRS Bulletin*, 32(3):242–247, 2007.
- [15] M. Sugiyama, A. Kinoshita, A. Miyama, H. Nakanishi, and S.F. Chichibu. Formation of Zn-doped CuInSe<sub>2</sub> films by thermal annealing using dimethylzinc. *Journal of Crystal Growth*, 310(4):794 – 797, 2008.
- [16] Wikipedia. Chalcopyrite-unit-cell-3D-balls. Website, 2007. online verfügbar: <http://it.wikipedia.org/wiki/File:Chalcopyrite-unit-cell-3D-balls.png>.
- [17] B.J. Stanbery. Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 27(2):73–117, 2002.
- [18] H. Rodriguez-Alvarez, A. Weber, J. Lauche, C. A. Kaufmann, T. Rissom, D. Greiner, M. Klaus, T. Unold, C. Genzel, H.-W. Schock, and R. Mainz. Formation of CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub> Thin-Films Deposited by Three-Stage Thermal Co-Evaporation: A Real-Time X-Ray Diffraction and Fluorescence Study. *Advanced Energy Materials*, 2013.
- [19] R. Herberholz, H.W. Schock, U. Rau, J.H. Werner, T. Haalboom, T. Godecke, F. Ernst, C. Beilharz, K.W. Benz, and D. Cahen. New aspects of phase segregation and junction formation in CuInSe<sub>2</sub>. IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pages 323–326, 1997.
- [20] R. Caballero, C. A. Kaufmann, V. Efimova, T. Rissom, V. Hoffmann, and H. W. Schock. Investigation of Cu(In,Ga)Se-2 thin-film formation during the multi-stage co-evaporation process. *Progress in Photovoltaics*, 21(1), 2013.
- [21] S. Siebentritt, M. Igalson, C. Persson, and S. Lany. The electronic structure of chalcopyrites-bands, point defects and grain boundaries. *Progress in Photovoltaics*, 18(6):390–410, 2010.
- [22] A. Janotti and C.G. Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12):126501, 2009.
- [23] Wikipedia. Wurtzite-unit-cell-3D-balls. Website, 2007. online verfügbar: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Wurtzite-unit-cell-3D-balls.png>.
- [24] T. Yamamoto, T. Shiosaki, and A. Kawabata. Characterization of ZnO Piezoelectric Films prepared by RF Planar-Magnetron Sputtering. *Journal of Applied Physics*, 51(6):3113–3120, 1980.
- [25] A. Hachigo, H. Nakahata, K. Higaki, S. Fujii, and S. Shikata. Heteroepitaxial Growth of ZnO Films on Diamond (111) Plane by Magnetron Sputtering. *Applied Physics Letters*, 65(20):2556–2558, 1994.

- 
- [26] T. Mitsuyu, S. Ono, and K. Wasa. Structures and Saw Properties of RF-Sputtered Single-Crystal Films of ZnO on Sapphire. *Journal of Applied Physics*, 51(5):2464–2470, 1980.
- [27] D. Greiner. *Ursache der Leitfähigkeitsabnahme nach künstlicher Alterung in feuchter Wärme bei hochdotierten Zinkoxid-Schichten für die Dünnschichtfotovoltaik*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2010.
- [28] R. Helbig. Über die Züchtung von grösseren reinen und dotierten ZnO-Kristallen aus der Gasphase. *Journal of Crystal Growth*, 15(1):25 – 31, 1972.
- [29] A.B.M.A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.W. Ok, and T.Y. Seong. Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) substrates with ZnS buffer layers. *Applied Physics Letters*, 76(5):550–552, 2000.
- [30] C.H. Bates, R. Roy, and W.B. White. New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide. *Science*, 137(3534):993, 1962.
- [31] C. Klingshirn. ZnO: From basics towards applications. *Physica Status Solidi B - Basic Solid State Physics*, 244(9):3027–3073, 2007.
- [32] H.A. Wriedt. The O- Zn (Oxygen-Zinc) system. *Journal of Phase Equilibria*, 8(2):166–176, 1987.
- [33] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, and T. Yao. High-quality ZnO epilayers grown on Zn-face ZnO substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 265(3-4):375–381, 2004.
- [34] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Wien: R. Oldenbourg Verlag München, 1969.
- [35] A. Janotti and C. G. Van de Walle. Native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 76:165202, 2007.
- [36] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, S.-J Avrutin, V. and. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4):041301, 2005.
- [37] A. Janotti. private communication, 2013.
- [38] S. B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger. Intrinsic  $n$ -type versus  $p$ -type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Phys. Rev. B*, 63, 2001.
- [39] L. S. Vlasenko and G. D. Watkins. Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at 4.2 K. *Physical Review B*, 72:035203, 2005.
- [40] T. Sekiguchi, N. Ohashi, and Y. Terada. Effect of Hydrogenation on ZnO Luminescence. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(Part 2, No. 3A):L289–L291, 1997.
- [41] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and Chris G. Van de Walle. First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 61:15019–15027, 2000.
-

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [42] G. W. Tomlins, J. L. Routbort, and T. O. Mason. Zinc self-diffusion, electrical properties, and defect structure of undoped, single crystal zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 87(1):117–123, 2000.
- [43] A. Hausmann and B. Utsch. Oxygen Ion Vacancies as Donors in Zinc-Oxide. *Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter*, 21(3):217–220, 1975.
- [44] Z.Q. Chen, S. Yamamoto, M. Maekawa, A. Kawasuso, X.L. Yuan, and T. Sekiguchi. Postgrowth annealing of defects in ZnO studied by positron annihilation, x-ray diffraction, Rutherford backscattering, cathodoluminescence, and Hall measurements. *Journal of Applied Physics*, 94(8):4807–4812, 2003.
- [45] P. Erhart, A. Klein, and K. Albe. First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide. *Phys. Rev. B*, 72:085213, 2005.
- [46] M. G. Wardle, J. P. Goss, and P. R. Briddon. First-principles study of the diffusion of hydrogen in ZnO. *Physical Review Letters*, 96(20), 2006.
- [47] G.A. Shi, M. Stavola, S.J. Pearton, M. Thieme, E.V. Lavrov, and J. Weber. Hydrogen local modes and shallow donors in ZnO. *Physical Review B*, 72(19), 2005.
- [48] A. Janotti and C. G. Van de Walle. Hydrogen multicentre bonds. *Nature Materials*, 6(1):44–47, 2007.
- [49] T. Ben-Yaacov, T. Ive, C.G. Walle, U.K. Mishra, J.S. Speck, and S.P. Denbaars. Properties of In-Doped ZnO Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition on GaN(0001) Templates. *Journal of Electronic Materials*, 39(5):608–611, 2010.
- [50] S. D. Kirby and R. B. van Dover. Improved conductivity of ZnO through codoping with In and Al. *Thin Solid Films*, 517(6):1958–1960, 2009.
- [51] L. Sun, H. He, C. Liu, and Z. Ye. Highly efficient orange emission in ZnO:Se nanorods. *Journal of Applied Physics*, 108(12):124313, 2010.
- [52] G. Müller. Optical and electrical spectroscopy of zinc oxide crystals simultaneously doped with copper and donors. *physica status solidi (b)*, 76(2):525–532, 1976.
- [53] F.G. Gartner and E. Mollowo. IR-Absorption of OH and OD Centers and OH-OH, OD-OD, and OH-OD Complexes in Cu-doped ZnO Single-Crystals. *Physica Status Solidi B - Basic Research*, 90(1):33–44, 1978.
- [54] K. Samanta, A. K. Arora, and R. S. Katiyar. Impurity induced bond-softening and defect states in ZnO:Cu. *Journal of Applied Physics*, 110(4), 2011.
- [55] A. Furukawa, N. Ogasawara, R. Yokozawa, and T. Tokunaga. Electron Trap Level of Cu-Doped ZnO. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(12):8799–8801, 2008.
- [56] Y.I. Alivov, M.V. Chukichev, and V.A. Nikitenko. Green luminescence band of zinc oxide films copper-doped by thermal diffusion. *Semiconductors*, 38(1):31–35, 2004.

- 
- [57] B. Mari, M. Sahal, M. A. Mollar, F. M. Cerqueira, and A. P. Samantilleke. p-type behaviour of electrodeposited ZnO:Cu films. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(6):2261–2265, 2012.
- [58] Z. B. Bahsi and A. Y. Oral. Effects of Mn and Cu Edoping on the microstructures and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Optical Materials*, 29(6):672–678, 2007.
- [59] T. Ghosh, M. Dutta, S. Mridha, and D. Basak. Effect of Cu Doping in the Structural, Electrical, Optical, and Optoelectronic Properties of Sol-Gel ZnO Thin Films. *Journal of the Electrochemical Society*, 156(4):H285–H289, 2009.
- [60] X. Song, R. Caballero, R. Felix, D. Gerlach, C. A. Kaufmann, H. W. Schock, R. G. Wilks, and M. Baer. Na incorporation into Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cell absorbers deposited on polyimide: Impact on the chemical and electronic surface structure. *Journal of Applied Physics*, 111(3), 2012.
- [61] R.I Caballero, C. A. Kaufmann, T. Eisenbarth, T. Unold, R. Klenk, and H.-W. Schock. High efficiency low temperature grown Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells on flexible substrates using NaF precursor layers. *Progress in Photovoltaics*, 19(5):547–551, 2011.
- [62] B.K. Meyer, J. Stehr, A. Hofstaetter, N. Volbers, A. Zeuner, and J. Sann. On the role of group I elements in ZnO. *Applied Physics A*, 88:119–123, 2007.
- [63] L. M. Huang, C. Moyses Araujo, and R. Ahuja. Magnetic and electronic properties of 3d transition-metal-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An ab initio study. *EPL*, 87(2), 2009.
- [64] T. Moriga, D.D. Edwards, T.O. Mason, G.B. Palmer, K.R. Poeppelemeier, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, and I. Nakabayashi. Phase relationships and physical properties of homologous compounds in the zinc oxide-indium oxide system. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(5):1310–1316, 1998.
- [65] P.J. Cannard and R.J.D. Tilley. New intergrowth Phases in the ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. *Journal of Solid State Chemistry*, 73(2):418–426, 1988.
- [66] N. Kimizuka, M. Isobe, and M. Nakamura. Syntheses and Single-Crystal Data of Homologous Compounds, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)(M) (M=3, 4, and 5), InGaO<sub>3</sub>(ZnO)(3), and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)(M) (M=7, 8, 9, and 16) in the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO System. *Journal of Solid State Chemistry*, 116(1):170–178, 1995.
- [67] K.L. Chopra, S. Major, and D.K. Pandya. Transparent Conductors - A Status Review. *Thin Solid Films*, 102(1):1–46, 1983.
- [68] M. Chen, Z.L. Pei, X. Wang, Y.H. Yu, X.H. Liu, C. Sun, and L.S. Wen. Intrinsic limit of electrical properties of transparent conductive oxide films. *Journal of Physics D - Applied Physics*, 33(20):2538–2548, 2000.
- [69] J. Ni, H. Yan, A.C. Wang, Y. Yang, C.L. Stern, A.W. Metz, S. Jin, L. Wang, T.J. Marks, J.R. Ireland, and C.R. Kannewurf. MOCVD-derived highly transparent, conductive zinc- and tin-doped indium oxide thin films: Precursor synthesis, metastable phase film growth
-

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- and characterization, and application as anodes in polymer light-emitting diodes. *Journal of the American Chemical Society*, 127(15):5613–5624, 2005.
- [70] B. Yaglioglu, H.Y. Yeom, and D.C. Paine. Crystallization of amorphous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 wt.percent ZnO thin films annealed in air. *Applied Physics Letters*, 86(26):261908, 2005.
- [71] B. Yaglioglu, Y.J. Huang, H.Y. Yeom, and D.C. Paine. A study of amorphous and crystalline phases in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10wt. percent ZnO thin films deposited by DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 496(1):89–94, 2006.
- [72] S. Lee and D.C. Paine. Identification of the native defect doping mechanism in amorphous indium zinc oxide thin films studied using ultra high pressure oxidation. *Applied Physics Letters*, 102(5):052101, 2013.
- [73] H. Yang, S. Wang, and Y. Yang. Zn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures: preparation, structure and gas-sensing properties. *CrystEngComm*, 14:1135–1142, 2012.
- [74] M.-M. Bagheri-Mohagheghi and M. Shokooh-Saremi. The effect of high acceptor dopant concentration of Zn<sup>2+</sup> on electrical, optical and structural properties of the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent conducting thin films. *Semiconductor Science and Technology*, 18(2):97, 2003.
- [75] M. Sasaki, K. Yasui, S. Kohiki, H. Deguchi, S. Matsushima, M. Oku, and T. Shishido. Cu doping effects on optical and magnetic properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 334:205–210, 2002.
- [76] R. Hansson, P.C. Hayes, and E. Jak. Experimental study of phase equilibria in the Al-Fe-Zn-O system in air. *Metallurgical and Materials Transactions B - Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 35(4):633–642, 2004.
- [77] S.K. Sampath and J.F. Cordaro. Optical properties of zinc aluminate, zinc gallate, and zinc aluminogallate spinels. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(3):649–654, 1998.
- [78] H. Dixit, Nandan Tandon, S. Cottenier, R. Saniz, D. Lamoen, and B. Partoens. First-principles study of possible shallow donors in ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. *Phys. Rev. B*, 87:174101, 2013.
- [79] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, and P. G. Baranov. Hydrogen: A relevant shallow donor in zinc oxide. *Phys. Rev. Lett.*, 88:045504, 2002.
- [80] D. Briggs and M.P. Seah. *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. New York: Wiley, 1990.
- [81] H. Mönig. *Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie und winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie zur tiefenabhängigen Untersuchung von polykristallinen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2009.
- [82] E. Rutherford. The Connexion between the  $\beta$  and the  $\gamma$  Ray Spectra. *Philosophical Magazine*, 28:305–319, 1914.

- [83] M.B. Trzhaskovskaya, V.I. Nefedov, and V.G. Yarzhemsky. Photoelectron angular distribution parameters for elements  $Z=1$  to  $Z=54$  in the photoelectron energy range 100-5000 eV. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 77(1):97–159, 2001.
- [84] M.B. Trzhaskovskaya, V.I. Nefedov, and V.G. Yarzhemsky. Photoelectron angular distribution parameters for elements  $Z=55$  to  $Z=100$  in the photoelectron energy range 100-5000 eV. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 82(2):257–311, 2002.
- [85] W. Bambynek, C.D. Swift, B. Craseman, H.U. Freund, P.V. Rao, R.E. Price, H. Mark, and R.W. Fink. X-Ray-Fluorescence Yield, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities. *Reviews of Modern Physics*, 44(4):716–&, 1972.
- [86] S. Tougaard. QUASES-IMFP-TPP2M. Software, 1994. online verfügbar: <http://www.quases.com/products/quases-imfp-tpp2m/>.
- [87] R. Tschöke. Untersuchung der Phasenbildung in Cu/In-Legierungen als Ausgangsmaterialien für  $\text{CuInS}_2$ -Dünnschichtsolarzellen. Master's thesis, Freie Universität Berlin, 2010.
- [88] M. Bär. Quantitative XPS. *Sophia Workshop on analytical tools for PV, Berlin*, 30. October 2012.
- [89] Sigmaplot. PeakFIT 4.1.0.0. Software, 1998. online verfügbar: <http://www.sigmaplot.com/products/peakfit/peakfit.php>.
- [90] J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1992.
- [91] A. Erbil, G.S. Cargill, R. Frahm, and R.F. Boehme. Total-Electron-Yield Current measurements for Near-Surface extended X-Ray-Absorption Fine-Structure. *Physical Review B*, 37(5):2450–2464, 1988.
- [92] S.L.M. Schroeder. Towards a 'universal curve' for total electron-yield XAS. *Solid State Communications*, 98(5):405–409, 1996.
- [93] M. Abbate, J.B. Goedkoop, F.M.F. Degroot, M. Grioni, J.C. Fuggle, S. Hohmann, H. Petersen, and M. Sacchi. Probing depth of soft X-Ray Absorption-Spectroscopy measured in Total-Electron-Yield mode. *Surface and Interface Analysis*, 18(1):65–69, 1992.
- [94] B.H. Frazer, B. Gilbert, B.R. Sonderegger, and G. De Stasio. The probing depth of total electron yield in the sub-keV range: TEY-XAS and X-PEEM. *Surface Science*, 537(1-3):161–167, 2003.
- [95] I. Repins, M.I. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi. 19.9%-efficient  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$  solar cell with 81.2% fill factor. *Progress in Photovoltaics*, 16(3):235–239, 2008.
- [96] P. Jackson, R. Wuerz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schloetzer, G. Bilger, and J. H. Werner. High quality baseline for high efficiency,  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  solar cells. *Progress in Photovoltaics*, 15(6):507–519, 2007.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [97] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla. New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20 percent. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(7):894–897, 2011.
- [98] M.A. Contreras, J. Tuttle, A. Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan, S. Asher, A. Franz, J. Keane, L. Wang, J. Scofield, and R. Noufi. High efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells: Processing of novel absorber structures. In *1994 IEEE, VOLS I AND II, IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, pages 68–75. IEEE Electron Devices Soc, 1994.
- [99] M. Linke. Der Einfluss künstlicher Alterung auf den Ladungsträgertransport in Zink-oxid dünnschichten. Master's thesis, Freie Universität Berlin, 2005.
- [100] Hüpkes, J. and Owen, J. I. and Pust, S. E. and Bunte, E. Chemical Etching of Zinc Oxide for Thin-Film Silicon Solar Cells. *ChemPhysChem*, 13(1):66–73, 2012.
- [101] L. Risch. Untersuchung der ZnO:Al/CuInSe<sub>2</sub>-Grenzfläche mithilfe von Photoelektronenspektroskopie. Master's thesis, Freie Universität Berlin, 2012.
- [102] R.C. Weast, M.J. Astla, and W.H. Beyer. *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1987.
- [103] A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom, and C. J. Powell. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. online Datenbank, 2012. online verfügbar: <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.
- [104] L.S. Dake, D.R. Baer, and J.M. Zacharam. Auger Parameter measurements of Zink-Compounds relevant to Zinc Transport in the Environment. *Surface and Interface Analysis*, 14(1-2):71–75, 1989.
- [105] M. Bär, A. Ennaoui, J. Klaer, T. Kropp, R. Saez-Araoz, N. Allsop, I. Lauermann, H.W. Schock, and M.C. Lux-Steiner. Formation of a ZnS/Zn(S,O) bilayer buffer on CuInS<sub>2</sub> thin film solar cell absorbers by chemical bath deposition. *Journal of Applied Physics*, 99(12), 2006.
- [106] R. Islam and D.R. Rao. X-ray photoelectron spectroscopy of Zn<sub>x</sub>-1Cd<sub>x</sub>Se thin films. *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena*, 81(1), 1996.
- [107] S. Nishiwaki, T. Satoh, Y. Hashimoto, S.-I. Shimakawa, S. Hayashi, T. Negami, and T. Wada. Preparation of Zn doped Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by physical vapor deposition for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77(4):359 – 368, 2003.
- [108] A. M. Chaparro, C. Maffiotte, J. Herrero, and M. T. Gutiérrez. XPS analysis with depth resolution of chemical bath-deposited ZnSe thin films. *Surface and Interface Analysis*, 30(1):522–526, 2000.
- [109] L. Weinhardt, M. Bär, H. Muffler, C. H. Fischer, M. C. Lux-Steiner, T. P. Niesen, F. Karg, T. Gleim, C. Heske, and E. Umbach. Impact of Cd<sup>2+</sup>-treatment on the band alignment at the ILGAR-ZnO/CuIn(S,Se)(<sub>2</sub>) heterojunction. *Thin Solid Films*, 431:272–276, 2003.
- [110] M. Caglar and F. Yakuphanoglu. Structural and optical properties of copper doped ZnO films derived by sol-gel. *Applied Surface Science*, 258(7):3039–3044, 2012.

- [111] M. Chen, X. Wang, Y. H. Yu, Z. L. Pei, X. D. Bai, C. Sun, R. F. Huang, and L. S. Wen. X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films. *Applied Surface Science*, 158(1-2):134–140, 2000.
- [112] D.T. Clark, T. Fok, G.G. Roberts, and R.W. Sykes. An investigation by electron spectroscopy for chemical analysis of chemical treatments of the (100) surface of n-type InP epitaxial layers for Langmuir film deposition. *Thin Solid Films*, 70(2):261 – 283, 1980.
- [113] L. G. Mar, P. Y. Timbrell, and R. N. Lamb. An XPS study of zinc oxide thin film growth on copper using zinc acetate as a precursor. *Thin Solid Films*, 223:341–347, 1993.
- [114] A. Hartmann, M. K. Puchert, and R. N. Lamb. Influence of Copper Dopants on the Resistivity of ZnO Films. *Surface and Interface Analysis*, 24(9):671–674, 1996.
- [115] P. E. Sobol, A. J. Nelson, C. R. Schwerdtfeger, W. F. Stickle, and J. F. Moulder. Single Crystal CuInSe<sub>2</sub> Analysis by High Resolution XPS. *Surface Science Spectra*, 1(4):393–397, 1992.
- [116] H. Mönig, Ch.-H. Fischer, R. Caballero, C. A. Kaufmann, N. Allsop, M. Gorgoi, R. Klenk, H.-W. Schock, S. Lehmann, M.C. Lux-Steiner, and I. Lauermann. Surface Cu depletion of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films: An investigation by hard X-ray photoelectron spectroscopy. *Acta Materialia*, 57(12):3645 – 3651, 2009.
- [117] L.L. Kazmerski, O. Jamjoum, P. J. Ireland, S.K. Deb, R.A. Mickelsen, and W. Chen. Initial oxidation of CuInSe<sub>2</sub>. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 19(3):467–471, 1981.
- [118] S. Kohiki, M. Nishitani, T. Negami, and T. Wada. X-ray photoelectron spectroscopy of CuInSe<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 45(16):9163–9168, 1992.
- [119] W. Eisele. *Struktur und Funktion von ZnSe-Pufferschichten in Chalkopyritdünnschicht-solarzellen*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2002.
- [120] T. Yasuda, I. Mitsuishi, and H. Kukimoto. Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy of Low-resistivity p-type. *Applied Physics Letters*, 52(1):57–59, 1988.
- [121] P. Thakur, V. Bisogni, J. C. Cezar, N. B. Brookes, G. Ghiringhelli, S. Gautam, K. H. Chae, M. Subramanian, R. Jayavel, and K. Asokan. Electronic structure of Cu-doped ZnO thin films by x-ray absorption, magnetic circular dichroism, and resonant inelastic x-ray scattering. *Journal of Applied Physics*, 107(10):103915, 2010.
- [122] E.C. Todd, D.M. Sherman, and J.A. Purton. Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) under ambient atmospheric and aqueous (pH 2-10) conditions: Cu, Fe L- and O K-edge X-ray spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(12):2137 – 2146, 2003.
- [123] B.L. Henke, E.M. Gullikson, and J.C. Davis. X-Ray Attenuation Length. Website, 1993. online verfügbar: [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/atten2.html](http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html).
- [124] B.L. Henke, E.M. Gullikson, and J.C. Davis. X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at E = 50-30,000 eV, Z = 1-92. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54(2):181 – 342, 1993.