

Kapitel 4

Oberflächenmodifikationen und Bindungsstruktur

Während der Deposition der Pufferschicht im chemischen Bad laufen Reaktionen ab, die zu einer Veränderung der Oberflächeneigenschaften des CIGSS-Absorbers führen können. In der Literatur wird berichtet, daß während des Depositionsprozesses im chemischen Bad Natriumverbindungen wie z.B. Na_2CO_3 und eine eventuell vorhandene Oxidschicht von der Oberfläche des Absorbers entfernt werden [Kyl99, Kro00]. Behandlungen des Absorbers in alkalischen Bädern, die Hydrazin bzw. Ammoniak und gegebenenfalls Cd- und Zn-Ionen enthalten, zeigen, daß dafür die Hydrazin- bzw. Ammoniakkomponenten des chemischen Bades verantwortlich gemacht werden können [Zur87, Kes92, Muf01].

Bei der Untersuchung von Pufferschichten werden neben den gewünschten Chalkogenidkomponenten häufig 'Verunreinigungen' in den naßchemisch abgeschiedenen Pufferschichten festgestellt. Vor allem Sauerstoff wird zusätzlich in CdS-, ZnS- und ZnSe-Pufferschichten beobachtet [Mok95, Has95, Cha00b]. Für die Zuordnung des Sauerstoffs zu einer chemischen Bindung sind jedoch unterschiedliche Ergebnisse in der Literatur zu finden. Hashimoto et al. nehmen an, daß Sauerstoff in CdS-Pufferschichten als $\text{Cd}(\text{OH})_2$ und CdO gebunden ist [Has95]. Dabei wurde die Oberfläche der Pufferschicht jedoch vor der Messung durch Sputtern gereinigt. Kylner kommt zu dem Schluß, daß durch eine Sputterbehandlung Artefakte entstehen können, die zu Fehlinterpretationen der Bindungsstruktur führen [Kyl97]. Sie geht von einer Bindung von Sauerstoff in Kohlenstoffspezies und in Form von Wasser aus. Die untersuchten Oberflächen wurden dabei nicht durch Sputtern gereinigt. Niles et al. kommen für die Zuordnung der Sauerstoffbindung zum gleichen Ergebnis wie Kylner [Nil97].

In ZnS- und ZnSe-Schichten wird Sauerstoff hauptsächlich in Form von Hydroxidgruppen gefunden [Mok96, Nak00b, Cha00b]. Oxidbindungen und Wasser werden ebenso angenommen. Der Konzentrationsanteil von Sauerstoff in Cd-freien Pufferschichten ist höher als in CdS-Pufferschichten. In CdS-Schichten liegt er bei 5% [Has95, Nil97], während er in Cd-freien Pufferschichten wie ZnS und ZnSe in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen sogar über dem Anteil des jeweiligen Anions liegen kann [Mok95, Mok96, Cha01b]. Deshalb wird von

Zn(S,O,OH)- bzw. Zn(Se,O,OH)-Schichten gesprochen.

Um die Auswirkungen des in dieser Arbeit verwendeten chemischen Bades auf die Eigenschaften der Absorberoberfläche zu untersuchen, werden Messungen mittels Photoelektronenspektroskopie durchgeführt. Diese Methode bietet die Möglichkeit, zerstörungsfrei und oberflächensensitiv zu arbeiten. Zur Trennung der verschiedenen Reaktionen im chemischen Bad werden CIGSS-Absorber untersucht, die nur einer Zink-Vorbehandlung unterzogen werden, ohne eine Zn(Se,OH)-Pufferschicht aufzubringen (Kapitel 3). Diese Ergebnisse können mit Messungen an unbehandelten Absorbern verglichen werden.

Darüberhinaus werden die in dieser Arbeit verwendeten Zn(Se,OH)-Pufferschichten mittels PES untersucht, um die Bindungsstruktur der im chemischen Bad abgeschiedenen Schichten zu ermitteln.

Im folgenden Kapitel wird zunächst das Meßprinzip der PES und die experimentell verwendeten Parameter beschrieben. Anschließend werden die Übersichtsspektren der Messungen an CIGSS-Absorbern ohne Pufferschicht, Absorbern, die einer Zink-Vorbehandlung unterzogen wurden und Absorbern mit einer aufgebracht Zn(Se,OH)-Pufferschicht vorgestellt. Die anschließende Diskussion von Detailspektren einiger Elemente dient der Erläuterung der Veränderungen an der Absorberoberfläche durch das chemische Bad und der Untersuchung der Bindungsstruktur in der Pufferschicht.

4.1 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Wird die Oberfläche einer Probe mit monoenergetischen Photonen der Energie $h\nu$ bestrahlt, so können im Festkörper gebundene Elektronen ein Strahlungsquant absorbieren. Ist die Energie ausreichend, um die Bindungsenergie E_B und die materialabhängige Austrittsarbeit Φ zu überwinden, so verlassen die Elektronen den Festkörper mit einer kinetischen Energie E_{kin} (Abbildung 4.1). Es gilt:

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

Bei einer photoelektronenspektroskopischen Messung wird die Intensitätsverteilung der Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie ermittelt und in einem Spektrum aufgetragen. Dadurch erhält man Aufschluß über die Besetzung atomarer Energieniveaus in der untersuchten Substanz.

Neben Photoelektronen werden im PES-Spektrum sogenannte Augerelektronen sichtbar. Wurde durch die Bestrahlung mittels Photonen ein Elektron aus einer inneren Schale ionisiert, so wird die innere Schale durch ein Elektron aus einer äußeren Schale aufgefüllt. Dies kann unter Emission eines Röntgenquants der Energie $h\nu^*$ oder eines Elektrons aus einer äußeren Schale geschehen (Augerelektron, Abbildung 4.1). Für die kinetische Energie der Augerelektronen gilt:

$$E_{kin} = E_B^1 - E_B^2 - E_B^3 - \Delta E_C \quad (4.2)$$

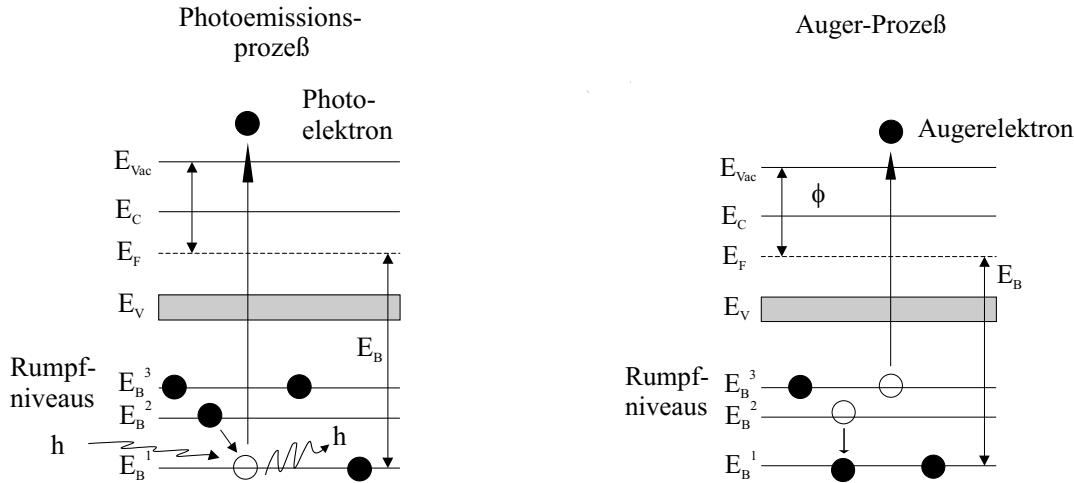


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Photoemissions- und Augerprozesses. Der erzeugte Lochzustand kann strahlend unter Emission eines Röntgenquants der Energie $h\nu^*$ oder nicht-strahlend unter Emission eines Augerelektrons in den Grundzustand übergehen.

E_B^1 beschreibt dabei die Bindungsenergie des primären Lochzustandes, E_B^2 die Bindungsenergie des auffüllenden Elektrons und E_B^3 die Bindungsenergie des emittierten Augerelektrons. ΔE_C berücksichtigt die Wechselwirkung der Löcher des zweifach ionisierten Endzustandes des Atoms oder Moleküls.

Besitzt das ionisierte System ungepaarte Elektronen, so kann es zu einer Multiplettaufspaltung kommen. Der Spin des ungepaarten Elektrons kann sich parallel oder antiparallel zu den übrigen Elektronen einstellen. Dadurch entstehen im PES-Spektrum Linien mit charakteristischen Abständen und Intensitätsverhältnissen [Bri83].

Weitere Signale in den aufgenommenen Spektren, die nicht durch die oben beschriebenen Prozesse erklärt werden können, stammen z.B. von sog. Satellitenanregungen (Abbildung 4.2): Da die Röntgenstrahlung der Magnesiumanode nicht monochromatisch ist, trägt nicht nur die charakteristische $MgK_{\alpha_{1,2}}$ -Linie zur Anregung der Elektronen bei, sondern auch Röntgenstrahlung z.B. der Übergänge $MgK_{\alpha_{3-6}}$ und MgK_{β} , deren Intensitäten jedoch geringer sind. Die dadurch

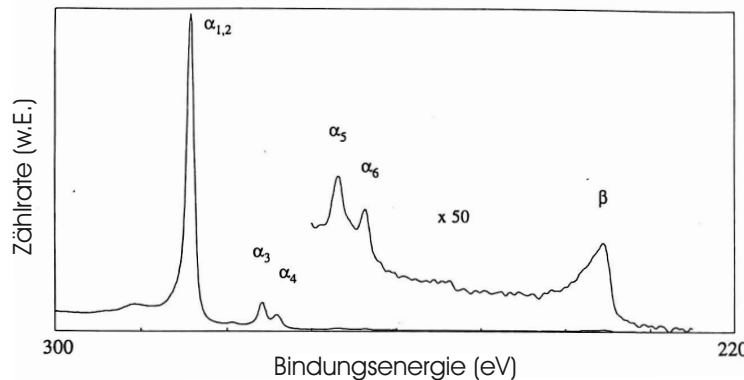


Abbildung 4.2: Satellitensignale einer Mg-Anode beobachtet in einem C1s-Spektrum von Graphit [Mou92].

entstehenden PES-Signale haben einen charakteristischen Abstand zum intensitätsstärksten Signal, der vom verwendeten Anodenmaterial abhängt. Die Intensitäten und Positionen der Satellitensignale sind in [Mou92] dargestellt.

Elektronen, die sich durch einen Festkörper bewegen, unterliegen zahlreichen Wechselwirkungen. Inelastische Stöße mit gebundenen Elektronen führen zu Energieverlusten. Neben den wahren Photoelektronen, die das untersuchte Material ohne Wechselwirkung verlassen und zu charakteristischen Linien im Spektrum führen, existieren Sekundärelektronen, die durch inelastische Streuprozesse einen Teil ihrer Energie verlieren. Sie bilden einen Untergrund, der zu einer 'Stufe' im PES-Spektrum führt. Der Untergrund nimmt mit höherer Bindungsenergie bzw. niedrigerer kinetischer Energie zu (s. auch Abbildung 4.4).

Die Tiefe, aus der die wahren Photoelektronen stammen, die ohne Energieverlust den Festkörper verlassen, ist begrenzt. Wie in Abbildung 4.3 zu sehen, ist die mittlere freie Weglänge von

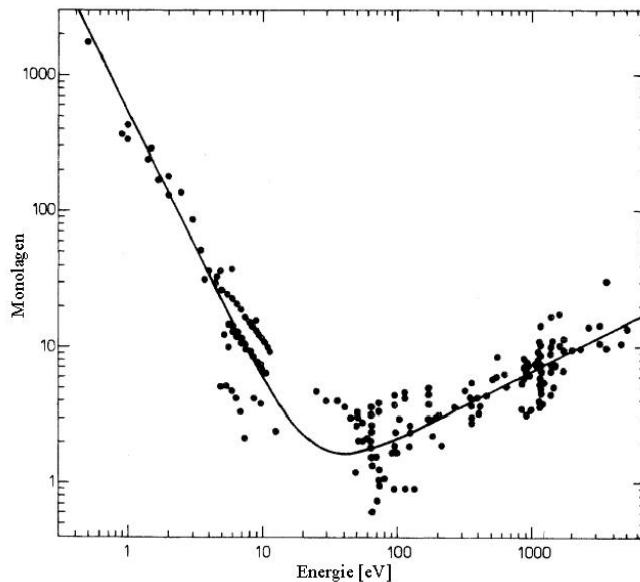


Abbildung 4.3: Mittlere freie Weglänge von Photoelektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie, die für alle Elemente gilt [Bri83]. Zwei Monolagen entsprechen ca. 5 Å.

der kinetischen Energie der Elektronen abhängig und beträgt für den im Labor zur Verfügung stehenden Energiebereich zwischen 5 Å und 30 Å [Bri78]. Die mittlere Austrittstiefe der Elektronen aus dem Festkörper ist definiert als die Tiefe, aus der ein Anteil von $1/e$ der dort entstandenen Photoelektronen austreten können. Die Informationstiefe, d.h. der Bereich aus dem 95 % der Elektronen stammen, ist ungefähr dreimal so groß wie die mittlere Austrittstiefe [Bri78]. Aus der geringen Austrittstiefe der Elektronen erklärt sich die Oberflächensensitivität von PES-Messungen. Aufgrund dieser Tatsache verursachen verunreinigte Oberflächen eine schnelle Abnahme der wahren Photoelektronen aus dem Substrat. Dies führt zu einer Abnahme der Intensität der Linien in den aufgenommenen Spektren und zu einer Verringerung der Informationstiefe. Deshalb sollte bei den Messungen auf saubere Oberflächen geachtet werden.

PES-Messungen ermöglichen es, die Bindungsstruktur in einer Probe sichtbar zu machen. Durch chemische Bindungen wird die energetische Lage der Rumpfniveaus bezüglich des Zustands im ungebundenen Atom verschoben. Der energetische Unterschied wird chemische Verschiebung genannt. Die chemische Verschiebung läßt sich anhand der detektierten Elektronen nachweisen, deren Energie von den chemischen Bindungsverhältnissen in der untersuchten Substanz abhängt. Je nach Bindungsart können Energieverschiebungen bis zu einigen eV beobachtet werden. Für die chemische Verschiebung zwischen Si und SiO₂ wurde z.B. ein Betrag von ca. 4 eV gemessen [Mou92]. Die chemische Verschiebung stellt somit eine wichtige Informationsquelle bei der Analyse chemischer Bindungen dar.

Eine quantitative Analyse der Oberflächenzusammensetzung einer Probe mittels PES-Messungen ist prinzipiell möglich. Für die Berechnung der quantitativen Zusammensetzung einer Probe werden jedoch die atomaren Sensitivitätsfaktoren für die detektierten Elemente benötigt [Mou92], die unter anderem die mittlere freie Weglänge, den Wirkungsquerschnitt und die ausgeleuchtete Probenfläche enthalten. Sie können nicht ohne weiteres aus der Literatur übernommen werden, da sie stark von der Beschaffenheit der Probe und Oberflächenkontaminationen abhängen. Deshalb wird in dieser Arbeit auf eine quantitative Auswertung der PES-Messungen verzichtet und nur qualitative Vergleiche zwischen den Signalen gleicher Rumpfniveaus vorgenommen.

4.2 Experimentelles

Als Anregungsquelle für die hier vorgenommenen Untersuchungen der Photoelektronenspektroskopie dient eine Röntgenröhre mit Magnesium-Anode. Die anregende Strahlung besteht aus der MgK_α-Linie mit einer Energie von $E = 1253.6$ eV und einer energetischen Breite von $\Delta E = 680$ meV. Der von den Röntgenquanten ausgeleuchtete Bereich der Probe beträgt ca. 1 cm². Die unter einem Winkel von ca. 60° zur Einstrahlungsrichtung der Röntgenquanten emittierten Elektronen werden auf den Eintrittsspalt eines Analysators fokussiert, der zur Energieselektion halbkugelförmig ausgelegt ist. Vor Eintritt in den Analysator werden die zu detektierenden Elektronen auf eine Durchlaßenergie $E_{Durchlaß}$ abgebremst und nur diese erreichen den Detektor. Die Energieauflösung des Analysators erreicht $\Delta E = E_{Durchlaß} \cdot 0.01$. Für die Übersichtsspektren beträgt die Durchlaßenergie $E_{Durchlaß} = 126$ eV und für die Detailspektren $E_{Durchlaß} = 50.4$ eV. Die Messungen der Spektren erfolgen in einem Hochvakuum bei einem Basisdruck von 10⁻⁷ Pa bis 10⁻⁸ Pa. Für die Kalibration der Bindungsenergien wird die energetische Position der Signale Au 4f_{7/2} auf 84.0 eV, Cu 2p_{3/2} auf 932.7 eV und die Fermikante von Au auf 0 eV gesetzt.

Eine Darstellung des Aufbaus der PES-Apparatur am Hahn-Meitner-Institut ist in [Hun99, Ton00] zu finden.

Anpassung der Kurven Für eine Entfaltung der Detailspektren, die sich aus Signalen von Elektronen aus mehreren Bindungszuständen zusammensetzen können, muß zuvor der

Untergrund im Spektrum subtrahiert werden. Dazu wurde in dieser Arbeit die Shirley-Methode verwendet, bei der davon ausgegangen wird, daß der Untergrund nur von Elektronen aus inelastischen Streuprozessen stammt. Diese gestreuten Elektronen besitzen eine geringere kinetische Energie als die wahren Photoelektronen und werden in den dargestellten Spektren deshalb bei höheren Bindungsenergien sichtbar. Der subtrahierte Untergrund kann durch eine Stufenfunktion dargestellt werden [Ton00].

Bei der Anpassung ist zu beachten, daß die gemessenen Linien durch verschiedene Effekte verbreitert werden. Zum einen wird durch die endliche Lebensdauer des verbleibenden Lochzustandes nach der Elektronenemission eine Lorentz-Verbreiterung der Linie induziert. Bei der Annahme einer Lebensdauer zwischen $\tau = 10^{-14}$ s und 10^{-15} s ergibt sich aus der Unschärferelation eine natürliche Linienbreite von ca. 1 eV [Bri83]. Zum anderen kommt es neben der Lorentz-Verbreiterung zu einer Gauss-Verbreiterung der Linien. Dazu trägt die Linienbreite der anregenden Röntgenstrahlung und die Energieauflösung des Analysators bei. Aus der Breite der MgK_α -Linie von 0.7 eV, der Energieauflösung des Analysators von 0.5 eV (bei einer Durchlaßenergie von 50 eV) und einer natürlichen Linienbreite von ca. 1 eV ergibt sich durch die Addition der Fehlerquadrate eine Halbwertsbreite von ca. 1.3 eV.

4.3 Photoelektronenspektroskopische Messungen

Um die Oberflächenbeschaffenheit einer unbekanntes Probe zu untersuchen, werden Übersichtsspektren aufgenommen. Der abgefragte Bereich liegt zwischen 0 und 1000 eV, da alle Elemente außer Wasserstoff wichtige Photoelektronenemissionslinien in diesem Intervall besitzen. Anhand der Übersichtsspektren lassen sich Aussagen treffen, welche Elemente an der Substratoberfläche und in Oberflächennähe vorhanden sind. In Abbildung 4.4 sind die Übersichtsspektren dreier Proben gezeigt: Eines unbehandelten CIGSS-Absorbers, eines CIGSS-Absorbers, der einer Zink-Vorbehandlung (Zink-VB) im chemischen Bad unterzogen wurde und einer $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht inklusive Zink-Vorbehandlung, die auf einem CIGSS-Absorber abgeschieden wurde. Im Übersichtsspektrum der unbehandelten Absorberoberfläche sind Signale verschiedener Rumpfniveaus von Cu, In, S und Se zu sehen, aus denen das Absorbermaterial zusammengesetzt ist. Ga ist an der Oberfläche nicht detektierbar, da es am Rückkontakt akkumuliert (Kapitel 5.2). Darüberhinaus sind Signale der Rumpfniveaus von O, N und C zu beobachten, die von einer Kontamination der Oberfläche stammen. Auffällig ist auch die Na-Auger-Linie, die darauf schließen lässt, daß sich Na auf der Oberfläche des unbehandelten Absorbers befindet.

Nach einer Zink-VB des Absorbers werden zusätzlich verschiedene Signale aus Zn-Rumpfniveaus und Zn-Auger-Linien im Übersichtsspektrum sichtbar. Die Intensität der Signale von Photoelektronen aus Substratelementen des Absorbers nimmt ab. Nach der Deposition der $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht sind diese vollständig verschwunden. Die Intensität der O 1s- Signale nimmt nach Zink-VB und Pufferschichtdeposition deutlich zu, wogegen sich die Intensitäten der C 1s- und der N 1s- Signale in den drei Spektren nicht unterscheiden. Insgesamt ist festzustellen, daß vor allem Stickstoff wenig zur Oberflächenkontamination beiträgt.

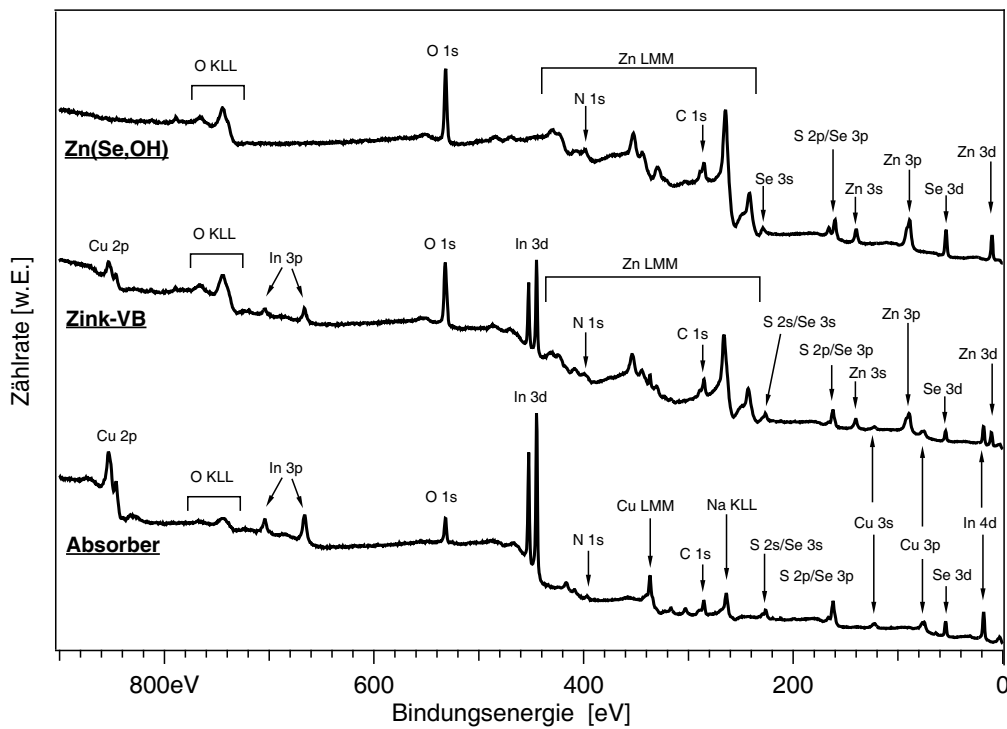


Abbildung 4.4: PES-Übersichtsspektren eines unbehandelten CIGSS-Absorbers, eines CIGSS-Absorbers nach Zink-Vorbehandlung (Zink-VB) und einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht auf einem CIGSS-Absorber.

Diese Beobachtungen deuten auf eine zunehmende Bedeckung der Absorberoberfläche mit einer Zn- enthaltenden Schicht hin. Sauerstoff kann ebenso als Bestandteil dieser Schicht angesehen werden.

Genaueren Aufschluß über die Bindungsstruktur der Komponenten liefern Detailspektren der einzelnen Elemente. Abbildung 4.5 zeigt den energetischen Bereich des Doubletts Se $3d_{3/2}$ und Se $3d_{5/2}$ (Graph a), sowie der Doubletts S $2p_{1/2}$ und S $2p_{3/2}$, Se $3p_{1/2}$ und Se $3p_{3/2}$ (Graph b). Betrachten wir zunächst Graph a). Die angegebene Aufspaltung des Doubletts ist mit 0.95 eV gering [Ves71]. Dennoch ist sie im Spektrum des CIGSS-Absorbers und nach einer Zink-Vorbehandlung zu beobachten. Die Emission des Se $3d_{3/2}$ - Elektrons führt zu einer Schulter in der Se $3d_{5/2}$ - Linie. Im Spektrum der Zn(Se,OH)-Pufferschicht ist sie nicht zu sehen. Da das Doublett hier nicht aufgelöst werden kann, deutet das im Vergleich zum CIGSS-Absorber auf eine inhomogene Bindungsstruktur in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht hin. Neben dem Signal der Se 3d- Photoelektronen ist dasjenige der Na 2s- Elektronen im Spektrum des CIGSS-Absorbers zu beobachten. Nach einer Zink-VB bzw. Deposition der Pufferschicht ist das Na-Signal nicht mehr detektierbar. Natrium wird also während der Abscheideprozesse im chemischen Bad von der Absorberoberfläche entfernt.

Graph b) der Abbildung 4.5 zeigt die Doubletts S $2p_{1/2}$ und S $2p_{3/2}$, sowie Se $3p_{1/2}$ und Se $3p_{3/2}$. Im Spektrum des unbehandelten und Zink-vorbehandelten CIGSS-Absorbers sind beide Doubletts gut erkennbar. Der Referenzwert für die Aufspaltung der S 2p- Signale beträgt

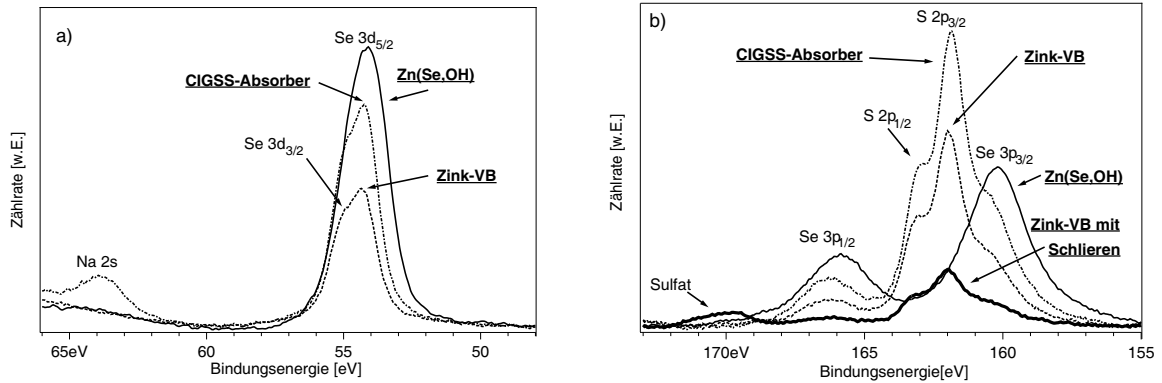


Abbildung 4.5: PES-Spektren der Se 3d- und Na 2s- Rumpfniveaus (Graph a), sowie der S 2p- und Se 3p- Rumpfniveaus (Graph b) eines unbehandelten CIGSS-Absorbers, eines CIGSS-Absorbers nach Zink-Vorbehandlung (Zink-VB) und einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht auf einem CIGSS-Absorber.

1.1 eV [Ves71] und 5.6 eV für die Se 3p- Signale [Lan70]. Nach der Deposition der Pufferschicht ist kein Signal der S 2p-Photoelektronen mehr zu detektieren. Die Position des Se 3p- Signals aus der Pufferschicht verschiebt sich gegenüber dem des CIGSS-Absorbers zu niedrigeren Energien, was auf eine veränderte Bindungsstruktur der Se-Komponente hindeutet.

In Graph b) ist ein viertes Spektrum enthalten, das ebenfalls von einem Absorber nach Zink-Vorbehandlung stammt. Nach der Zink-Vorbehandlung sind auf dieser Probe weiße Schlieren zu erkennen, die dadurch entstehen, daß die Probe vor dem Spülschritt getrocknet ist (s. Kapitel 3 und 6.1). Ist Schwefel in einer Sulfatkomponente gebunden, so verschiebt sich das Signal der S 2p- Photoelektronen zu Bindungsenergien zwischen 169 eV und 171 eV [Mou92]. Daher wird angenommen, daß die weißen Schlieren zu einem Teil aus ZnSO₄ bestehen, das sich nach Herausnehmen des Substrats aus dem chemischen Bad auf der Oberfläche bilden kann, wenn die Absorberoberfläche vor dem Spülschritt trocknet. Auch durch einen sich anschließenden Spülvorgang ist es kaum zu entfernen.

Neben den Signalen der Substratelemente wurden ebenfalls die Signale von Kohlenstoff und Sauerstoff aufgenommen. Abbildung 4.6 zeigt das C 1s- Spektrum. Das Hauptsignal, dessen Intensität für alle Proben näherungsweise gleich hoch ist, liegt bei 285 eV. Es ist auf adsorbierten Kohlenstoff zurückzuführen, der bei allen PES-Messungen selbst auf reinsten Oberflächen detektiert werden kann. Daneben ist vor allem bei der Probe mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht ein Signal bei 289 eV zu beobachten. Dieses Signal kann Photoelektronen aus einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zugeschrieben werden. Aufgrund der hohen Elektronegativitätsdifferenz zwischen C und O ist das Signal zu höheren Bindungsenergien verschoben [Kyl97].

Um Aufschluß über die Bindungsstruktur des Sauerstoffs in den hier abgeschiedenen Schichten zu bekommen, wurde in dieser Arbeit ein Temperexperiment durchgeführt. Dabei wurden die Signale der O 1s- Photoelektronen eines Absorbersubstrates nach einer Zink-VB und einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor und nach dem Tempern der Probe aufgenommen. Die

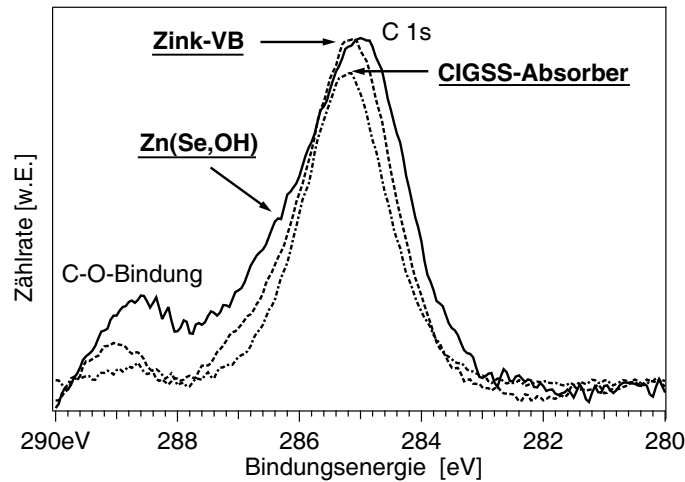


Abbildung 4.6: PES-Spektren des C 1s- Rumpfniveaus eines unbehandelten CIGSS-Absorbers, eines CIGSS-Absorbers nach Zink-Vorbehandlung (Zink-VB) und einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht auf einem CIGSS-Absorber.

Proben wurden für 10 Stunden mit einer Halogenlampe beleuchtet und dabei auf ca. 100°C aufgeheizt. Die Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen die jeweiligen O 1s- Spektren.

Für die Entfaltung der Spektren wurden drei Bindungskomponenten angenommen, da im Einklang mit Untersuchungen in der Literatur im wesentlichen drei Komponenten erwartet werden [Nak00b, Cha00b]. Die Halbwertsbreiten gehen mit 1.8 eV (2), 2.1 eV (1) und 2.6 (3) eV in die Anpassung ein. Sie ergeben sich aus den Flanken des Spektrums. Darüberhinaus leisten vor allem zu Signal 3 mehrere Bindungskomponenten einen Beitrag [Cha00b], womit sich eine größere Halbwertsbreite motivieren läßt. Die Entfaltung erfolgte mit einer Gauss-Lorentz-Funktion, wobei das Gauss-zu-Lorentz-Verhältnis 0.5 entspricht. Angepasst wurde die Linienposition und die Intensität der Signale.

Aus Abbildung 4.7 und 4.8 geht hervor, daß durch das Tempern der Probe das O 1s- Spektrum verändert wird. Betrachten wir zunächst Abbildung 4.7. Vor dem Tempern dominiert eine Hauptlinie (Signal 1) bei einer Bindungsenergie von 531.8 eV. Daneben sind zwei kleinere Signale zu beobachten, die bei einer Bindungsenergie von 530.5 eV (Signal 2) und 533.1 eV (Signal 3) liegen. Nach dem Tempern der Probe mit Zink-VB des Absorbers verändern sich die Intensitätsverhältnisse und Linienpositionen. Signal 1 verschiebt sich zu einer höheren Bindungsenergie von 532 eV und die Signalintensität nimmt ab, während sich die Position von Signal 2 nicht verschiebt, die Intensität jedoch deutlich zunimmt. Signal 3 bleibt im wesentlichen unverändert.

Ähnliches läßt sich bei der Probe mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht beobachten (Abbildung 4.8). Auch hier besitzt Signal 1 vor dem Tempern der Probe die größte Intensität. Die Linienposition liegt bei 531.5 eV. Die beiden intensitätsschwächeren Signale haben eine Bindungsenergie von 530.5 eV (Signal 2) und 533.1 eV (Signal 3). Die Intensität von Signal 1 nimmt nach dem Tempern ab und die Position verschiebt sich um 0.5 eV zu einer Bindungsenergie von 532 eV. Demgegenüber erhöht sich die Intensität von Signal 2 deutlich, die Position bleibt jedoch gleich.

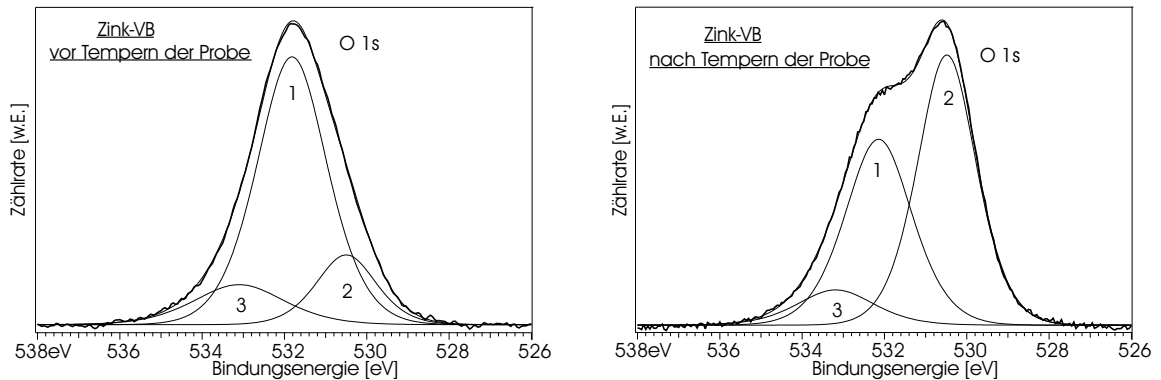


Abbildung 4.7: PES-Spektren des O 1s- Rumpfniveaus eines CIGSS-Absorbers nach Zink-Vorbehandlung (Zink-VB) vor und nach dem Tempern der Probe.

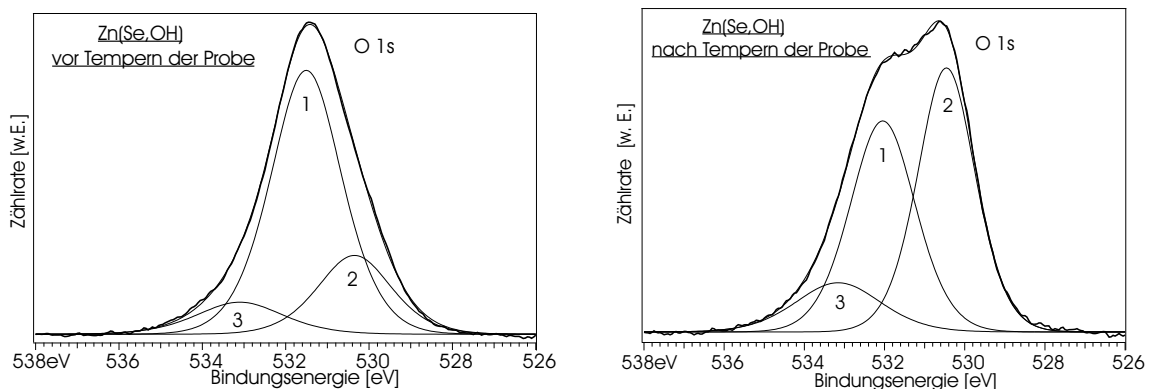


Abbildung 4.8: PES-Spektren des O 1s- Rumpfniveaus einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht, abgelesen auf einem CIGSS-Absorber, vor und nach dem Tempern der Probe.

Signal 3 bleibt auch hier im wesentlichen unverändert. Aus den Beobachtungen des Experiments wird geschlossen, daß durch den Tempervorgang in beiden Proben eine chemische Reaktion stattfindet.

Neben dem Temperexperiment wurde untersucht, inwiefern die Messung und Sputtern das O 1s- Signal beeinflußt und die Probenoberfläche möglicherweise verändert wird. Dazu wurde das O 1s- Spektrum einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht am Anfang und am Ende einer Meßreihe verschiedener Detailspektren aufgenommen. Anschließend wurde die Oberfläche der Probe zwei Minuten mit Argonionen mit einer Energie von 500 eV gesputtert. Abbildung 4.9 zeigt die Veränderungen der Signalform. Deutlich ist zu sehen, daß sich von der 1. Messung zur 2. Messung eine Schulter im O 1s- Spektrum bei ca. 530.5 eV ausbildet. Nach dem Sputtern dominieren die Photoelektronen mit einer Bindungsenergie von 530.5 eV das O 1s- Spektrum.

Schlußfolgerung und Diskussion In der Literatur wird berichtet, daß Na während des Herstellungsprozesses vom Glas durch den Mo-Rückkontakt zur Absorberoberfläche diffundiert und Na-Verbindungen vor allem an der Oberfläche des Absorbers auftreten [Nil99, Roc00]. Eine

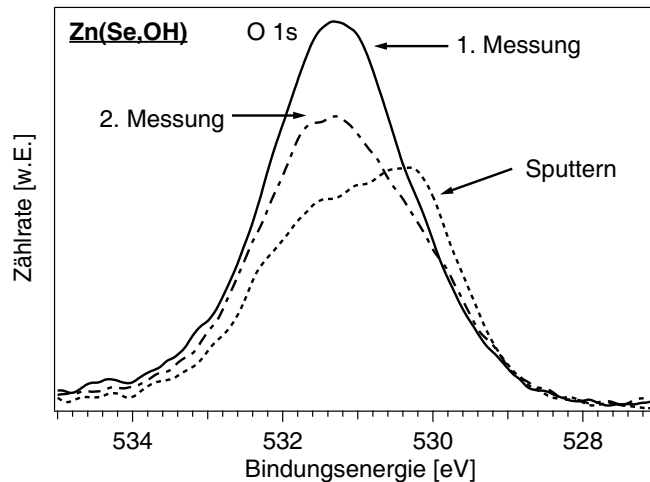


Abbildung 4.9: Veränderung des O 1s- Spektrums einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht durch die PES-Messung und durch Sputtern.

Behandlung des Absorber in Wasser, Ammoniak oder im chemischen Bad führt zu einer Beseitigung der Na-Spezies [Hes97, Ky199, Muf01]. Auf dem blanken, unbehandelten hier untersuchten CIGSS-Absorber ist ebenfalls ein Signal von Na-Photoelektronen zu beobachten (Abbildung 4.5, Graph a). Nach einer Zink-VB ist es nicht mehr detektierbar, so daß angenommen werden kann, daß Na-Verbindungen, die sich nach Herstellung des Absorbers an dessen Oberfläche bilden, ebenso entfernt werden.

Darüberhinaus nehmen die PES-Signalintensitäten der Rumpfniveaus der Elemente, aus denen der Absorber zusammengesetzt ist, ab. Das deutet auf eine Bedeckung des Absorbers nach der Zink-VB mit einer Schicht hin, die eine Dicke ≤ 5 nm besitzt bzw. nicht vollständig geschlossen ist, da sonst die wahren Photoelektronen aus dem Substrat aufgrund der geringen Austrittstiefe nicht detektiert werden könnten. Die aufwachsende Schicht besteht aus den Elementen Zn und O, die nach der Zink-VB neben den Substratelementen im Übersichtsspektrum sichtbar sind (Abbildung 4.4). Sind weiße Schlieren auf der Probe zu sehen, so deutet das auf eine zusätzliche Bedeckung mit ZnSO_4 hin, wodurch die Intensität der Substratsignale weiter verringert wird (Abbildung 4.5, Graph b).

Der Absorber ist nach der Deposition der Zn(Se,OH)-Pufferschicht vollständig mit einer Schicht ≥ 5 nm bedeckt. Die Signale der Substratelemente Cu, In, und S sind nicht mehr detektierbar. Die Position des Se $3p_{1/2}$ - Signals ist in der Probe mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht im Vergleich zum Absorber verschoben (Abbildung 4.5, b) und eine Schulter im Se 3d- Signal fehlt (Abbildung 4.5, a). Das deutet darauf hin, daß die Bindungsstruktur des Selens im Chalkopyrit und in der Zn(Se,OH)-Schicht unterschiedlich ist und die Zn(Se,OH)-Schicht inhomogener ist. Die entfalteten Signale der O 1s- Photoelektronen können verschiedenen Sauerstoffbindungen zugeordnet werden. Eine Übersicht der Literaturwerte für die Bindungsenergien verschiedener Sauerstoffkomponenten findet sich in Tabelle 4.1. In dieser Arbeit wird Signal 1 Photoelektronen aus einer OH-Bindung mit einer Bindungsenergie von 531.5 eV bis 532.0 eV zugeordnet, Signal 2 Photoelektronen aus einer O-Bindung mit einer Bindungsenergie von 530.5 eV und Signal

Tabelle 4.1: Bindungsenergien verschiedener Komponenten im O 1s- Spektrum

Material	Literatur	O	OH	H ₂ O
		[eV]	[eV]	[eV]
ZnSe	[Cha00b]	530.0	531.5	533.0
ZnS	[Nak00b]	530.3	531.5	-
ZnO	[Men94]	530.0	531.5	533.0
ZnO/Zn(OH) ₂	[Der92]	530.5	532.0	-
ZnO	[Hab76]	530.1	531.9	-
ZnO	[Mar92]	530.7	-	533.4
		Signal 2	Signal 1	Signal 3
ZnSe	diese Arbeit	530.5	531.5 - 532.0	533.1

3 Photoelektronen aus einer H₂O-Bindung mit einer Bindungsenergie von 533.1 eV. Diese Zuordnung ergibt sich aus der Veränderung des O 1s- Spektrums durch Tempern und stimmt sehr gut mit den Literaturwerten überein. Die Veränderung des O 1s- Spektrums durch Tempern kann derart interpretiert werden, daß durch Tempern der Probe bei 100°C eine chemische Reaktion stattfindet. Zn(OH)₂ wandelt sich unter Abspaltung von Wasser zu ZnO um. Wie in Abbildung 4.7 zu beobachten, nimmt die Intensität der OH-Bindungskomponente ab, diejenige der O-Bindungskomponente zu. Vor dem Tempern besteht der wesentliche Anteil des O 1s- Spektrums also aus Photoelektronen aus einer OH-Bindung mit einer Bindungsenergie von ca. 532 eV. Daraus kann gefolgert werden, daß während der Zink-VB eine dünne bzw. inhomogene, vornehmlich aus Zn(OH)₂ bestehende Schicht auf den Absorber aufwächst.

In der Zn(Se,OH)-Pufferschicht findet durch Tempern ebenso eine chemische Reaktion statt. Die Intensität des Signals 1 nimmt nach dem Tempern ab, die des Signals 2 zu (Abbildung 4.8). Signal 1 wird Photoelektronen aus einer Zn(OH)₂-Verbindung zugeordnet. Durch Tempern findet eine Umwandlung von Zn(OH)₂ zu ZnO statt. Es kann so angenommen werden, daß während der chemischen Baddeposition vor allem Zn(OH)₂ zusätzlich in die Zn(Se,OH)-Pufferschicht eingebaut wird. Das ist plausibel, da die Deposition der Pufferschicht in einem alkalischen, wässrigen Medium stattfindet und die Lösung eine wesentlich geringere Konzentration an Se-Ionen als an Zn-Ionen enthält. Das überschüssige Zink bildet eine Zn(OH)₂-Bindung. Die in der Literatur diskutierte Bildung von ZnO und dessen Einbau in die Pufferschicht [Cha01a] ist in einem wässrigen, alkalischen Medium wie dem des chemischen Bades weniger wahrscheinlich. Vielmehr ist davon auszugehen, daß Zn(OH)₂ instabil ist und zu ZnO umgewandelt wird. Es wird berichtet, daß eine Umwandlung von amorphem Zn(OH)₂ schon bei Raumtemperatur erfolgen kann [Fei50].

Einen weiteren Hinweis auf die Instabilität von Zn(OH)₂ liefern die Beobachtungen aus

Abbildung 4.9. Hier ist gezeigt, daß sowohl die PES-Messungen selbst als auch Sputtern Einfluß auf die Anteile der verschiedenen Bindungskomponenten im O 1s- Spektrum und damit auf die Sauerstoffbindung haben. Die durch die 2. Messung und den Sputterprozeß entstehende Schulter bei 530.5 eV kann ebenfalls einer ZnO-Bindung zugeordnet werden. Es kann somit angenommen werden, daß sich ZnO während der Messung bzw. während des Sputterns aus $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bildet. Andere Einflußgrößen auf die Reaktion vom Hydroxid zum Oxid sind Lagerung und Vakuumbedingungen [Hir82]. Das Verhältnis der Anteile von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zu ZnO kann somit von Probe zu Probe und in Abhängigkeit der äußeren Einflüsse variieren.

Zu den entfalteten O 1s- Signalen tragen neben Photoelektronen aus den genannten Hauptbindungskomponenten O, OH und H_2O , Photoelektronen aus anderen Sauerstoffverbindungen bzw. Oberflächenkontaminationen bei. Dazu zählen adsorbiertes Wasser, Oberflächenhydroxide und Sauerstoff-Kohlenstoffverbindungen (Abbildung 4.6). Eine Unterscheidung zwischen Beiträgen zur Oberflächenkontamination und Beiträgen aus den abgeschiedenen Schichten zum O 1s-Signal kann jedoch nicht erfolgen. Aus der vergleichsweise geringen Intensität des N 1s- Signals kann jedoch geschlossen werden, daß Stickstoff enthaltende Spezies kaum zur Oberflächenkontamination beitragen. Solche Spezies wären Ausgangsstoffe wie Selenharnstoff ($\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$) und Endstoffe wie Cyanamid (NCNH_2) der Reaktion (3.8) bei der Bildung von ZnSe.

4.4 Zusammenfassung

- Auf der unbehandelten Absorberoberfläche können neben den Signalen der Elemente Cu, In, S und Se, Na-Signale nachgewiesen werden. Ga ist an der Oberfläche nicht detektierbar. Die Absorberoberfläche ist durch O-, C- und N- Verbindungen kontaminiert.
- Eine Zink-Vorbehandlung des Absorbers führt dazu, daß das an der Oberfläche existierende Natrium beseitigt wird. Darüberhinaus kann angenommen werden, daß durch die Zink-Vorbehandlung eine $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schicht auf den Absorber aufwächst. Diese Schicht ist bis zu 5 nm dick bzw. inhomogen, da die Signale der Photoelektronen aus den Substratelementen des Absorbers noch detektierbar sind. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ wandelt sich durch äußere Einflüsse teilweise in ZnO um. Sind weiße Schlieren auf der Probe zu sehen, so deutet das auf eine zusätzliche Bedeckung mit ZnSO_4 hin.
- Die Deposition einer $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht führt zu einer vollständigen Bedeckung des Absorbers. Die Signale der Substratelemente verschwinden. In die Pufferschicht wird ebenfalls $\text{Zn}(\text{OH})_2$ eingebaut, das sich durch äußere Einflüsse in ZnO umwandeln kann. Auch die PES-Messung selbst und eine Sputterbehandlung führen zu einer Umwandlung von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zu ZnO.