

## Kapitel 5

# Tiefenprofile und Komposition von Pufferschicht und Absorber

Die Analyse der Sauerstoffbindung mit Hilfe der PES legte die Interpretation nahe, daß Hydroxide in Zn(Se,OH)-Pufferschichten eingebaut werden (Kapitel 4). Eine Kontrolle anhand der Wasserstoffbindung konnte nicht erfolgen, da das Element Wasserstoff durch die PES nicht zugänglich ist. Eines der besten Verfahren für den Nachweis von Wasserstoff bietet die  $^{15}\text{N}$ -Methode. Mit Hilfe dieser zerstörungsfreien Methode können Tiefenprofile des Wasserstoffgehalts aufgenommen werden, wobei eine sehr gute Tiefenauflösung von einigen nm im oberflächennahen Bereich mit einer hohen Sensitivität von ungefähr  $10^{18} \text{ H/cm}^3$  vereint wird [Kra96]. Aussagen über den chemischen Bindungszustand können nicht getroffen werden, jedoch würde ein hoher Wasserstoffgehalt in Pufferschichten die Interpretation eines Hydroxideinbaus stützen, wobei ein Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt in der gleichen Größenordnung ein zusätzlicher Hinweis auf eine Hydroxidbindung wäre.

Um die Komposition der Pufferschicht und des Absorbers zu ermitteln, wurden Messungen mittels elastischer Rückstreuanalyse (engl.: elastic recoil detection analysis (ERDA)) vorgenommen. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich absolute Konzentrationsverhältnisse auf einige Prozent genau bestimmen. Darüberhinaus können Tiefenprofile aller in der Probe enthaltenen Elemente aufgenommen werden.

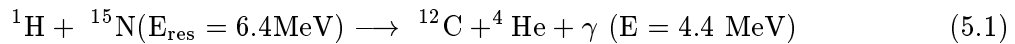
In Abschnitt 5.1 werden zunächst das Prinzip der  $^{15}\text{N}$ -Methode und die wichtigsten Kenngrößen erläutert. Anschließend werden Messungen zur Bestimmung des Wasserstofftiefenprofils für einen unbehandelten CIGSS-Absorber, für einen Absorber nach einer Zink-Vorbehandlung und für eine Zn(Se,OH)-Pufferschicht mit und ohne Zink-Vorbehandlung vorgestellt und diskutiert.

Eine kurze Einführung in die ERDA-Methode wird in Abschnitt 5.2 gegeben. Die Ergebnisse der ERDA-Messungen an den hier verwendeten Absorbersubstraten und Zn(Se,OH)-Pufferschichten finden sich im Anschluß daran und werden in der Diskussion abschließend behandelt.

## 5.1 Tiefenprofil des Wasserstoffgehalts

### 5.1.1 $^{15}\text{N}$ -Methode

Die  $^{15}\text{N}$ -Methode oder auch NRA (engl.: nuclear reaction analysis) beruht auf einer resonanten Kernreaktion von Stickstoffionen mit Wasserstoffatomen. Folgende Reaktion findet statt, wenn ein Stickstoffionenstrahl auf eine wasserstoffhaltige Probe trifft:



Abkürzend wird häufig der Ausdruck  $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  benutzt. Diese Kernreaktion hat eine sehr scharfe Resonanz mit einer Resonanzbreite von  $\Delta E_{\text{res}} = 1.8 \text{ keV}$  [Dam83]. Der Wirkungsquerschnitt der Kernreaktion ist in der Resonanz um etwa vier Größenordnung überhöht, so daß die Reaktion überwiegend innerhalb der Resonanz stattfindet [Sch97].

Um ein Wasserstofftiefenprofil zu erhalten, wird die Energie des Ionenstrahls zunächst auf die Resonanzenergie  $E_{\text{res}}$  eingestellt. Die Reaktion findet dann an der Probenoberfläche statt. Wird die Strahlenergie nun schrittweise von der Resonanzenergie aus erhöht, kommt es in immer größeren Tiefen der Probe zu Reaktion 5.1 und zwar genau dort, wo der Ionenstrahl auf  $E_{\text{res}}$  abgebremst wird. Der Energieverlust erfolgt vor allem durch Wechselwirkung der auftreffenden N-Ionen mit Elektronen der Targetatome [Sch97].

Zum Nachweis werden die bei der Reaktion entstehenden  $\gamma$ -Quanten einer Energie von 4.4 MeV verwendet. Die Anzahl der mit Hilfe eines BGO-Kristalldetektors (engl.: bismuth germanate oxide (BGO)) nachgewiesenen  $\gamma$ -Quanten ist proportional zur Menge an Wasserstoff in einer bestimmten Probentiefe. Da die Zählrate  $Y$  von der eingestrahelten Stickstoffionenzahl abhängt, wird sie auf die in die Probe injizierte Ladung normiert.

Aus der Zählrate  $Y$  läßt sich die Wasserstoffkonzentration  $C_H$  in einer bestimmten Probentiefe mit Hilfe folgender Relation bestimmen:

$$C_H = \frac{1}{K} Y \frac{dE}{dx} \quad (5.2)$$

$K$  bezeichnet dabei eine Kalibrierungskonstante mit der Einheit [Zählrate/ $\mu\text{C}\cdot\text{keV}/\text{nm}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]. Die Konstante wird durch die Messung eines Standards aus amorphem Silizium bestimmt. Der Energieverlust pro Streckeneinheit  $dE/dx$  in der Probe wird mit Hilfe des Programms TRIM [Bie80] berechnet. Dabei ist jedoch die Kenntnis der Probenzusammensetzung notwendig, um daraus Dichte und Energieverlust zu bestimmen.

Um letztendlich das Wasserstofftiefenprofil darstellen zu können, muß der Zusammenhang zwischen der Energie  $E$  der eingestrahelten Stickstoffionen und deren Eindringtiefe  $d$  hergestellt werden. Es gilt:

$$d = (E - E_{\text{res}}) / \frac{dE}{dx} \quad (5.3)$$

Aus der Auftragung von  $C_H$  über  $d$  ergibt sich das gewünschte Wasserstofftiefenprofil.

**Fehlerbetrachtung und Meßgenauigkeit** Das aufgenommene Wasserstofftiefenprofil

ist mit einer Reihe von Meßfehlern behaftet. Dabei muß zwischen Fehlern unterschieden werden, die die Tiefenauflösung beeinflussen und solchen, die sich auf die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration auswirken.

Die Tiefenskala wird zum einen von der Genauigkeit der Energieeinstellung des Ionenstrahls beeinflusst, zum anderen von den berechneten Energieverlustwerten  $dE/dx$  und der Fluktuation des Energieverlusts (engl.: straggling) [Kra96]. Um eine genaue Berechnung der Energieverlustwerte durchführen zu können, muß die Zusammensetzung der Probe bekannt sein und eine homogene Elementverteilung angenommen werden. Beides ist oft nicht gegeben. Darüberhinaus besitzt der Ionenstrahl eine gewisse Energieverteilung, die aufgrund des 'straggling' mit zunehmender Tiefe zusätzlich verbreitert wird.

Einen weiteren Einfluß übt der Dopplereffekt aus, der durch thermische Schwingungen der Wasserstoffatome verursacht wird. Es kommt zu einer inhomogenen Verbreiterung der Resonanzbreite der Reaktion. Bedingt durch diese Fehlerquellen ergibt sich im oberflächennahen Bereich eine Auflösung von einigen nm.

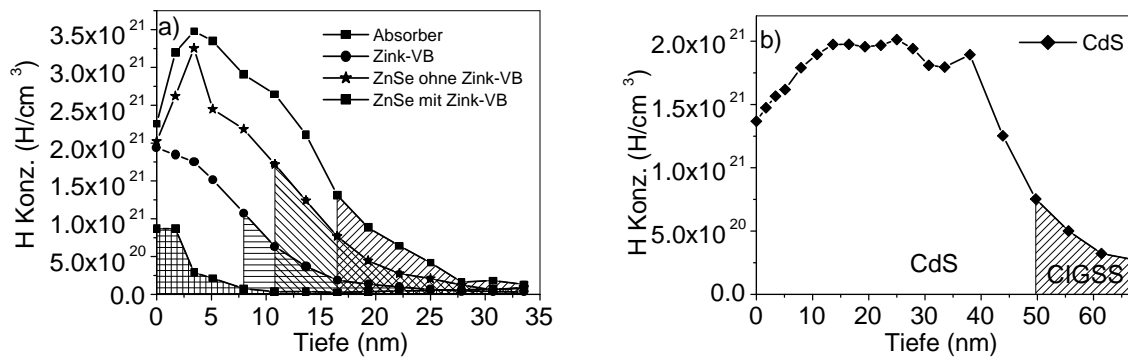
Auf die Konzentrationsbestimmung wirkt sich neben den verwendeten Energieverlustwerten, die Genauigkeit der Messung des Stickstoffionenstroms, die Genauigkeit der Kalibrierung des Standards und die Zählstatistik aus. Der Strahlungshintergrund wird bei jeder Meßreihe bestimmt und von den Zählereignissen abgezogen. Zusammenfassend läßt sich der Fehler der durchgeführten Messungen auf 10 % - 15 % beziffern.

Das gemessene Tiefenprofil läßt sich theoretisch entfalten, da es sich aus einer Gerätefunktion und der tatsächlichen Wasserstoffverteilung zusammensetzt. Bei den hier untersuchten Proben wird auf eine Entfaltung jedoch verzichtet, da die Dicke der untersuchten Schichten sehr gering ist und lokal variieren kann. Die Probenoberfläche ist zudem uneben (Kapitel 6.1).

### 5.1.2 Bestimmung des Wasserstofftiefenprofils in Pufferschichten

Zur Messung des Wasserstofftiefenprofils wurden bis zu fünf Proben auf einen Probenhalter montiert und in eine Vakuumkammer eingeschleust. Der Druck in der Kammer betrug  $10^{-5}$  Pa -  $10^{-6}$  Pa. Die  $\gamma$ -Zählrate wurde für alle Proben bei einer bestimmten Energie gemessen. Anschließend wurde die Strahlenergie verändert und die Messung der Zählrate der einzelnen Proben fand erneut statt. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und des Ablaufs der Messung ist in [Kra96] zu finden.

In Abbildung 5.1 a) ist das Tiefenprofil des Wasserstoffgehalts für einen unbehandelten CIGSS-Absorber, für einen Absorber nach einer Zink-Vorbehandlung, für eine Zn(Se,OH)-Pufferschicht mit und ohne Zink-VB auf CIGSS zu sehen. In Graph b) ist das Tiefenprofil des Wasserstoffgehalts für eine CdS-Pufferschicht auf einem CIGSS-Absorber dargestellt. Die Tiefenskala wurde nach Gleichung (5.3) erstellt, wobei zur Berechnung des Energieverlustes pro Streckeneinheit mit Hilfe des Programms TRIM die in Kapitel 5.2 für eine 80 nm dicke Zn(Se,OH)-Pufferschicht bestimmte Zusammensetzung zugrunde gelegt wurde. Eine Trennung von Zn(Se,OH)-Schicht und Zn(OH)<sub>2</sub>-Schicht, die in der Zink-Vorbehandlung abgeschieden wird, konnte bei der Berechnung der Tiefenskala aufgrund der geringen Dicke der untersuchten Schichten nicht



**Abbildung 5.1:** a) Tiefenprofil des Wasserstoffgehalts für einen unbehandelten CIGSS-Absorber, für einen Absorber nach einer Zink-Vorbehandlung, für eine Zn(Se,OH)-Pufferschicht mit und ohne Zink-VB auf CIGSS. Der Nullpunkt der Tiefenskala ist auf die Oberfläche der jeweiligen Schicht bezogen. Der jeweils schraffierte Bereich unter der Kurve stellt den Beginn des Absorberbereichs bzw. die vermutete Grenzfläche zwischen der aufgetragenen Schicht und dem CIGSS-Absorber dar.

b) Tiefenprofil des Wasserstoffgehalts für eine CdS-Pufferschicht auf CIGSS.

durchgeführt werden. Für den Zink-vorbehandelten Absorber wurde eine  $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$ -Schicht angenommen, wie sie in Kapitel 4 gefunden wurde, für die CdS-Pufferschicht eine stöchiometrische Zusammensetzung und für die Absorberoberfläche eine  $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ -Phase (Kapitel 5.2). Von CIGSS-Absorbern ist bekannt, daß die Wasserstoffkonzentration im Volumen weniger als  $10^{19}$  H/cm<sup>3</sup> beträgt [Kra00]. Es wird angenommen, daß der an der Oberfläche detektierte Wasserstoff von Kontaminationen wie adsorbiertem Wasser oder Kohlenstoffverbindungen stammt. Davon wird bei den vorliegenden Messungen ebenso ausgegangen, da die Wasserstoffkonzentration im Absorber in einigen nm Tiefe auf Werte  $\leq 10^{20}$  H/cm<sup>3</sup> abfällt.

Wie in Abbildung 5.1 a) zu sehen ist, steigt der Wasserstoffgehalt einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-VB von der Oberfläche auf ein Maximum von  $3.5 \times 10^{21}$  H/cm<sup>3</sup> in einer Tiefe von ca. 4 nm an, um dann zur Grenzfläche Pufferschicht/Absorber hin abzufallen. Um die Höhe der Wasserstoffkonzentration einordnen zu können, wird sie auf die Teilchenanzahl pro Volumen von ZnSe mit einer angenommenen Dichte von  $5.26$  g/cm<sup>3</sup> bezogen [Bör82]. Der Maximalwert entspricht dann einem Anteil von ca. 9 Atomprozent Wasserstoff verglichen mit ZnSe.

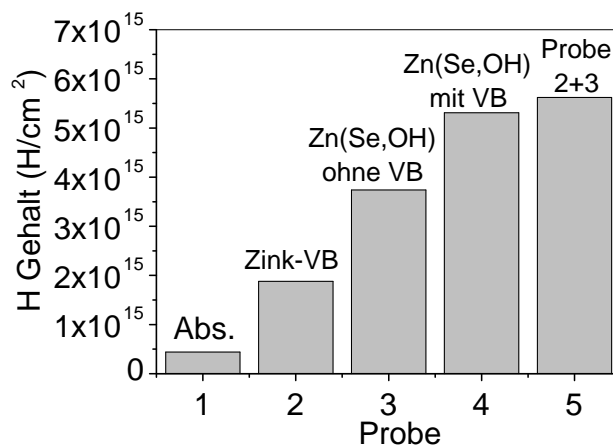
Da die Wasserstoffkonzentration im Absorber bei  $10^{20}$  H/cm<sup>3</sup> liegt und in der Pufferschicht maximal  $3.5 \times 10^{21}$  H/cm<sup>3</sup> beträgt, sollte an der Grenzfläche Pufferschicht/Absorber ein scharfer Abfall des Profils zu beobachten sein, aus dem dann auf die Dicke der Pufferschicht geschlossen werden kann. Aufgrund der Rauigkeit der Absorberoberfläche und der Inhomogenität der Zn(Se,OH)-Pufferschicht zeigt das gemessene Wasserstoffprofil in Abbildung 5.1 jedoch eine langsame Abnahme zu größeren Tiefen. Die Grenzfläche zwischen Pufferschicht und Absorber ist, wie in Abbildung 5.1 eingezeichnet, ungefähr bei der halben maximalen Konzentration anzusetzen. Die Dicke der Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-VB beträgt somit ca. 17 nm. Dies steht im Einklang mit REM- und TEM-Messungen (Kapitel 6).

Das Maximum des Wasserstoffgehalts einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht ohne Zink-VB wird ebenso bei einer Tiefe von ca. 4 nm gemessen und liegt in derselben Größenordnung wie in einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-VB (Abbildung 5.1 a)). Das Profil zeigt unmittelbar nach Erreichen des Maximums einen starken Abfall des Wasserstoffgehalts. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß diese Schicht dünner ist und ihre Dicke sich auf ca. 11 nm beläuft.

Der Wasserstoffgehalt einer Probe nach einer Zink-VB ist im Vergleich zum unbehandelten Absorber deutlich erhöht und entspricht an der Oberfläche dem von Zn(Se,OH)-Pufferschichten. Zu größeren Tiefen kann jedoch kein Ansteigen des Wasserstoffgehalts beobachtet werden, sondern vielmehr ein kontinuierlicher Abfall. Die Dicke der wasserstoffhaltigen Schicht auf der Absorberoberfläche wird mit ca. 7 nm abgeschätzt (Abbildung 5.1 a)).

Das Wasserstofftiefenprofil der CdS-Pufferschicht in Abbildung 5.1 b) steigt von der Oberfläche langsam bis auf Werte von  $2 \times 10^{21}$  H/cm<sup>3</sup> in einer Tiefe von 20 nm an, verläuft dann konstant und fällt ab 40 nm zur Absorbergrenzfläche hin ab. Die Maximalkonzentration entspricht einem Anteil von 5 Atomprozent Wasserstoff bezogen auf CdS mit einer Dichte von 4.82 g/cm<sup>3</sup>. Die hier gefundene Wasserstoffkonzentration liegt bis um den Faktor zwei unter den in der Literatur angegebenen Werten für CdS auf CuInS<sub>2</sub> [Web99, Kra00]. Der Verlauf des Tiefenprofils ist jedoch vergleichbar. Die Grenzfläche und damit die Dicke der Pufferschicht liegt hier bei ca. 50 nm, was den in Kapitel 6.1 ermittelten Werten entspricht.

In Abbildung 5.2 ist der integrierte Wasserstoffgehalt der Proben aus Abbildung 5.1 a) dargestellt. An der Absorberoberfläche ist nur eine vergleichsweise geringe Menge an Wasserstoff



**Abbildung 5.2:** Integrierter Wasserstoffgehalt der Proben aus Abbildung 5.1 a): Eines unbehandelten CIGSS-Absorber (Abs.), eines Absorbers nach Zink-Vorbehandlung (Zink-VB), einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht ohne (Zn(Se,OH) ohne VB) und mit Zink-VB (Zn(Se,OH) mit VB) auf CIGSS. Position 5 stellt den addierten Wasserstoffgehalt von Probe 2 (Zink-VB) und Probe 3 (Zn(Se,OH) ohne VB) dar.

zu finden ( $< 10^{15}$  H/cm<sup>2</sup>, Probe 1). Die Probe enthält nach einer Zink-VB ca.  $2 \times 10^{15}$  H/cm<sup>2</sup> (Probe 2). Nach der Deposition einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht ohne Zink-VB (Probe 3) ergibt sich ein Wasserstoffgehalt von ca.  $4 \times 10^{15}$  H/cm<sup>2</sup>. Eine Addition des Wasserstoffgehalts dieser beiden Proben (2+3) ergibt einen Wasserstoffgehalt der in der Größenordnung einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-VB (Probe 4) liegt.

**Schlußfolgerung und Diskussion** Aus PES-Messungen konnte geschlossen werden, daß auf der Oberfläche des CIGSS-Absorbers durch die Zink-VB eine Schicht abgeschieden wurde, die vorwiegend aus Hydroxiden und nur zu einem kleineren Teil aus Wasser bestand (Kapitel 4). Diese Interpretation kann durch die Messung des Wasserstofftiefenprofils bestätigt werden. Die Messungen zeigten, daß durch die Zink-VB eine ca. 7 nm dicke, wasserstoffhaltige Schicht auf den Absorber aufwächst.

Diese Interpretation des Aufwachsens einer wasserstoffhaltige Schicht während der Zink-VB wird durch die in Abbildung 5.2 dargestellten Ergebnisse gestützt. Der addierte Wasserstoffgehalt von Probe 2 und 3 (Zink-VB + Zn(Se,OH)-Pufferschicht ohne Zink-VB) entspricht ungefähr dem von Probe 4 (Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-VB). Die addierten Schichtdicken der Probe 2 und 3, die 7 nm bzw. 11 nm betragen, entsprechen ebenso ungefähr der Schichtdicke von Probe 4 von 17 nm. Die Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-VB besteht demnach aus der Schichtreihenfolge Zn(Se,OH)/Zn(OH)<sub>2</sub> auf CIGSS.

Darüberhinaus wird deutlich, daß die Zn(Se,OH)-Pufferschicht selbst einen hohen Wasserstoffanteil enthält, der nicht aus der Zink-VB stammt. Da die maximale Wasserstoffkonzentration der Zn(Se,OH)-Pufferschicht in einer Tiefe von 4 nm liegt (Abbildung 5.1 a)), stammt der detektierte Wasserstoff nicht allein aus Oberflächenkontaminationen. Der Wasserstoff liegt, wie mittels PES-Messungen gezeigt, vorwiegend als Hydroxid vor (Kapitel 4) und wird in die Pufferschicht eingebaut.

Für CdS-Pufferschichten liegt die gefundene Wasserstoffkonzentration etwa halb so hoch wie in Zn(Se,OH)-Pufferschichten und ebenso bei der Hälfte der in der Literatur angegebenen Werte [Web99, Kra00]. Mögliche Ursachen für die Unterschiede des Wasserstoffgehalts zwischen dem hier verwendeten CdS und den Literaturangaben können veränderte Abscheidebedingungen im chemischen Bad und andere Absorbersubstrate (CuInS<sub>2</sub> statt CIGSS) sein.

Das relativ konstante Wasserstofftiefenprofil in der CdS-Schicht läßt jedoch auf eine Schicht mit wenig Inhomogenitäten schließen [Kra96], was durch TEM-Messungen bestätigt wird [Nak00a]. Dagegen sind Zn(Se,OH)-Pufferschichten inhomogen und enthalten neben kristallinen auch amorphe Bereiche (Kapitel 6.2).

## 5.2 Komposition der Zn(Se,OH)-Pufferschicht und Tiefenprofil des CIGSS-Absorbers

### 5.2.1 Elastische Rückstreuanalyse

Das Prinzip der elastischen Rückstreuanalyse beruht auf dem elastischen Herausstreuen von Atomen einer Probe durch den Beschuß mit hochenergetischen Schwerionen wie z.B. 120 MeV  $^{86}\text{Kr}$  bzw. 250 MeV  $^{129}\text{Xe}$  [Boh98a]. Unter einem festen Winkel erfolgt die koinzidente Messung der Energie und der Flugzeit der herausgestreuten Atome. Über die Beziehung  $E = 1/2 M v^2$  können bei bekannter Flugstrecke die Massen der verschiedenen Elemente identifiziert werden. Da die Ionen in der Probe abgebremst werden und Energie verlieren und somit Teilchen aus größeren Tiefen bei der Detektion eine kleinere Energie besitzen, kann aus den gemessenen Energiespektren die Zusammensetzung einer Probe in Abhängigkeit der Tiefe berechnet werden.

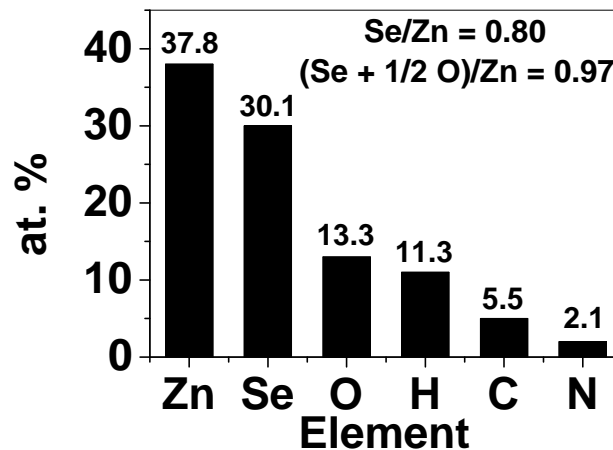
ERDA ist eine standardfreie Absolutmethode zur Bestimmung der Komposition. Der relative Fehler der Konzentrationsbestimmung liegt bei  $\pm 2\%$  und ist hauptsächlich durch die Zählstatistik beeinflusst. Die Ungenauigkeit bei der Berechnung der Tiefenskala in [Atome/cm<sup>2</sup>] aus dem Energieverlust kann bei  $\pm 10 - 15\%$  liegen. Die Tiefenauflösung wird hauptsächlich durch die Energieauflösung des Detektors und die Fluktuation des Energieverlusts (engl.: straggling) begrenzt. Sie kann bei ebenen Proben bis in einige 100 nm Tiefe 10 - 20 nm, in größeren Tiefen ca. 70 nm betragen. Die Flanken der Konzentrationskurven werden bei der hier verwendeten Berechnungsmethode zusätzlich durch die Rauigkeit der Probe 'verschliffen', d.h. bei einer abrupten Änderung der Konzentration eines Elements wird der Anstieg bzw. Abfall der Konzentrationsverhältnisse sehr viel flacher dargestellt [Boh]. Zur Umrechnung der Tiefenskala von [atome/cm<sup>2</sup>] in [nm] muß die Dichte der Probe bekannt sein und eine homogene Elementverteilung vorausgesetzt werden.

Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus der Anlage und der Meßmethode findet sich in [Boh98a, Boh98b, Lin02].

### 5.2.2 Zusammensetzung der Zn(Se,OH)-Pufferschicht

Um die Komposition von Zn(Se,OH)-Pufferschichten zu ermitteln, wurden Schichten aus mehreren chemischen Bädern auf Silizium abgeschieden, so daß durch dickere Schichten eine bessere Zählstatistik erhalten wird. Die Siliziumsubstrate wurden zuvor einige Minuten in fünfprozentiger HF-Säure behandelt, um die Oxidschicht an der Siliziumoberfläche zu entfernen. Auf ein Tiefenprofil wurde hier verzichtet, da die Zn(Se,OH)-Schichten insbesondere bei der Abscheidung aus mehreren Bädern inhomogen sind. Es werden deshalb nur integrale Kompositionen angegeben.

Abbildung 5.3 zeigt die Zusammensetzung einer ca. 80 nm dicken Zn(Se,OH)-Schicht inkl. Zink-Vorbehandlung. Eine Trennung von Zn(Se,OH)-Schicht und Zn(OH)<sub>2</sub>-Schicht aus der Zink-VB zur Berechnung der Zusammensetzung konnte aufgrund der geringen Dicke der Schichten nicht vorgenommen werden. Der Zn-Gehalt übersteigt deutlich den Se-Gehalt, die Schichten sind somit Se-arm. Das Verhältnis Se/Zn beträgt 0.8. Der Anteil von Wasserstoff



**Abbildung 5.3:** Integrale Komposition einer Zn(Se,OH)-Schicht. Die Schicht wurde in 3 aufeinanderfolgenden chemischen Bädern auf Silizium abgeschieden, wobei im ersten chemischen Bad eine Zink-VB durchgeführt wurde.

und Sauerstoff in der Probe liegt bei 11 % - 13 %. Das Verhältnis  $(\text{Se} + 1/2 \text{O})/\text{Zn}$  liegt nahe 1, wie es für eine Zusammensetzung der Pufferschicht aus ZnSe- und Zn(OH)<sub>2</sub>-Komponenten erwartet wird.

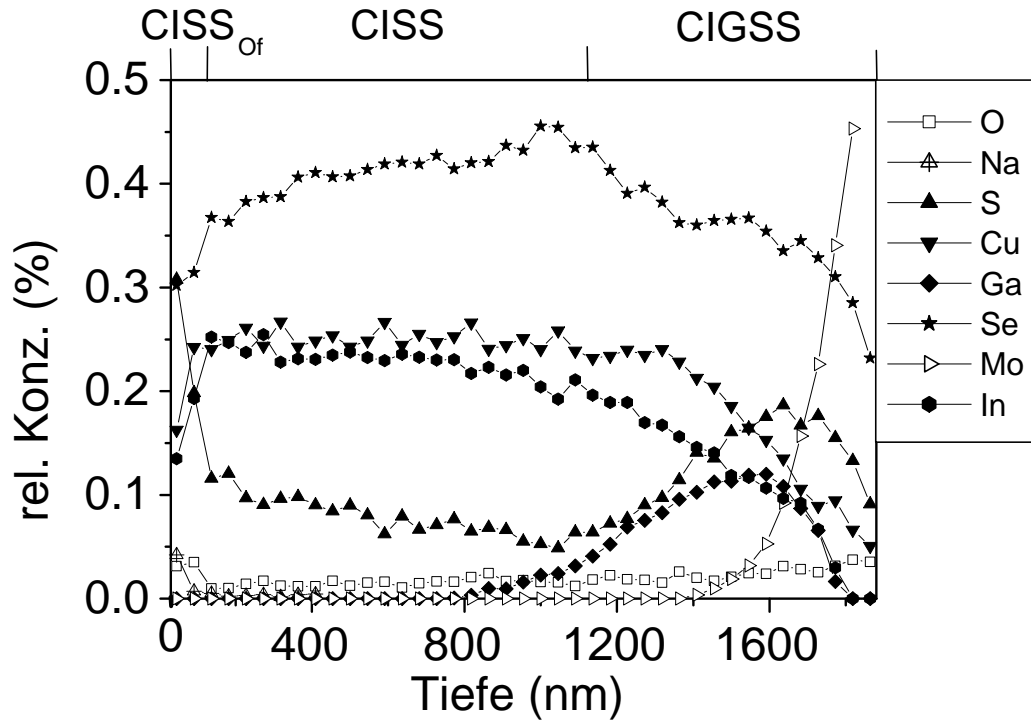
In Kapitel 5.1 wurde eine niedrigere Wasserstoffkonzentration von 9 % angegeben. Diese Zahl bezog sich jedoch auf reines ZnSe und wurde zur Verdeutlichung der Größenordnung angegeben. Der hier gemessene Wasserstoffgehalt stellt die Absolutkonzentration dar.

Der Gesamtanteil der restlichen, detektierten Elemente Kohlenstoff und Stickstoff ist relativ gering und liegt nur bei einigen Prozent.

**Schlußfolgerung und Diskussion** Es wird davon ausgegangen, daß die durch Kontakt mit Luft einsetzende C- und N-Kontamination der Oberfläche hauptsächlich für den detektierten C- und N-Gehalt der Probe verantwortlich ist. Ein Teil des C- und N-Gehalt kann darüberhinaus aus dem Einbau von Ausgangs- oder Endprodukten der Reaktion im chemischen Bad in die Pufferschicht stammen (Reaktionsgleichung 3.8).

Ein Teil des Sauerstoff- und Wasserstoffgehalts ist ebenfalls durch Oberflächenkontamination und die durch die Zink-VB aufwachsende Hydroxidschicht bedingt. Darüberhinaus kann jedoch davon ausgegangen werden, daß der größte Anteil an Sauerstoff und Wasserstoff in die Zn(Se,OH)-Pufferschicht eingebaut wird. Der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt der Probe sind ähnlich hoch und liegt bei 11 % - 13 % (Abbildung 5.3). Da die Pufferschichten Se-arm sind und das Verhältnis  $(\text{Se} + 1/2 \text{O})/\text{Zn}$  ca. 1 beträgt, liegt die Vermutung nahe, daß Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Hydroxid vorliegen. Das überschüssige Zink kann als Zinkhydroxid gebunden werden. Diese Vermutung wird durch die mit Hilfe von PES-Messungen nachgewiesene Hydroxidbindung (Kapitel 4) und die Detektion eines hohen Wasserstoffgehalts in der gesamten Zn(Se,OH)-Schicht anhand eines Tiefenprofils mit Hilfe der <sup>15</sup>N-Methode





**Abbildung 5.4:** Mittels ERDA gemessenes Tiefenprofil der Elemente im Absorber und Einteilung des Absorbers in drei Bereiche: Bereich aufgeweiteter Bandlücke an der Absorberoberfläche  $CISS_{Of}$ , Volumenbereich des Absorbers  $CISS$ , Ga-enthaltender Bereich zum Rückkontakt  $CIGSS$ .

(Kapitel 5.1) gestützt.

### 5.2.3 Tiefenprofil des CIGSS-Absorbers

Um eine mögliche Variation der Zusammensetzung des Absorbers mit zunehmender Tiefe zu untersuchen, wurde ein Tiefenprofil mittels ERDA aufgenommen. Abbildung 5.4 zeigt den Verlauf der Elementverteilung. An der Oberfläche des Absorbers ist ein hoher Anteil an S zu sehen, der dort ungefähr dem Se-Anteil entspricht. Die Oberfläche des Absorbers ist darüberhinaus Cu- und In-arm, Ga ist dagegen nicht detektierbar.

Aus der Komposition läßt sich nach [Abi87, Wei95] die Bandlücke berechnen. Es gilt für die Bandlücke  $E_g(x)$  einer Verbindung der Zusammensetzung  $A_{1-x}B_x$  [Wei95]:

$$E_g(x) = (1 - x)E_g(A) + xE_g(B) - bx(1 - x) \quad (5.4)$$

$b$  ist dabei eine Konstante ('bowing constant'), die von der Verbindung  $A_{1-x}B_x$  abhängt.

Mit Gleichung (5.4) kann nun die Oberflächenbandlücke berechnet werden. Wird für Material A  $CuInSe_2$  mit einer Bandlücke  $E_g(A) = 1.0$  eV und für Material B  $CuInS_2$  mit einer Bandlücke von  $E_g(B) = 1.53$  eV in Gleichung (5.4) eingesetzt, führt das mit  $b = 0.04$  [Wei95] und  $x =$

0.5 auf eine Oberflächenbandlücke von 1.26 eV für  $\text{CuIn(S,Se)}_2$ . Die Höhe der eingesetzten Bandlücken gilt jedoch nur für stöchiometrisches Material. Ein geringerer Cu-Anteil führt zu einem Anstieg der Bandlücke [Tut89], so daß hier von einer Oberflächenbandlücke  $\geq 1.26$  eV ausgegangen werden kann.

Im Absorbervolumen ist der Cu-, In-, S- und Se-Gehalt bis in eine Tiefe von ca. 1100 nm relativ konstant. Für einen mittleren S-Anteil von 8% führt das nach Gleichung (5.4) auf eine Bandlücke von 1.08 eV.

Ab einer Tiefe von ca. 1100 nm ist Ga detektierbar. Es sammelt sich vor allem am Rückkontakt. Daneben steigt auch der S-Gehalt, wogegen der Se- und In-Gehalt sinkt. Eine Berechnung der Bandlücke für das System  $\text{CuInSe}_2\text{-CuGaSe}_2$  mit  $E_g(\text{A}) = 1.0$  eV,  $E_g(\text{B}) = 1.68$  eV und  $b = 0.21$  [Wei95] ergibt für einen mittleren Anteil von Ga in der Höhe von 8% ein  $E_g$  von 1.17 eV. Bedingt durch den steigenden Schwefelanteil liegt die Bandlücke des Absorbers am Rückkontakt jedoch noch höher, da die Bandlücke für  $\text{CuGaSe}_2$  bei 2.4 eV liegt. Das bedeutet, daß die Bandlücke des Absorbers ab einer Tiefe von ca. 1100 nm zum Rückkontakt hin deutlich zunimmt.

In großen Tiefen ist ein Anstieg des Mo-Signals zu beobachten, woraus die Dicke des Absorbers abgeschätzt werden kann. Sie liegt bei ca. 1800 nm, was durch REM- und TEM-Messungen bestätigt wird (Kapitel 6.2).

Neben den Elementen des Absorbersubstrates sind Na und O vor allem an der Absorberoberfläche in der Größenordnung einiger Atomprozent meßbar. Mittels PES-Messungen werden Natrium- und Sauerstoffverbindungen auf dem unbehandelten Absorber gefunden (Kapitel 4). Die Detektion von Na und O in ERDA-Messungen kann darauf zurückgeführt werden. Im Volumen des Absorbers ist der Anteil an Na und O gering und liegt bei 1 - 2 %.

**Schlußfolgerung und Diskussion** Die Messung der tiefenaufgelösten Komposition zeigt, daß die Bandlücke des Absorbers mit der Tiefe variiert. An der Absorberoberfläche existiert ein Bereich der Zusammensetzung  $\text{CuIn(S,Se)}_2$  ( $\text{CISS}_{Of}$ ), wo aufgrund des hohen Schwefelanteils und der Cu-Armut eine Bandlücke  $\geq 1.26$  eV erwartet werden kann. Die aufgeweitete Oberflächenbandlücke hat Konsequenzen für den Bandverlauf in CIGSS-Solarzellen (s. Abbildung 2.2). Eine Erhöhung des Verhältnisses S/Se von ca. 0.2 (Absorbervolumen) auf 0.5 (Oberfläche) im System  $\text{CuIn(S,Se)}_2$  schlägt sich vor allem in einer Verschiebung des Valenzbandes zu niedrigeren Energien nieder [Tur02]. Es wird deshalb von einem Valenzbandversatz zwischen der Absorberoberfläche und dem Volumen des Absorbers ausgegangen (Kapitel 9.4). Dies hat Einfluß auf die Rekombinationsverluste an der Absorberoberfläche (Kapitel 8.1.2.3). Im Volumen des Absorbers (Bereich CISS) ist die Bandlücke aufgrund der relativ gleichförmigen Komposition weitgehend konstant und liegt bei 1.08 eV. Der mittlere Schwefelanteil liegt bei 8 %. Ab einer Tiefe von ca. 1100 nm führt ein ansteigender Ga- und S-Gehalt zu einer erhöhten Bandlücke von  $\geq 1.17$  eV zum Rückkontakt und zu einer Banddiskontinuität, die sich vor allem im Leitungsband bemerkbar macht [Tur02]. Die ca. 600 nm dicke Ga-haltige Phase am Rück-

kontakt des Absorbers (CIGSS) verhindert dadurch, daß Elektronen zum Rückkontakt gelangen können, um dort zu rekombinieren. Die Phase wirkt als eine Art Elektronenspiegel, ähnlich einem sog. 'back surface field' in Siliziumsolarzellen. Das bedeutet, daß die Elektronen, die in einer Absorbertiefe bis 1100 nm generiert werden, vornehmlich in Richtung Raumladungszone diffundieren.

### 5.3 Zusammenfassung

- Mittels NRA wird an der Absorberoberfläche nach einer Zink-VB eine bis zu 7 nm dicke Schicht detektiert, die eine maximale Wasserstoffkonzentration von  $2 \times 10^{21}$  H/cm<sup>3</sup> aufweist. Im Absorber werden dagegen nur Konzentrationen  $\leq 10^{21}$  H/cm<sup>3</sup> gemessen.
- Es konnte in Zn(Se,OH)-Pufferschichten eine hohe Wasserstoffkonzentration von maximal  $3.5 \times 10^{21}$  H/cm<sup>3</sup> in einer Tiefe von 4 nm durch Messung des Wasserstofftiefenprofils nachgewiesen werden. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß der in Zn(Se,OH)-Pufferschichten detektierte Wasserstoff nur zum Teil von Oberflächenkontaminationen stammt. Wasserstoff wird in die Pufferschicht vorwiegend als Zinkhydroxid eingebaut. Der Schichtaufbau der Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung besteht aus der Reihenfolge Zn(Se,OH)/Zn(OH)<sub>2</sub> und die Dicke kann auf ca. 20 nm abgeschätzt werden.
- Die Messung der Komposition einer ca. 80 nm dicken Zn(Se,OH)-Schicht inkl. Zink-Vorbehandlung mittels ERDA ergab ein Se/Zn-Verhältnis von 0.8 und einen Anteil von Sauerstoff und Wasserstoff  $\geq 10$  %. Das Verhältnis (Se + 1/2 O)/Zn liegt nahe 1, was ein weiterer Hinweis auf eine Hydroxidbindung des Zn ist.
- Beobachtung einer Variation der Komposition und der Bandlücke im Absorber und dadurch bedingte Einteilung des Absorbers in drei Bereiche: Aufweitung der Bandlücke des Absorbers auf Werte  $\geq 1.26$  eV vor allem durch einen hohen S-Gehalt an der Oberfläche (CISS<sub>Of</sub>), gleichbleibende Zusammensetzung im Volumen (CISS) mit einer Bandlücke von ungefähr 1.08 eV, ansteigender Ga- und S-Gehalt ab einer Tiefe von ungefähr 1100 nm (CIGSS) und damit einhergehend eine Bandlücke  $\geq 1.17$  eV zum Rückkontakt.