

Cd-freie Heterokontakte in Chalkopyrit-basierten Dünnschichtsolarzellen



Doktorarbeit
eingereicht am
Fachbereich der Physik
der Freien Universität Berlin

David Kieven

November 2011

angefertigt am
Helmholtz-Zentrum Berlin



Eingereicht: 25. November 2011

Tag der Disputation: 6. Februar 2012

Erster Gutachter: Prof. Dr. Martha Ch. Lux-Steiner

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Kuch

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	7
1 Chalkopyrit-basierte Solarzellen	11
1.1 Materialparameter von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	11
1.2 Aufbau einer Chalkopyrit-Solarzelle	12
1.3 Diodencharakteristik der Solarzellen	13
1.4 Photovoltaische Parameter der Solarzellen	15
1.5 Designkriterien an den Puffer/Chalkopyrit-Heterokontakt	17
1.5.1 Energiebandanpassung	18
1.5.2 Stromtransport über den Heterokontakt	20
1.5.3 Die Rolle der Pufferschicht	22
1.6 Rekombinationsmechanismen	22
2 Experimenteller Aufbau und Probenpräparation	27
2.1 Experimenteller Aufbau	27
2.2 Chalkopyrit-Absorberschichten	28
2.2.1 Herstellung und Kenndaten der Absorberschicht	28
2.2.2 Oberflächenkonditionierung	29
2.3 $\text{LiCuS}/\text{LiZnP}$ -Schichtpräparation	30
2.4 $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichtpräparation	31
3 Materialklasse der Halbheusler-Verbindungen	37
3.1 Kristalline und elektronische Struktur	37
3.2 <i>ab-initio</i> -berechnete Halbheusler-Verbindungen	40
3.2.1 Vorauswahl	40
3.2.2 Strukturberechnung	40
3.3 Elektronische Eigenschaften	44
3.3.1 I-I-VI-Halbheusler	44
3.3.2 I-II-V-Halbheusler	49
3.3.3 Materialkandidaten	52
3.4 Charakterisierung gesputterter LiCuS- und LiZnP-Schichten	55
3.4.1 Bandlücken von LiCuS- und LiZnP-Schichten	55
3.4.2 Zusammensetzung gesputterter LiCuS- und LiZnP-Schichten	59

3.5	Bandanpassung am Halbheusler/Cu(In,Ga)Se ₂ -Heterokontakt	67
3.5.1	Valenzbandoffset am Halbheusler/Cu(In,Ga)Se ₂ -Heterokontakt	67
3.5.2	Leitungsbandoffset am Halbheusler/Cu(In,Ga)Se ₂ -Heterokontakt	72
3.6	Zusammenfassung	73
4	Materialsystem Zinkoxysulfid	75
4.1	Zusammensetzung reaktiv gesputterter ZnS _x O _{1-x} -Schichten	75
4.2	Kristallstruktur reaktiv gesputterter ZnS _x O _{1-x} -Schichten	83
4.2.1	Phasen in den Zn-S-, Zn-O- und Zn-S-O-Systemen	83
4.2.2	Analyse der Kristallstruktur reaktiv gesputterter ZnS _x O _{1-x} -Schichten, Transmissionsmikroskopie TEM	85
4.2.3	Analyse der Kristallstruktur reaktiv gesputterter ZnS _x O _{1-x} -Schichten, Röntgenbeugung XRD	91
4.2.4	Nahordnung um das Zn-Zentralatom, Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS)	96
4.2.5	Existenz- und Homogenitätsbereiche reaktiv gesputterter ZnS _x O _{1-x} - Schichten	102
4.2.6	Phasenumwandlung von ZnS _x O _{1-x} -Schichten	102
4.3	Energetische Bandanpassung im ZnS _x O _{1-x} -System	103
4.3.1	Ab-initio-Berechnungen von Bandenergien im ZnS _x O _{1-x} -System aus der Literatur	104
4.3.2	Bandabstände im ZnS _x O _{1-x} -System	105
4.3.3	Valenzbandoffsets am ZnS _x O _{1-x} /Cu(In,Ga)(Se,S) ₂ - Heterokontakt	112
4.3.4	Leitungsbandoffsets am ZnS _x O _{1-x} /Cu(In,Ga)(Se,S) ₂ - Heterokontakt	119
4.3.5	Schematisches Banddiagramm des ZnS _x O _{1-x} /Cu(In,Ga)(Se,S) ₂ -Heterokontaktes	120
4.4	Zusammenfassung	121
5	Photovoltaik Cu(In,Ga)(Se,S)₂-basierter Solarzellen mit Cd-freien Pufferschichten	123
5.1	Photovoltaische Parameter ZnS _x O _{1-x} /Cu(In,Ga)(Se,S) ₂ -basierter Solarzellen	124
5.1.1	Analyse der jV-Kennlinien	124
5.1.2	Reproduzierbarkeit der photovoltaischen Parameter	126
5.2	Korrelation zwischen Leitungsbandanpassung am Cu(In,Ga)(Se,S) ₂ /ZnS _x O _{1-x} -Heterokontakt und photovoltaischer Parameter	127
5.3	Rekombinationsmechanismen in ZnS _x O _{1-x} /Cu(In,Ga)(Se,S) ₂ -Solarzellen	129

5.3.1	Bestimmung der dominanten Rekombinations- Mechanismen	130
5.3.2	Diskussion	134
5.4	Zusammenfassung	137
6	Zusammenfassung	139
A	Verfahren und Methoden	143
A.1	Kathodenzerstäubung	143
A.2	Theoretische Methoden	144
A.2.1	Das Mehrelektronenproblem	144
A.2.2	Der Dichtefunktional Ansatz	145
A.2.3	Rechnungen mit WIEN2K	147
A.2.4	Anwendungsbeispiel CdS	148
A.3	Photoelektronenspektroskopie (PES)	149
A.3.1	Grundlagen	149
A.3.2	Bestimmung von Valenzbandmaxima- und Offsets	152
A.3.3	Aufladung und grenzflächeninduzierte Bandverbiegung am $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2/\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Heterokontakt	153
A.4	Messung von Strom-Spannungskennlinien	158
A.4.1	Der Solarspektrum-Simulator	158
A.4.2	Temperatur- und beleuchtungsabhängige $jV(T)$ -Messungen	158
A.4.3	Anwendungsbeispiel: Cu(In,Ga)(Se,S) ₂ /CdS-Solarzelle	159
A.4.4	Parametertabelle für SCAPS-Simulationen	161
A.5	Optische Schichtanalyse	161
B	Abkürzungen und Symbole	163
	Erklärung	167
	Publikationen	169
	Lebenslauf	171
	Danksagung	173

Einleitung

Die Verfügbarkeit von Energie ist eine wichtige Voraussetzung für Wohlstand und Gesellschaft der Menschen. Das Potenzial von erneuerbaren Energien wird heutzutage von der Gesellschaft und Politik erkannt. Allein im Jahr 2010 wurde eine Rekordsumme von \$211 Milliarden weltweit in erneuerbare Energien investiert, ein Anstieg von 540% seit 2004 [1].

Wissenschaftler sind dazu aufgefordert, neue Möglichkeiten erneuerbarer Energien aufzuspüren und auszuloten. Die Photovoltaikforschung ist ein wichtiger Beitrag. Eine aus heutiger Sicht wesentliche Aufgabe der Photovoltaik ist die Reduzierung der Modulkosten und damit die Reduzierung der Kosten pro kWh Elektrizität.

Ein hohes Kosteneinsparungspotenzial bieten Dünnschicht-Solarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)(Se,S)_2 -Absorptionsschichten. Dieses Material besitzt aufgrund einer direkten Bandlücke hohe optische Absorptionseigenschaften im sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums [2], womit dünne Schichten im Bereich von $(0,5-2)\mu\text{m}$ ausreichen, um Licht mit der Energie oberhalb der Bandlücke nahezu vollständig zu absorbieren. Aus diesem Grund kommt die Herstellung mit geringen Materialmengen aus. Solarzellen basierend auf Cu(In,Ga)Se_2 erreichen mittlerweile Labor-Spitzenwirkungsgrade von ca. 20% [3].

Für eine optimale Leistungsfähigkeit benötigen Cu(In,Ga)(Se,S)_2 -basierte Dünnschicht-Solarzellen zwei Pufferschichten zwischen dem p -leitenden Absorber und der transparenten n^+ -ZnO-Fensterschicht. Eine dieser Pufferschichten enthält das Schwermetall Cadmium.

Aus folgenden Gründen ist es wünschenswert mit nur einer, und gleichzeitig Cd-freien Zwischenschicht auszukommen: 1. Die Reduzierung von Schichten erspart benötigte Prozessschritte und senkt die Herstellungskosten der Solarmodule und 2. sind Schwermetalle toxisch und haben sowohl in der Produktion als auch im Recycling höhere Kosten zur Folge. Zudem ist die nasschemische Depositionsmethode inkompatibel mit vollständig *in-line* geführten, vakuumbasierten Prozessschritten, bei denen keine flüssigen Abfälle anfallen und die Produktionskosten nochmals gesenkt werden können.

Die Suche nach alternativen Pufferschichten und alternativen Depositionsmethoden ist Gegenstand zahlreicher Studien; eine Übersicht ist in [4, 5, 6, 7] gegeben. Dennoch wurde bisher kein kostengünstiges Material gefunden, welches in Kombination mit der bereits bei der Deposition der ZnO-Fensterschichten etablierten und vakuumbasierten Methode der Kathodenzerstäubung hergestellt wird und zu gleich hohen und gleichzeitig reproduzierbaren Wirkungsgraden führt wie der Einsatz der CdS-Pufferschicht.

Diese Arbeit nimmt sich dieser Problemstellung an und untersucht Materialien, mit denen sich die Pufferschichten durch eine Cd-freie Schicht ersetzen lassen, dabei werden die elektronischen Grenzflächeneigenschaften zwischen diesen Materialien und der Absorberschicht studiert. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgt mit der Methode der Kathodenzerstäubung. Anschließend wird überprüft, ob sich mit geeigneten Materialien effiziente Dünnschicht-Solarzellen herstellen lassen und ob die photovoltaischen Parameter von mögli-

chen Grenzflächendefekten unbeeinflusst sind, wie sie insbesondere im Zusammenhang mit der Sputterdeposition diskutiert werden [8, 6].

Wünschenswerte Materialklassen-/Systeme sind jene, bei denen elektronische Eigenschaften entweder durch die Wahl der eingesetzten Bindungselemente oder durch die Zusammensetzung modifiziert werden können, dass die Grundvoraussetzungen für Pufferschichten erfüllt werden: Optische Transparenz um Absorptionsverluste zu vermeiden und geeignete Bandanpassung zum Absorbermaterial [9]. Eine Durchstimbarkeit dieser Parameter ist von besonderem Interesse, da sich das Material an den jeweilig verwendeten Absorbertyp anpassen ließe.

In diesem Zusammenhang geht diese Arbeit zwei Ansätzen nach:

1. Auf Basis von *ab-initio*-Rechnungen wird die Eignung der Halbheusler-Materialklasse untersucht und anschließend werden theoretisch geeignete Materialien für die Synthese und experimentelle Charakterisierung ausgewählt.

Diese Materialklasse wird als neue, multifunktionale experimentelle Plattform angesehen [10, 11, 12, 13] und zeichnet sich dadurch aus, dass sich durch Kombination und Wahl der Bindungselemente eine Vielzahl elektronischer Materialeigenschaften erwarten lassen.

Da diese Materialklasse bisher noch nicht in den Fokus der Dünnschichtphotovoltaik gerückt ist, untersucht diese Arbeit diese Verbindungsklasse erstmals im Hinblick auf die Verwendbarkeit als Puffermaterialien.

2. Die Untersuchung des bereits potenziell vielversprechenden Materialsystems Zinkoxy-sulfid $\text{Zn}(\text{S},\text{O})$ in Kombination mit einem reaktiven Sputterprozess ist Gegenstand der Untersuchungen im zweiten Teil der Arbeit. Dabei stellt sich die Frage, ob unter den notwendigen Prozessbedingungen Mischkristalle entstehen und ob die für Solarzellen wichtige Leitungsbandanpassung am $\text{Zn}(\text{S},\text{O})/\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{Se},\text{S})_2$ -Heterokontakt durch die Wahl der Zusammensetzung von $\text{Zn}(\text{S},\text{O})$ einstellbar ist.

Nasschemisch- (*chemical bath deposition*) [14] oder atomlagenabgeschiedene- (*atomic layer deposition*)- $\text{Zn}(\text{S},\text{O})$ -Schichten [15] wurden versuchsweise als Ersatz für die CdS-Schicht in effizienten Dünnschichtsolarzellen eingesetzt. Dabei bestehen nasschemisch abgeschiedene Schichten aus einem Phasengemisch $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$ [16, 17, 14] und sind in ihrer Komposition nicht frei einstellbar.

In **Kapitel 1** ist der Aufbau und das Funktionsprinzip von $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschicht-solarzellen beschrieben. Umstände die den Wirkungsgrad der Solarzelle beeinflussen, werden diskutiert.

In **Kapitel 2** ist der experimentelle Aufbau und die Probenpräparation beschrieben. Am Ende des Kapitels befindet sich eine Auflistung mit den in dieser Arbeit analysierten LiCuS -, LiZnP - und $\text{Zn}(\text{S},\text{O})$ -Proben.

In **Kapitel 3** wird das Potenzial der Halbheusler-Materialklasse im Hinblick auf die Verwendbarkeit als mögliche Puffermaterialien für die Photovoltaik untersucht. Nach einer Einleitung und Analyse vorhandener Literaturdaten ist es das Ziel, anhand von *ab-initio*-Rechnungen an einer Vielzahl ternärer I-I-VI- und I-II-V-Halbheusler-Verbindungen, eine Material-Auswahlprüfung durchzuführen. Als Auswahlkriterium dienen die elektronischen Bandabstände. Im Hinblick auf zukünftig potenziell einsetzbare epitaktische Depositionsmethoden wird darüberhinaus die Gitteranpassung zum Absorbermaterial berücksichtigt. Zwei

anhand der theoretischen Auswahlprüfung gefundenen Materialien LiCuS und LiZnP werden mithilfe von Kathodenzerstäubung als dünne Schichten hergestellt und optisch charakterisiert. Die Ergebnisse werden mit den theoretischen Vorhersagen verglichen. Anschließend werden die Zusammensetzung und die elektronischen Grenzflächeneigenschaften am LiCuS- bzw. LiZnP/Absorber-Heterokontakt mittels in-situ Photoelektronenspektroskopie (PES) untersucht.

In **Kapitel 4** ist das Materialsystem Zn(S,O) Gegenstand der Untersuchung. Zunächst wird die Zusammensetzung reaktiv gesputterter Zn(S,O)-Schichten als Funktion des bei der Kathodenzerstäubung eingesetzten O₂-Reaktivgaspartialdruckes mittels in-situ PES analysiert. Im zweiten Teil des Kapitels wird die Kristallstruktur mittels hochauflösender Transmissionsmikroskopie, Röntgenbeugung und Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Damit wird die Homogenität, die Kristallinität und die Mischbarkeit reaktiv gesputterter ZnS_xO_{1-x}-Schichten im gesamten Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 1$ studiert (x gibt den Schwefelanteil in ZnS_xO_{1-x} an). Im dritten Teil des Kapitels soll herausgefunden werden, ob die energetische Bandanpassung am reaktiv gesputterten ZnS_xO_{1-x}/Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Heterokontakt durch Variation der Zusammensetzung x des ZnS_xO_{1-x} einstellbar ist.

Kapitel 5 versteht sich als Machbarkeitsnachweis. Die in den vorangegangenen Kapiteln als geeignet gefundenen Materialien kommen als Pufferschicht in Cu(In,Ga)(Se,S)₂-basierten Dünnschichtsolarzellen zum Einsatz. Dabei stellt sich die Frage, ob im Bereich optimaler Leitungsbandanpassung effiziente Dünnschichtsolarzellen herstellbar sind und durch welche dominanten Rekombinationsmechanismen Limitierungen der Wirkungsgrade auftreten. Für die detaillierte Einschätzung des elektronischen Transportverhaltens der photogenerierten Ladungsträger werden beleuchtungs- und temperaturabhängige Strom/Spannungskennlinien analysiert und nach den in Kapitel 1 beschriebenen Rekombinationsmodellen ausgewertet.

Verwendete Verfahren und Methoden sind in **Anhang A** nachzulesen.

Kapitel 1

Chalkopyrit-basierte Solarzellen

Verbindungshalbleiter aus den Elementen Kupfer, Indium, Gallium, Selen und Schwefel gehören zu Chalkopyrit-Verbindungen, die als Absorptionsschichten in effizienten Dünnschicht solarzellen zum Einsatz kommen. Diese Solarzellen basieren auf einem Schichtsystem mehrerer Halbleiter-Materialien und die Anordnung der Heterokontakte soll eine möglichst effiziente Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie ermöglichen.

In diesem Kapitel werden Materialparameter des Cu(In,Ga)Se_2 -Chalkopyrits, der Aufbau einer Cu(In,Ga)Se_2 -basierten Dünnschicht solarzelle, die Diodencharakteristik und die photovoltaischen Parameter Kurzschlussstrom, Leerlaufspannung, Füllfaktor und Effizienz beschrieben. Auf die für den Stromtransport innerhalb der Solarzelle wichtigen Energiebandanpassung zwischen Absorberschicht und Fensterschicht und auf die Rolle der Pufferschicht wird am Ende des Kapitels eingegangen und mögliche Rekombinationsmechanismen werden erläutert.

1.1 Materialparameter von Cu(In,Ga)Se_2

Der Verbindungshalbleiter Cu(In,Ga)Se_2 ist eine Legierung aus den ternären Halbleitern CuInSe_2 und CuGaSe_2 . Er kristallisiert in der tetragonalen Chalkopyritstruktur [18, 19]. Diese Struktur ist mit der der Zinkblendestruktur verwandt und unterscheidet sich dadurch, dass das Kation der ZnS-Struktur durch zwei Metallatome ersetzt und die Einheitszelle in [001]-Richtung verdoppelt ist. Das Kation ist von vier Anionen umgeben. CuInSe_2 und CuGaSe_2 weisen bei hohen Temperaturen eine vollständige Mischbarkeit auf [20]. Dadurch kann das In/Ga-Verhältnis im Cu(In,Ga)(Se)_2 -Verbindungshalbleiter im gesamten Kompositionsbereich variiert werden.

Wie anhand des Phasendiagramms für das CuInSe_2 -System in [21] gezeigt ist, sind in bestimmten Grenzen Abweichungen von der 1:1:2-Stöchiometrie tolerierbar (z.B. Variationen im Cu-Gehalt zwischen (22-25)%). Zhang *et al.* [22, 23] führt diese hohe Toleranz auf die Existenz von thermodynamisch stabilen Defektkomplexen zurück, die überschüssiges Material aufnehmen können. Die Defektschemie hängt demnach von der Stöchiometrie ab. Kupferfehlstellen V_{Cu} scheinen eine Rolle bei der Ausbildung einer Akzeptor-Konzentration zu spielen, wie anhand von *ab-initio*-Rechnungen gezeigt wurde [24]. Cu-arme Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten, die unter hohem Se-Partialdruck hergestellt wurden (Herstellungsverfahren siehe Kapitel 2), sind im Volumen effektiv *p*-leitend [25, 26]. Die Akzeptor- und Donatordichten liegen beide in der Größenordnung von 10^{18}cm^{-3} [27] mit einer effektiven Akzeptordichte

in der Größenordnung von 10^{16}cm^{-3} .

Die Tabelle 1.1 fasst die Bandlücken und Gitterparameter der ternären Halbleiterverbindungen CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 und CuGaS_2 bei $T=\text{RT}$ zusammen. Eine hohe Ga- bzw. S-Konzentration lässt die Bandlücken ansteigen. Somit lassen sich über das In/Ga- bzw. Se/S-Verhältnis die Bandlücken über einem weiten Bereich variieren und optimal an das Sonnenspektrum [28] anpassen. Theoretische und experimentelle Arbeiten haben gezeigt, dass die Bandlückenvergrößerung bei Ga-Zufuhr im Wesentlichen durch die Anhebung des Leitungsbandminimums hervorgerufen wird, wobei die energetische Position des Valenzbandmaximums weitestgehend unberührt bleibt, und dass die Bandlückenvergrößerung bei S-Zufuhr durch die Verschiebung beider Bänder hervorgerufen wird [29, 30].

Tabelle 1.1: Bandlücken und Gitterparameter der ternären Halbleiterverbindungen CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 und CuGaS_2 bei $T=\text{RT}$.

Verbindung	E_g	Gitterparameter
CuInSe_2	1,04 [31]	$a=5,814$ $b=11,63$ [32]
CuInS_2	1,54 [33]	$a=5,523$ $b=11,13$ [34]
CuGaSe_2	1,68 [33]	$a=5,614$ $b=11,022$ [35]
CuGaS_2	2,43 [33]	$a=5,37$ $b=10,54$ [36]

In hocheffizienten Dünnschichtsolarzellen mit $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Absorberschichten wird ein Bandlückengradient durch Variation der In/Ga- bzw. Se/S-Verhältnisse herbeigeführt, wobei das S/(S+Se)-Verhältnis an der Schichtoberfläche und das Ga/(Ga+In)-Verhältnis am Rückkontakt der Solarzelle größer ist [33] (Aufbau der Chalkopyrit-Solarzelle siehe Abschnitt 1.2). Dadurch kann die Bandanpassung zu angrenzenden Halbleiterschichten optimiert, und die Ladungsträger-Rekombination am Rückkontakt verringert werden.

Die $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Materialien besitzen direkte Bandlücken mit einer im Vergleich zu Silizium um 2-3 Größenordnungen höheren Absorption ($\alpha_0 \approx 10^5 \text{cm}^{-1}$) [28, 2]. Aus diesem Grunde reichen dünne Schichten im Bereich von $(0,5-2)\mu\text{m}$ aus, um das einfallende Licht oberhalb der Bandlücke nahezu vollständig zu absorbieren.

1.2 Aufbau einer Chalkopyrit-Solarzelle

Die Schichtstruktur einer Chalkopyrit-Solarzelle ist am Beispiel einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichtsolarzelle durch die Rasterelektronenmikroskop-Querschnittsaufnahme 1.1 von [37] wiedergegeben.

Als Trägersubstrat dient eine 2mm dicke Kalk-Natron Glasschicht, auf die der ca. $1\mu\text{m}$ dicke Mo-Rückkontakt aufgedampft ist. Darauf befindet sich die ca. $(2-2,5)\mu\text{m}$ dicke p - $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorptionsschicht, deren Kristallitgröße (Korngröße) typischerweise bei $1-3\mu\text{m}$ liegt. Oberhalb der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht befinden sich die ca. $(20-50)\text{nm}$ dicke, nasschemisch abgeschiedene CdS-Schicht (Pufferschicht) [38] und eine ca. 100nm dicke intrinsische (i-ZnO)-Pufferschicht. Im Allgemeinen werden in der Literatur die i-ZnO- und

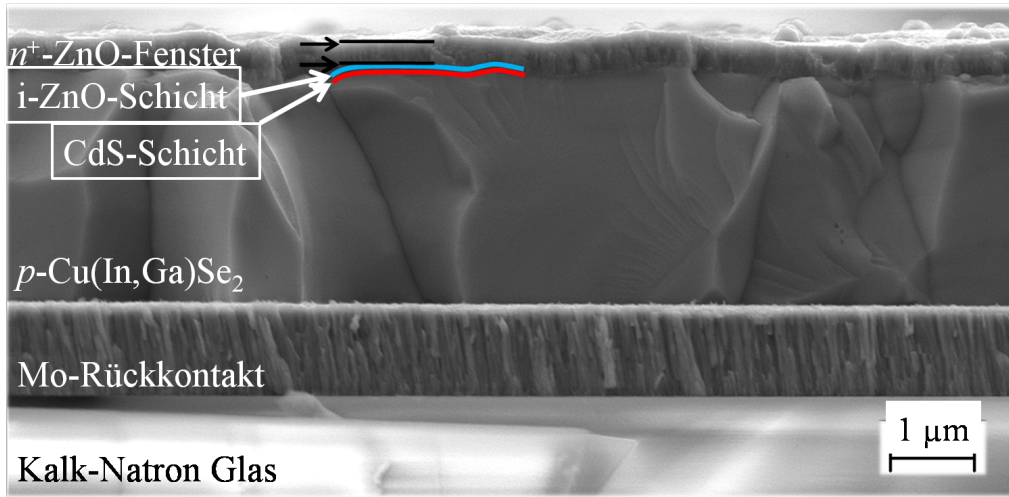


Abbildung 1.1: Rasterelektronenmikroskop-Querschnittsaufnahme einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschicht-Solarzelle von [37]. Die ca. 50nm dünne CdS-Schicht ist in der Aufnahme nicht aufgelöst und wurde durch eine rote Linie gekennzeichnet.

die darüberliegende hochdotierte n^+ -ZnO:Al-Fensterschicht (Frontkontaktschicht) als ca. 500nm dicke ZnO-Fensterschicht zusammengefasst [39]. Im fertigen Bauelement befinden sich auf der ZnO:Al-Schicht Ni-Al-Metallgitter, die für eine bessere Stromsammmlung sorgen (hier nicht gezeigt). Die i-ZnO-Schicht verhindert Spannungsverluste, die z.B. durch lokale Kurzschlüsse über den CdS/ZnO-Übergang hervorgerufen werden können [40].

Zwischen der p - $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorptionsschicht und der n^+ -leitenden ZnO-Fensterschicht wird der n^+p -Heterokontakt gebildet. Das Licht durchtritt die ZnO-Fensterschicht ($E_g(\text{ZnO}) \approx 3,3\text{eV}$). Photonen mit der Energie $\hbar\omega < E_g(\text{ZnO})$ können das Fenster passieren und in der Absorberschicht absorbiert werden, wo sie eine Elektronen-Loch-Paarbildung herbeiführen. Innerhalb der Raumladungszone werden die entstandenen Ladungsträger getrennt. Die Raumladungszone erstreckt sich, ausgehend von der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ /Fensterschicht-Grenzfläche, über ca. 300nm in die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht hinein [38]. Photonen mit der Energie $E_g(\text{CdS}) < \hbar\omega < E_g(\text{ZnO})$, die in der dünnen n -CdS-Pufferschicht mit $E_g(\text{CdS}) \approx 2,4\text{eV}$ absorbiert werden, tragen nicht zur Photostromsammmlung bei [41].

Durch die transparente Fensterschicht ist es möglich, dass ein Großteil der eingetretenen Photonen dort im Absorber absorbiert werden, wo das elektrische Feld am höchsten ist. Dies trägt zu einer effektiven Ladungsträgersammmlung bei und ist ein Vorteil gegenüber Homoübergängen. Eine Folge der unterschiedlichen Materialien sind Energieband-Offsets. Der Leitungsbandoffset am $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ /Fensterschicht-Heterokontakt ist für den Photostromtransport von besonderer Wichtigkeit und wird in Abschnitt 1.5 diskutiert.

1.3 Diodencharakteristik der Solarzellen

Der pn -Übergang einer Solarzelle weist gleichrichtendes Verhalten auf, welches für eine ideale Diode dem folgenden Zusammenhang genügt (Details siehe [42, 43]):

$$j(V) = j_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \quad (1.1)$$

Dabei ist $j(V)$ die Stromdichte einer angelegten Spannung V , j_0 die Sättigungsstromdichte, q die Elementarladung, T die absolute Temperatur und k die Boltzmann-Konstante.

Ein reale Diode kann näherungsweise durch das Ersatzschaltbild in Abbildung 1.2 beschrieben werden.

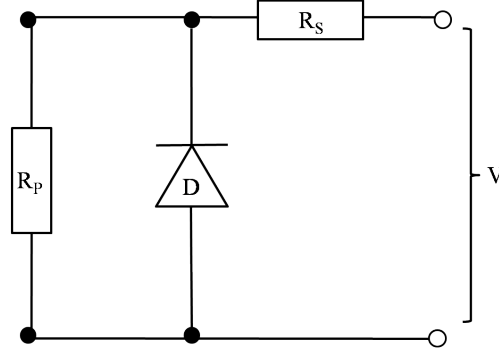


Abbildung 1.2: Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Strom-Spannungskennlinie einer realen Diode.

Hier wurde zusätzlich ein Serienwiderstand R_S und ein Parallelwiderstand R_P angenommen. Der Serienwiderstand R_S steht stellvertretend für Leitfähigkeits-Verluste im Bauelement. Der Parallelwiderstand R_P beschreibt ohmsche Strompfade parallel zur Diode.

Im Beleuchtungsfall wird eine zusätzliche Photostromdichte $j_L(V)$ zu Gleichung 1.1 hinzugefügt, womit für die Solarzelle das 1-Diodenmodell gilt [44]:

$$j(V, \hbar\omega) = j_0 \left(\exp\left(\frac{q(V - R_S j(V))}{A k T}\right) - 1 \right) + \frac{V - R_S j(V)}{R_P} - j_L(V) \quad (1.2)$$

Der Dioden-Qualitätsfaktor A beschreibt Abweichungen vom idealen Verhalten. Generell gilt; je kleiner die Sättigungstromdichten j_0 und je größer der Dioden-Qualitätsfaktoren A sind, desto höher ist der Spannungsbereich, in dem sie die jV -Kennlinie beeinflussen.

In der Praxis ist das 1-Diodenmodell unter Umständen ein zu einfacher Ansatz. Während die ohmschen Verluste im Wesentlichen durch Schicht- und Kontaktwiderstände hervorgerufen werden und naheliegender weiterhin durch einen Widerstand ausgedrückt werden, werden unterschiedliche Rekombinationsmechanismen durch eine weitere Diode in Gleichung 1.2 berücksichtigt (2-Diodenmodell):

$$j(V) = j_{\text{Diode},1} + j_{\text{Diode},2} + \frac{V - R_S j(V)}{R_P} - j_L \quad (1.3)$$

mit

$$j_{\text{Diode},1} = j_{0,1} \left(\exp\left(\frac{q(V - R_S j(V))}{A_1 k T}\right) - 1 \right) \quad (1.4)$$

$$j_{\text{Diode},2} = j_{0,2} \left(\exp\left(\frac{q(V - R_S j(V))}{A_2 k T}\right) - 1 \right) \quad (1.5)$$

Durch das Anpassen gemessener jV -Kennlinien mithilfe von Gleichung 1.2 bzw. 1.3 können die Sättigungstromdichte j_0 , der Dioden-Qualitätsfaktor A und der Parallelwiderstand R_P bzw. der Serienwiderstand R_S bestimmt werden. Sowohl j_0 als auch A sind Funktionen

der Rekombinationsmechanismen, womit Rückschlüsse auf die dominanten Rekombinationsprozesse geschlossen werden können (Siehe Abschnitt 1.6).

1.4 Photovoltaische Parameter der Solarzellen

Die Kurzschlussstromdichte j_{sc} bzw. der Kurzschlussstrom I_{sc} und die Leerlaufspannung V_{oc} sind relevante Parameter zur Beschreibung von Solarzellen (siehe das IV-Diagramm in Abbildung 1.3). Die Kurzschlussstromdichte j_{sc} bzw. I_{sc} stellen den Stromfluss im spannungslosen Zustand dar und korrespondieren mit der Photostromdichte $j_{sc}=j_L(V)$ bzw. dem Photostrom, sofern man eine/einen in der Spannung V konstante Photostromdichte/Photostrom annimmt. Die Leerlaufspannung V_{oc} stellt die Spannung im stromlosen Zustand dar. Sie ist unabhängig von Leitfähigkeitsverlusten.

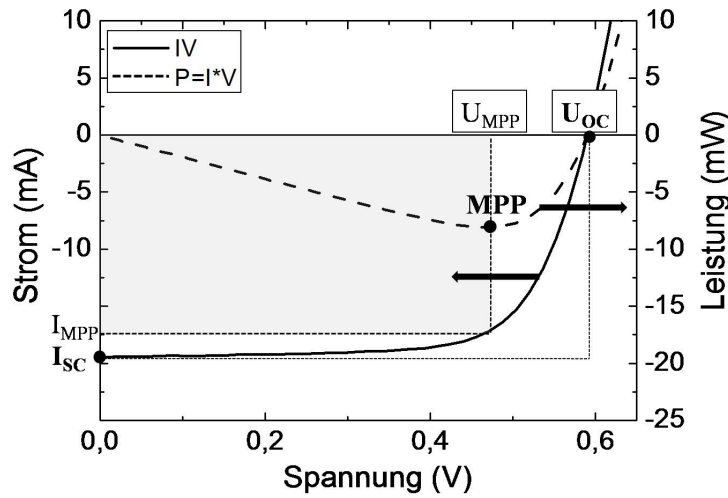


Abbildung 1.3: IV-Kennlinie und Leistung P_{el} einer typischen $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Solarzelle. Darin eingezeichnet sind die Parameter I_{MPP} , V_{MPP} , I_{sc} , V_{oc} und MPP, die im Text erläutert werden.

Für den Fall $j(V, \hbar\omega)=0$ lässt sich die Diodengleichung umschreiben (hier gezeigt am 1-Diodenmodell, Gleichung 1.2):

$$j_{sc} = j_0 \left(\exp\left(\frac{qV_{oc}}{AkT}\right) - 1 \right) + \frac{V_{oc}}{R_P} \quad (1.6)$$

Eine Solarzelle soll möglichst alle absorbierten Photonen in Ladungsträgerpaare umwandeln. Die Effizienz kann als Verhältnis von elektrischer Leistung P_{el} zur Einstrahlungsleistung P_{in} definiert werden:

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_{in}} \quad (1.7)$$

Der sogenannte *maximum power point* (MPP) gibt an, wo die elektrische Leistung $P_{el}=V \cdot I(V)$ am größten ist. Er definiert über

$$FF = \frac{I_{MPP} V_{MPP}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1.8)$$

den Füllfaktor FF . Er ist ein Maß für die Rechteckigkeit der jV -Kennlinie. Mit dem Füllfaktor FF läßt sich die Effizienz als

$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (1.9)$$

schreiben.

Die externe Quanteneffizienz (EQE) ist ein weiterer Parameter für die Charakterisierung einer Solarzelle. Sie gibt das Verhältnis zwischen den gesammelten Ladungsträgern zu den eingestrahnten Photonen an und wird als Funktion der eingestrahnten Photonen-Wellenlänge gemessen:

$$EQE(\lambda) = \frac{\text{gesammelte Ladungstraeger}}{\text{eingestrahlte Photonen}} \quad (1.10)$$

Eine $EQE < 1$ zeigt Verluste an, die im Bauelement auftreten. Diese können optischer und elektronischer Natur sein [45]:

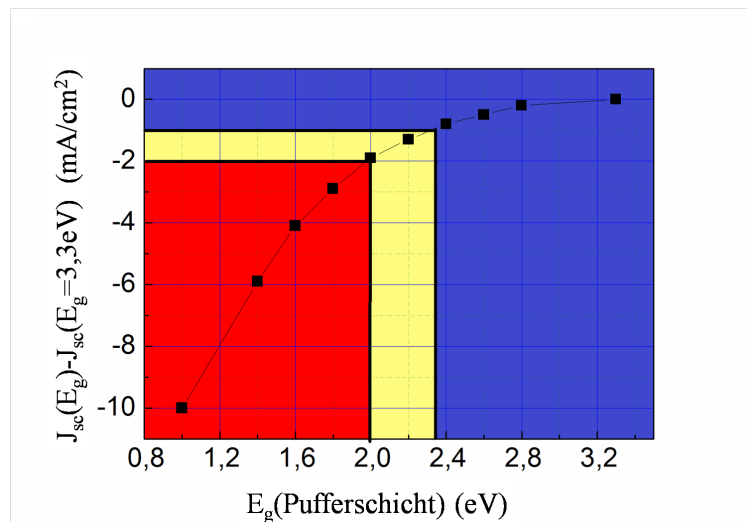


Abbildung 1.4: Verlust der Kurzschlussstromdichte j_{sc} infolge von Absorption in der Pufferschicht als Funktion einer direkten Bandlücke der Pufferschicht, simuliert mit *SCAPS* [46]. Der Verlust bezieht sich auf eine Solarzelle mit $E_g(\text{Pufferschicht})=3,3\text{eV}=E_g(\text{ZnO-Fensterschicht})$.

- Abschattung durch Metallkontakt-Gitter
- Optische Reflexion, UV- und freie Ladungsträger-Absorption in der ZnO-Fensterschicht
- Optische Absorption in der Pufferschicht
- Transmissionsverluste im Absorber bei hohen Wellenlängen

- Rekombinationsverluste am Puffer/Absorber–Heterokontakt
- Verluste im Rotbereich durch unvollständige Ladungsträgersammlung aus tieferen Regionen der Solarzelle

Bei der Suche nach Pufferschichtmaterialien ist der dritte Punkt zu berücksichtigen. In Abbildung 1.4 wurde der relative Verlust der Kurzschlussstromdichte j_{sc} als Funktion einer direkten Bandlücke der Pufferschicht mit der Software *SCAPS* [46] simuliert. Als Vergleich dient eine Solarzelle, deren Pufferschichtbandlücke bei 3,3eV liegt, also bei dem Wert der ZnO-Fensterschicht. Für die Simulationen wurden eine Pufferschichtdicke von 65nm und ein Absorptionsvorfaktor von $10^5 \text{cm}^{-1} \text{eV}^{-1/2}$ angenommen (weitere Parameter sind der Tabelle A.4.4 zu entnehmen). Für den hier gezeigten Fall ist für $E_g < 2\text{eV}$ mit Verlusten von j_{sc} über $2\text{mA}/\text{cm}^2$ zu rechnen.

Das Sonnenlicht besitzt je nach Messbedingung auf der Erde ein spezifisches Spektrum. Um vergleichbare Testbedingungen herbeizuführen, bedarf es eines einheitlich definierten Spektrums. Das Sonnenspektrum, welches außerhalb der Erdatmosphäre messbar ist, wird als AM0-Spektrum bezeichnet. AM steht für *air mass* (Luftmasse). Damit ist als AM1 das Spektrum definiert, welches den kürzesten Weg zur Erde zurücklegt (senkrechter Einfall, 90°). Das AM1.5-Spektrum durchdringt die 1,5-fache Luftmasse (gemessen auf Meeressniveau, entsprechend einem Einfallswinkel von ca. $48,2^\circ$) (siehe [47] für mehr Details). Dieses Spektrum ist in Abbildung 1.5 widergegeben. Für Messungen von jV-Kennlinien wird dieses Spektrum mithilfe eines Sonnenlichtsimulators simuliert (siehe Anhang A.4).

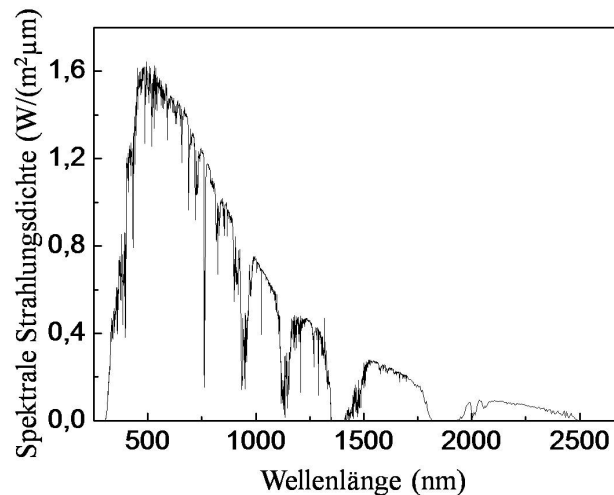


Abbildung 1.5: Das AM1,5- Sonnenspektrum als Funktion der Lichtwellenlänge.

1.5 Designkriterien an den Puffer/Chalkopyrit–Heterokontakt

Die Funktionalität von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Dünnschichtsolarzellen hängt von der *pn*-Heterogrenzfläche $p\text{-Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2/n^+\text{-ZnO}$ -Fensterschicht ab. Die Anwendung der CdS-Pufferschicht zwischen der $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Schicht und der ZnO-Frontkontaktschicht verbessert

die photovoltaische Leistung der Solarzelle. Ihre Funktion wird in Verbesserung von Bandanpassung und Grenzflächeneigenschaften gesehen. Dabei wird der Schutz der Absorberschicht vor Sputterschäden durch die ZnO-Fensterschichten diskutiert [8, 6]. Die i-ZnO-Schicht zwischen CdS und der ZnO-Fensterschicht verhindert Spannungsverluste, die z.B. durch lokale Kurzschlüsse über den CdS/ZnO-Übergang hervorgerufen werden können [40]. Die Pufferschicht (bzw. die Suche nach CdS-Alternativen) ist Gegenstand zahlreicher Studien (eine Übersicht findet sich z.B. in [4, 5]).

Für den Heterokontakt Cu(In,Ga)(Se,S)₂/Fensterschicht existieren Design-Kriterien, die im folgenden Abschnitt erläutert werden. Hierbei ist die Energiebandanpassung an genannter Grenzfläche für den Photostromtransport aus dem Absorbermaterial wichtig.

1.5.1 Energiebandanpassung

Die zur Beschreibung von Halbleitermaterialien oft herangezogenen Größen Valenzbandmaximum E_{VBM} , Leitungsbandminimum E_{LBM} , Fermienergie E_F , Vakuumniveau E_{VAK} , Bandlücke E_g , Austrittsarbeit ϕ_A und Elektronenaffinität ζ sind in Abbildung 1.6 wiedergegeben.

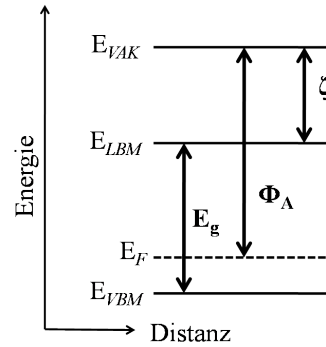


Abbildung 1.6: Schematisches Banddiagramm eines p -Halbleiters bezogen auf das Vakuumniveau E_{VAK} .

Die Elektronenaffinität ζ bzw. die Austrittsarbeit ϕ_A gibt die minimale Energie an, die ein Elektron zum Austritt aus dem Leitungsbandminimum E_{LBM} bzw. dem Fermienergie E_F in das Vakuum benötigt. Sowohl ϕ_A als auch die Elektronenaffinität ζ sind an der Materialoberfläche definiert. Die Bandlücke ist eine Eigenschaft des Kristallvolumens bzw. der periodischen Gitterpotenziale.

Werden zwei unterschiedliche Halbleitermaterialien H1 und H2 zu einem idealen Heterokontakt zusammengefügt, so ergeben sich energetisch unterschiedliche Lagen von Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum des Materiales H1, zu denen des Materiales H2, entsprechend ihrer Bandlücken E_g und ihrer Elektronenaffinitäten ζ . Ideal heißt: Der Übergang ist abrupt, und Grenzflächenzustände, -Ladungen und -Dipole werden nicht berücksichtigt (siehe Anderson-Modell [48]). Damit gilt: $\Delta E_{LBM} = \zeta_{H1} - \zeta_{H2}$.

Im Folgenden sei $E_{VBM}(H2) > E_{VBM}(H1)$ und es werden drei Leitungsbandlagen unterschieden, wie die Abbildung 1.7 veranschaulicht.

In der sogenannten *spike*-Situation ist $E_{LBM}(H1) > E_{LBM}(H2)$. Im angepassten Zustand gilt $E_{LBM}(H1) = E_{LBM}(H2)$, und in der sogenannten *cliff*-Situation ist $E_{LBM}(H1) < E_{LBM}(H2)$. E_g gibt in Abbildung 1.7 die Bandlücke des Materiales H2 an, ΔE_{LBM} den Offset zwischen

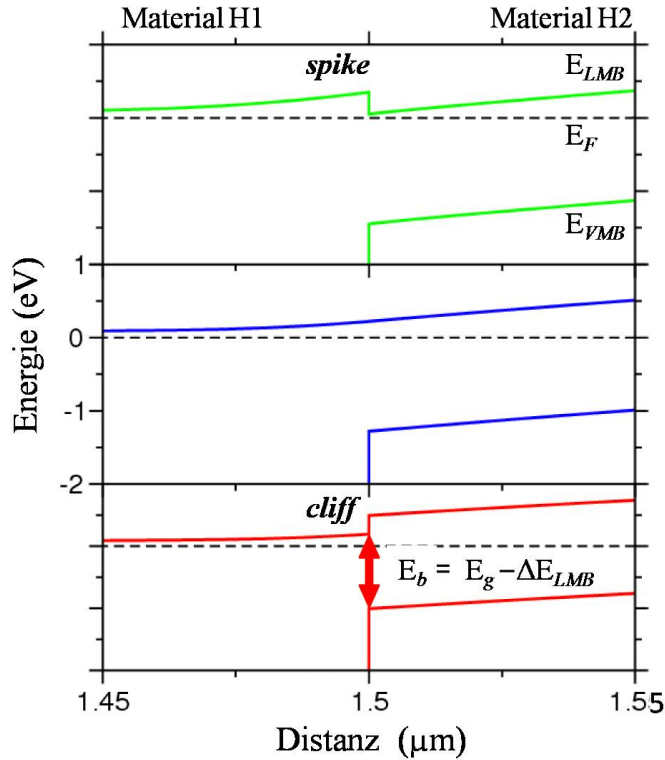


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung eines idealen Heterokontaktes aus zwei Materialien H1 und H2. Drei Fälle unterschiedlicher Leitungsbandanpassung zwischen den Materialien werden illustriert, die im Text erläutert werden. Abbildung nach [41].

den Leitungsbandminima und $E_b = E_g - \Delta E_{LMB}$ die verringerte Barriere an der Grenzfläche bei *cliff*-Situation.

Das Anderson-Modell mit der Vorstellung eines kontinuierlichen Referenzniveaus E_{VAK} kann im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen zu signifikanten Abweichungen führen [49, 50]. Reale Heterokontakte werden durch Grenzflächenzustände und Grenzflächendipole beeinflusst. Desweiteren können Interdiffusionsprozesse an der Grenzfläche, Zwischenschichtspezies und Kristallverspannungen zu einer Modifikation der Bandanpassung führen.

Grenzflächenzustände entstehen z.B. durch schlechte Gitteranpassung, d.h. durch eine Störung der Kristallperiodizität. Hierdurch können offene, ungesättigte Bindungen entstehen (*dangling bonds*). Die Störstellen können elektrisch aktiv (geladen als Donator oder Akzeptor) oder inaktiv sein [51]. Kristallverspannungen können als Folge zu lokalen Bandfluktuationen führen. Darüberhinaus kann die Bildung von Grenzflächenzuständen von der Oberflächenbeschaffenheit (Verunreinigungen durch Fremdspezies) abhängen.

Geladene Grenzflächenzustände können sich auf die Lage des Fermi-niveaus E_F an der Grenzfläche auswirken, dieses sogar bei entsprechend hoher Dichte auf ein bestimmtes Energieniveau festlegen (*fermi level pinning*) und zu einer Inversion des Ladungsträgertyps an der Oberfläche eines Materials führen [51]. Die Barrierehöhe in Metall-Halbleiter-Kontakten kann z.B. weder von der Austrittsarbeit des Metalls noch von der Elektronenaffinität des Halbleiters, sondern lediglich durch Grenzflächenzustände bestimmt werden [52].

Grenzflächendipole entstehen bei der Kontaktierung zweier unterschiedlicher Halbleiter-

materialien bei Annahme eines Ladungstransfers und der daraus resultierenden verbleibenden Ladungen entgegengesetzter Polarität. Dies kann zu einer Verringerung der Austrittsarbeit ϕ_A führen [53]. Oberflächenrekonstruktionen führen ebenfalls zu einer Änderung der Ladungsverteilung.

Neben dem Anderson-Modell gibt es eine Reihe erweiterter Modelle für die Vorhersage von Banddiskontinuitäten in Heterostrukturen (Harrison *et al.* [49], Frensley und Krömer [54], Tersoff *et al.* [55]). Alle diese Modelle leiten die Banddiskontinuitäten aus charakteristischen Größen eines Halbleiters und einem stetig verlaufenden Referenzniveau ab. Aufgrund dieser linearen Behandlung wird die Grenzflächenbeschaffenheit vernachlässigt.

Eine Folge dieser linearen Behandlung ist die Transitivität der Banddiskontinuitäten (H3 ist ein gemeinsamer Bezugshalbleiter):

$$\Delta E_{\text{VBM}}(\text{H1} - \text{H2}) + \Delta E_{\text{VBM}}(\text{H2} - \text{H3}) = \Delta E_{\text{VBM}}(\text{H1} - \text{H3}) \quad (1.11)$$

Dieser Zusammenhang wird bis auf wenige Ausnahmen an verschiedenen Materialsystemen mit Genauigkeiten von ca. 0,15eV erreicht [51].

1.5.2 Stromtransport über den Heterokontakt

Wird ein Elektronenfluss von Material H2 in das Material H1 in der *spike*-Situation angenommen, so müssen die Ladungsträger die Elektronenbarriere $q\phi = E_{\text{LMB}}(\text{H1}) - E_F$ an der Grenzfläche überwinden. Bei Anwendung der Theorie der thermischen Elektronenemission (siehe Bethe *et al.* [56]) und den Darstellungen von [52] und [51] folgend, lässt sich der Stromfluss über die Barriere in Abhängigkeit von der Temperatur abschätzen (hier vereinfacht für einen Metall-Halbleiterübergang angenommen). Dafür werden drei Grundannahmen getätigt:

- Es gilt $q\phi \gg kT$.
- Die emitierende Grenzfläche befindet sich im thermischen Gleichgewicht.
- Zusätzliche Nettostromflüsse beeinflussen das Gleichgewicht nicht.

Für die Sättigungsstromdichte gilt nach [51] der folgende Zusammenhang:

$$j_0 = A^* T^2 e^{-\frac{q\phi}{kT}} \quad (1.12)$$

Dabei ist A^* die effektive Richardson-Konstante:

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad (1.13)$$

T die absolute Temperatur, q die Elektronenladung, m^* die effektive Elektronenmasse, k die Boltzmann-Konstante und h das Plancksche Wirkungsquantum.

Wird für die effektive Masse m^* der Halbleiterelektronen der Wert für freie Elektronen m_0 eingesetzt, so ergibt sich die Richardson-Konstante für freie Elektronen $A = 120 \text{ A}/(\text{cm}^2\text{K}^2)$.

Die Abschätzung einer kritischen Barrienhöhe $q\phi$ nach Gleichung 1.12, bei der für eine gegebene Stromdichte j_0 gerade noch der gesamte Strom fließen kann, zeigt Abbildung 1.8 für drei unterschiedliche Temperaturen.

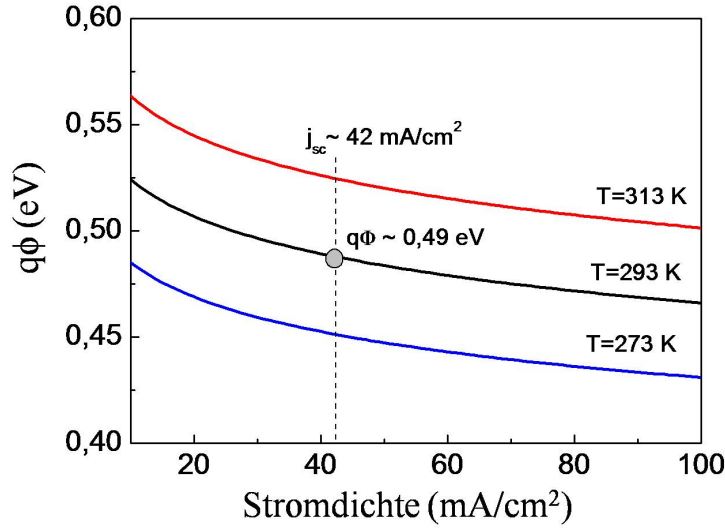


Abbildung 1.8: Die kritische Barrienhöhe $q\phi$ (positiver Leitungsbandoffset) nach Gleichung 1.12, bei der gerade noch die gesamte Stromdichte j_0 aus einem Halbleiter H2 in den Halbleiter H1 fließen kann.

Handelt es sich bei Material H2 in Abbildung 1.7 um den Absorber in einer Solarzelle und wird ein Photostromfluss (Elektronenfluß) in Richtung Material H1 angenommen, so darf $q\phi$ nicht zu groß werden um diesen zu behindern. In Abbildung 1.8 wurde eine Linie bei 42 mA/cm^2 eingezeichnet, die die maximal erreichbare Photostromdichte aus einem Absorber mit einer Bandlücke von $1,15 \text{ eV}$ (typischer Wert für die in dieser Arbeit verwendeten Cu(In,Ga)(Se,S)_2 -Absorber) bei AM1,5-Beleuchtung mit 100 mW/cm^2 (und 100 %iger interner Quantenausbeute) liefern kann. Bei Raumtemperatur (293 K) läßt sich die kritische Barrienhöhe zu etwa $0,49 \text{ eV}$ abschätzen.

Ein erweitertes Modell wurde von Niemegeers *et al.* [57] für die Simulation einer $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ -basierten Solarzelle vorgeschlagen, bei dem die thermische Elektronenemissionstromdichte nach

$$j_e \approx qv_{th}N_D e^{-|\phi|/kT} (e^{\Delta E_{F_n}/kT} - 1) \quad (1.14)$$

berechnet wird. Dabei ist v_{th} die thermische Ladungsträgergeschwindigkeit, N_D die Donatordichte in der n -Pufferschicht und ΔE_{F_n} die Diskontinuität der Quasiferminiveaus an der Grenzfläche.

[57] hat gezeigt, dass für ein n^+p -Übergang mit $N_D/N_A > 1$ ein positiver Leitungsbandoffset bis $0,3 \text{ eV}$ den Ladungsträgertransport aus dem Absorber nicht behindert. Numerische Rechnungen von [9] zeigen, dass bis $\Delta E_{LBM} = 0,4 \text{ eV}$ mit keinen Einbußen des Photostromtransportes zu rechnen ist. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein moderater *spike* von einigen hundert meV den Photostromtransport nicht behindert.

Liegt am Heterokontakt eine *cliff*-Situation vor (Abbildung 1.7 unten), so können sich aufgrund der verringerten Barriere $E_b = E_g - \Delta E_{LBM}$ an der Grenzfläche zusätzliche Rekombinationspfade öffnen. Die Rekombinationspfade können z.B. durch das Zusammenfügen unterschiedlicher Halbleitermaterialien bei Gitterfehlpassungen und den einhergehenden

Defektzuständen begünstigt werden. Ein Rekombinationsstrom hat direkten, negativen Einfluss auf die Leerlaufspannung der Solarzelle [41, 9]. Eine Beschreibung möglicher Rekombinationsprozesse findet sich in Abschnitt 1.6.

Ein weiteres Designkriterium ist die sog. Typeninversion an der Grenzfläche, bei der das Fermi-niveau E_F an der Grenzfläche energetisch dicht am Leitungsbandminimum E_{LMB} liegt (siehe Abbildung 1.7 oben, Material H2). Repräsentiert das Material H2 den p -Typ Absorber in einer Solarzelle, so kann die Typeninversion für eine Reduktion von Grenzflächenrekombination sorgen, da die generierten Minoritätsladungsträger im p -Absorber (Elektronen) an der Grenzfläche zu Majoritätsladungsträgern werden. Damit reduziert sich die mögliche Anzahl von Rekombinationspartnern (Löcher) an der Grenzfläche, siehe Klenk *et al.* [41]. In Kieven *et al.* [58] wurde basierend auf einem $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Heterokontakt gezeigt, dass die Typeninversion, selbst im Falle einer geeigneten Leitungsbandanpassung zwischen Absorber- und Pufferschicht, eine entscheidende Rolle bei der Leistungsfähigkeit von Solarzellen spielt.

1.5.3 Die Rolle der Pufferschicht

Untersuchungen von [59] zeigen, dass eine Dünnschichtsolarzelle ohne Pufferschicht (d.h. bestehend aus einem Absorber/ZnO-Heterokontakt) schlechtere Wirkungsgrade erzielt, als die Solarzellen mit Pufferschicht. Verluste in der Leerlaufspannung wurden von [59] auf eine *cliff*-Situation an der Absorber/ZnO-Grenzfläche zurückgeführt.

Den Design-Kriterien aus Abschnitt 1.5.1 und 1.5.2 und den Ausführungen in Abschnitt 1.4 folgend, stellen sich für effiziente Dünnschichtsolarzellen Anforderungen an das Puffermaterial:

- Optische Transparenz muss gewährleistet sein, um Absorptionsverluste und damit Photostromverluste zu vermeiden.
- Der Leitungsbandoffset zwischen Absorber und Pufferschicht sollte zwischen ca. (0-0,5)eV liegen.
- Typeninversion an der Puffer/Absorbergrenzfläche für die Reduzierung von Grenzflächenrekombination (z.B. durch donatorartige Grenzflächenzustände [41]).
- Gute Gitteranpassung zwischen Puffermaterial und Absorbermaterial für Reduzierung von Grenzflächendefekten ist wünschenswert [60].

Angaben zum Leitungsbandoffset ΔE_{LMB} am CdS/Absorber-Heteroübergang variieren und hängen von der Komposition, den Bandlücken und den Elektronenaffinitäten des Absorbers ab. Werte für den CdS/Cu(In,Ga)Se₂-Heterokontakt werden zwischen 0,75eV und -0,05eV angegeben (siehe Pistor *et al.* [7] und Referenzen darin) und liegen typischerweise um 0,45eV. Der Leitungsbandoffset ΔE_{LMB} am CdS/ZnO-Heteroübergang liegt bei ca. -0,4eV [61].

1.6 Rekombinationsmechanismen

Ladungsträger sind in ihrer Lebensdauer begrenzt, da in Halbleiterstrukturen verschiedene Rekombinationsmechanismen vorkommen. Abbildung 1.9 veranschaulicht vier mögliche Rekombinationsprozesse, die in Chalkopyrit-Solarzellen angenommen werden [62].

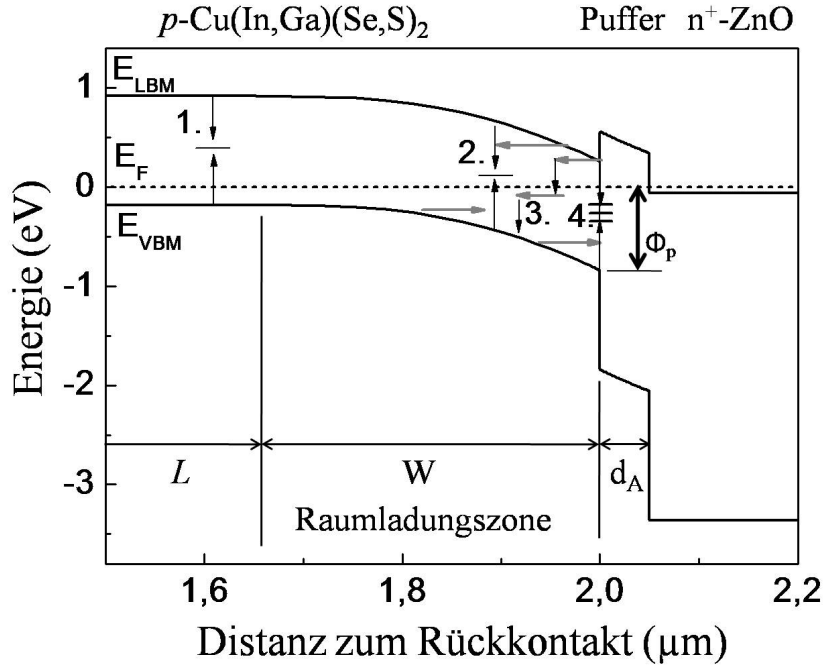


Abbildung 1.9: Vereinfachtes schematisches Banddiagramm einer p - $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{Se},\text{S})_2$ /Puffer/ n^+ - ZnO -Solarzelle ohne Beleuchtung. Eingezeichnet sind vier verschiedene Rekombinationsmechanismen, die im Text erläutert werden. Tunnelunterstützte Prozesse wurden durch waagerechte, graue Pfeile gekennzeichnet. W ist die Breite der Raumladungszone, L die Weite des quasi-neutralen Absorber-Volumens und d_a die Dicke der Pufferschicht. ϕ_p gibt die Löcherbarriere zwischen dem Fermi-niveau an der Grenzfläche und dem Valenzbandmaximum des Absorbers an.

Die Nettostromdichte kann als

$$j = j_{\text{Gen}} - j_{\text{Rek}} = q \int_{-d_A}^{W+L} GG_L(x) dx - q \int_0^{W+L} RR(x) dx - j_{\text{gr}} \quad (1.15)$$

geschrieben werden, mit j_{Gen} der Generationsstromdichte, j_{Rek} der Rekombinationsstromdichte, j_{gr} der Grenzflächen-Rekombinationsstromdichte, $GG_L(x)$ der Generationsrate, W der Breite der Raumladungszone, L der Weite des quasineutralen Absorbervolumens und d_A der Breite der Pufferschicht. Die Rekombinationsrate $RR(x)$ kann im Fall von Rekombination über die Bandlücke und darin enthaltenen Störstellen nach Shockley-Read-Hall (SRH) [63] beschrieben werden:

$$RR = \frac{\sigma_p \sigma_n v_{th} (np - n_i^2) N_t}{\sigma_n (n + n_i \exp(\frac{E_t - E_i}{kT})) + \sigma_p (p + n_i \exp(-\frac{E_t - E_i}{kT}))} \quad (1.16)$$

Dabei sind σ die Einfangquerschnitte für Elektronen und Löcher, v_{th} die thermische Ladungsträgersgeschwindigkeit, N_t die Störstellendichte, E_t die energetische Lage der Störstelle, n_i die intrinsische Ladungsträgerdichte und E_i das intrinsische Fermi-niveau. Für $n=p$

erreicht die Rekombinationsrate ihr Maximum.

Im Folgenden werden die in Abbildung 1.9 veranschaulichten Rekombinationsprozesse erläutert.

1. Die Rekombination erfolgt im quasi-neutralen Absorber-Volumen über lokalisierte Störstellen in Bandlückenmitte. Dabei können Elektronen aus dem Leitungsband in leere Defektzustände rekombinieren und umgekehrt Löcher aus dem Valenzband in gefüllte Zustände. Die freiwerdende thermische Energie überträgt sich in Form von Gitterschwingungen auf den Kristall.
2. Bei der Rekombination innerhalb der Raumladungzone des Absorbers sei der Fall einer thermisch aktivierten Rekombination über eine lokalisierte Störstelle, über eine Störstellenverteilung und einer tunnelunterstützten Rekombination unterschieden [62]. Ein Modell für eine Störstellenverteilung wurde von Walter *et al.* [64] für den Fall einer kontinuierlichen Defektverteilung vorgestellt. Es wird angenommen, dass die Störstellendichte N_t exponentiell von den Bandkanten mit der charakteristischen Energie kT^* in die Bandlücke abklingt. Das Modell von Walter *et al.* [64] ist von Rau *et al.* [65] für den Fall einer tunnelunterstützten, thermisch aktivierten Rekombination erweitert worden. Hierbei wird angenommen, dass zusätzliche Elektronen aus dem Leitungsband bzw. Löcher aus dem Valenzband in die Störstellen tunneln (in Abbildung 1.9 durch waagerechte, graue Pfeile symbolisiert).
3. Es wird angenommen, dass an einem Rekombinationsprozess mehrere Tunnelprozesse beteiligt sind [66]. Für einen reinen Tunnelprozess muss die Tunnelwahrscheinlichkeit sehr viel größer als die Wahrscheinlichkeit für einen thermisch aktivierten Prozess sein [62]. Dies ist bei tiefen Temperaturen und großer Bandverbiegung (Feldstärke) der Fall.
4. Bei idealer Gitteranpassung zweier Materialien H1 und H2 würde man erwarten, dass keine veränderte Dichte von Rekombinationszentren an der Grenzfläche auftritt, und die Grenzfläche keine relevante Rolle spielt [62]. In Realität treffen zwei unterschiedliche Kristallgitter aufeinander, und es kommt zu Gitterstörungen an der Grenzfläche. Diese können als Rekombinationszentren wirken. In [41] wurde gezeigt, dass die Lage des Fermi-niveaus an der Grenzfläche Einfluss auf die Rekombinationsrate hat, und dass eine Typeninversion (siehe Abschnitt 1.5.1) die Grenzflächenrekombination minimieren kann (da die Rekombinationsrate am höchsten ist, wenn das Fermi-niveau in Bandlückenmitte liegt, d.h. da wo $n=p$ gilt).

Die Grenzflächen-Rekombinationsstromdichte j_{gr} kann nach [67] als

$$j_{gr} = qN_\nu S_{gr} e^{\frac{-\phi_p}{kT}} \left(e^{\frac{qV}{\lambda kT}} - 1 \right) \quad (1.17)$$

geschrieben werden. Dabei ist S_{gr} die Grenzflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit.

Liegt eine *cliff*-Situation und somit eine verringerte Barriere $E_b = E_g - \Delta E_{LBM}$ an der Grenzfläche vor (siehe Abschnitt 1.5.1 und Abbildung 1.7), so führt dies zu einer Verkleinerung des Grenzflächenrekombinationspfades 4. (siehe Abbildung 1.9). Gleichzeitig kann die Inversion an der Grenzfläche beeinflusst werden: Die Elektronen aus der Absorberseite fließen über die Grenzfläche in die Pufferschicht, womit die Inversion reduziert wird [41].

Simulationen von [9] zeigen, dass bei vorliegender Grenzflächenrekombination die Leerlaufspannung näherungsweise linear mit ansteigendem, negativem Leitungsbandoffset zwischen Absorber- und Pufferschicht abnimmt.

Eine thermisch aktivierte Grenzflächenrekombination kann tunnelunterstützt sein. Dann geht man davon aus, dass thermisch aktivierte Löcher aus dem Absorber in Grenzflächenzustände tunneln (siehe Nadenau *et al.* [68] basierend auf Pavadoni und Stratton [69]).

Rekombinationsmechanismen beeinflussen die Diodencharakteristik der Solarzelle (Gleichung 1.2 bzw. 1.3). Nach [62] ist die Sättigungsstromdichte thermisch aktiviert:

$$j_0(T) = j_{00} \exp\left(\frac{-E_x}{kT}\right) \quad (1.18)$$

Mit $E_x = E_A/A$. Dabei ist E_A die Aktivierungsenergie der Sättigungsstromdichte. A und die Energie E_x können eine Funktion der Temperatur sein. Die Leerlaufspannung V_{oc} ist über Gleichung 1.6 mit der Sättigungsstromdichte und dem Dioden-Qualitätsfaktor A verknüpft und hängt vom Rekombinationsprozess ab. Näherungsweise und bei Vernachlässigung eines Parallelwiderstandes R_P gilt:

$$qV_{oc} \approx E_x A - AkT \ln\left(\frac{j_{00}}{j_{sc}}\right) \quad (1.19)$$

In Hengel *et al.* [62] wurden auf der Basis von [63, 64, 65, 69, 68, 70, 66] verschiedene Modelle angegeben, die die Stromdichten, die Dioden-Qualitätsfaktoren $A(T)$ bzw. die Aktivierungsenergien E_A und Leerlaufspannungen V_{oc} für die unterschiedlichen Rekombinationsmechanismen beschreiben. Die Tabelle 1.2 fasst die sich daraus ergebenden Parameter $A(T)$, E_x und qV_{oc} für die unterschiedlichen Rekombinationsmechanismen zusammen (aus [62]).

Diodenqualitätsfaktoren $A > 2$ weisen auf tunnelunterstützte Prozesse hin.

Aus der temperaturabhängigen jV -Kennlinien-Analyse lassen sich die Sättigungsstromdichten j_0 und der Dioden-Qualitätsfaktor $A(T)$ bestimmen und deren temperaturabhängiges Verhalten auf genannte Rekombinationsprozesse zurückführen. Mehrere Rekombinationsprozesse können überlagert sein, wobei oft ein dominanter Prozess für die Charakteristik der jV -Kennlinie verantwortlich ist. Darüberhinaus können sich verschiedene Rekombinationsmechanismen in unterschiedlichen Spannungsbereichen der Kennlinie auswirken, womit sich aus einer Kennlinie mehrere Diodenparameter extrahieren lassen.

Tabelle 1.2: Der Dioden-Qualitätsfaktore $A(T)$, die Aktivierungsenergie $E_x = E_A/A$ und die Leerlaufspannung qV_{oc} für die unterschiedlichen Rekombinationsmechanismen nach [62]. Bei Rekombinationsprozessen über eine Störstellenverteilung wird angenommen, dass die Störstellendichte N_t exponentiell von den Bandkanten mit der charakteristischen Energie kT^* in die Bandlücke hinein abklingt. Bei tunnelunterstützten Rekombinationsprozessen gibt die charakteristische Tunnelenergie E_{00} die Energie des Übergangs von einer tunnelunterstützten zu einer rein thermisch aktivierten Rekombination an.

Mechanismus	$A(T)$	E_x aus $j_0(T)$	$qV_{oc} (T \rightarrow 0K)$
1. Im quasineutralen Absorber-Volumen	1	E_g	E_g
2a. Thermisch aktiviert in RLZ	Störstelle bei $(E_g/2)$: 2 exp. Störstellenverteilung: $1 \leq A \leq 2$ $2T^*/(T+T^*)$	E_g/A	E_g
2b. Tunnelunterstützt in RLZ	$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E_{00}^2}{3(kT)^2}\right) + \frac{T}{T^*}$	E_g/A	E_g
3. Mehrschritt Tunnelprozess in RLZ	$const/kT$		
4a. Thermisch aktiviert an Grenzfläche	$1 + N_A/N_D$	E_b/A	$E_b \leq E_g$
4b. Tunnelunterstützt an Grenzfläche (thermisch aktiviert)	$\frac{E_{00}}{\alpha_V kT} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right)$		

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau und Probenpräparation

Die Probenpräparation und ein Großteil der Schichtanalysen (Photoelektronenspektroskopie PES) werden in einer aus mehreren Modulen bestehenden UHV-Anlage ausgeführt. In diesem Kapitel werden der experimentelle Aufbau der Präparations- und Analysekammer und die Probenpräparation erläutert. Dazu zählen die Prozessparameter für die in dieser Arbeit untersuchten LiCuS, LiZnP und $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten sowie der verwendeten Substrate. Zudem werden die Proben aufgelistet, die in dieser Arbeit für die Analysen verwendet werden.

2.1 Experimenteller Aufbau

Die Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus (CISSY-UHV-Kammer). Die Anlage besteht aus vier Kammern, die über schließbare Ventile miteinander verbunden sind. Das Herz der Anlage besteht aus der PES-Analysekammer, die mit einem konzentrischen, halbkugeligen CLAM4 (Thermo VG Scientific) Analyser (CHA) und zwei (Röntgen/UV) -Strahlungsquellen ausgestattet ist. Die Röntgenröhre kann eine Mg $K\alpha$ -Anregungsenergie (1253,6eV) und eine Al $K\alpha$ -Anregungsenergie (1486,6eV) bereitstellen. Die UV-Quelle dient für UPS-Messungen bei He (I) und He (II)-Anregungsenergien. Der Druck in der Messkammer beträgt ca. $(8,5-9,5) \cdot 10^{-9}$ mbar.

Die rechts angekoppelte Präparationskammer ist über ein Ventil mit einer Sputterkammer (Kathodenzerstäubung engl. *sputter-deposition*) verbunden. Hier kann Kathodenzerstäubung von maximal zwei unterschiedlichen Sputtertargets aus erfolgen. Die Methode ist im Anhang A.1 nachzulesen. Schichten, die hier hergestellt werden, können ohne Luftkontakt in die PES-Analysekammer transferiert und in-situ analysiert werden.

Über eine Schleuse ist die Präparationskammer mit einer N_2 -gefüllten Handschuhbox verbunden. Damit können Proben bei Bedarf bearbeitet, verkapselt, anschließend analysiert oder für weitere Analysemethoden ausgeschleust werden.

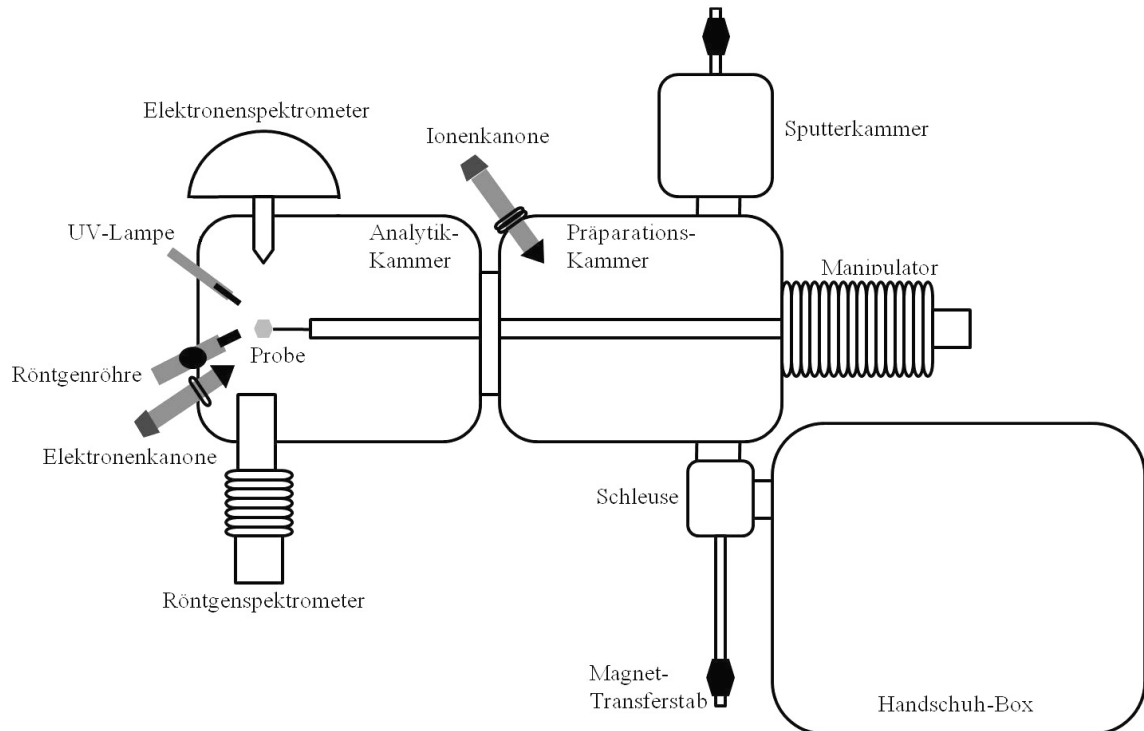


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus (CISSY-UHV-Kammer).

2.2 Chalkopyrit-Absorberschichten

Als Substrate und zur Analyse von Heterostrukturen werden in dieser Arbeit polykristalline, ca. $(2-2,5)\mu\text{m}$ dicke, $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2^1$ (CIGSSe)- und $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2^2$ (CIGSe)-Schichten verwendet, die auf Mo-beschichtete Kalk-Natron Gläser aufgewachsen sind. Für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen wurden $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Substrate verwendet.

Im Folgenden wird auf die Herstellungsverfahren und die Oberflächenkonditionierung der Chalkopyrit-Absorberschichten eingegangen.

2.2.1 Herstellung und Kenndaten der Absorberschicht

Eine Übersicht zu Herstellungsverfahren von Chalkopyrit-Absorberschichten ist z.B. in [73] nachzulesen. Für die Herstellung der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Substrate wurde das Herstellungsverfahren der Koverdampfung verwendet. Die $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ wurden durch einen sequentiellen Fertigungsprozess hergestellt.

Bei der Koverdampfung werden die einzelnen Elemente aus getrennten Tiegel erhitzt. Das Substrat wird auf Temperaturen zwischen $500-600^\circ\text{C}$ aufgeheizt, sodass die Reaktion und das Schichtwachstum während des Verdampfungsvorgangs erfolgt. Die Konzentrationen der Elemente Cu, In und Ga in den $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten korreliert mit den Aufdampfzeiten. Da Se bei Temperaturen von über 200°C verdampft, also auch vom Substrat wegdampft,

¹Aus industrieller Fertigung der Avancis GmbH & Co. KG. [71]

²Aus institutsinterner Fertigung [72]

muss für einen ausreichend hohen Se-Dampfdruck gesorgt werden.

Bei den sequentiellen Herstellungsverfahren werden metallische Vorläuferschichten auf das Substrat aufgesputtert. In diesem Schritt wird auch das Cu/In/Ga-Verhältnis festgelegt. Wegen des geringen Ga-Schmelzpunktes ist die Deposition von reinem Ga problematisch. Aus diesem Grund wird eine Cu/Ga-Legierung deponiert. Das Chalkopyrit wird in einem zweiten Schritt (Sulfurisierung/Selenisierung) erzeugt (RTP-Prozess, *rapid thermal processing*). Dieser wird unter H₂S- und/oder H₂Se-Atmosphäre durchgeführt.

In der Tabelle 2.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Absorberschichten und deren Zusammensetzung aufgeführt. Für die Cu(In,Ga)Se₂-Substrate wurde die integrale Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenz-Messungen (XRF) ermittelt. Die Zusammensetzung der Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Schichten wurde durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bei einer Beschleunigungsspannung von 5keV bestimmt, was einer Informationstiefe in der Größenordnung von etwa 100nm entspricht. Dabei ist zu beachten, dass die Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Schichten einen Kompositionsgradienten aufweisen [33] und für die elektronischen Grenzflächeneigenschaften zu den Pufferschichten die Oberflächenkomposition relevant ist (siehe nächster Absatz).

Tabelle 2.1: Die in dieser Arbeit verwendeten Absorberschichten und deren Zusammensetzung.

Verbindung	Ga/(Ga+In)	Cu/(Ga+In)	S/(S+Se)
Cu(In,Ga)Se ₂	0,27 ± 0,01	0,82 ± 0,02	0
Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	0,02 ± 0,01	0,86 ± 0,09	0,27 ± 0,01

Bei den Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Schichten existiert praktisch kein Gallium bis zu einer Schichttiefe von über 700 nm [33], was im Einklang mit den Messungen steht. Bei genannter Komposition ergeben sich nach [33] für die Bandlücken $E_g(\text{Cu(In,Ga)Se}_2) = (1,16 \pm 0,01)\text{eV}$ und $E_g(\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2) = (1,15 \pm 0,01)\text{eV}$. Die Bandlücke der Cu(In,Ga)(Se,S)₂ direkt an der Schichtoberfläche ist typischerweise größer. Bär et al. [33] hat sie, ausgehend von der an der Oberfläche vorliegenden Schwefelkonzentration $S/(S+Se) = 0,5$, zu 1,3eV bestimmt. Im Rahmen von Untersuchungen zur Cu-Verarmung bzw. zur S, Se-Anreicherung an der Oberfläche wurde die Oberflächenbandlücke durch eine direkte Methode (UPS, inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES)) zu $(1,4 \pm 0,2)\text{eV}$ bestimmt (siehe Weinhardt *et al.* [74]). In der Annahme, dass sich die verwendeten Substrate der AVANCIS GmbH [71] in ihrer Komposition nicht signifikant unterscheiden, wurde in der vorliegenden Arbeit auf diesen Wert zurückgegriffen.

2.2.2 Oberflächenkonditionierung

Die in dieser Arbeit verwendeten XPS- und UPS-Analysemethoden sind oberflächensensitiv und die Informationstiefe beschränkt sich auf wenige Monolagen (siehe Anhang A.2). Deshalb können Oberflächenverunreinigungen Einfluss auf die Ergebnisse haben. Nach [75] können sich an den Chalkopyrit-Oberflächen Gallium- und Indiumoxide bilden; Kupfer- und Selenoxide werden hingegen erst nach mehrmonatiger Luftexposition beobachtet.

Es gibt verschiedene Verfahren um Oberflächen vorzubehandeln. In der Oberflächenphysik verbreitet ist das Ar-Ionen-Sputtern, bei dem es jedoch zu präferentiellen Elementabtragungen und zu Sputterschäden kommen kann [74, 76]. In dieser Arbeit wird der

Chalkopyrit/Puffer-Heterokontakt untersucht, und es ist eine Vorbehandlung erstrebenswert, die eine vergleichbare Bedingung wie bei der Herstellung der Referenz-Konfiguration Chalkopyrit/CdS herbeiführt. Durch die nasschemische Abscheidung der CdS-Pufferschicht werden Oxide entfernt [77, 78]. Eine vergleichbare Vorbehandlung ist die KCN-Oberflächenkonditionierung. Hierbei werden Oxide entfernt [79], und die Wirkungsgrade der Solarzellen, basierend auf solch vorbehandelten Absorberschichten, werden nur wenig beeinflusst [39].

Aus diesem Grund werden die $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Substrate in dieser Arbeit einer KCN-Oberflächen-Konditionierung unterzogen. Hierzu werden die Substrate für drei Minuten in eine 10%ige, wässrige KCN-Lösung getaucht und anschließend mit deionisiertem Wasser gespült. Für die Herstellung von Solarzellen, basierend auf diesen Substraten, wurde analog vorgegangen. Somit wurde eine vergleichbare Bedingung zwischen Referenz-CdS-Proben, XPS/UPS-Messungen und untersuchten Solarzellen hergestellt. Die institutsintern hergestellten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Substrate wurden nach der Herstellung unter Schutzgasatmosphäre eingeschweißt und in die Analysekammer befördert. Eine Vorbehandlung wurde an diesen Substraten nicht durchgeführt.

2.3 LiCuS/LiZnP-Schichtpräparation

In dieser Arbeit werden LiCuS- und LiZnP-Schichten präpariert und untersucht. Beide Materialschichten werden mithilfe von Kathodenzerstäubung (siehe Anhang A.1) hergestellt.

Die LiCuS- und LiZnP-Sputtertargets konnten durch eine Kooperation und Zusammenarbeit zwischen der Johannes-Gutenberg Universität Mainz (AK Felser) und dem Fraunhofer-Institut für Materialforschung Dresden hergestellt werden, siehe Kieven *et al.* [80]. Das Sputtertarget zur Herstellung der LiCuS-Schichten wurde aus den binären Verbindungen Li_2S und Cu_2S angefertigt, wobei das Gemisch zunächst unter Argonatmosphäre ca. 10 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen wurde. Anschließend wurde eine Sinterung des Pulver mit einer Zieltemperatur von 600°C und einem Druck von ca. 22 MPa durchgeführt. Das zweite Sputtertarget zur Herstellung der LiZnP-Schichten wurde aus den Elementen selbst hergestellt. Dazu wurden die Elemente unter Luftabschluss im Verhältnis (1:1:1) abgewogen und anschließend in einem in einer Quarzglasampulle befindlichen Tantalröhrchen für ca. 96 Stunden bei 900°C erhitzt. Das erhaltene rote Pulver wurde zu einem Sputter-Target gepresst. Die Targets wurden verkapselt und mussten für den Einbau in die UHV-Anlage kurzzeitig der Luft ausgesetzt werden.

Die Schichtpräparation erfolgte in Ar-Inertgas-Atmosphäre bei einem Gesamtsputterdruck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die LiZnP-Schichten wurden bei einer Sputterleistung von $1,36 \text{ W/cm}^2$ hergestellt. Die Leistung für das LiCuS-Target wurde aus Gründen der Vorsicht halbiert (zur Verringerung der Wärmeentwicklung), da es mechanische Instabilitäten aufwies. Mit einem Dektak8 Profilometer wurden die Schichtdicken und daraus die Sputterraten bestimmt. Das in die Anlage eingebaute LiCuS-Sputtertarget wurde über 5 Stunden vorgesputtert. Aufgrund toxischer Gasentwicklung bei der Herstellung der LiZnP-Schichten (Phosphin) wurde die Anzahl der Experimente auf ein Mindestmaß reduziert. Das LiZnP-Target wurde deshalb ca. 2 Stunden vorgesputtert.

Abbildung 2.2 zeigt den Schichtdickenverlauf als Funktion der Sputterzeit für LiCuS, woraus sich eine Sputterrate von $D=(40 \pm 5) \text{ nm/min}$ ergibt. Die Sputterrate von LiZnP wurde anhand einer Probe zu 90 nm/min bestimmt. Die Tabelle 2.2 fasst die Prozessparameter zur Herstellung der LiCuS- bzw. LiZnP-Schichten zusammen.

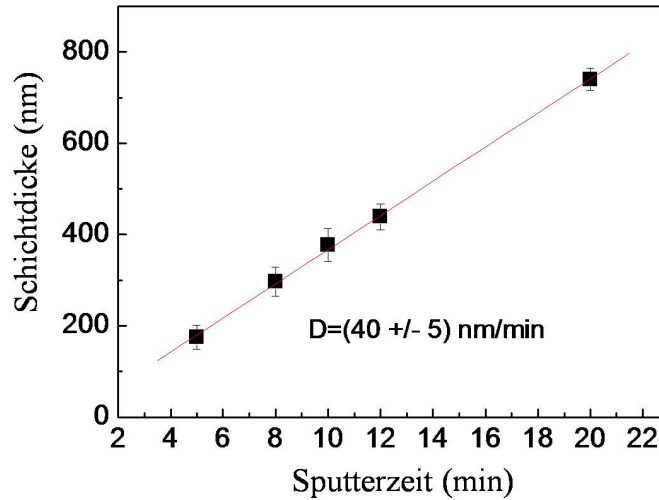


Abbildung 2.2: Die Sputterrate von LiCuS-Schichten als Funktion der Sputterzeit gemessen auf Glas-Substrat. Die verwendeten Prozessparameter finden sich in Tabelle 2.2.

Tabelle 2.2: Prozessparameter für die Herstellung von LiCuS- und LiZnP-Schichten mittels Kathodenzerstäubung. $p[\text{Ar}]$ gibt den Ar-Sputtergasdruck in μbar , d_{T-S} den Target-Substrat-Abstand und T_S die Substrattemperatur an. D ist die Sputterrate pro Minute.

Verbindung	$p[\text{Ar}]$ (μbar)	RF-Leistung (W/cm^2)	d_{T-S} (mm)	T_S ($^{\circ}\text{C}$)	D (nm/min)
LiCuS	$3,0 \pm 0,1$	0,68	40,0	RT	40 ± 5
LiZnP	$3,0 \pm 0,1$	1,36	40,0	RT	90 ± 10

In Tabelle 2.3 sind die in dieser Arbeit analysierten LiCuS- und LiZnP-Proben aufgelistet. Die Abmessungen aller Proben betragen $(2,5 \times 2,5)\text{cm}^2$. Die Proben 3.4.1-1 und 3.4.1-2 wurden für optische Messungen aus Stabilitätsgründen verkapselt. Hierzu wurden innerhalb der in Abbildung 2.1 gezeigten, N_2 -gefüllten Handschuhbox, ein Stahl-O-Ring als Abstandshalter auf die Schicht geklebt und ein zweites Quarzglassubstrat auf die Oberseite des O-Rings.

2.4 $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichtpräparation

Als Ausgangspunkt für systematische Studien zwischen den physikalischen Eigenschaften des $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ /Absorber-Heterokontaktes (als Funktion der Komposition x) und den photovoltaischen Eigenschaften einer Solarzelle basierend auf diesen, ist ein Material wünschenswert, bei dem die Zusammensetzung gezielt über den gesamten Kompositionsbereich x verändert werden kann.

Meyer *et al.* [82] hat reaktive Kathodenzerstäubung zur Herstellung von $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten bei Substrattemperaturen um 600 K verwendet, und seine Untersuchungen zeigen, dass die Komposition variiert werden konnte.

Tabelle 2.3: Die in dieser Arbeit analysierten LiCuS- und LiZnP-Proben. Die Nummer in der ersten Spalte verweist auf das jeweilige Kapitel. Die Schichtabfolge beginnt links mit dem Substrat. CIGSe ist eine Abkürzung für Cu(In,Ga)Se₂. Die Schichtdicken der Proben 3.4.1-1 und 3.4.1-2 wurden aus der optischen Interferenzanalyse mithilfe der *diplo*t-Software [81] ermittelt.

Probe	Quarzglas 1 d (mm)	Halbheusler d (nm)	Stickstoff d (mm)	Quarzglas 2 d (mm)
3.4.1-1	1	LiCuS, (200±20)	2	1
3.4.1-2	1	LiZnP, (600±20)	2	1
	Glas d (mm)	Mo d (μm)	CIGSe d (μm)	Schicht d (nm)
3.4.2-1	2	1	-	LiCuS (≈ 200)
3.4.2-2	2	1	-	LiZnP (≈ 200)
3.4.2-3	2	1	≈ 2,5	LiZnP (≈ 450)
3.5-1	2	1	≈ 2,5	LiCuS ≈ 1, 2, 3, 5, 205
3.5-2	2	1	≈ 2,5	LiZnP ≈ 2, 3, 5, 365

In dieser Arbeit werden die ZnS_xO_{1-x}-Schichten durch reaktive Kathodenerstäubung eines ZnS-Sputtertargets und mithilfe eines Ar/O₂-Reaktivgasgemisches hergestellt. Die Sputterleistung beträgt 1,36 W/cm². Über zwei Gasflow-Controller kann der Gasfluss des Ar-Inertgases und des Reaktivgasgemisches (5% O₂ in Ar) variiert werden. Der Gesamtsputterdruck wird auf 9·10⁻³ mbar konstant gehalten. Die Substrattemperatur liegt bei 200°C (die Begründung für die Wahl der Temperatur liegt in Verringerung zusätzlicher Spezies bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Temperaturinstabilität der Substrate. Eine ausführliche Untersuchung vorhandener Spezies wird in Kapitel 4.1 durchgeführt). In Tabelle 2.4 sind die in dieser Arbeit verwendeten Prozessparameter für die Herstellung von ZnS_xO_{1-x}-Schichten aufgelistet.

Tabelle 2.4: Prozessparameter für die Herstellung von ZnS_xO_{1-x}-Schichten mittels reaktiver Kathodenerstäubung. p[Gesamt] gibt den Gesamt-Sputtergasdruck in μbar und d_{T-S} den Target-Substrat-Abstand an. T_S ist die Substrattemperatur und D die Sputterrate pro Minute.

Verbindung	p[Gesamt] (μbar)	RF-Leistung (W/cm ²)	d _{T-S} (mm)	T _S (°C)	D (nm/min)
ZnS _x O _{1-x}	9,0 ± 0,2	1,36	40,0	200 ± 15	siehe Abb. 2.3

Die Sputterrate D sinkt mit zunehmendem Reaktivgas-Partialdruck p[O₂] um den Faktor drei (ausgehend von reinem Ar-Gas bis hin zu p[O₂]=18,1·10⁻² μbar) (siehe Abbildung 2.3).

Bei einem reaktiven Sputterprozess ist zu beachten, dass ein Teil des Reaktivgases bereits auf der Targetoberfläche reagieren und dadurch die Oberflächenbeschaffenheit verändern kann. Die Tendenz einer abnehmenden Sputterrate bei ansteigendem Reaktivgas-

Partialdruck korreliert mit Modellrechnungen aus [83] (*Bergs-Modell*), wenn man annimmt, dass das Targetmaterial eine größere Sputterrate besitzt als die während des Sputterprozesses gebildete Verbindungskomponente auf der Targetoberfläche. Aufgrund der höheren thermodynamischen Stabilität von ZnO verglichen mit ZnS (die freie Gibbsche Enthalpie von ZnO wird mit $-320,5$ KJ/mol [84] und die von ZnS mit $-200,0$ kJ/mol [85] angegeben), ist von einer geringeren Sputterrate von ZnO auszugehen.

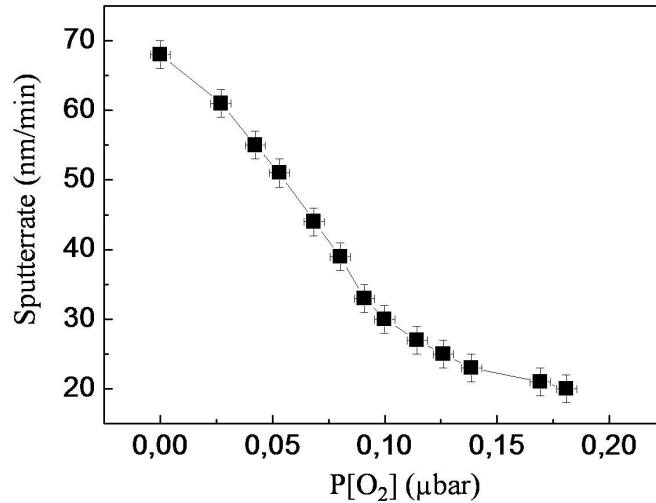


Abbildung 2.3: Die Sputterrate von $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ auf Quarzglassubstraten als Funktion des O_2 -Partialdruckes. Die Prozessparameter befinden sich in Tabelle 2.4.

Für die Herstellung unterschiedlicher Kompositionen x in den $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten wurde der O_2 -Partialdruck variiert. Dies erfolgte durch die Festlegung der Ar- bzw. Ar/ O_2 -Gasflüsse. Hierzu wurden Festwertpaare bei konstantem Gesamtputterdruck ermittelt (siehe Tabelle 2.5). Der angegebene O_2 -Partialdruck $p[\text{O}_2]$ wurde rechnerisch aus dem Gesamtdruck und dem O_2 -Anteil ermittelt.

Tabelle 2.5: Der Ar- bzw. Ar/O₂-Gasfluss in sccm zur Variation des O₂-Partialdruckes p[O₂] (Anteilig) bei konstantem Gesamtsputterdruck p[Gesamt].

Gasfluss Ar sccm	Gasfluss Ar/O ₂ (5%O ₂) sccm	p[Gesamt] (μ bar)	p[O ₂] (Anteilig) (μ bar)
97,5	-	9,0 \pm 0,2	0
97,0	3,0	9,0 \pm 0,2	0,014 \pm 0,005
94,5	6,0	9,0 \pm 0,2	0,027 \pm 0,005
91,5	9,5	9,0 \pm 0,2	0,042 \pm 0,005
89,0	12,0	9,0 \pm 0,2	0,053 \pm 0,005
86,0	15,5	9,0 \pm 0,2	0,068 \pm 0,005
85,0	18,5	9,0 \pm 0,2	0,080 \pm 0,005
83,5	21,5	9,0 \pm 0,2	0,091 \pm 0,005
82,0	23,5	9,0 \pm 0,2	0,100 \pm 0,005
80,0	27,0	9,0 \pm 0,2	0,114 \pm 0,005
77,5	30,0	9,0 \pm 0,2	0,126 \pm 0,005
75,0	33,5	9,0 \pm 0,2	0,139 \pm 0,005
72,5	37,0	9,0 \pm 0,2	0,152 \pm 0,005
70,0	42,0	9,0 \pm 0,2	0,169 \pm 0,005
67,5	45,5	9,0 \pm 0,2	0,181 \pm 0,005

In den Tabellen 2.6 bis 2.10 sind die in dieser Arbeit analysierten ZnS_xO_{1-x}-Schichtsysteme aufgelistet. Die Abmessungen aller Proben betragen (2,5 x 2,5)cm². Die Nummer in der ersten Spalte verweist auf das jeweilige Kapitel. Die Schichtabfolge beginnt in den linken Spalten mit dem Substrat. CIGSe ist eine Abkürzung für Cu(In,Ga)Se₂ und CIGSSe eine Abkürzung für Cu(In,Ga)(Se,S)₂.

Tabelle 2.6: ZnS_xO_{1-x}-Proben für in-situ Photoelektronenspektroskopie. Die Proben wurden nach den in Tabelle 2.5 angegebenen Reaktivgaspartialdrücken und einer Sputterzeit von 3min. auf Mo-Substrate gesputtert.

Proben	Glas d (mm)	Mo d (μ m)	p[O ₂] 10 ⁻² μ bar	ZnS _x O _{1-x} d (nm)	T _S °C
4.1-27 bis 42	2	1	1,4-18,1	\approx 200 – 60	200
4.1-43 bis 47	2	1	\approx 9	\approx 100	RT-200

Tabelle 2.7: $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichtdicken wurden aus Analyse der optischen Interferenzen mithilfe der *diplo*t-Software [81] ermittelt. In der letzten Spalte ist der Brechungsindex $n_{ref}^{inf}(E=0)$ der Schicht angegeben.

Probe	Quarzglas d (mm)	$\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ x	$\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ d (nm)	$n_{ref}^{inf}(E=0)$
4.2.3-1	1	1,00	(1020±10)	2,25
4.2.3-2	1	0,93	(910±10)	2,23
4.2.3-3	1	0,90	(830±10)	2,23
4.2.3-4	1	0,82	(770±10)	2,23
4.2.3-5	1	0,71	(660±10)	2,21
4.2.3-6	1	0,55	(590±10)	2,21
4.2.3-7	1	0,49	(490±10)	2,09
4.2.3-8	1	0,38	(450±10)	2,09
4.2.3-9	1	0,30	(410±10)	2,08
4.2.3-10	1	0,21	(370±10)	2,03
4.2.3-11	1	0,14	(340±10)	1,96
4.2.3-12	1	0,04	(310±10)	1,90
4.2.3-13	1	0,00	(300±10)	1,90

Tabelle 2.8: Die Probe 4.2.3-1 (für EXAFS-Untersuchungen) wurde mithilfe eines ZnO -Targets (nicht reaktiv) gesputtert.

Probe	Glas d (mm)	Mo d (μm)	CIGSSe d (μm)	$\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ x	$\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ d (nm)
4.2.3-14	3	1	≈ 2	0,93	≈ 65
4.2.3-15	3	1	≈ 2	0,55	≈ 65
4.2.3-16	3	1	≈ 2	0,38	≈ 65
4.2.3-17	3	1	≈ 2	0,21	≈ 65
4.2.3-18	3	1	≈ 2	1,00	≈ 500
4.2.3-19	3	1	≈ 2	0,93	≈ 500
4.2.3-20	3	1	≈ 2	0,90	≈ 500
4.2.3-21	3	1	≈ 2	0,82	≈ 500
4.2.3-22	3	1	≈ 2	0,71	≈ 500
4.2.3-23	3	1	≈ 2	0,55	≈ 500
4.2.3-24	3	1	≈ 2	0,49	≈ 500
4.2.3-25	3	1	≈ 2	0,38	≈ 500
4.2.3-26	3	1	≈ 2	0,14	≈ 500
	Glas d (mm)	Mo d (μm)	CIGSe d (μm)	$\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ x	$\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ d (μm)
4.2.4-1	2	1	$\approx 2,5$	0,00	≈ 1
4.2.4-2	2	1	$\approx 2,5$	0,21	≈ 1
4.2.4-3	2	1	$\approx 2,5$	0,49	≈ 1

Tabelle 2.9: ZnS_xO_{1-x}-Schichsysteme für Kapitel 4.3.3.

Probe	Glas d (mm)	Mo d (μm)	CIGSSe d (μm)	ZnS _x O _{1-x} x	ZnS _x O _{1-x} d (nm)
4.3.3-1	3	1	≈ 2	0,00	≈ (0/1, 0/2, 0/43, 0)
4.3.3-2	3	1	≈ 2	0,04	≈ (0/1, 1/2, 1/45, 2)
4.3.3-3	3	1	≈ 2	0,21	≈ (0/1, 3/2, 1/53, 4)
4.3.3-4	3	1	≈ 2	0,30	≈ (0/1, 4/2, 3/57, 7)
4.3.3-5	3	1	≈ 2	0,38	≈ (0/1, 5/2, 5/64, 0)
4.3.3-6	3	1	≈ 2	0,49	≈ (0/1, 7/2, 8/70, 5)
4.3.3-7	3	1	≈ 2	0,55	≈ (0/2, 0/3, 3/83, 3)
4.3.3-8	3	1	≈ 2	0,71	≈ (0/2, 2/3, 7/93, 9)
4.3.3-9	3	1	≈ 2	0,82	≈ (0/2, 6/4, 3/108, 9)
4.3.3-10	3	1	≈ 2	0,93	≈ (0/3, 1/5, 1/130, 2)
4.3.3-11	3	1	≈ 2	1,00	≈ (0/3, 4/5, 7/145, 1)

Tabelle 2.10: Solarzellen-Schichtsysteme für Kapitel 5. Auf jede Probe wurden 8 Ni-Al-Metallgitter aufgedampft, womit jede Probe aus 8 unabhängig voneinander messbaren Solarzellen mit einer Fläche von 0,5cm² bestand.

Probe	Glas d (mm)	Mo d (μm)	CIGSSe d (μm)	ZnS _x O _{1-x} x	ZnS _x O _{1-x} d (nm)	i-ZnO d (nm)	ZnO:Al d (nm)
5.1-1	3	1	≈ 2	0,00	≈ 65	-	≈ 200
5.1-2	3	1	≈ 2	0,04	≈ 65	-	≈ 200
5.1-3	3	1	≈ 2	0,14	≈ 65	-	≈ 200
5.1-4	3	1	≈ 2	0,21	≈ 65	-	≈ 200
5.1-5	3	1	≈ 2	0,30	≈ 65	-	≈ 200
5.1-6	3	1	≈ 2	0,38	≈ 65	-	≈ 200
5.1-7	3	1	≈ 2	0,49	≈ 65	-	≈ 200
5.1-8	3	1	≈ 2	0,55	≈ 65	-	≈ 200
5.1-9	3	1	≈ 2	0,71	≈ 65	-	≈ 200
5.1-10	3	1	≈ 2	0,82	≈ 65	-	≈ 200
5.1-11	3	1	≈ 2	0,89	≈ 65	-	≈ 200
5.1-12	3	1	≈ 2	0,93	≈ 65	-	≈ 200
5.1-13	3	1	≈ 2	CdS	≈ 50	≈ 100	≈ 200

Kapitel 3

Materialklasse der Halbheusler–Verbindungen

In der letzten Zeit sind sogenannte Heusler- und Halbheusler-Verbindungen in Gebieten der Thermoelektrik, Spintronic und in einigen optoelektronischen Studien in den Blickpunkt der Wissenschaft geraten und werden als neue, multifunktionale experimentelle Plattform angesehen [11, 86, 10, 12, 13]. Dies ist nicht zuletzt darin begründet, dass sich durch die Kombination und Wahl der Bindungspartner eine große Anzahl unterschiedlicher Materialeigenschaften erzielen lassen [87, 88, 12, 13].

In diesem Kapitel wird das Potenzial der Halbheusler-Materialklasse in Hinblick auf die Verwendbarkeit als mögliche Puffermaterialien für Chalkopyrit-basierte Dünnschichtsolarzellen untersucht, mit dem Ziel, die vorhandenen Pufferschichten CdS und i-ZnO im Schichtsystem Glas/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/CdS/i-ZnO/ZnO:Al zu ersetzen.

Im ersten Teil des Kapitels wird die Kristallstruktur der Heusler- und Halbheusler-Verbindungen erläutert und Literaturdaten bekannter elektronischer Eigenschaften analysiert.

Im zweiten Teil des Kapitels wird anhand von *ab-initio*-Rechnungen an einer Vielzahl ternärer I-I-VI- und I-II-V-Halbheusler-Verbindungen eine Material-Auswahlprüfung durchgeführt. Als Auswahlkriterien dienen die elektronischen Bandabstände, sowie die für potenziell einsetzbare epitaktische Depositionsmethoden wichtige Gitteranpassung zum Absorbermaterial.

Zwei anhand der theoretischen Auswahlprüfung gefundenen Materialien LiCuS und LiZnP werden mithilfe von Kathodenzerstäubung als dünne Schichten hergestellt und optisch charakterisiert. Die Ergebnisse werden mit den theoretischen Vorhersagen verglichen. Anschließend werden die Zusammensetzung und die Leitungsbandanpassung am LiCuS- bzw. LiZnP/Cu(In,Ga)Se₂-Heterokontakt mittels in-situ Photoelektronenspektroskopie (PES) untersucht.

3.1 Kristalline und elektronische Struktur

Der Name Heusler-Verbindungen leitet sich vom Entdecker Friedrich Heusler (1866–1947) [89] ab. Eine Heusler-Verbindung ergibt sich z.B. aus der Kombination zweier CsCl-strukturierten Verbindungen wie CuMn und CuAl (Heusler: Cu₂MnAl). Sie sind ternär und besitzen die Summenformel X₂YZ. Erst 1929 konnte die fcc-Struktur dieser Verbindung an-

hand von Röntgenbeugung geklärt werden [90]. Bradley *et al.* [91] untersuchte diese im Detail. In Abbildung 3.1 ist die Heusler-Struktur (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) wiedergegeben. Sie zeichnet sich durch vier gegeneinander verschobene fcc-Gitter aus, die aus den Elementen 2·X, Y und Z aufgebaut werden. X und Y sind meist Übergangsmetall-Elemente, Z ist ein nichtmagnetisches Metall oder ein Nichtmetall. Die Einheitszelle wird durch die Positionen $r_1=(0,5;0,5;0,5)$, $r_2=(0;0;0)$ (r_1 und r_2 besitzen dieselben Symmetrieelemente und sind kristallographisch nicht unterscheidbar), $r_3=(0,25;0,25;0,25)$ und der Position $r_4=(0,75;0,75;0,75)$ aufgespannt (alle Positionen sind in Einheiten der kubischen Gitterkonstante a angegeben).

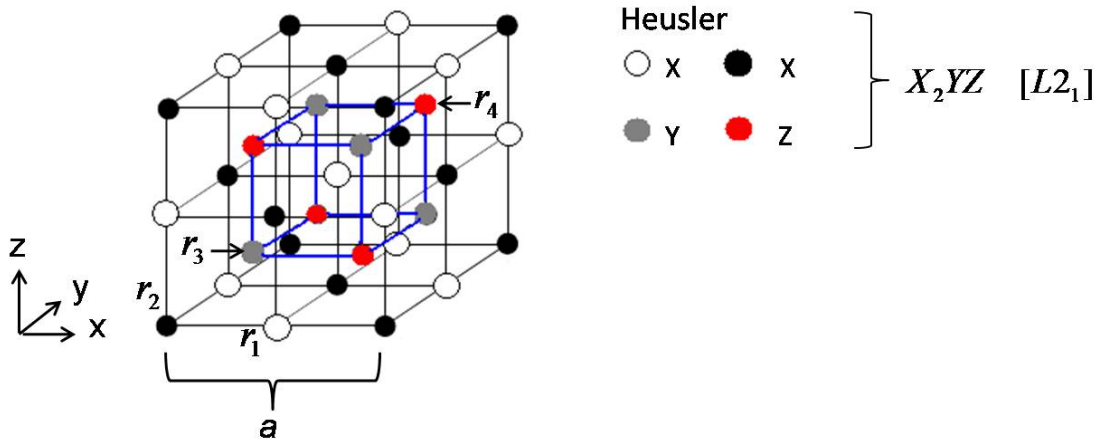


Abbildung 3.1: Heusler- (X_2YZ)-Struktur mit den Positionen $r_1=(0,5;0,5;0,5)$ (Weiß), $r_2=(0;0;0)$ (Schwarz), $r_3=(0,25;0,25;0,25)$ (Grau) und $r_4=(0,75;0,75;0,75)$ (Rot).

Bei Halbheusler-Verbindungen bleibt eines der vier fcc-Gitter eines Heuslers unbesetzt. Sie können deshalb als Untergruppe der Heusler-Verbindungen betrachtet werden und besitzen die Summenformel XYZ. Sie kristallisieren in der $C1_b$ -Struktur (Raumgruppe $F\bar{4}3m$). Die Einheitszelle wird z.B. aus den Positionen $r_2=(0;0;0)$, $r_3=(0,25;0,25;0,25)$ und $r_1=(0,5;0,5;0,5)$ aufgespannt. r_1 und r_2 besitzen dieselben Symmetrieelemente und sind kristallographisch nicht unterscheidbar. Meist befinden sich ein elektropositives Element an der Position r_1 bzw. r_2 und zwei Elemente der Übergangsmetalle und/oder Hauptgruppenelemente an den übrigen Positionen [92, 93]. Im Folgenden wird die Reihenfolge der Elemente XYZ derart festgelegt, dass sie ihrer Pauling-Elektro negativität $\chi_X \leq \chi_Y \leq \chi_Z$ folgt.

Die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind von der Anzahl der Valenzelektronen N_{el} abhängig: Typisch metallisch sind Verbindungen mit einer Valenzelektronenanzahl $\neq 8,18$ (z.B. $MnNiSb$ [93]). Verbindungen mit 8 oder 18 Valenzelektronen besitzen meist eine Bandlücke [94, 95]. Beispiele für Halbleiter mit $N_{el}=8,18$ sind $LiAlSi$ und $TiNiSn$ [96, 93].

Halbheusler-Verbindungen mit 8 Valenzelektronen werden oft als eine gefüllte Zinkblende-Struktur betrachtet [97]. Abbildung 3.2 zeigt diese am Beispiel von $LiAlSi$. In der genannten Literatur wird die Betrachtungsweise herangezogen, bei der das Element X (Li an Position r_1) mit der größten Elektropositivität, Valenzelektronen an die elektronegativeren Elemente Y und Z (Al und Si an den Positionen r_2 und r_3) abgibt. Das Kation X^{n+} (Li^+) füllt dann die Lücke in einem kovalent gebundenem sp^3 -hybridisierten $(YZ)^-$ -Zinkblende Untergitter mit acht Valenzelektronen. Die Atome X und Y bilden dann eine NaCl Struktur.

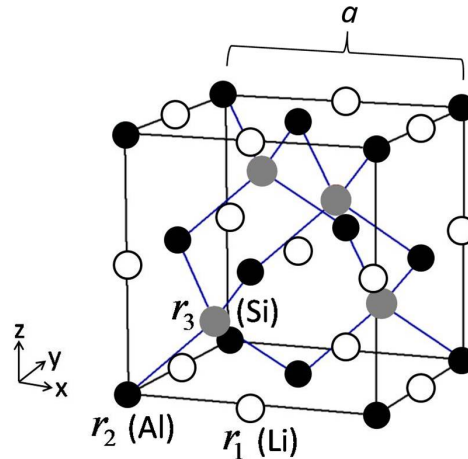


Abbildung 3.2: Die gefüllte Zinkblende-Struktur der Halbheusler-Verbindungen am Beispiel von LiAlSi in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mit Li bei $r_1=(0,5;0,5;0,5)$ (Weiß), Al bei $r_2=(0;0;0)$ (Schwarz) und Si bei $r_3=(0,25;0,25;0,25)$ (Grau).

N. E. Christensen *et al.* [98] zeigte mithilfe von *ab-initio*-Rechnungen, dass die Bandstruktur von LiAlSi eine große Ähnlichkeit zu der des Siliziums aufweist. Die berechnete indirekte Bandlücke von LiAlSi ist mit ca. 0,1eV klein im Vergleich zu der (berechneten) indirekten Bandlücke des Siliziums (0,7eV), was Christensen damit begründet, dass das vom Li abgegebene 2s-Elektron die sp^3 -Bindung zwischen Al und Si stabilisiert; in anderen Worten hängt es davon ab, wie stark das Li-Atom bestrebt ist, das 2s-Elektron für die Bildung einer kovalenten $(Al-Si)^-$ -Bindung abzugeben und je stabiler diese $(Al-Si)^-$ -Bindung ist, desto mehr Energie wird notwendig sein, um ein Elektron aus dem Valenzzustand anzuregen, d.h. die Bandlücke steigt. An einer anderen XYZ Halbheusler-Verbindung (LiZnP) hat Raman-Streuung eine stark ionische Bindung zwischen dem Atom X und Z und eine kovalente Bindung zwischen dem Atom Y und Z im Einklang zu dieser Betrachtungsweise gezeigt [99].

Wood *et al.* [97] hat eine *ab-initio*-Studie über die elektronische Struktur in den gefüllten Zinkblende-Verbindungen am Beispiel der Halbheusler-Verbindung LiZnP im Vergleich zum III-V-Verbindungshalbleiter GaP durchgeführt. Dabei wurde ein hypothetischer Halbleiter $(ZnP)^-$ betrachtet (in der hier verwendeten Nomenklatur an den Positionen r_2 und r_3), bei dem das Li auf die Zwischengitterplätze r_1 eingefügt wird. Wood *et al.* hat gezeigt, dass die meiste Ladung des tiefsten Leitungsbandes am X-Punkt (vom hypothetischen Halbleiter $(ZnP)^-$) in der Nähe der Position r_1 lokalisiert (bezüglich der Symmetriepunkte eines fcc-Gitters siehe Abbildung A.1 im Anhang A.2). Die Ladungsdichte des tiefsten Leitungsbandes am Γ -Punkt ist hingegen mehr an den Positionen r_2 und r_3 lokalisiert. Folglich bewirkt das Einfügen eines Kations X^+ durch Pauli-Abstoßung eine Erhöhung des tiefsten Leitungsbandes am X-Punkt. $(ZnP)^-$ als hypothetischer Halbleiter hat eine indirekte $X_L-\Gamma_V$ Bandlücke, genauso wie GaP, wird aber beim Einfügen eines Li^+ -Kation zum direkten Halbleiter am Γ -Punkt [97]. Dieser Befund wurde von Carlsson *et al.* [100] an der Verbindung LiZnN bestätigt und als *interstitial insertion rule* bezeichnet. Wenn diese Regel auf Elemente X auszuweiten ist, die mehr abstoßende Rumpfelektronen als Li besitzen (z.B. Na, K etc.), dann könnte hierin eine Möglichkeit bestehen, gezielt Halbheusler-Verbindungen mit

indirekten/direkten Bandlücken herzustellen.

Kalarasse *et al.* [101] hat am Beispiel der Verbindungen LiZnX , $X=\text{N,P}$ und As gezeigt, dass die Valenzbandmaxima dieser Halbheusler-Verbindungen im Wesentlichen p-Charakter aufweisen und hauptsächlich durch die p-Elektronen des Z-Elementes und in geringerem Maße durch p-Elektronen der Elemente Y gebildet werden (siehe die elementaufgelöste Zustandsdichte (DOS) für die Verbindung LiZnP in Kalarasse *et al.* [101]). Zusätzlich existieren d-Kontributionen. Das Minimum des Leitungsbandes setzt sich im Wesentlichen aus s- und p-Bändern der Elemente X und Y zusammen. Damit liegt eine elektronische Struktur vor, die vergleichbar mit derer der tetraedischen Bindungen vieler binärer Verbindungshalbleiter ist. Dort wird das Valenzband im wesentlichen durch anionische p-Zustände und das Leitungsband durch kationische s-Zustände gebildet.

Die ternären 8-Valenzelektronen Halbheusler-Verbindungen legen also eine elektronische Ähnlichkeit zu den binären 8-Valenzelektronen Verbindungshalbleitern nahe. Damit könnten Halbheusler-Verbindungen die bestehende Anzahl von verfügbaren Halbleiterverbindungen erweitern.

3.2 *ab-initio*-berechnete Halbheusler-Verbindungen

3.2.1 Vorauswahl

Bezugnehmend zu der beschriebenen Analogie zwischen den ternären 8-Valenzelektronen Halbheuslern und den binären 8-Valenzelektronen-Halbleitern liegt es bei der Suche nach möglichst transparenten Halbheusler-Verbindungen nahe, den Fokus auf jene Verbindungen zu richten, bei denen auch die binären Analogen große Bandlücken aufweisen. Dies trifft auf die II-VI- (z.B. ZnS , CdS , ZnSe) und III-V-Halbleiter (z.B. GaP , GaN , AlN) mit Bandlücken zwischen 2-6eV zu [102]. Aus diesem Grunde werden in dieser Arbeit 8-Elektronen Halbheusler-Verbindungen aus der I-I-VI- und aus der I-II-V-Klasse mithilfe von *ab-initio*-Rechnungen auf deren Bandlücken hin untersucht.

Die untersuchten XYZ-Verbindungen beinhalten die Bindungselemente Li, Na, K für X, Cu, Ag, Mg, Ca, Zn für Y und S, Se, P und N für Z. Abbildung 3.3 zeigt die möglichen Kombination zwischen den genannten Elementen. In eckigen Klammern [1;2] befinden sich 1. die Pauling-Elektro negativitäten nach [103] und 2. die Ionenradien nach Slater [104]. In der eingefügten Tabelle sind alle berechneten Verbindungen zusammengefasst.

Innerhalb der ausgewählten Bindungselement-Kombinationen konnten nach Literaturrecherche bereits folgende Verbindungen der I-II-V-Klasse synthetisiert und charakterisiert werden: LiYZ mit $Y=(\text{Zn}, \text{Mg})$ und $Z=\text{N,P}$ [105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112]. Diese Verbindungen wurden auch mithilfe von *ab-initio*-Methoden untersucht [97, 113, 114, 100, 115].

3.2.2 Strukturberechnung

Die Atome X, Y und Z der Halbheusler-Verbindung können auf verschiedene Weise auf die drei unterschiedlichen Positionen r_1 , r_2 und r_3 verteilt werden, wobei die Bandstruktur und der Bindungscharakter zwischen den Atomen von der Besetzung der Atome im Gitter abhängen kann [113]. Auf den Positionen r_1 , r_2 , r_3 existieren 6 Besetzungsmöglichkeiten (Beispiel LiZnP): LiZnP , ZnP Li , PLiZn , ZnLiP , PZnLi und LiPZn . Da die Positionen r_1 und r_2 kristallografisch nicht unterscheidbar sind, ändert sich die Struktur bei Vertauschung

Übersicht der untersuchten Halbheusler XYZ-Verbindungen der I-I-VI und I-II-V-Klasse

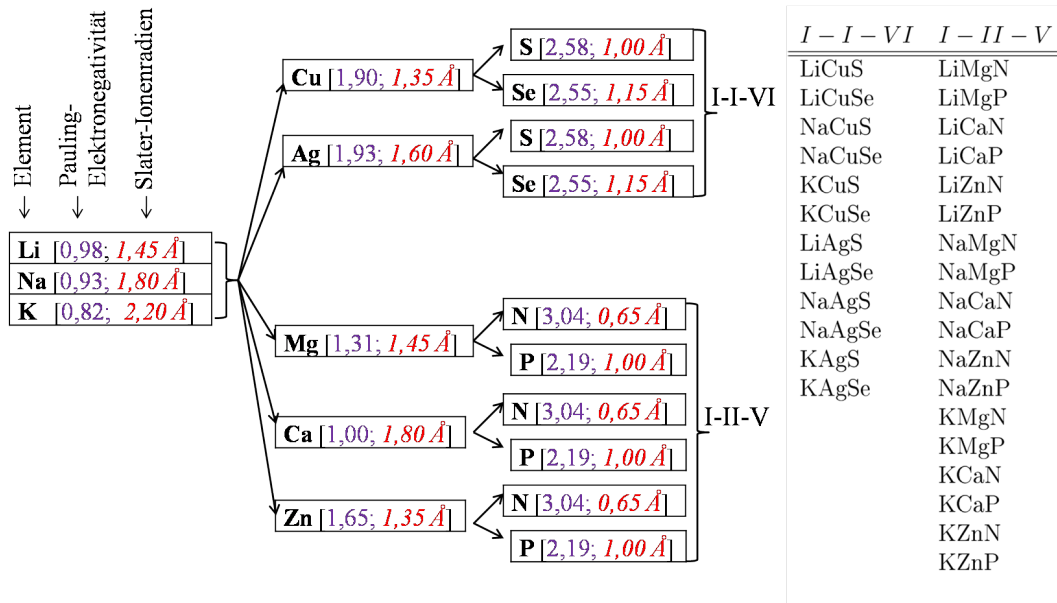


Abbildung 3.3: Die möglichen Kombinationen zwischen den ausgewählten Elementen zur Bildung von I-I-VI- bzw. I-II-V-Halbheusler-Verbindungen. In eckigen Klammern [1;2] befinden sich 1. die Pauling-Elektro negativitäten [103] und 2. die Ionenradien nach Slater [104]. Rechts: Tabelle mit den in dieser Arbeit berechneten Verbindungen.

dieser nicht, und die Strukturen der letzten drei Kombinationen ZnLiP, PZnLi und LiPZn sind mit denen der ersten drei identisch.

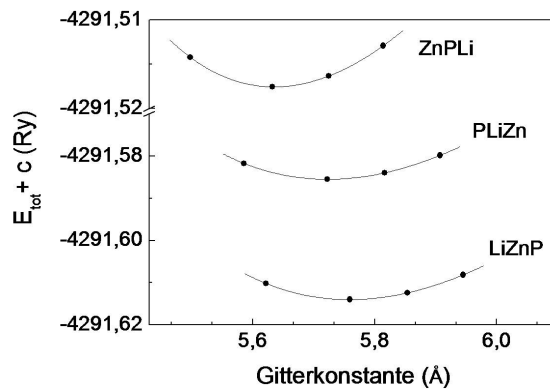


Abbildung 3.4: Die Gesamtkristallenergie der drei unterscheidbaren Konfiguration LiZnP, ZnPLi und PLiZn als Funktion der Gitterkonstanten. Das Minimum der Energie gibt die stabilste Konfiguration und das optimale Volumen des Kristalls an.

Ein Kristall hat am Minimum seiner totalen Systemenergie seine stabilste Konfiguration

erreicht. Um bei einer vorliegenden Struktur dieses Minimum zu finden, wird das Volumen (Gitterkonstante) der Einheitszelle variiert. Abbildung 3.4 zeigt dies für die drei unterscheidbaren Besetzungen LiZnP, ZnPLi und PLiZn. Hier wurde die Gesamtenergie (die sich aus der totalen Energie und einer Konstanten c ergibt) gegen die Gitterkonstante aufgetragen. Die energetisch günstigste Kombination ist im Einklang mit den Rechnungen von Wood *et al.* [97] X auf r_1 , Y auf r_2 und Z auf r_3 .

Tabelle 3.1: Die mithilfe des WIEN2K-codes [116] optimierten Gitterkonstanten für die stabile Struktur der I-I-VI und I-II-V Halbheusler-Verbindungen bei $T=0\text{K}$. Experimentelle Werte sind, sofern Verfügbar, aufgeführt.

I-I-VI Verbindung	a_{calc} (Å)	a_{exp} (Å)	I-II-V Verbindung	a_{calc} (Å)	a_{exp} (Å)
LiCuS	5,602		LiMgN	5,010	4,955 [108]
LiCuSe	5,865		LiMgP	6,022	6,005 [109]
NaCuS	6,012		LiCaN	5,553	
NaSeCu	6,143 [13]		LiCaP	6,501	
KSCu	6,400 [13]		LiZnN	4,924	4,910 [110]
KSeCu	6,593 [13]		LiZnP	5,766	5,765 [107]
LiAgS	6,032		NaMgN	5,443	
LiAgSe	6,280		NaMgP	6,375	
NaAgS	6,339		NaCaN	5,858	
NaAgSe	6,562		NaCaP	6,785	
KAgS	6,787		NaZnN	5,358	
KAgSe	7,004		NaZnP	6,149	
			KMgN	6,005	
			KMgP	6,847	
			KCaN	6,286	
			KCaP	7,201	
			KZnN	5,959	
			KZnP	6,673	
II-VI			III-V		
CdS _{Zinkblende}	5,948	5,830 [117]	GaP	5,560	5,451 [118]

In Kieven *et al.* [12] und der erweiterten Studie von Gruhn *et al.* [13] wurde die Kombination X auf r_1 , Y auf r_2 und Z auf r_3 als die stabilste Halbheusler-Struktur für alle in Abbildung 3.3 aufgeführten I-II-V- und alle bis auf drei in Abbildung 3.3 aufgeführten I-I-VI-Halbheusler-Verbindungen bestätigt. Diese drei Ausnahmen sind NaCuSe, KCuS und KCuSe. Hier ist die Struktur mit X auf r_1 , Y auf r_3 und Z auf r_2 stabiler [13], demzufolge werden diese Verbindungen als NaSeCu, KSCu und KSeCu bezeichnet.

Die Tatsache, dass X auf r_1 , Y auf r_2 und Z auf r_3 in den meisten Fällen die bevorzugte Konfiguration darstellt, lässt sich wie folgt verstehen [13]: Die Distanz zwischen dem Atom X an der Position r_1 und dem Atom Y an der Position r_2 beträgt $d_{XY}=a/2$. Die Distanz zwischen Atom X an der Position r_1 und dem Atom Z an der Position r_3 beträgt $d_{XZ}=\sqrt{3}a/4$ und ist genauso groß wie die Distanz d_{YZ} . Damit ist die Distanz d_{XY} größer als $d_{YZ}=d_{XZ}$. Typischerweise wird die Halbheusler-Struktur als mit X^{n+} gefüllte Zinkblende-

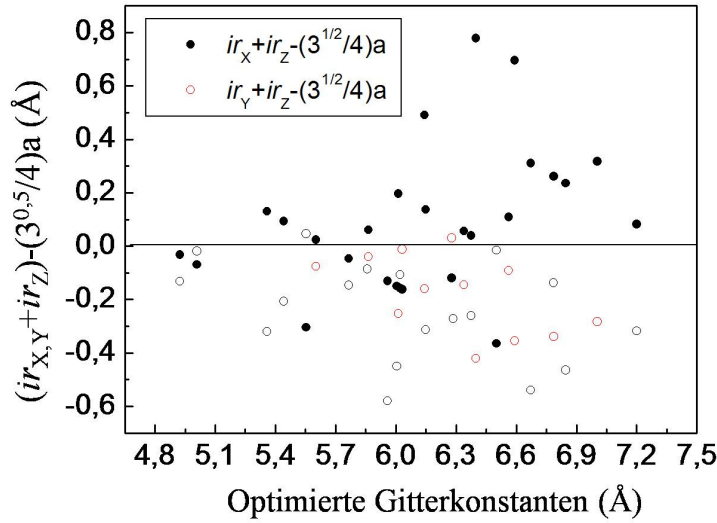


Abbildung 3.5: Die Distanz $d_{XZ}=d_{YZ}=\sqrt{3}a_{calc}/4$ zwischen den Atomen X und Z bzw. Y und Z ist kleiner als die Summe der Ionenradien ir_X+ir_Z aber größer als ir_Y+ir_Z . Die Abbildung zeigt die Abweichung $(ir_{X,Y}+ir_Z)-\sqrt{3}a_{calc}/4$

Struktur $(YZ)^-$ verstanden. Eine kleine Distanz zwischen Y und Z begünstigt eine stabile kovalente Bindung zwischen diesen Elementen. Eine kleine Distanz zwischen dem Kation X^{n+} und dem elektronegativsten Element Z verringert die lokalen elektrischen Dipole und die korrespondierenden Energiebeiträge. In der Konfiguration X auf r_1 , Y auf r_3 und Z auf r_2 besteht zwischen dem Kation X^{n+} und dem elektronegativsten Element Z eine größere Distanz (siehe Ionenradien Abbildung 3.3), sodass dies zu einem größeren Dipol führt. Die Konfiguration X auf r_3 , Y auf r_2 und Z auf r_1 führt schließlich zu einer Separation der Bindungspartner der kovalenten Bindung und ist dadurch am unvorteilhaftesten.

Die Optimierung des Kristall-Volumens wurde ausgehend von der stabilsten Konfiguration für alle in Abbildung 3.3 aufgeführten Halbheusler-Verbindungen durchgeführt. Tabelle 3.1 fasst die optimierten Gitterkonstanten zusammen. Die Werte für NaSeCu, KSCu und KSeCu sind [13] entnommen.

CdS und GaP als II-VI- und III-V-Halbleiter wurden zum Vergleich aufgeführt. Das konventionelle Puffer-Material CdS existiert sowohl in der P63mc Wurtzit als auch in der $F\bar{4}3m$ Zinkblende-Struktur. Diese beiden Phasen von CdS weisen allerdings viele Ähnlichkeiten auf. Beide besitzen dieselbe Nahordnung (4:4 Koordination) und vergleichbare optische Eigenschaften [119, 120]. Die Bandlücken weichen lediglich um 0,1 eV voneinander ab [120, 121] und der Unterschied in der Gesamtenergie liegt in der Größenordnung von meV/Atom [122]. Für das Volumenmaterial ist die Wurtzit-Struktur etwas stabiler, für Filme, die mithilfe eines chemischen Bades abgeschieden wurden existiert sowohl die hexagonale als auch die Zinkblende-Struktur [121, 123]. Berechnungen wurden in der kubischen Modifikation von CdS durchgeführt, die der Halbheusler-Struktur nahe verwandt ist.

Es ist davon auszugehen, dass die kürzeste Distanz $d_{YZ}=d_{XZ}$ den größten Einfluss auf die Zellgröße des Kristalls ausübt und dass sich der optimale Abstand für die Atome X und

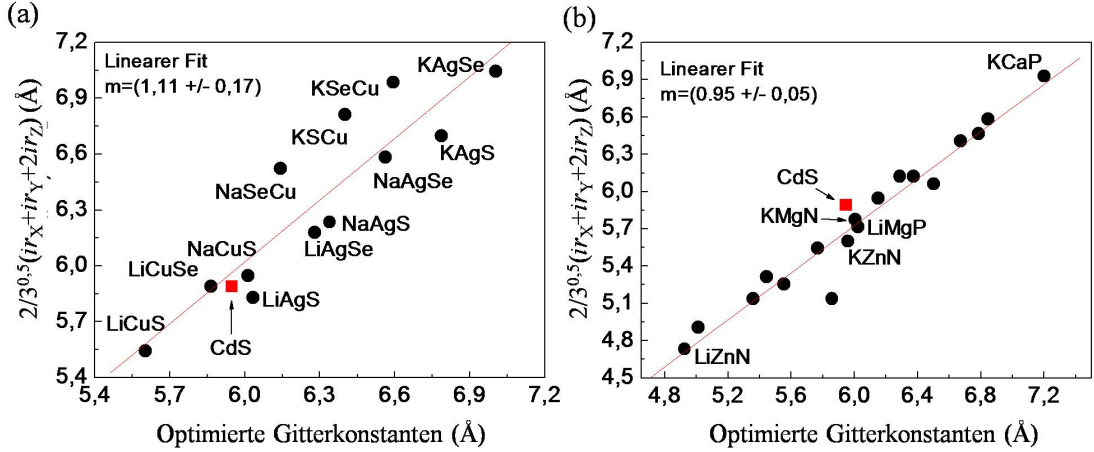


Abbildung 3.6: Die Gitterkonstanten der I-I-VI- (a) und I-II-V- (b) Halbheusler-Verbindungen nach Gleichung 3.1 gegen die optimierten Gitterkonstanten aus Tabelle 3.1 aufgetragen. Zusätzlich ist das Vergleichsmaterial CdS eingetragen.

Z aus den Slater-Ionenradien $ir_X + ir_Z$ ergibt. Andererseits haben die Atome X und Y mit $\chi_X < \chi_Z$ (Pauling-Elektro negativität) in den meisten Fällen unterschiedliche Ionenradien $ir_X > ir_Z$ (Elektro negativitäten und Ionenradien siehe Abbildung 3.3).

Daraus folgt, dass $d_{XZ} = ir_X + ir_Z$ und $d_{YZ} = ir_Y + ir_Z$ nicht zum selben Zeitpunkt erfüllt werden können. Aus Abbildung 3.6 folgt, dass die Distanz $d_{XZ} = d_{YZ}$ kleiner als $ir_X + ir_Z$ aber größer als $ir_Y + ir_Z$ ist. Da die Abweichungen in gleicher Größenordnung liegen, lässt sich die Gitterkonstante als Mittelwert von $4/\sqrt{3}(ir_X + ir_Z)$ und $4/\sqrt{3}(ir_Y + ir_Z)$ annähern:

$$a \sim \frac{2}{\sqrt{3}}(ir_X + ir_Y + 2ir_Z) \quad (3.1)$$

In Abbildung 3.6 wurden für die I-I-VI- und die I-II-V-Halbheusler-Verbindungen die Gitterkonstanten nach obiger Gleichung berechnet und gegen die optimierten Gitterkonstanten aus Tabelle 3.1 aufgetragen. In beiden Fällen erhält man eine Gerade mit einer Steigung von ca. 1, was die Annahmen bestätigt, dass sich die Gitterkonstanten der Halbheusler-Verbindungen über die Slater-Ionenradien abschätzen lassen.

3.3 Elektronische Eigenschaften

Auf der Suche nach transparenten Halbheusler Puffer-Materialien, die nach Kapitel 1 eine möglichst große Bandlücke besitzen sollten, werden im ersten Abschnitt dieses Kapitels die Bandlücken der I-I-VI- Halbheusler-Verbindungen und im zweiten Abschnitt die Bandlücken der I-II-V-Halbheusler-Verbindungen aus Tabelle 3.1 mithilfe des WIEN2K-codes [116] berechnet.

3.3.1 I-I-VI-Halbheusler

Die optimierten Gitterkonstanten aus Tabelle 3.1 dienen als Ausgangspunkt für die Berechnungen der Bandstrukturen. Aus den Bandstrukturen wurden die Bandlücken ($T=0\text{K}$)

ausgelesen. Tabelle 3.2 fasst diese zusammen.

Tabelle 3.2: Die mithilfe des WIEN2K-codes [116] berechneten Bandlücken E_{gap}^{calc} für die I-I-VI-Halbheusler für $T=0K$ und die Bandlücke des II-VI-Halbleiters CdS zum Vergleich.

I-I-VI Verbindung	E_g^{calc} (eV)	E_g^{exp} (eV)
LiCuS	$0,8 \pm 0,1$ (Γ_L - Γ_V)	
KAgS	$0,6 \pm 0,1$ (Γ_L - Γ_V)	
LiAgS	$0,5 \pm 0,1$ (Γ_L - Γ_V)	
KSCu	$0,5 \pm 0,1$ (Γ_L - Γ_V) [13]	
LiCuSe	$0,4 \pm 0,1$ (Γ_L - Γ_V)	
NaAgS	$0,4 \pm 0,1$ (Γ_L - Γ_V)	
KAgSe	$0,4 \pm 0,1$ (Γ_L - Γ_V)	
LiAgSe	$0,2 \pm 0,1$ (Γ_L - Γ_V)	
NaCuS	$0,2 \pm 0,1$ (Γ_L - Γ_V)	
NaAgSe	$0,1 \pm 0,1$ (Γ_L - Γ_V)	
KSeCu	$0,1 \pm 0,1$ (Γ_L - Γ_V) [13]	
NaSeCu	0 (Γ_L - Γ_V) [13]	
CdS <i>Zinkblende</i>	$1,0 \pm 0,1$ (Γ_L - Γ_V)	$2,5$ [120] $T=300K$

Der Übergang wird anhand der Hochsymmetriepunkte im k-Raum bezeichnet (für ein fcc-Gitter siehe Abbildung A.1 im Anhang A.2). Γ_L ist dann z.B. das niedrigste Leitungsband im Zentrum der Brillouinzone.

Alle Verbindungen besitzen direkte Übergänge am Γ -Punkt. Die größte Bandlücke von 0,8eV besitzt das LiCuS. KAgS und LiAgS bzw. KSCu folgen mit Werten zwischen 0,6 und 0,5eV. Alle anderen berechneten I-I-VI-Halbheusler-Verbindungen besitzen Bandlücken $E_g < 0,5eV$. Im Vergleich dazu ist die berechnete Bandlücke von CdS eingetragen (1eV), welche 1,5eV unter dem experimentellen Wert von 2,5eV [124] liegt. Diese Diskrepanz ist auf die DFT-bedingte Unterschätzung (siehe Anhang A.2) und die unterschiedlichen Ausgangstemperaturen zurückzuführen. Bei Annahme einer Unterschätzung der Bandenergien die im Bereich von 1,5eV auch für alle anderen Verbindungen gilt, ist die Bandlücke von LiCuS mit der des CdS vergleichbar.

In Abbildung 3.7 (a), (b), (c) und (d) ist die Bandstruktur von LiAgS, NaAgS, LiCuS und zum Vergleich von CdS als Funktion des Wellenvektors k wiedergegeben.

Bei Vergleich der Bandstrukturen von LiAgS und NaAgS (Abbildung 3.7 (a) mit (b)), d.h. bei Austausch von Lithium durch Natrium fällt auf, dass das niedrigste Leitungsband am X-Punkt um ca. 0,5eV ansteigt. Der Trend zur Erhöhung des niedrigste Leitungsbandes am X-Punkt bei Einfügen von Na anstelle von Li, konnte bei allen berechneten Verbindungen der I-I-VI-Halbheusler beobachtet werden, und setzte sich bei Einfügen von K anstelle von Na fort. Die von Carlsson *et al.* [100] als *interstitial insertion rule* bezeichnete Regel (siehe Abschnitt 3.1), die besagt, dass sich die meiste Ladung des tiefsten Leitungsbandes am X-Punkt an der Position r_1 lokalisiert (gezeigt wurde dies am hypothetischen Halbleiter $(ZnP)^-$), und folglich das Einfügen eines Li-Atoms an r_1 durch Pauli-Abstoßung die Energie des tiefsten Leitungsbandes am X-Punkt erhöht, kann in einer erweitert Form auch bei

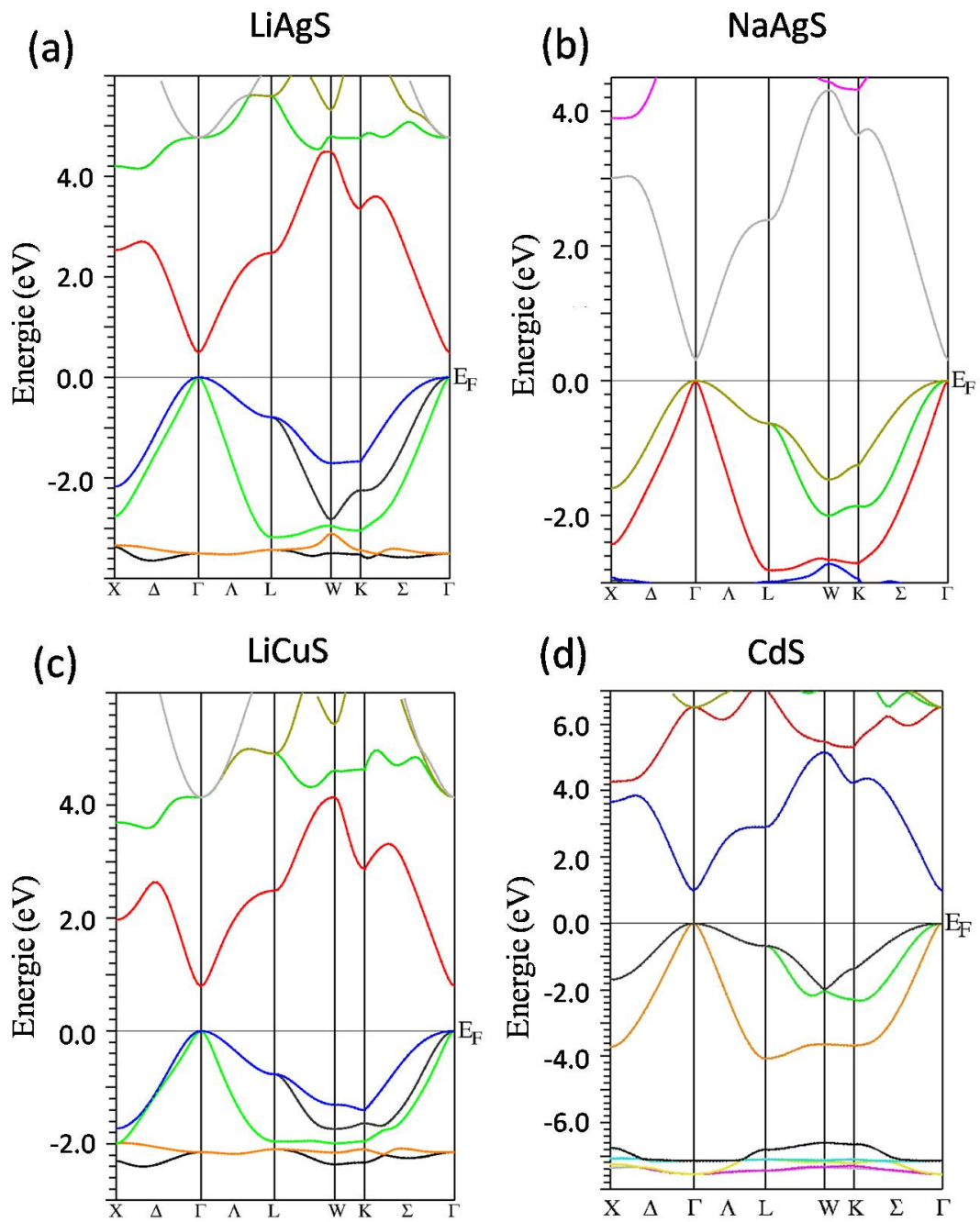


Abbildung 3.7: Die mithilfe des WIEN2K-codes [116] und der Gradientennäherung (GGA) berechneten Bandstrukturen der I-VI-Halbheuser LiAgS (a), NaAgS (b), LiCuS (c) und zum Vergleich die des II-VI-Halbleiters CdS (d) als Funktion des Wellenvektors k . Bezüglich der Symmetriepunkte siehe Abbildung A.1.

den hier berechneten Halbheusler-Verbindungen bestätigt werden. Sowohl Na als auch K besitzen mehr abstoßende s- und p-Rumpfelektronen als Li. Somit sollte der beschriebene Effekt bei Na und K stärker als bei Li sein, was in Einklang zu den Ergebnissen steht. Der Austausch von Ag durch Cu, bzw. S durch Se verringert das Leitungsbandminimum am Γ -Punkt, womit sich unter den berechneten I-I-VI-Halbheusler-Verbindungen nur Verbindungen mit direkten Γ -Übergängen befinden.

Der Vergleich der Bandstrukturen von LiAgS, NaAgS, LiCuS und der des II-VI-Halbleiters CdS entlang der Hochsymmetriepunkte X , Γ und L aus Abbildung 3.7 (a-d) weist auf Ähnlichkeiten im Bandverlauf hin, was auf die elektronische Verwandtschaft zwischen den I-I-VI-Halbheusler-Verbindungen und der binären II-VI-Verbindungen hindeutet (Analogie zwischen der CdS- sp^3 - und, z.B., der (Cu-S) $^-sp^3$ -Bindung). Damit kann die schon für die I-II-V-Halbheusler-Verbindungen LiAlSi, LiZnP und LiZnN gefundene Ähnlichkeit der elektronischen Struktur zu derer der binären Analogen (in den genannten Fällen z.B. Si, GaP und GaN) aus der Literatur [98, 97, 100] auch für die hier untersuchte I-I-VI-Halbheusler-Verbindungsklasse und den II-VI-Halbleitern bestätigt werden.

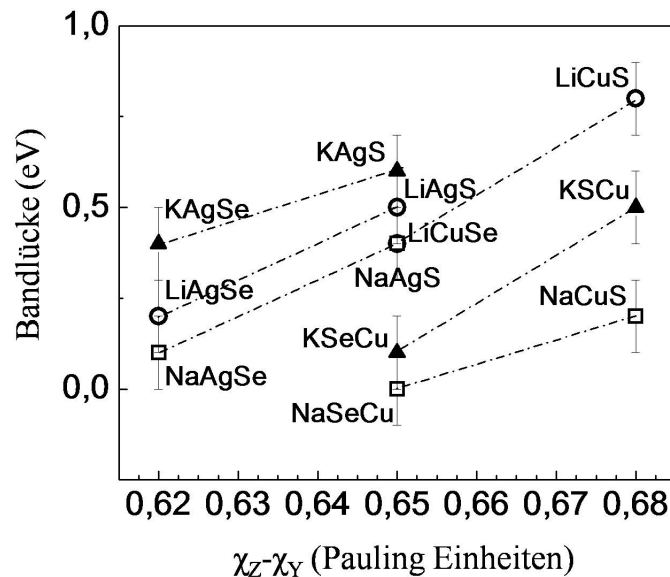


Abbildung 3.8: Die berechneten Bandlücken der I-I-VI-Halbheusler-Verbindungen XYZ mit $X=Li, Na$ und K aus Tabelle 3.2, als Funktion der Elektronegativitäts-Differenzen zwischen den Elementen $Y=Cu, Ag$ und $Z=S, Se$. Die Werte für die Elektronegativitäten der einzelnen Elemente sind der Abbildung 3.3 entnommen.

Die Pauling-Elektronegativität kann als Maß für die Ionizität einer Verbindung angesehen werden. In Abbildung 3.8 wurden die Bandlücken aus Tabelle 3.2 gegen die Pauling-Elektronegativitäts-Differenzen der Elemente Y und Z aufgetragen. Einheitlich ist der Trend, dass sich die Bandlücken vergrößern, wenn das Se durch das elektroneaktivere S ausgetauscht wird (als Verbindungslinien gekennzeichnet). Ag ist in Pauling-Einheiten um 0,03 elektronegativer als Cu, und es ist festzustellen, dass die Verbindungen mit Ag anstelle von Cu

ebenfalls höhere Bandlücken aufweisen mit der Ausnahme von LiCuS, welches eine um 0,2eV größere Bandlücke im Vergleich zu LiAgS hat.

Bis auf diese Ausnahme steigen die Bandlücken der berechneten I-I-VI-Halbheusler-Verbindungen mit zunehmendem ionischen Charakter zwischen der (Y-Z)-Bindung, was nachvollziehbar ist, da die Valenzelektronen in einem ionischen Kristallsystem stärker an den Atomrümpfen lokalisiert sind als bei einer rein kovalenten Bindung, und sich dementsprechend erst mit höheren Energien anregen lassen. Die Abhängigkeit der Bandlücke von den Elektronegativitäts-Differenzen zwischen Element Y und Z ist auch von Kandpal *et. al* [115] bei der Berechnung der bekannten Halbheusler LiMgP, LiMgN und LiZnP sowie einiger Cd, As, Bi und Al-haltigen Halbheusler beobachtet worden. Kandpal *et. al* konnte die stärkere Lokalisierung von Ladung an der (X-Z)-Bindung (bei LiMgP im Vergleich zu LiAlSi) anhand seiner *ab-initio*-Rechnungen zeigen. Die Größe der Bandlücke wird vom Bindungscharakter, dem Volumen und den Ladungsdichten an den Hochsymmetriepunkten in der Brillouinzone beeinflusst, und bei Verbindungen mit aktiven d-Orbitalen kann eine p-d-Kopplung zusätzlich zu einer Modifikation des Valenzbandmaximums führen [101]. Die kleinere Bandlücke von LiAgS gegenüber der Verbindung LiCuS, trotz der um 0,03 höheren Elektronegativität von Ag, kann ein Hinweis auf Unterschiede in der p-d-Hybridisierung sein.

3.3.2 I-II-V-Halbheusler

Im folgenden Abschnitt wurden, ausgehend von den optimierten Gitterkonstanten aus Tabelle 3.1, die Bandstrukturen für die dort angegebenen I-II-V-Halbheusler-Verbindungen berechnet. Die Tabelle 3.3 fasst die Werte der Bandlücken bei $T=0\text{K}$ zusammen.

Die größten Bandlücken besitzen LiMgN mit 2,3eV, gefolgt von LiCaN (2,2eV), LiCaP (2,0eV) und NaCaP (2,0eV). LiMgP, NaMgP, KCaP, LiZnP, NaCaN und KMgP besitzen Bandlücken mit mindestens 1eV. LiMgP, LiZnP, KMgN sowie alle Verbindungen mit $Y=\text{Ca}$ besitzen indirekte Bandlücken, wobei die indirekte $X_L\text{-}\Gamma_V$ -Bandlücke von LiZnP mit 1,4eV innerhalb der Genauigkeit von 0,1eV der direkten Bandlücke am Γ -Punkt entspricht.

Die energetische Vergleichbarkeit ist wohl der Grund für kontroverse Angaben in der Literatur (siehe [101] im Vergleich zu [97]). Die berechnete Bandlücke von GaP ist als Referenz eingetragen (1,7eV), welche ca. 0,6eV unter dem experimentellen Wert von 2,26eV ($T=\text{RT}$) [124] liegt. Diese Diskrepanz ist auf die DFT-bedingte Unterschätzung und die unterschiedlichen Ausgangstemperaturen zurückzuführen. Bei Vergleich mit den anderen Verbindungen aus dieser Materialklasse, bei denen experimentelle Werte aus der Literatur vorliegen, ist diese Unterschätzung im Mittel in einem Toleranzbereich von $(0,6\pm 0,4)\text{eV}$ auch auf diese übertragbar.

Tabelle 3.3: Die mithilfe des WIEN2K-codes [116] berechneten Bandlücken E_g^{calc} für die I-II-V-Halbheusler für $T=0\text{K}$ und die Bandlücke des III-V-Halbleiters GaP zum Vergleich. Experimentelle Werte, sofern verfügbar, sind mitaufgeführt.

I-II-V Verbindung	E_g^{calc} (eV)	E_g^{exp} (eV)
LiMgN	$2,3 \pm 0,1$ ($\Gamma_L\text{-}\Gamma_V$)	3,2 [108]
LiCaN	$2,2 \pm 0,1$ ($\Gamma_L\text{-}X_V$)	
LiCaP	$2,0 \pm 0,1$ ($\Gamma_L\text{-}X_V$)	
NaCaP	$2,0 \pm 0,1$ ($X_L\text{-}\Sigma_V$)	
LiMgP	$1,6 \pm 0,1$ ($X_L\text{-}\Gamma_V$)	2,43 [109]
NaMgP	$1,5 \pm 0,1$ ($\Gamma_L\text{-}\Gamma_V$)	
KCaP	$1,5 \pm 0,1$ ($\Gamma_L\text{-}X_V$)	
LiZnP	$1,4 \pm 0,1$ ($X_L\text{-}\Gamma_V$)	
	$1,4 \pm 0,1$ ($\Gamma_L\text{-}\Gamma_V$)	2,04 [107]
NaCaN	$1,2 \pm 0,1$ ($\Gamma_L\text{-}X_V$)	
KMgP	$1,0 \pm 0,1$ ($\Gamma_L\text{-}\Gamma_V$)	
NaMgN	$0,8 \pm 0,1$ ($\Gamma_L\text{-}\Gamma_V$)	
KCaN	$0,7 \pm 0,1$ ($\Gamma_L\text{-}X_V$)	
LiZnN	$0,5 \pm 0,1$ ($\Gamma_L\text{-}\Gamma_V$)	1,91 [110]
NaZnP	$0,4 \pm 0,1$ ($\Gamma_L\text{-}\Gamma_V$)	
KMgN	$0,1 \pm 0,1$ ($\Gamma_L\text{-}X_V$)	
NaZnN	0 ($\Gamma_L\text{-}\Gamma_V$)	
KZnN	0 ($\Gamma_L\text{-}\Gamma_V$)	
KZnP	0 ($\Gamma_L\text{-}\Gamma_V$)	
GaP	$1,7 \pm 0,1$ ($X_L\text{-}\Gamma_V$)	2,26 [125] $T=300\text{K}$

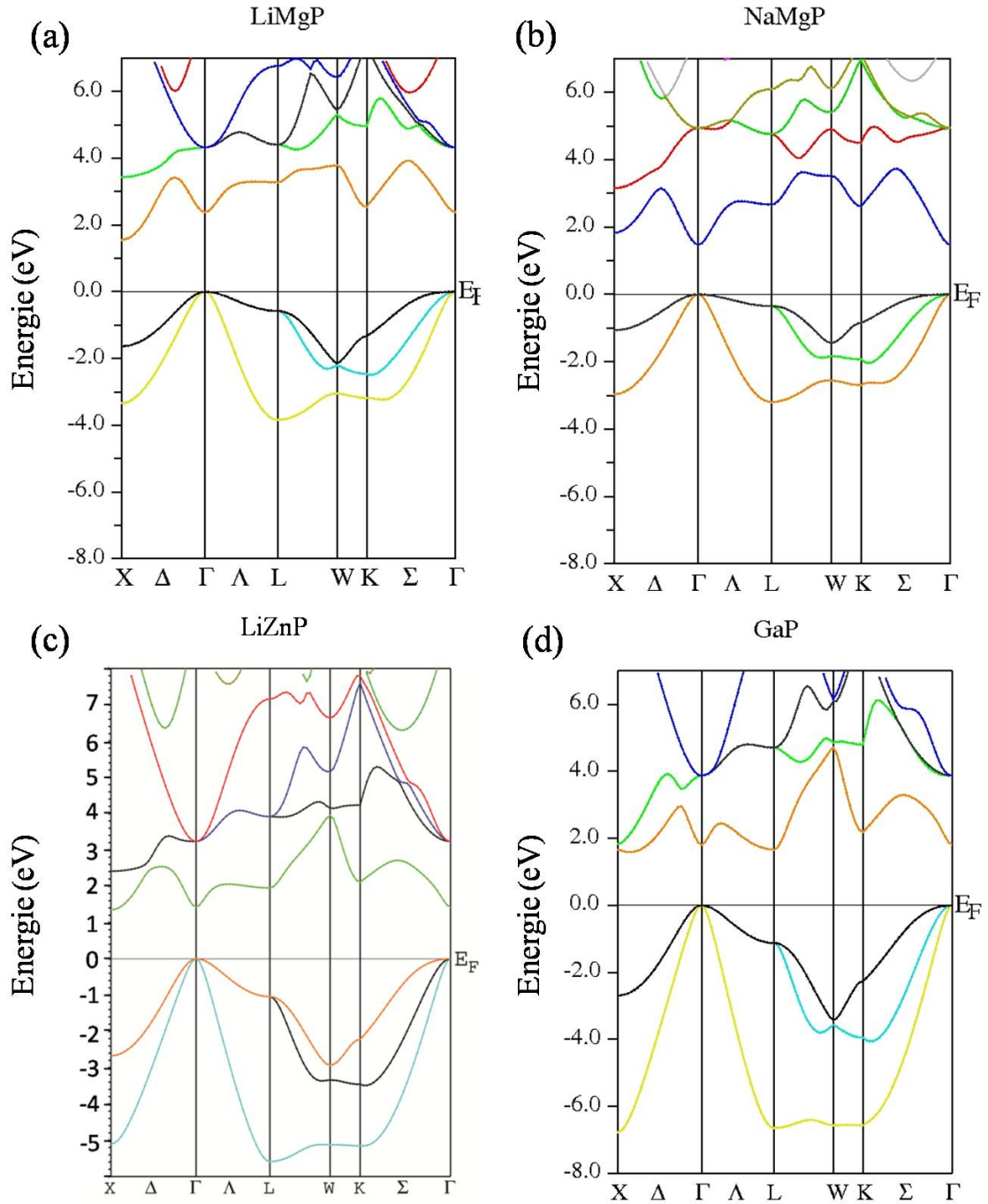


Abbildung 3.9: Die mithilfe des WIEN2K-codes [116] und der Gradientennäherung (GGA) berechneten Bandstrukturen der I-II-V-Halbheuser LiMgP (a), NaMgP (b), LiZnP (c) und des III-V Halbleiters GaP (d) als Funktion des Wellenvektors k . Grafiken sind teilweise aus Kieven *et al.* [12] entnommen. Bezüglich der Symmetriepunkte siehe Abbildung A.1.

In den Abbildungen 3.9 (a), (b), (c) und (d) sind die Bandstrukturen von LiMgP, NaMgP, LiZnP und zum Vergleich von GaP wiedergegeben. Bei Vergleich von Abbildung 3.7 (a) und (b), d.h. bei Austausch von Li durch Na, ist ein Anstieg des niedrigste Leitungsband

am X -Punkt um ca. 0,3eV zu erkennen. Die Erhöhung des niedrigsten Leitungsbandes am X -Punkt bei Einfügen von Na anstelle von Li konnte bei allen berechneten Verbindungen mit $Z=\text{Zn}$, Mg beobachtet werden und war mit K anstelle von Na noch ausgeprägter. Dieser Effekt wurde, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben und bei den I-II-VI-Halbheuslern bereits dargelegt, von Wood *et al.* [97] und Carlsson *et al.* [100] bei der Berechnung der hypothetischen Halbleiter $(\text{ZnP})^-$ und $(\text{ZnN})^-$ im Zinkblende-Gitter bei Einfügen eine Li-Atoms auf die Position r_1 (siehe Abbildung 3.2) beobachtet (*interstitial insertion rule*). Bei Na und K mit mehr Rumpfelektronen tritt dieser Effekt stärker auf und hat zur Folge, dass NaMgP im Vergleich zu LiMgP eine direkte Bandlücke besitzt. Die Möglichkeit, über die Wahl des Elementes X die Eigenschaften der Bandstruktur derart zu modifizieren, dass sowohl direkte als auch indirekte Bandlücken entstehen, ist in Hinblick auf Herstellung neuer Halbleitermaterialien bemerkenswert.

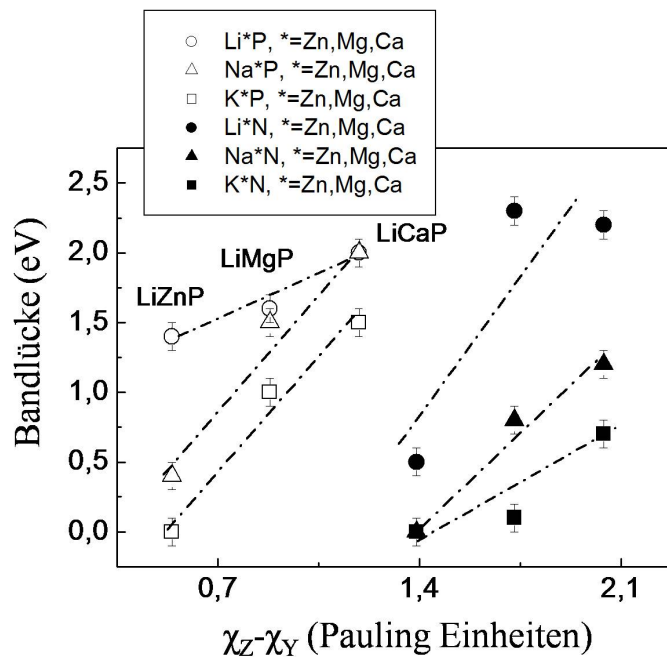


Abbildung 3.10: Die berechneten Bandlücken der I-II-V-Halbheusler-Verbindungen XYZ aus Tabelle 3.3 als Funktion der Pauling-Elektro-negativitäts-Differenzen zwischen den Elementen $Y=\text{Mg}$, Ca und Zn und $Z=\text{P}$ (a) und $Z=\text{N}$ (b). Die Werte für die Elektro-negativitäten der einzelnen Elemente sind der Abbildung 3.3 entnommen.

Bei den Bandstrukturen in Abbildungen 3.9 (a) und (c) mit (d) zeigen sich entlang der Hochsymmetriepunkte X , Γ und L Ähnlichkeiten im Bandverlauf, was auf die elektronische Verwandtschaft zu der binären III-V-Verbindung GaP hindeutet. Alle drei Verbindungen besitzen eine indirekte $X_L-\Gamma_V$ -Bandlücke von ca. 1,6 bzw. 1,4eV (LiMgP bzw. LiZnP) und 1,7eV (GaP). Die Ähnlichkeit bestätigt die Interpretation der I-II-V-Struktur als eine kovalente $(\text{Mg-P})^-$ - bzw. $(\text{Zn-P})^-$ -Bindung, bei der ein Elektron durch das Li beigesteuert, und eine der sp^3 -Bindung des III-V-GaP isoelektronische Bindung erzeugt wird.

In Abbildung 3.10 wurden analog zu den I-I-VI-Halbheusler-Verbindungen die Bandlücken aus Tabelle 3.3 gegen die Pauling-Elektro negativitäts-Differenzen der Elemente Y und Z aufgetragen. Einheitlich ist der Trend, dass sich die Bandlücken erhöhen, wenn das Element Y durch ein weniger elektronegativeres Element ausgetauscht wird. So hat z.B. LiZnP eine kleinere Bandlücke als LiCaP. Dieser Trend gilt sowohl für die Verbindungen mit Z=P als auch mit Z=N (in der Abbildung wurde dies als Verbindungslinien symbolisiert). Wie bereits in Abschnitt 3.3.1 angemerkt, ist bei einer großen Pauling-Elektro negativitätsdifferenz, d.h. bei ionischen Verbindungen zu erwarten, dass die Valenzelektronen stärker an die Atome lokalisiert sind und die Bandlücken ansteigen. Dieser Trend ist allerdings bei Austausch von P zu N nicht eindeutig zu erkennen. Die Verhältnismäßig niedrige Bandlücke von LiZnN (0,5eV) im Vergleich zu der des LiZnP (1,4eV) wurde von Kalarasse *et al.* [101] auf eine stärkere p-d-Kopplung und auf eine daraus resultierende Anhebung des Valenzbandmaximums zurückgeführt (das Valenzbandmaximum hat im Wesentlichen p-d Charakter, siehe Kapitel 3.1).

Die Vergrößerung der Bandlücken mit zunehmend elektropositivem Charakter des X-Elementes steht mit der gefüllten Zinkblende-Struktur im Einklang (siehe Abschnitt 3.1), bei der durch negative Ladung des X-Elementes die kovalente Bindung zwischen den Elementen Y und Z stabilisiert wird.

3.3.3 Materialkandidaten

Aus den in Abschnitt 3.3.1-3.3.2 berechneten Halbheusler-Verbindungen wurden Materialien ausgewählt, die optische und strukturelle Kriterien für Pufferschichten in Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzellen erfüllen. Nach Abbildung 1.4 (siehe Kapitel 1.4) können die Verluste im Kurzschlussstrom j_{sc} einer Solarzelle aufgrund von Absorptionsverlusten in der Pufferschicht bei einer Pufferschichtdicke von 65nm und direkten Bandlücken $\gtrsim 2,3\text{eV}$ auf weniger als $1\text{mA}/\text{cm}^2$ abgeschätzt werden (ein Absorptionsvorfaktor von $10^5\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1/2}$ wurde angenommen). Für $E_g < 2\text{eV}$ liegen die Verluste bereits bei $\geq 2\text{mA}/\text{cm}^2$. Bei den Materialien mit indirekten Bandlücken sind aufgrund der wesentlich geringeren optischen Übergangswahrscheinlichkeit bei phononenunterstützter Absorption diese signifikanten Limitierungen nicht zu erwarten. Für potenziell anwendbare epitaktische Depositionsmethoden ist bei der Materialauswahl zudem eine Gitteranpassung zum Absorbermaterial zu berücksichtigen.

In Abbildung 3.11 (a) und (b) wurden die Bandlücken der I-I-VI-Halbheusler-Verbindungen aus Tabelle 3.2 und in Abbildung 3.11 (b) die Bandlücken der I-II-V-Halbheusler-Verbindungen aus Tabelle 3.3 gegen die Gitterkonstanten aus Tabelle 3.1 aufgetragen. Zum Vergleich wurde CdS bzw. GaP als II-VI- bzw. III-V-Vergleichsmaterial miteingetragen. Unter der Annahme, dass bei der tetragonalen Chalkopyritstruktur die kleine Gitterkonstante a für eine Gitteranpassung maßgeblich ist [13], wurden die Gitterkonstanten a für die vier gebräuchlichsten Chalkopyrite nach Tabelle 1.1 in den Abbildungen 3.11 (a) und (b) markiert. Im Blau gekennzeichneten Bereich I. ist näherungsweise von geringen Absorptionsverlusten auszugehen (siehe Abbildung 1.4, Kapitel 1.4), im rot gekennzeichneten Bereich II. liegen Absorptionsverluste vor, bei denen Verluste im Kurzschlussstrom $j_{sc} \geq 2\text{mA}/\text{cm}^2$ abschätzbar sind. Bei der Markierung dieser Bereiche wurden eine DFT-bedingten Unterschätzung der Bandlücken berücksichtigt. Diese wurden bei ca. 1,5eV (I-I-VI-Halbheusler) und bei ca. 0,6eV (I-II-V-Halbheusler) angenommen und orientieren sich an der Bandlückenunterschätzung der CdS- bzw. GaP-Referenzmaterialien (vergleiche mit Tabelle 3.2 und 3.3).

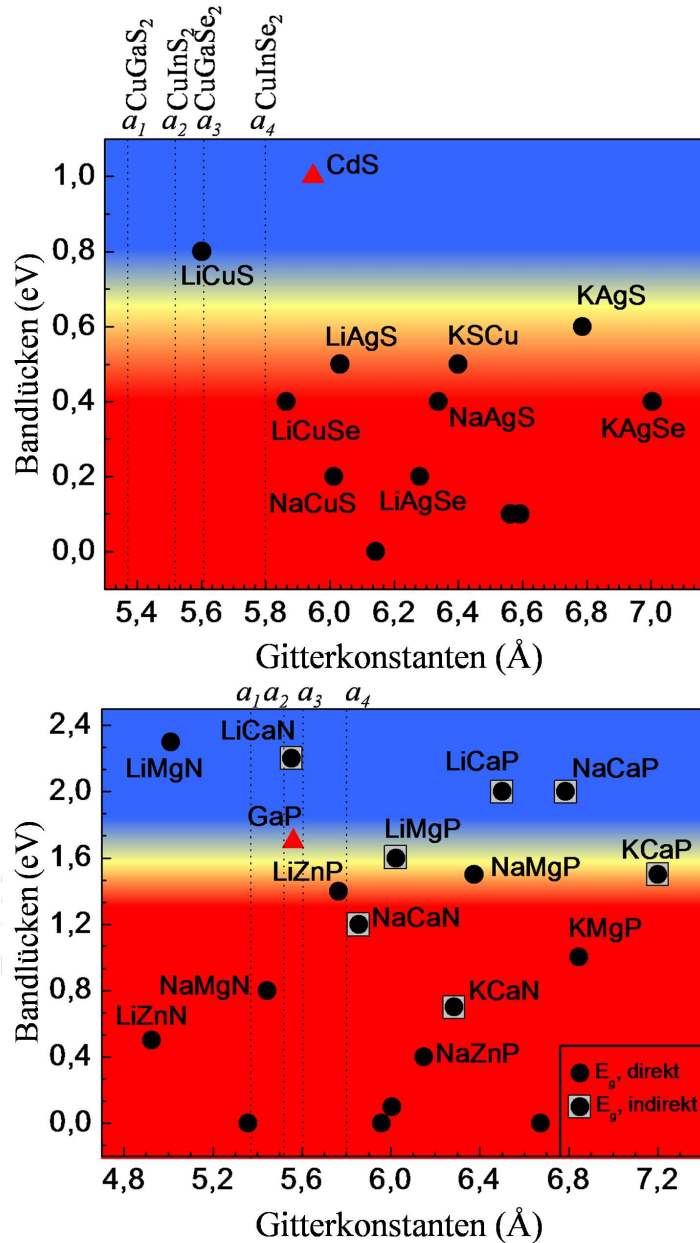


Abbildung 3.11: Die mithilfe des WIEN2K-codes [116] und der Gradientennäherung (GGA) berechneten Bandlücken der untersuchten I-I-VI-(a) und- I-II-V-(b)-Halbheusler-Verbindungen als Funktion ihrer Gitterparameter. Das Farbschema bezieht sich auf Materialien mit direkter Bandlücke, d.h. hoher optischer Absorption. Optisch als Pufferschicht geeignete Materialien befinden sich im blauen Bereich I. Materialien im roten Bereich II. besitzen eingeschränkte Transparenz im sichtbaren Sonnenspektrum, womit sich bei theoretischem Einsatz als Pufferschicht in Dünnschichtsolarzellen Verluste im Kurzschlussstrom $\geq 2\text{mA}/\text{cm}^2$ abschätzen lassen (siehe Abbildung 1.4).

Bei den I-I-VI-Halbheusler-Verbindungen liegt LiCuS im Bereich I., wobei die Abweichung der Gitterkonstanten zu derer des $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ im Bereich von ca. $\leq 0,2\text{\AA}$ liegt. Drei I-I-VI-Halbheusler-Verbindungen KAgS, LiAgS und KSCu befinden sich gerade noch in der Übergangszone zu Bereich I. Zusammen mit einigen Materialien, die eine indirekte Bandlücke besitzen, lassen sich bei den I-II-V-Halbheusler-Verbindungen insgesamt etwa neun Verbindungen (LiMgN, LiCaN, LiZnP, NaCaN, LiMgP, LiCaP, NaMgP, NaCaP und KCaP) dem Bereich I. zuordnen, wobei für LiCaN, LiZnP und NaCaN die Abweichungen der Gitterkonstanten zu derer des $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ im Bereich von $\leq 0,2\text{\AA}$ liegen.

Es ist ersichtlich, dass aus der Gruppe der I-I-VI-Halbheusler nur die Verbindung LiCuS und aus der Gruppe der I-II-V-Halbheusler die Verbindungen LiZnP, LiCaN und NaCaN den Anforderungen an möglichst geringen Absorptionsverlusten im sichtbaren Sonnenspektrum bei gleichzeitig möglichst gering abweichenden Gitterkonstanten zu denen der $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Chalkopyrite genügen.

In Kieven *et al.* [12] wurde eine Gitteranpassung zwischen CuInSe_2 und einigen I-II-V-Halbheusler-Verbindungen berechnet, bei der eine Verzerrung der kubischen Halbheusler-Struktur in eine tetragonale $I4m2$ -Struktur angenommen wurde, wobei die Gitterkonstante $a=b$ der tetragonalen Struktur in die Gitterkonstante a des CuInSe_2 verzerrt wurde. Eine solche Verzerrung könnte sich über einige Monolagen in die Halbheusler-Schicht hinein fortsetzen. Die daraus resultierende Änderung in der Bandlücke beläuft sich für das LiZnP auf $+0,03\text{ eV}$, für NaCaN auf $+0,1\text{ eV}$ und für LiCaN auf $-0,4\text{ eV}$. Damit ist nur die Änderung für LiCaN signifikant, was nachvollziehbar ist, da LiCaN die am stärksten abweichende Gitterkonstante zu CuInSe_2 besitzt (siehe Abbildung 3.11 (b)).

Im Hinblick auf potenziell epitaktische Beschichtungstechniken, fiel die Wahl für die Synthese und experimentelle Untersuchung auf die Halbheusler-Verbindungen LiCuS und LiZnP. Bei dieser Entscheidung wurde berücksichtigt, dass die Verbindung LiZnP bereits in der Literatur als Kristalle hergestellt wurde [107].

3.4 Charakterisierung gesputterter LiCuS- und LiZnP-Schichten

In diesem Abschnitt werden gesputterte LiCuS- und LiZnP-Schichten auf deren Bandlücken hin untersucht und die experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen aus dem vorangegangenen Kapitel verglichen. Anschließend werden die genannten Schichten mittels in-situ Photoelektronenspektroskopie auf deren Oberflächenzusammensetzung und Stabilität untersucht.

3.4.1 Bandlücken von LiCuS- und LiZnP-Schichten

Im Folgenden wurden die Proben 3.4.1-1 und 3.4.1-2 aus Tabelle 2.3 untersucht. Innerhalb der Sputterkammer (Abbildung 2.1) besaßen die abgeschiedenen LiCuS bzw. LiZnP-Schichten eine gelbe bzw. gelbrötliche Farbe. Wurden die Schichten herausgeschleust und der Luft ausgesetzt, war eine unmittelbare Farbveränderung unter gleichzeitiger Emission von charakteristisch nach Schwefelwasserstoff bzw. Phosphinen riechenden Gasen festzustellen. Dabei wurden die Schichten farbloser. Die Proben mussten deshalb verkapselt werden (siehe Kapitel 2.3.1). Die Abbildungen 3.12 (a) und (b) zeigen Fotografien der verkapselten LiCuS-Schicht ($d \approx 200\text{nm}$) (a), LiZnP-Schicht ($d \approx 600\text{nm}$) (b) und (c) zeigt die LiZnP-Schicht unmittelbar nach Zerstörung der Fensterschicht und die damit einhergehende Farbveränderung.

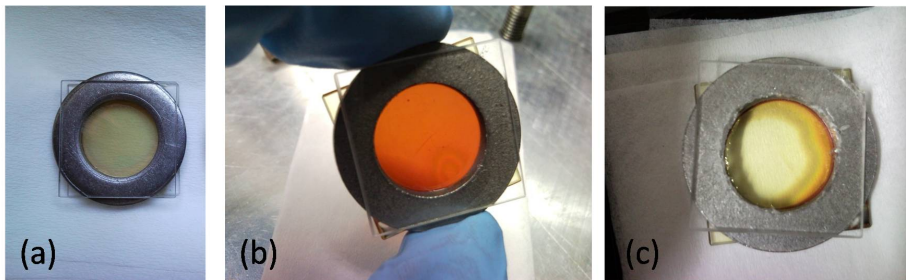


Abbildung 3.12: Die Fotografie (a) bzw. (b) zeigt eine verkapselte LiCuS- bzw. LiZnP-Probe. Die LiCuS-Schicht erscheint gelb, die LiZnP-Schicht gelb-rötlich. Bei Zerstörung der Fensterschicht erfolgt unmittelbare Zersetzung und eine einhergehende Farbveränderung (hier gezeigt an der LiZnP-Schicht) (c).

An den genannten Proben wurden optische Transmissions und Reflexions-Spektren nach Anhang A.5 gemessen und ausgewertet. Abbildung 3.13 (a) zeigt diese Spektren der LiCuS-Probe im Wellenlängenbereich zwischen 250- und 1500nm.

Bei der LiCuS-Schicht setzt Absorption unterhalb von ca. $\lambda=500\text{nm}$ ein. Abbildung 3.13 (b) zeigt den logarithmisch gegen die Photonenenergie aufgetragenen Absorptionskoeffizienten α_o im Bereich der einsetzenden Absorption. In diesem Energiebereich läßt sich für $(\alpha_o h\nu)^2$ gegen die Photonenenergie $h\nu$ eine lineare Abhängigkeit finden (Abbildung 3.13 (c)), was nach Gleichung A.26 für eine direkte Bandlücke gegeben ist. Der ermittelte Wert liegt bei $E_g=(2,50 \pm 0,05)\text{eV}$.

Die Abbildung 3.14 (a) zeigt die Transmissions- und die Reflexionsspektren der LiZnP-Schicht. Hier setzt unterhalb von ca. $\lambda=650\text{nm}$ Absorption ein. Eine quadratische Auftra-

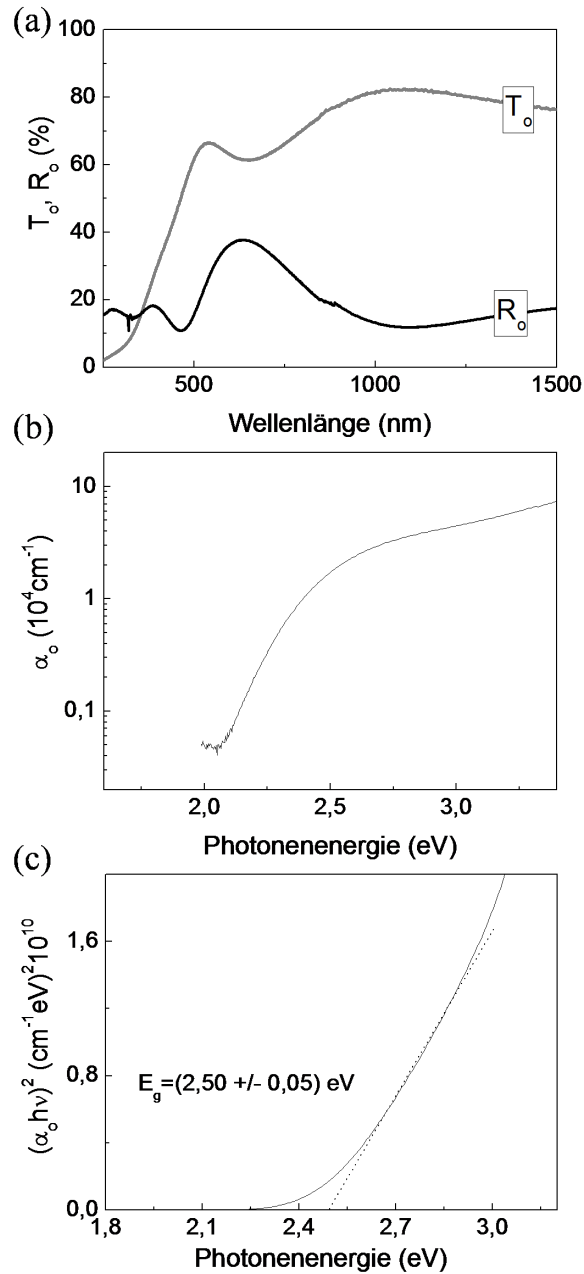


Abbildung 3.13: (a) Transmissions - und die Reflexionsspektren einer ca. 200nm dicken, gesputterten LiCuS-Schicht auf Quarzglas (Probe 3.4.1-1). (b) Der logarithmisch gegen die Photonenenergie aufgetragene Absorptionskoeffizient α_o . (c) Auftragung von $(\alpha_o h\nu)^2$ gegen $h\nu$ zur Ermittlung eines direkten Bandüberganges.

gung von $(\alpha_o h\nu)^2$ gegen $h\nu$ zeigt eine lineare Abhängigkeit (siehe Abbildung 3.13 (c)), gemäß einer direkten Bandlücke von $(1,87 \pm 0,05) \text{ eV}$.

In Tabelle 3.4 sind die experimentell ermittelten Bandlücken der LiCuS- und der LiZnP-Schicht im Vergleich zu den Berechneten aus Kapitel 3.3.1 und 3.3.2 und den experimentellen

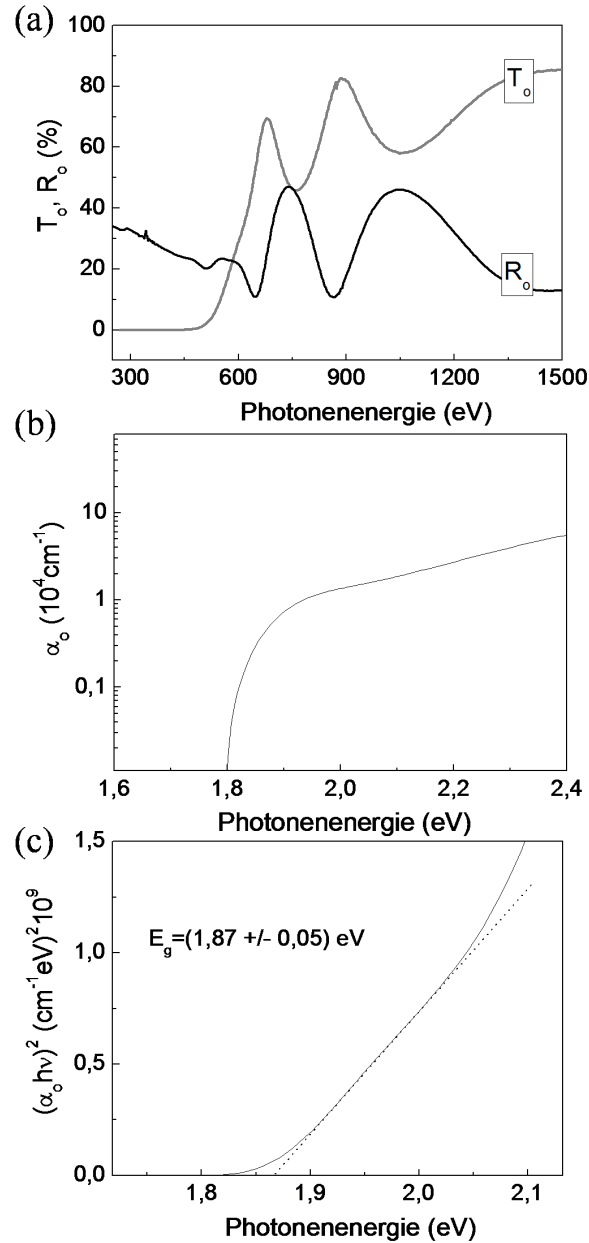


Abbildung 3.14: (a) Transmissions- und Reflexionsspektren einer ca. 600nm dicken, gesputterten LiZnP-Schicht auf Quarzglas (Probe 3.4.1-2). (b) Der logarithmisch gegen die Photonenergie aufgetragene Absorptionskoeffizient α_o . (c) Auftragung von $(\alpha_o h\nu)^2$ gegen $h\nu$ zur Ermittlung eines direkten Bandüberganges.

Literaturwerten zusammengefasst.

Bei Vergleich mit den in Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2 berechneten Bandlücken muss die rechenbedingte Bandlückenunterschätzung berücksichtigt werden. Diese wurde nach Abschnitt 3.3.3 auf ca. 1,5eV für die I-I-VI-Halbheusler und auf ca. 0,6eV für die I-II-V-Halbheusler abgeschätzt.

Tabelle 3.4: Die experimentell ermittelten Bandlücken für eine verkapselte, ca. 200nm dicke LiCuS- und eine ca. 600nm dicke LiZnP-Schicht auf Quarzglas (Proben 3.4.1-1 und 3.4.1-2). Zum Vergleich sind die aus den *ab-initio*-Rechnungen bestimmten Werte (siehe Abschnitt 3.3.1 bzw. 3.3.2), sowie verfügbare Literaturwerte aufgeführt.

Verbindung	E_g^{exp} (eV)	E_g^{cal} (eV)	$E_g^{exp}(Literatur)$ (eV)
LiCuS	$2,50 \pm 0,05$, direkt	$0,8 \pm 0,1$, direkt	-
LiZnP	$1,87 \pm 0,05$, direkt	$1,4 \pm 0,1$, direkt	2,04, direkt [107]

Die experimentell bestimmte Bandlücke von LiCuS ($2,50 \pm 0,05$)eV liegt oberhalb der Berechneten von ($0,8 \pm 0,1$)eV. Nimmt man genannte Unterschätzung an, so gelangt man in die Größenordnung des experimentell bestimmten Wertes. Ein direkter Übergang steht in Übereinstimmung mit der berechneten Bandstruktur aus Abbildung 3.7 (c).

Für LiZnP hat die experimentelle Auswertung eine direkte Bandlücke bei ($1,87 \pm 0,05$)eV ergeben. Im Vergleich zum *ab-initio*-berechneten Wert liegt die Unterschätzung bei ca. 0,4eV. Ein direkter Übergang steht in Übereinstimmung mit der berechneten Bandstruktur aus Abbildung 3.9 (c). Die von Kuriyama *et al.* [107] experimentell bestimmte direkte Bandlücke von 2,04eV (gemessen an Kristallen) liegt in der Größenordnung des hier gefundenen Wertes für gesputterte LiZnP-Schichten.

Die in dieser Arbeit erstmals gesputterten LiCuS- bzw. LiZnP-Schichten sind transparent und weisen Bandlücken im sichtbaren Teil des Lichtspektrums auf. Die experimentell ermittelten Werte der Bandlücken sowie die Art der Übergänge lassen eine gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen aus den *ab-initio*-Rechnungen zu, was die Grundannahmen über die elektronische Struktur der Halbheusler-Verbindungen als eine kovalente (YZ)⁻-sp³-Bindung (siehe Abschnitt 3.1) untermauert.

Verunreinigungen der Schichten und Fremdphasen können nicht ausgeschlossen werden. Diese können die optischen Eigenschaften beeinflussen. Naheliegende Fremdphasen sind z.B. Cu₂S ($E_g=(1,2-1,5)$ eV indirekt, [126]), CuS ($E_g=(1,9-2,0)$ eV direkt, [127]), Li₂S ($E_g>4$ eV indirekt (EV-GGA-Rechnung), [128]), Zn₃P₂ ($E_g=1,55$ eV direkt, [129]), ZnP₂ ($E_g=1,6$ eV direkt, [130]) und Li₃P ($E_g \approx 1,8$ eV indirekt, abgeschätzt nach *ab-initio*-Rechnungen für Li₃P/Li₃N [131] im Vergleich zu exp. Wert für Li₃N [132]).

3.4.2 Zusammensetzung gesputterter LiCuS- und LiZnP-Schichten

In diesem Abschnitt wurde Photoelektronenspektroskopie (XPS) an LiCuS- bzw. LiZnP-Schichten angewandt und die Oberflächenzusammensetzung in-situ analysiert.

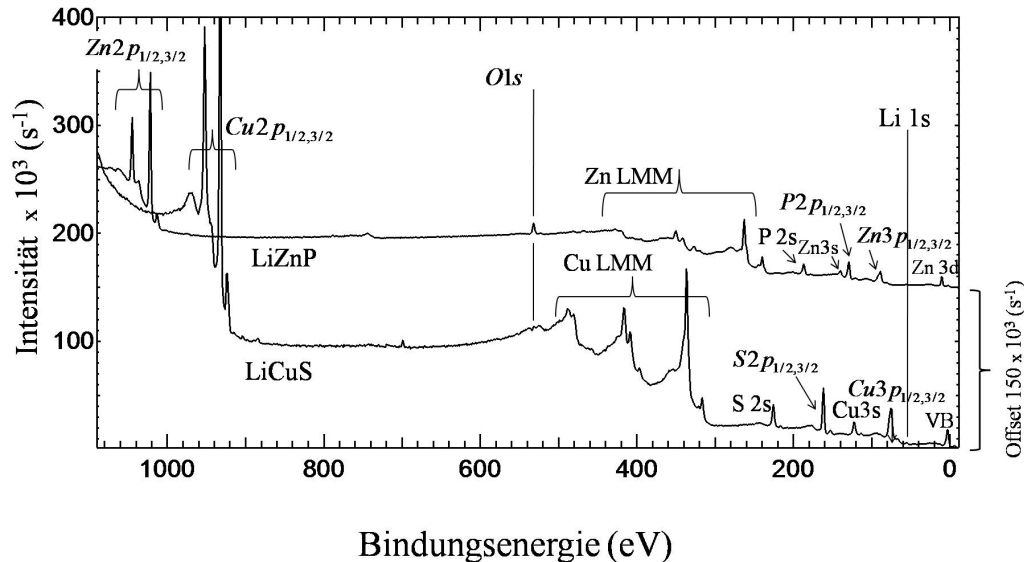


Abbildung 3.15: XPS Übersichtsspektren einer typischen LiCuS- (unteres Spektrum) und LiZnP-Schicht (oberstes Spektrum). Die Anregungsenergie betrug 1253,6eV.

Abbildung 3.15 zeigt ein typisches XPS-Übersichtsspektrum für eine LiCuS-Schicht (unteres Spektrum, Probe 3.4.2-1) und für eine LiZnP-Schicht (oberstes Spektrum, Probe 3.4.2-2). Zur besseren Übersicht wurde das LiZnP-Spektrum in der Intensität um $1,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ nach oben verschoben. Es sind die Rumpfniveaus der Elemente Kupfer und Schwefel bzw. Zink und Phosphor zu erkennen. Lithium ist in der gezeigten Auflösung aufgrund der geringen Intensität nicht zu sehen. Die eingezeichnete Linie kennzeichnet die energetische Position des Li1s-Niveaus bei einer Bindungsenergie von ca. 55eV [133, 134, 135]. Ein O1s-Peak mit geringer Intensität ist in den Spektren vorhanden, im Spektrum von LiZnP etwas intensiver.

Die Abbildung 3.16 (a)-(d) zeigt die XPS-Detailspektren im Bereich des Li1s-, $\text{Cu}3p_{1/2,3/2}$ -, $\text{S}2p_{1/2,3/2}$ - und des O1s-Rumpfniveaus der LiCuS-Probe 3.4.2-1. Die Dekonvolution der Linien erfolgte mithilfe von Voigtfunktionen. Die aufgrund der Spin-Bahnkopplung aufgespaltenen Rumpfniveau-Dupletts wurden gemäß ihrer Entartung und der daraus folgenden Intensitätsverhältnisse sowie den charakteristischen Abständen $\Delta E_{bin}(\text{Cu}3p_{1/2,3/2}) = (2,3 \pm 0,1)\text{eV}$ und $\Delta E_{bin}(\text{S}2p_{1/2,3/2}) = (1,1 \pm 0,1)\text{eV}$ angepasst. Diese Werte sind mit Literaturdaten vergleichbar [136, 137]. In die Tabelle 3.5 wurden die Bindungsenergien eingetragen.

Die gezeigten XPS-Rumpfniveaus sind mindestens in zwei Linien A und B aufgespalten. Der Vergleich mit Tabelle 3.5, in der Literaturdaten von Bindungsenergien für verschiedene mögliche Spezies eingetragen wurden, läßt schlussfolgern, dass die zu höheren Bindungsenergien verschobenen Linien B Oxiden bzw. Sulfiden zuzuordnen sind (Li_2O , Cu_2O , CuS , Cu_2S). Das Intensitätsverhältnis der O1s-A und B-Linie deutet darauf hin, dass der Sau-

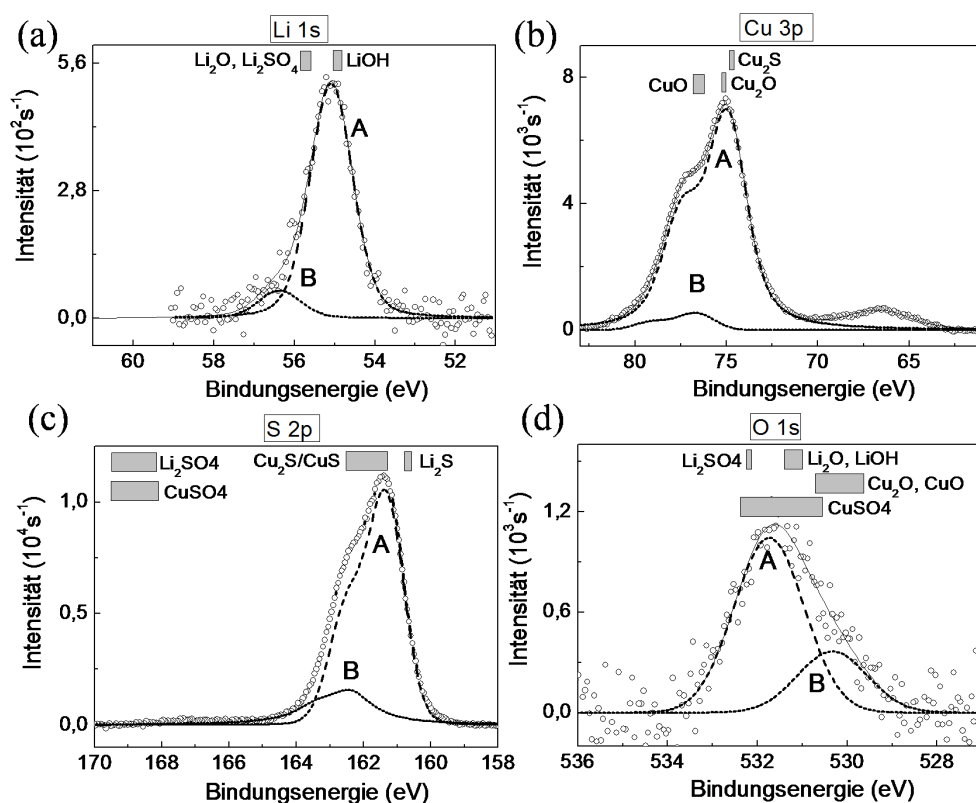


Abbildung 3.16: XPS-Detailspektren der LiCuS-Probe 3.4.2-1 (a)-(d) im Bereich des $Li1s$, $Cu3p_{1/2,3/2}$, $S2p_{1/2,3/2}$ und des $O1s$ -Rumpfniveaus. Die Dekonvolution der Linien erfolgte mithilfe von Voigtfunktionen. Die Anregungsenergie betrug 1253,6eV.

erstoff hauptsächlich an das Lithium gebunden ist. Wie dem $S2p_{1/2,3/2}$ -Rumpfniveau zu entnehmen ist, spielt die Bildung von Sulfat keine signifikante Rolle.

In Tabelle 3.6 wurde das aus den $Li1s$ -, $Cu3p_{1/2,3/2}$ - und $S2p_{1/2,3/2}$ -Rumpfniveaus ermittelte Elementverhältnis bzw. die mithilfe die Anpassung ermittelten Flächen unter den Rumpfniveaus (F_R), die Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $\sigma(1253,6\text{eV})$, die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen $\lambda_{IMPF}(\hbar\omega)$ und die Werte für die Transmissionsfunktion T_A nach Anhang A.3 eingetragen. Innerhalb der Fehlertoleranzen von 0,1 (10 %) kann das Elementverhältnis von LiCuS mit einer 1:1:1-Stöchiometrie in Einklang gebracht werden, was mit den Grundannahmen für die *ab-initio*-Rechnungen aus Abschnitt 3.3.1, also mit der Schreibweise XYZ, übereinstimmt.

Abbildung 3.17 (a)-(d) zeigt die XPS-Detailspektren der LiZnP-Probe 3.4.2-3 im Bereich des $Li1s$ -, $Zn3s$ -, $P2p_{1/2,3/2}$ - und $O1s$ -Rumpfniveaus. Das Spinbahnaufgespaltene $P2p_{1/2,3/2}$ -Rumpfniveau-Duplett wurde unter Berücksichtigung des charakteristischen Abstandes $\Delta E_{bin}(P2p_{1/2,3/2}) = (0,9 \pm 0,1)\text{eV}$ angepasst. Dieser Wert entspricht Literaturdaten [153]. Das $Li1s$ - und das $P2p_{1/2,3/2}$ -Rumpfniveau ist in zwei und das $O1s$ -Niveau in mindestens drei Linien A, B, C aufgespalten. In Tabelle 3.7 wurden die Bindungsenergien zusammen mit Literaturdaten möglicher Spezies eingetragen (für Li-Verbindungen vergleiche auch mit Tabelle 3.5).

Tabelle 3.5: Bindungsenergien der Li1s-, Cu3p_{1/2,3/2}⁻, S2p_{1/2,3/2}⁻ und O1s-Rumpfniveaus der LiCuS-Probe 3.4.2-1. Die Genauigkeit von E_{bin} beträgt ± 0,1eV. Mögliche Spezies mit Bindungsenergien aus der Literatur sind aufgeführt.

E _{bin} ->	Li1s	Cu3p _{3/2}	S2p _{3/2}	O 1s
LiCuS (A)	55,1	74,9	161,3	531,7
(B)	56,4	76,7	162,4	530,3
Li ₂ O	55,6 [133]	-	-	531,3 [133]
Li ₂ S	-	-	160,7 [138]	-
LiOH	54,9 [133]	-	-	531,0-531,3 [139, 133]
Li ₂ SO ₄	55,8 [134]	-	168,5-169,4 [140, 134]	532,2 [134]
CuO	-	76,2-76,8 [141, 142]	-	529,6-530,7 [143, 144]
Cu ₂ O	-	75,0-75,2 [142, 145]	-	530,2-530,7 [146, 142]
CuSO ₄	-	-	168,2-169,5 [140, 147]	530,6-532,4 [143, 148]
CuS	-	-	161,3-162,5 [149, 150]	-
Cu ₂ S	-	74,7 [151]	161,3-162,4 [149, 152]	-

Tabelle 3.6: Das Elementverhältnis der LiCuS-Schicht 3.4.2-1 (letzte Spalte), ermittelt aus den Li1s-, Cu3p_{1/2,3/2}⁻ und S2p_{1/2,3/2}⁻-Rumpfniveaus. Die durch die Anpassung ermittelten Flächen unter den Rumpfniveaus (F_R), die Photoionisations-Wirkungsquerschnitte σ(1253,6eV), die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen λ_{IMPF}(ħω) und die Werte für die Transmissionsfunktion T_A nach Anhang A.3 befinden sich in den ersten Spalten der Tabelle.

Rumpfniveau	F _R ±10%	σ(1253,6 eV) (b/atom)	λ(ħω) (Å)	T _A	Elementverhältnis
LiCuS					Li;Cu;S
Li1s	842	1,32 · 10 ³	24,3	0,84	(1,0; 1,1; 1,0)±0,1
Cu3p	34898	5,09 · 10 ⁴	24,0	0,86	
S2p	25463	3,86 · 10 ⁴	22,6	0,92	
O1s	2759	6,36 · 10 ⁴		1,38	

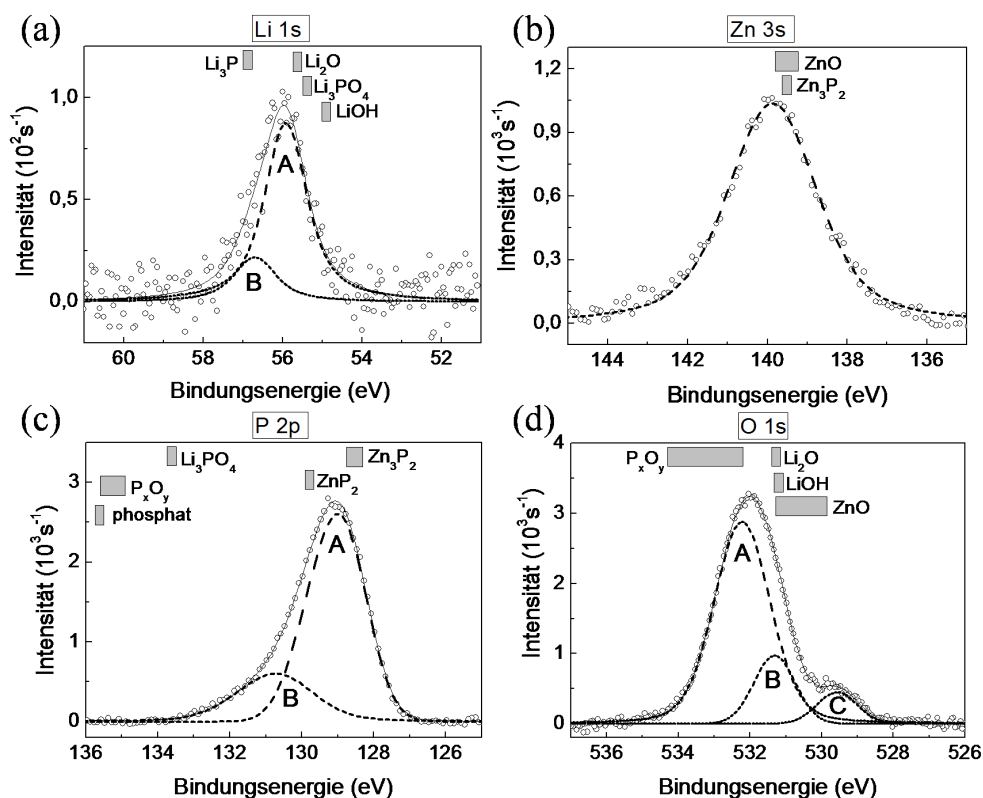


Abbildung 3.17: XPS-Detaillspektren der LiZnP-Probe 3.4.2-3 (a)-(d) im Bereich des Li1s-, Zn3s-, P2p_{1/2,3/2}- und des O1s-Rumpfniveaus. Die Dekonvolution der Linien erfolgte mithilfe von Voigtfunktionen. Die Anregungsenergie betrug 1253,6eV.

Im Vergleich zur LiCuS-Schicht ist die Li1s-Hauptlinie A um 0,8eV zu größeren Bindungsenergien verschoben. Dadurch fallen die Bindungsenergien möglicher Li-Oxide energetisch in den Bereich der Hauptlinie A, während die um ca. 0,8eV zu größeren Bindungsenergien verschobene Li1s-Linie B in den Bereich einer Li₃P-Spezies fällt. Die O1s-Linien B und C liegen bei Literaturwerten für LiOH und ZnO. Die Hauptlinie A fällt in den Bereich von Phosphoroxiden, deren Vorhandensein bei Vergleich mit dem P2p_{1/2,3/2}-Rumpfniveau allerdings nicht bestätigt werden kann.

Die Verschiebung der Li1s-Hauptlinie gegenüber der der LiCuS-Schicht deutet auf eine Aufladung der Probe hin (ca. +0,8eV), möglicherweise verursacht durch das bei der LiZnP-Schicht verwendete *p*-leitende CIGSe-Substrat (Probe 3.4.2-3, siehe Tabelle 2.3). Unter dieser Annahme ist, analog zu der LiCuS-Schicht, von der Bildung binärer Spezies (in diesem Fall von Li₂O, ZnO, ZnP₂ und/oder Zn₃P₂) auszugehen.

In Tabelle 3.8 wurde das aus den Li1s-, Zn3s- und P2p_{1/2,3/2}-Rumpfniveaus ermittelte Elementverhältnis eingetragen. Das Li;Zn;P-Verhältnis beträgt (1,0;1,2;1,7)±0,1 und weist demnach einen Zn und P-Überschuss auf.

Der Zn- und P-Überschuss deutet auf zusätzlichen ZnP₂-, Zn₃P₂- bzw. ZnO-Phasen an der Probenoberfläche hin. Das Li/(Li+O)-Verhältnis beträgt bei Vernachlässigung der inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen 0,66. Im Vergleich zum Li/(Li+O)-Verhältnis

Tabelle 3.7: Bindungsenergien der Li1s-, Zn3s-, P2p_{1/2,3/2}- und O1s-Rumpfniveaus der LiZnP-Probe 3.4.2-3. Die Genauigkeit von E_{bin} beträgt $\pm 0,1\text{eV}$. Mögliche Spezies mit Bindungsenergien aus der Literatur sind aufgeführt.

$E_{bin} \rightarrow$	Li1s	Zn3s	P2p _{3/2}	O1s
LiZnP (A)	55,9	139,9	128,8	532,2
(B)	56,7		130,5	531,3
(C)				529,6
Li ₃ P	56,9 [154]	-	-	-
Li ₃ PO ₄	55,4 [135]	-	133,6 [135]	531,5 [135]
ZnO	-	139,2-139,8 [155, 156]	-	529,9-531,3 [157, 158]
Li/Zn- Phosphat	-	-	$\approx 135,7$ [159]	$\approx 533,0$ [159]
Zn ₃ P ₂	-	139,5 [160]	128,3-128,7 [161, 162]	-
ZnP ₂	-	-	129,8 [161]	-
P ₂ O ₅ / P ₄ O ₁₀	-	-	135,1-135,6 [163, 164, 165]	532,2-534,3 [166, 164]

Tabelle 3.8: Das Elementverhältnis der LiZnP-Schicht 3.4.2-3 (letzte Spalte), ermittelt aus den Li1s-, Zn3s- und P2p_{1/2,3/2}-Rumpfniveaus. Die durch die Anpassung ermittelten Flächen unter den Rumpfniveaus (F_R), die Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $\sigma(1253,6\text{eV})$, die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen $\lambda_{IMPF}(\hbar\omega)$ und die Werte für die Transmissionsfunktion T_A nach Anhang A.3 befinden sich in den ersten Spalten der Tabelle.

Rumpfniveau	F_R $\pm 10\%$	$\sigma(1253,6 \text{ eV})$ (b/atom)	$\lambda(\hbar\omega)$ (\AA)	T_A	Elementverhältnis
LiZnP					Li;Zn;P
Li1s	199	$1,32 \cdot 10^3$	24,7	0,84	$(1,0;1,2;1,7)\pm 0,1$
Zn3s	3561	$1,95 \cdot 10^4$	23,3	0,90	
P2p	7080	$2,77 \cdot 10^4$	23,5	0,90	
O1s	8189	$6,36 \cdot 10^4$		1,38	

der LiCuS-Schicht (0,96) ist bei der LiZnP-Schicht eine signifikante Sauerstoffverunreinigung vorhanden. Da das Intensitäts-Verhältnis der Li1s-Linien mit $\text{Int}(A)/\text{Int}(B) \approx 4,0$ um ca. 4,5 kleiner ist als das der LiCuS-Schicht, gleichzeitig das Zn/(Zn+O)-Verhältnis mit 0,69 kleiner ist als das Cu/(Cu+O)-Verhältnis der LiCuS-Schicht (0,96), ist davon auszugehen, dass der Sauerstoff sowohl an Li als auch an Zn gebunden ist, was die Existenz der Li₂O- bzw. ZnO-Spezies nahelegt.

Die Oberflächen der LiCuS- und LiZnP-Schichten sind durch oxidische Verbindungen und durch Sulfide bzw. Phosphide verunreinigt. Bei der LiCuS konnte die erwartete und für die *ab-initio*-Berechnungen zugrundegelegte 1;1;1-Stöchiometrie bestätigt werden. Plausibilitätsargumente für die Nichtexistenz einer reinen Li₂S/Cu₂S-Koexistenz (vergleiche die Bandlücken dieser Spezies mit der von LiCuS in Abschnitt 3.4.1) führen zu der Annahme, dass die Halbheusler-Verbindung LiCuS vorliegt. Bei der LiZnP-Schicht führen die zusätzlichen Zn- bzw. P-Spezies, zu einer signifikanten Abweichung von der erwarteten 1;1;1-Stöchiometrie, die im Bereich von 20-70% liegt. Eine Beeinflussung der optischen Absorptionseigenschaften in Abschnitt 3.4.1 aufgrund dieser Spezies, kann nicht ausgeschlossen werden. Allerdings deutet die direkte Bandlücke von LiZnP von ca. 1,9eV im Vergleich zu den um rund 0,3eV kleineren direkten Bandlücken der Zn-Phosphide (siehe Abschnitt 3.4.1) darauf hin, dass die Zn-Phosphide kein großes Materialvolumen besetzen.

Der Sauerstoffanteil in den Schichten deutet auf eine mögliche Kontamination der Sputtertargets hin, die zum Einbau kurz der Luft ausgesetzt werden mussten. Da bei der Deposition von LiZnP toxische Phospingase entstanden und die Experimente auf ein Mindestmaß reduziert werden mussten (siehe Kapitel 2), wurde das LiZnP-Target für die Präparation der LiZnP-Schicht ca. 3 Stunden kürzer vorgesputtert als das LiCuS-Sputtertarget. Dies kann eine Erklärung für die höhere O-Kontamination der Targetoberfläche bzw. der LiZnP-Schichten sein.

Stabilität gesputterter LiCuS- und LiZnP-Schichten an Luft

In Abbildung 3.18 ist ein typisches XPS-Übersichtsspektrum der LiCuS-Schicht (unten, Probe 3.4.2-1) und einer LiZnP-Schicht (oben, Probe 3.4.2-2) gezeigt, die einige Minuten der Luft ausgesetzt wurde. Das LiZnP-Spektrum wurde für die bessere Sichtbarkeit um $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ zu höheren Intensitäten verschoben. Im Vergleich mit Abbildung 3.15 fällt auf, dass die Intensitäten aller Rumpfniveaus bis auf Sauerstoff (O1s, O2s, O KLL) und Lithium (Li1s) verschwunden sind und das ein C1s-Rumpfniveau zu erkennen ist.

Abbildung 3.19 zeigt die Detailspektren für die LiCuS-Schicht ((a)-(d), Li1s, Cu2p_{3/2}, S2p_{1/2,3/2} und O1s) und LiZnP-Schicht((e)-(h), Li1s-, Zn2p_{3/2}, d P2p_{1/2,3/2} und O1s) vor Luftkontakt, zusammen mit den Detailspektren einer LiCuS- bzw. LiZnP-Schicht, die der Luft ausgesetzt wurden. Da es sich vor- und nach Luftkontakt nicht um identische Proben handelt, ist ein exakt quantitativer Vergleich nicht möglich. Die Proben wurden aber unter gleichen Mess- und Präparationsbedingungen analysiert/hergestellt (bei der belüfteten Probe ist im Vergleich zu der unbelüfteten Probe eine positive Verschiebung aller Rumpfniveaus festzustellen (LiCuS-Schicht $\Delta E_{bin}=0,2-0,4 \text{ eV}$, LiZnP-Schicht $\Delta E_{bin}=1,1-1,3 \text{ eV}$), was auf eine Verschiebung des Fermi-niveaus (Aufladung) hindeutet.

Bei Vergleich von Abbildung 3.19 (a) und (e) ist nach Luftkontakt eine Intensitätszunahme der Li1s- und O1s-Niveaus festzustellen, was auf die Bildung von Lithium-Oxiden /Hydroxyden (Li₂O, LiOH) hinweist. Der Kohlenstoff C1s-Peak (siehe Übersichtsspektrum Abbildung 3.18 deutet zusätzlich auf Kohlenstoffverbindungen hin (z.B. Li₂CO₃). Der Ver-

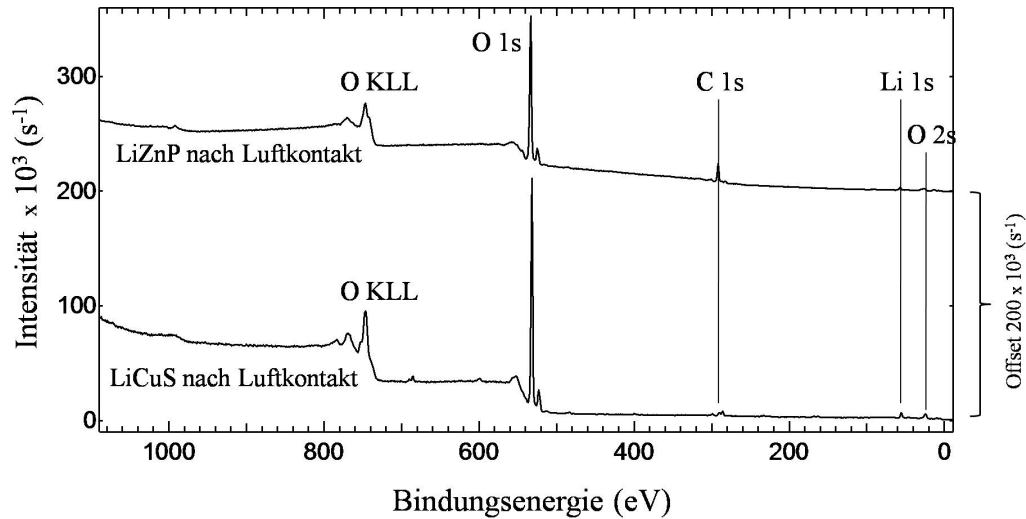


Abbildung 3.18: Ein typisches XPS-Übersichtspektrum einer LiCuS-Schicht (unten) und einer LiZnP-Schicht (oben), die einige Minuten der Luft ausgesetzt wurden.

gleich von Bindungsenergien für Sulfate und Phosphate (siehe Tabelle 3.6 und 3.8) mit den S2p- und P2p-Spektren (Abbildung 3.19 (c) und (g)) zeigt im Bereich von ca. 168eV bzw. ca. 135eV geringe Anteile. Die Elemente Cu und Zn verschwinden praktisch von der Probenoberfläche. Es ist davon auszugehen, dass sich LiOH (Li_2O) und Li_2CO_3 an der Probenoberfläche bildet. Die Bildung von LiOH, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und Li_2CO_3 wird auch an reinen Lithiumoberflächen bei Luft(-Feuchte)-Kontakt beobachtet [167].

Die Ergebnisse über die Stabilität von LiZnP an Luft stehen in Einklang mit der Literatur. In [168] wurde über eine schnelle Oxidation von LiZnP-Kristallen berichtet. In Kieven *et al.* [80] wurde gezeigt, dass sich LiCuS-Schichten nicht ausreichend durch eine Zn(Mg,O)-Fensterschicht verkapseln lassen und dass das Lithium stets an die Oberfläche diffundiert.

Beide Halbheusler-Verbindungen LiCuS und LiZnP können als intrinsisch stabil betrachtet werden, weisen aber bei Luftkontakt Zersetzung innerhalb von Sekunden bzw. Minuten auf. Dabei deuten die ausgewerteten Rumpfniveaus auf die Bildung von Li_2O , LiOH und Li_2CO_3 an der Schichtoberfläche hin. Es ist davon auszugehen, dass die verbleibenden Elemente Cu bzw. Zn unterhalb dieser Deckschicht in einer stabilen Verbindung z.B. als Kupfersulfat bzw. Zinkphosphat vorliegen. Eine hohe Konzentration von Kupfersulfiden und Zinkphosphiden scheidet aufgrund von Plausibilitätsannahmen aus (siehe optische Untersuchung, Kapitel 3.4.1), da die Schichten durch Zersetzung an Luft transparenter wurden, die Bandlücken der genannten Verbindungen aber kleiner sind als die der Halbheusler.

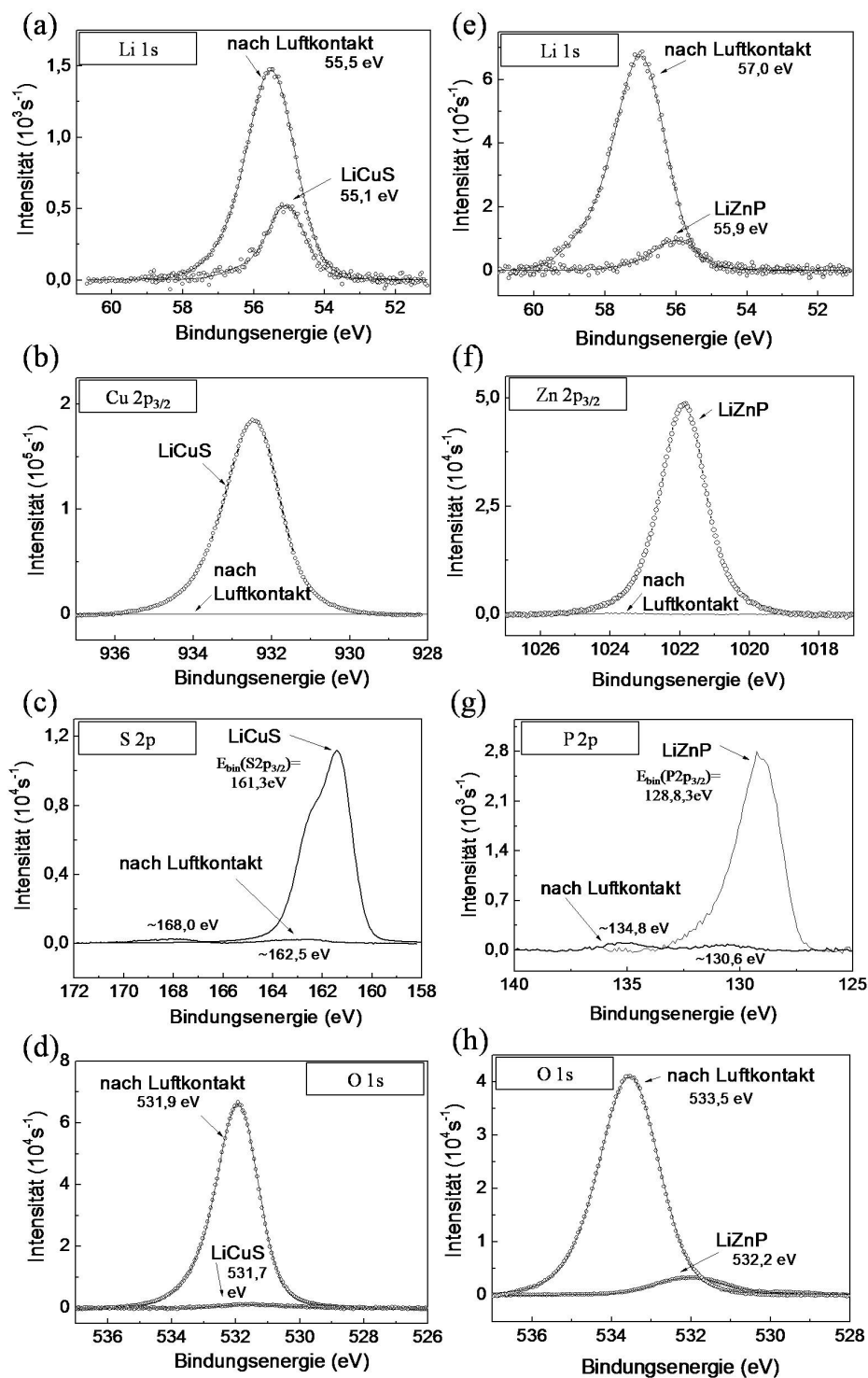


Abbildung 3.19: XPS Li1s-, Cu2p_{3/2}-, S2p_{1/2,3/2}-, P2p_{1/2,3/2}-, Zn2p_{3/2}- und O1s-Detaillspektren einer LiCuS- bzw. LiZnP-Schicht vor und nach Luftkontakt.

3.5 Bandanpassung am Halbheusler/Cu(In,Ga)Se₂-Heterokontakt

Die Bandanpassung am LiCuS- bzw. LiZnP/Cu(In,Ga)Se₂-Heterokontakt wurde mithilfe von in-situ Photoelektronenspektroskopie bestimmt. Dazu wurden die Valenzbandkanten an den LiCuS, LiZnP- und Cu(In,Ga)Se₂-Schichtoberflächen gemessen und anhand der in Anhang A.3.2 beschriebenen Methode auf die Halbheusler/Cu(In,Ga)Se₂-Grenzfläche bezogen.

Die Messungen wurden an den Proben 3.5-1 und 3.5-2 (siehe Tabelle 2.3) durchgeführt.

3.5.1 Valenzbandoffset am Halbheusler/Cu(In,Ga)Se₂-Heterokontakt

Abbildung 3.20 (a) bzw. (b) zeigt jeweils die Valenzbandkanten der verwendeten Cu(In,Ga)Se₂-Substrate¹ sowie der darauf abgeschiedenen ca. 205nm dicken LiCuS-Schicht (a) bzw. der darauf abgeschiedenen ca. 365nm dicken LiZnP-Schicht (b). Das Bezugsniveau (0 eV) wurde durch die mitgemessene Gold-Fermikante definiert.

Die Valenzbandkanten an der Schichtoberfläche liegen für die LiCuS-Schicht bei $(0,2 \pm 0,1)$ eV und für die LiZnP-Schicht bei $(0,7 \pm 0,1)$ eV. Die der Cu(In,Ga)Se₂-Substrate liegt im Bereich von $(0,9-1,0 \pm 0,1)$ eV.

Wenn die freie Löcherdichte p in einem Halbleiter über

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad (3.2)$$

ausgedrückt wird, mit N_V der effektiven Zustandsdichte an der Valenzbandkante und $(E_V - E_F)$ dem Abstand der Valenzbandkante zum Fermineveau, läßt sich mit einer effektiven Zustandsdichte für Cu(In,Ga)Se₂ von näherungsweise $N_V = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [169] und $(E_V - E_F) = 0,9 \text{ eV}$ die freie Löcherkonzentration zu sehr niedrigen Werten $p \approx 10^3 \text{ cm}^{-3}$ abschätzen. Dies steht im Widerspruch zu dem in Kapitel 1 angegebenen effektiven Wert $p \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Es ist deshalb davon auszugehen, dass der ermittelte Abstand von Valenzbandkante zum Fermineveau an der Oberfläche grundlegend von der im Volumen abweicht. Für Chalkopyrit-Schichten steht dies in Einklang mit der Literatur [14]. Entweder besteht eine Ladungsträgerverarmung an der Oberfläche aufgrund donatorartiger Zustände, oder es existieren andere, ungeordnete Phasen an der Oberfläche der Chalkopyrit-Schicht [14].

Um diese Valenzbandkanten auf die jeweilige Halbheusler/Cu(In,Ga)Se₂-Grenzfläche zu beziehen, wurden die Rumpfniveaus in Abbildung 3.21 (a)-(b) analysiert (Methode siehe Anhang A.3.2). Die Abbildung 3.21 zeigt die XPS-Spektren der Cu(In,Ga)Se₂-Substrate und der LiCuS-Schichten (In3d_{5/2}, Se3s, S2s) bzw. der LiZnP-Schichten (In3d_{5/2}, Se3p_{3/2}, Zn2p_{3/2}). Die Ermittlung der Bindungsenergien und die Dekonvolution (Abbildung 3.21 (c)) erfolgte durch das Anpassen mit Voigtfunktionen. Tabelle 3.9 fasst die ermittelten Bindungsenergien und die Valenzbandkanten, gemessen an den unterschiedlichen Schichtdicken, für die Proben 3.5-1 und 3.5-2 zusammen.

Mit zunehmender LiCuS-Schichtdicke verschieben die Rumpfniveaus der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht zu kleineren Bindungsenergien ($\Delta E_{bin} \approx -0,5 \text{ eV max.}$). Das LiCuS-Rumpfniveau

¹Die Cu(In,Ga)Se₂-Substrate der Proben 3.5-1 und 3.5-2 stammen nicht aus demselben Produktionsprozess

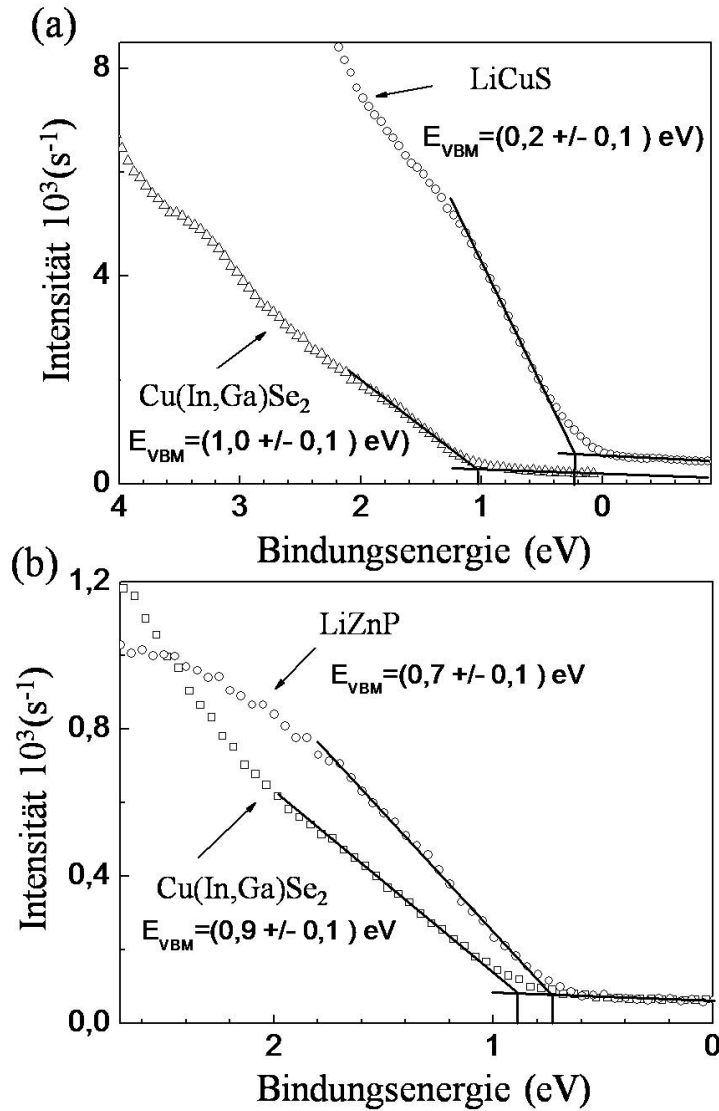


Abbildung 3.20: Mit UPS (He-I) gemessene Valenzbandkanten: (a) für die 205nm dicke LiCuS-Schicht auf Cu(In,Ga)Se₂-Substrat, (b) für die 365nm dicke LiZnP-Schicht auf Cu(In,Ga)Se₂-Substrat.

(S2s) verschiebt mit zunehmender LiCuS-Schichtdicke ebenfalls zu kleineren Bindungsenergien ($\Delta E_{bin} \approx -0,4 \text{ eV max.}$). Die Verschiebung findet in den ersten Monolagen (1-2nm) statt, was auf eine grenzflächeninduzierte Bandverbiegung (siehe Anhang A.3) hindeutet.

Mit zunehmender LiZnP-Schichtdicke spaltete das In3d_{5/2}-Rumpfniveau der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht in zwei Linien A und B auf. Die Linie B bei ca. 444,0eV ist nach Literatur einer InP-Spezies zuzuordnen (443,9eV [170]-444,6eV [171]). Bei einer nominalen LiZnP-Schichtdicke von 2nm sind die Intensitäten von Linie B (InP) und Linie A (Cu(In,Ga)Se₂) etwa gleich hoch. Bei weiter zunehmender LiZnP-Schichtdicke dominiert die InP-Linie. Dies deutet darauf hin, dass sich an der Cu(In,Ga)Se₂/LiZnP-Grenzfläche

eine dünne InP-Schicht gebildet hat. Aufgrund dieser chemischen Verschiebung wurde das $\text{In}3d_{5/2}$ -Rumpfniveau für die Ermittlung ladungsinduzierter Verschiebungen nicht betrachtet. Das $\text{Se}3p_{3/2}$ -Niveaus wies bei zunehmender LiZnP-Schichtdicke eine Verschiebung von $\Delta E_{bin} \approx +0,2$ eV (max.) auf. Das LiZnP-Rumpfniveau $\text{Zn}3s$ verschob um $\Delta E_{bin} \approx +0,3$ eV (max.).

Sowohl für die LiCuS- als auch für die LiZnP-Schicht korrelieren die an den dünnen (1-5)nm bzw. an den dicken (205 bzw. 365)nm LiCuS- bzw. LiZnP-Schichten gemessenen Valenzbandkanten (siehe Tabelle 3.9) näherungsweise mit der festgestellten Verschiebung der LiCuS- bzw. LiZnP-Rumpfniveaus, was darauf hindeutet, dass die Valenzbandspektren der dünnen Schichten mit denen der dicken Schichten vergleichbar sind.

Tabelle 3.9: Bindungsenergien der Rumpfniveaus und der Valenzbandkanten für die LiCuS- bzw. LiZnP-Schichten. Die Genauigkeit liegt bei $\pm 0,1$ eV.

CIGSe/LiCuS Probe 3.5-1	$\text{In}3d_{5/2}$ (eV)	$\text{Se}3s$ (eV)	$\text{S}2s$ (eV)	E_{VBM} (eV)	
CIGSe	444,9	229,6	-	1,0	
LiCuS, 1nm	444,7	229,3	226,0	0,6	
LiCuS, 2nm	444,5	229,2	225,7	0,4	
LiCuS, 3nm	444,5	229,1	225,6	0,4	
LiCuS, 5nm	444,5	229,1	225,6	0,4	
LiCuS, 205nm	-	-	225,6	0,2	
CIGSe/LiZnP Probe 3.5-2	$\text{In}3d_{5/2}$ (A) (eV)	$\text{In}3d_{5/2}$ (B) (eV)	$\text{Se}3p_{3/2}$ (eV)	$\text{Zn}2p_{3/2}$ (eV)	E_{VBM} (eV)
CIGSe	444,7	-	160,5	-	0,9
LiZnP, 2nm	444,9	444,0	160,6	1021,6	0,4
LiZnP, 3nm	445,0	443,9	160,5	1021,5	0,6
LiZnP, 5nm	445,1	444,0	160,7	1021,7	0,7
LiZnP, 365nm	-	-	-	1021,9	0,7

Um das Experiment von gebildeten Grenzflächenspezies (z.B. InP) abzukoppeln, wurden nun die an den 205 bzw. 365nm dicken LiCuS- bzw. LiZnP-Schichten gemessenen Valenzbandkanten unter Zuzug der Rumpfniveau-Verschiebungen

$$E_{VBM}(\text{korr}) = E_{VBM} + \Delta E_{bin}(\text{Rumpf}) \quad (3.3)$$

in Abbildung 3.22 (a) und (b) gegen die nominellen LiCuS- bzw. LiZnP-Schichtdicken aufgetragen. Dadurch wurden die an der Grenzfläche gültigen Valenzbandkanten ausgehend von den 205- bzw. 365nm dicken LiCuS- bzw. LiZnP-Schichten erhalten. Die Valenzbandkanten wurden in dem Schichtdickenbereich ausgelesen, wo die Verschiebung der Rumpfniveaus sowohl vom Substrat als auch der LiCuS- bzw. LiZnP-Schicht näherungsweise einen Sättigungswert erreicht hat (≈ 4 nm). Die Valenzbandkante für die LiCuS-Schicht an der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Grenzfläche liegt demnach bei ca. $(0,2 \pm 0,1)$ eV bzw. bei ca. $(0,4 \pm 0,1)$ eV für LiZnP.

Nimmt man an, dass die in Abschnitt 3.4.1 bestimmten optischen Bandlücken der LiCuS- bzw. LiZnP-Schichten $(2,50 \pm 0,05)$ eV bzw. $(1,87 \pm 0,05)$ eV mit den elektrischen Bandabständen vergleichbar sind, so folgt für die LiCuS-Schicht, dass das Fermi-niveau ca.

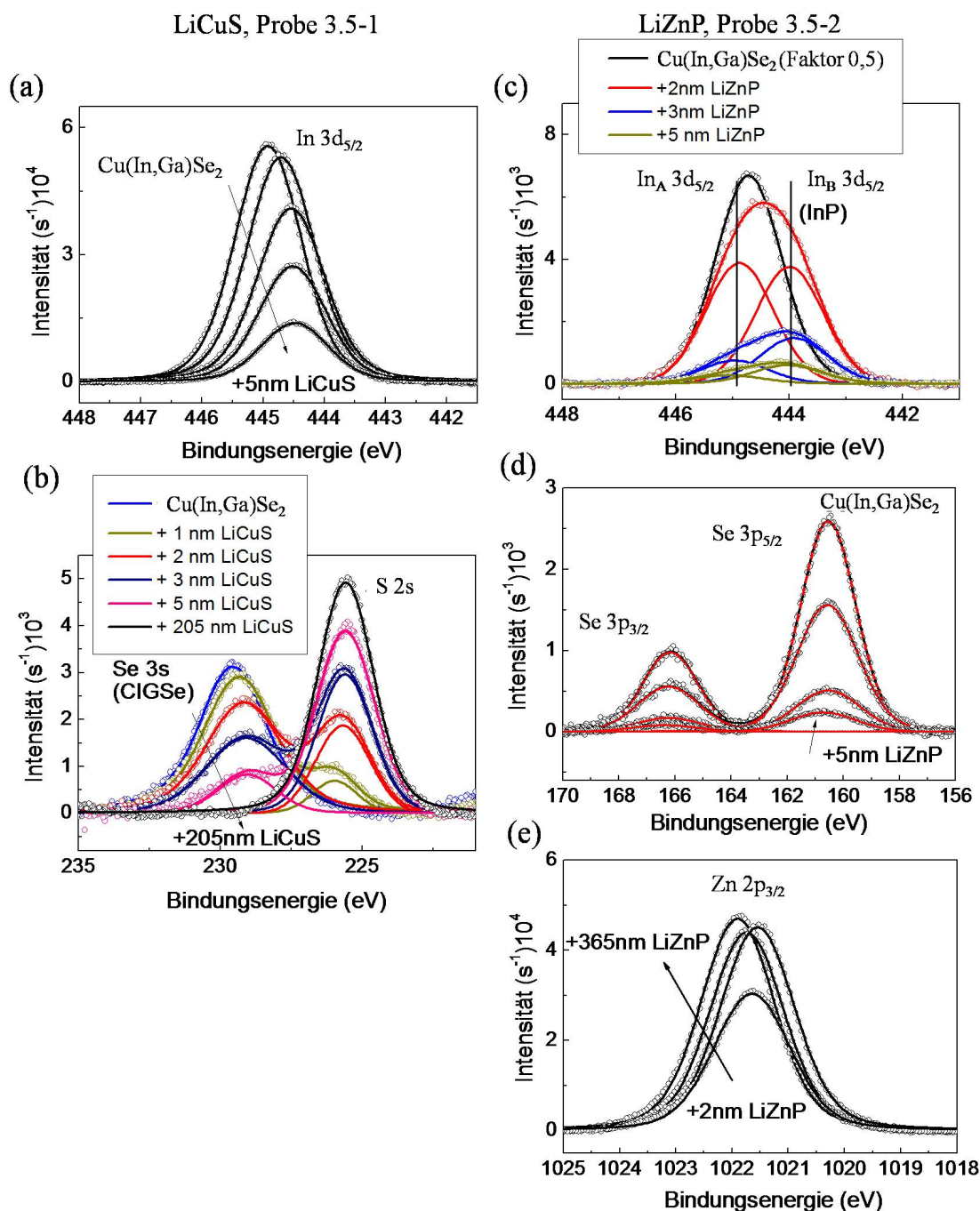


Abbildung 3.21: (a) und (b): In3d_{5/2}⁻, Se3s⁻ und S2s⁻Rumpfniveaus der Cu(In,Ga)Se₂- bzw. LiCuS-Schichten als Funktion der nominellen LiCuS-Schichtdicken. (c) bis (e): In3d_{5/2}⁻, Se3p_{3/2}⁻ und Zn2p_{3/2}⁻Rumpfniveaus der Cu(In,Ga)Se₂- bzw. LiZnP-Schichten als Funktion der nominellen LiZnP-Schichtdicken.

1,1eV unterhalb der Bandmitte liegt. Für die LiZnP-Schicht folgt, dass das Fermi-niveau ca. 0,5eV unterhalb der Bandmitte liegt. Beide Schichten sind demnach *p*-Leitend.

Für LiZnP-Kristalle wurde von Bacewicz *et al.* [172] im Einklang zu diesen Ergebnissen *p*-Typ Leitfähigkeit festgestellt (daneben auch für eine Reihe von anderen I-II-V-Halbheusler-Verbindungen wie LiZnAs und LiCdP, was auf eine *p*-Leitfähigkeit dieser Verbindungsklasse hindeutet). Es existieren allerdings auch widersprüchliche Ergebnisse von Kuriyama *et al.* [107], der eine *n*-Typ-Leitfähigkeit an LiZnP-Kristallen festgestellt hat.

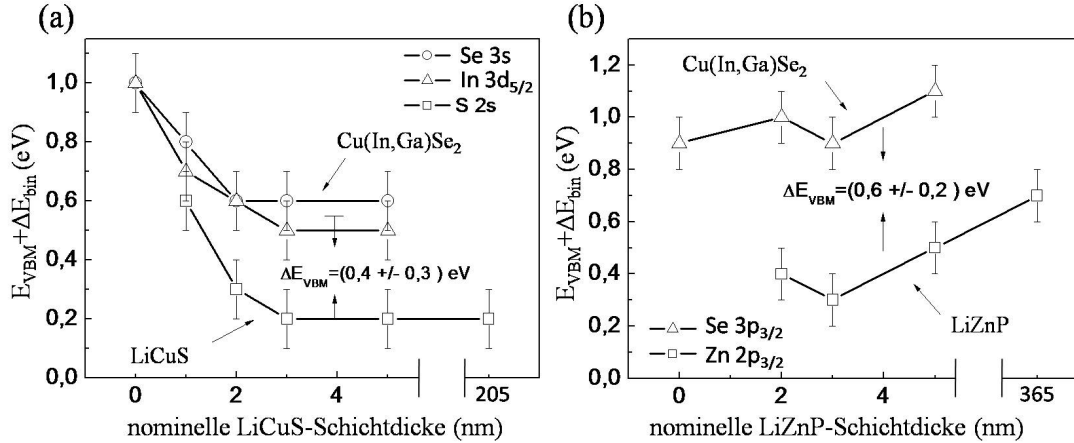


Abbildung 3.22: Die Valenzbandkanten E_{VBM} der LiCuS-, LiZnP- und Cu(In,Ga)Se₂-Schichten zuzüglich der Rumpfniveaushiftungen als Funktion der nominellen LiCuS- bzw. LiZnP-Schichtdicken.

Tabelle 3.10: Der Valenzbandoffset ΔE_{VBM} am LiCuS- bzw. LiZnP/Cu(In,Ga)Se₂-Heterokontakt.

Heterokontakt	ΔE_{VBM} (eV)
CIGSe/LiCuS	$(0,4 \pm 0,3)$
CIGSe/LiZnP	$(0,6 \pm 0,2)$

Der Valenzbandoffset ΔE_{VBM} wurde als Differenz zwischen E_{VBM} der Halbheusler und E_{VBM} der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht aus Abbildung 3.22 (a) und (b) ausgelesen. Die so ermittelten Werte für den Cu(In,Ga)Se₂/LiCuS bzw. LiZnP-Heterokontakt sind in Tabelle 3.10 aufgelistet.

Bei beiden Halbheuslerschichten liegt das Valenzband energetisch im Mittel 0,5eV über dem des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers.

Systematische Fehler bei der Bestimmung der Valenzbandoffsets können nicht ausgeschlossen werden. So können die in Abschnitt 3.4 festgestellten Li₂O-, Cu₂S- bzw. CuS-, Zn₃P₂- bzw. ZnP₂-Spezies sowie Sulfate und Phosphate an den Schichtoberflächen die energetische Lagen der Valenzbandkanten beeinflussen.

3.5.2 Leitungsbandoffset am Halbheusler/Cu(In,Ga)Se₂-Heterokontakt

Aus den in Abschnitt 3.5.1 bestimmten Valenzbandoffsets am LiCuS- bzw. LiZnP/Cu(In,Ga)Se₂-Heterokontakt sowie den in Abschnitt 3.4.1 ermittelten optischen Bandlücken der LiCuS- bzw. LiZnP-Schichten, wurde unter der Annahme $E_g^{opt} = E_g^{el}$ der Leitungsbandoffset berechnet:

$$\Delta E_{LBM} = E_g(\text{Halbheusler}) + \Delta E_{VBM} - E_g(\text{Cu(In,Ga)Se}_2). \quad (3.4)$$

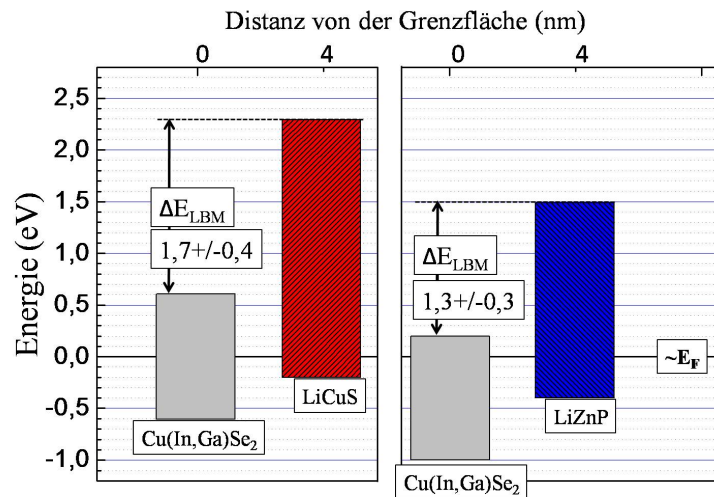


Abbildung 3.23: Schematisches Flachbanddiagramm für den Heterokontakt Cu(In,Ga)Se₂/LiCuS (a) und Cu(In,Ga)Se₂/LiZnP (b). Auf der X-Achse ist die Distanz von der Halbheusler/Cu(In,Ga)Se₂-Grenzfläche eingezeichnet, der sich aus Abbildung 3.22 ergibt.

Mit einer Bandlücke von $(1,2 \pm 0,1)$ eV für die Cu(In,Ga)Se₂-Schicht (siehe Kapitel 2), $(2,50 \pm 0,05)$ eV für die LiCuS-Schicht und $(1,87 \pm 0,05)$ eV für die LiZnP-Schicht, ergibt sich ein schematisches Flachbanddiagramm für den LiCuS- bzw. LiZnP/Cu(In,Ga)Se₂-Heterokontakt (Abbildung 3.23). Die ermittelten Leitungsbandoffsets wurden in Tabelle 3.11 zusammengefasst.

Tabelle 3.11: Der Leitungsbandoffset ΔE_{LBM} am LiCuS- bzw. LiZnP/Cu(In,Ga)Se₂-Heterokontakt.

Heterokontakt	ΔE_{LBM} (eV)
CIGSe/LiCuS	$(1,7 \pm 0,4)$
CIGSe/LiZnP	$(1,3 \pm 0,3)$

Es liegt bei beiden Verbindungen eine *spike*-Situation (positiver Leitungsbandoffset) am Halbheusler/Cu(In,Ga)Se₂-Heterübergang vor. Nach Kapitel 1.5 führt eine Barriere

von $\gtrsim 0,5\text{eV}$ zu Stromverlusten, wenn ein Elektronenfluß über diese Barriere angenommen wird. Ein Leitungsbandoffset von weit über 1eV würde den Photostromtransport aus dem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorber blockieren, wenn ein Halbheusler-Material LiCuS oder LiZnP als Pufferschicht in einer Solarzelle des Schichtsystems $\text{Mo}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2/\text{LiCuS}$ - bzw. $\text{LiZnP}/\text{ZnO}:\text{Al}$ zum Einsatz käme.

3.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Potenzial der ternären XYZ Halbheusler-Materialklasse im Hinblick auf die Verwendbarkeit als mögliche Pufferschichtmaterialien für die Photovoltaik untersucht. Ziel war es, anhand von *ab-initio*-Rechnungen an einer Vielzahl von I-I-VI- und I-II-V-Halbheusler-Verbindungen eine Material-Auswahlprüfung durchzuführen. Als Auswahlkriterien dienten die elektronischen Bandabstände, sowie die für potenziell einsetzbare epitaktische Depositionsmethoden wichtige Gitteranpassung zum Absorbermaterial.

In der Gruppe der I-I-VI- und I-II-V-Halbheusler konnte eine große Anzahl von Verbindungen gefunden werden, die eine Bandlücke aufweisen. Bei Einbeziehung einer rechenbedingten Bandlückenunterschätzung (ca. $1,5\text{eV}$ bei den I-I-VI-Halbheuslern und ca. $0,6\text{eV}$ bei den I-II-V-Halbheuslern) wiesen in der untersuchten I-I-VI-Verbindungsklasse vier Verbindungen LiAgS , KSCu , KAgS und LiCuS Bandlücken im Bereich von ca. $(2-2,3)\text{eV}$ auf. In der untersuchten I-II-V-Verbindungsklasse wiesen acht Verbindungen LiZnP , KCaP , NaMgP , LiMgP , NaCaP , LiCaP , LiCaN und LiMgN Bandlücken im Bereich von ca. $(2-3)\text{eV}$ auf, womit dem Kriterium eines hinreichend geringen Absorptionsverlustes in den potenziellen Puffermaterialien Rechnung getragen werden konnte. Bei vier potenziellen Verbindungen (LiCuS , LiZnP , LiCaN , NaCaN), ließen sich bei theoretischem Einsatz als Pufferschicht in Dünnschicht solarzellen angenommen, hinreichend geringe Absorptionsverluste bzw. Verluste der Kurzschlussstromdichte im Bereich $\lesssim 2\text{mA}/\text{cm}^2$ abschätzen, bei gleichzeitigen Abweichungen der Gitterkonstanten zu den kleinen tetragonalen Gitterkonstanten des $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ im Bereich $\leq 0,2\text{Å}$.

Es konnte gezeigt werden, dass Leitungsbandminima und Valenzbandmaxima im k-Raum insbesondere entlang der Hochsymmetriepunkte X , Γ und L Ähnlichkeiten im Bandverlauf zu CdS bzw. GaP aufzeigen, was auf die elektronische Verwandtschaft zu den binären II-VI- und III-V-Verbindungshalbleitern hindeutet. Diese Ähnlichkeit untermauert die Interpretation der elektronischen I-I-VI- bzw. I-II-V-Halbheusler-Struktur als eine kovalente $(\text{YZ})^-$ -Bindung, bei der zur Ausbildung der 8-Valenzelektronenbindung ein Elektron durch das elektropositive Atom X beigesteuert wird.

Die in dieser Arbeit erstmals gesputterten und experimentell untersuchten LiCuS - bzw. LiZnP -Schichten waren transparent und wiesen Bandlücken im sichtbaren Teil des Lichtspektrums auf. An den LiCuS - bzw. LiZnP -Schichten konnten direkte Bandlücken von $(2,50\pm 0,05)\text{eV}$ bzw. $(1,87\pm 0,05)\text{eV}$ gefunden werden. Diese Werte sowie die Natur der Übergänge ließen eine gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen aus den *ab-initio*-Rechnungen zu.

Bei der LiCuS -Schicht konnte die erwartete und für die *ab-initio*-Berechnungen zugrundegelegte 1;1;1-Stöchiometrie an der Schichtoberfläche innerhalb einer Genauigkeit von ca. 10% bestätigt werden. Bei der LiZnP -Schicht führten zusätzliche Spezies an der Schichtoberfläche (oxidische Verbindungen und Phosphide) zu einer Abweichung von der erwarteten 1;1;1-Stöchiometrie, die für Zn und P im Bereich von 20-70% lag (Zn- und P-Überschuss).

Der Sauerstoffanteil in den Schichten deutete auf Kontaminationen der Sputtertargets hin. Sowohl LiCuS- und LiZnP-Schichten wiesen eine rasche Oxidation an Luft innerhalb von weniger als einer Minute auf.

Die für Solarzellen wichtige Leitungsbandanpassung an der Halbheusler/Cu(In,Ga)Se₂-Grenzfläche wurde analysiert. Der ermittelte Leitungsbandoffset lag für den Cu(In,Ga)Se₂/LiCuS- bzw. LiZnP-Heterokontakt bei $\Delta E_{LBM}=(1,7\pm 0,4)\text{eV}$ und $\Delta E_{LBM}=(1,3\pm 0,3)\text{eV}$. Beide Materialien zeigten *p*-Leitung an der Schichtoberfläche bzw. an der Grenzfläche zum Cu(In,Ga)Se₂.

Nach Kapitel 1.5.1 führt eine Barriere von $\gtrsim 0,5\text{eV}$ zu Stromverlusten, wenn ein Elektronenfluß über diese Barriere angenommen wird. Ein Leitungsbandoffset von weit über 1eV würde den Photostromtransport aus dem Cu(In,Ga)Se₂-Absorber blockieren, wenn ein Halbheusler-Material wie LiCuS oder LiZnP als Pufferschicht in einer Solarzelle des Schichtsystems Mo/Cu(In,Ga)(S,Se)₂/Puffer/ZnO:Al zum Einsatz käme.

Für zukünftige Experimente ist es von Interesse, weitere der in dieser Arbeit berechneten Verbindungen zu synthetisieren. Verbindungen mit direkter Bandlücke wie NaMgP sind, ggf. bei geeigneter Verkapselung, für die kostengünstige Entwicklung von Leuchtdioden (LED) oder Halbleiter-Laser, interessant.

Kapitel 4

Materialsystem Zinkoxysulfid

Für die in Kapitel 1 beschriebenen Dünnschichtsolarzellen ist die Leitungsbandanpassung ΔE_{LBM} am Absorber/Puffer-Heterokontakt für maximale Wirkungsgrade wichtig (siehe Kapitel 1.5).

Nasschemisch oder ALD-(*atomic layer*)-abgeschiedene Zinkoxysulfid (Zn(O,S))-Pufferschichten wurden versuchsweise in effizienten Dünnschichtsolarzellen als Ersatz für die CdS-Schicht eingesetzt [14, 15]. Dabei bestanden nasschemisch abgeschiedene Schichten aus einem Phasengemisch Zn(S,O,OH) [16, 17, 14] und waren in ihrer Komposition nicht frei einstellbar, oder waren wie im Falle von ALD-ZnS_xO_{1-x} mischbar [15].

Die Analyse des potenziell vielversprechenden Materialsystems Zinkoxysulfid Zn(S,O) in Kombination mit einem reaktiven Sputterprozess, und die Untersuchung der elektronischen Grenzflächeneigenschaften am ZnS_xO_{1-x}/Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Heterokontakt im Hinblick auf die Eignung von reaktiv gesputtertem ZnS_xO_{1-x} als Ersatz für die CdS- und i-ZnO-Schicht im Schichtsystem Glas/Mo/Cu(In,Ga)(Se,S)₂/CdS/i-ZnO/ZnO:Al, ist Gegenstand dieses Kapitels. Dabei stellt sich die Frage, ob unter den notwendigen Prozessbedingungen Mischkristalle entstehen, und ob die für Solarzellen wichtige Leitungsbandanpassung am reaktiv gesputterten ZnS_xO_{1-x}/Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Heterokontakt durch Wahl der Zusammensetzung x in einem geeigneten Bereich $\Delta E_{LBM} \approx 0 - 0,5\text{eV}$ (siehe Kapitel 1.5.2) einstellbar ist.

Das Kapitel gliedert sich in drei Teile: Im ersten Teil wird die Oberflächenzusammensetzung reaktiv gesputterter ZnS_xO_{1-x}-Schichten mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht und das S/(S+O)-Verhältniss bestimmt. Im zweiten Teil des Kapitels wird die Kristallstruktur mittels hochaufgelöster Transmissionsmikroskopie (TEM), Röntgenbeugung (XRD) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) analysiert. Im dritten Teil des Kapitels wird die energetische Bandanpassung am reaktiv gesputterten ZnS_xO_{1-x}/Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Heterokontakt als Funktion der Komposition x untersucht.

4.1 Zusammensetzung reaktiv gesputterter ZnS_xO_{1-x}-Schichten

Die Abbildung 4.1 (a, b, c) zeigt eine Übersicht von XPS-Spektren im Bereich der Zn3s-, O1s- und der S2p-Bindungsenergien reaktiv gesputterter Zinkoxysulfid-Schichten als Funktion des O₂-Reaktivgaspartialdruckes. Die Anregungsenergie betrug 1486,6eV (Al K α).

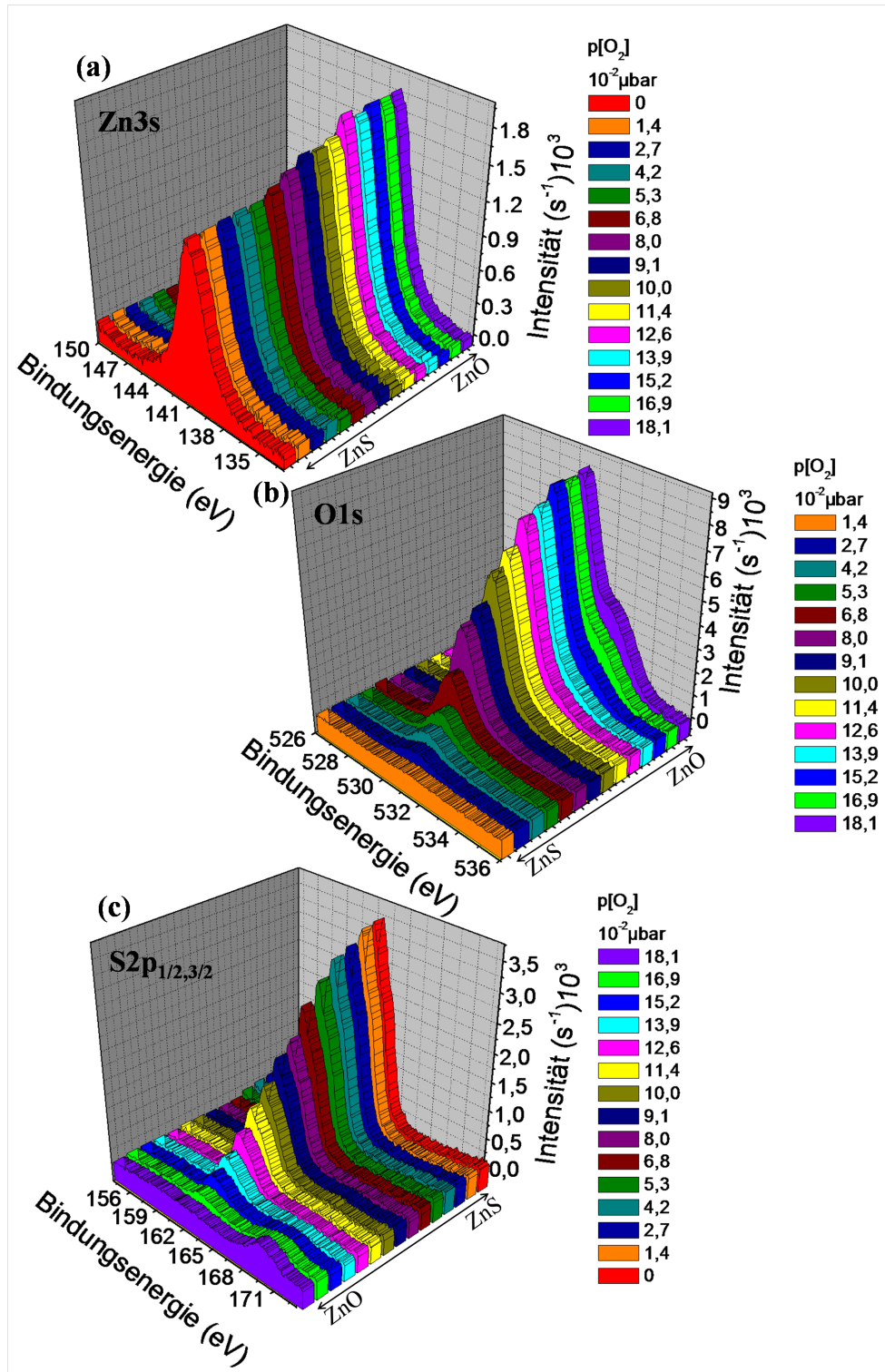


Abbildung 4.1: XPS-Spektren im Bereich der Zn3s- (a), O1s- (b) und der S2p- (c)-Bindungsenergien reaktiv gesputterter Zinkoxysulfid-Schichten (Proben 4.1-27 bis 4.1-42), als Funktion des O_2 -Reaktivgaspartialdruckes. Die Substrattemperatur betrug $200^\circ C$.

Aus den XPS-Spektren in Abbildung 4.1 lässt sich folgern, dass unter den in Tabelle 2.4 angegebenen Prozessparametern und bei Steigerung des O_2 -Reaktivgaspartialdruckes zunehmend Sauerstoff in die Schichten eingebaut wird. Die kontinuierliche Intensitätszunahme des $O1s$ -Rumpfniveaus und die gleichzeitige Abnahme der Intensität des $S2p$ -Niveaus deuten darauf hin, dass sich durch den reaktiven Sputterprozess Zinkoxysulfid-Schichten im gesamten Kompositionsbereich herstellen lassen.

Bei den $O1s$ -Linien wird mit zunehmendem Reaktivgas-Partialdruck die Ausbildung einer Schulter bei einer um ca. 2eV höheren Bindungsenergie deutlich. Dies geht mit einer geringen Erhöhung der $Zn3s$ -Intensität und einer $S2p$ -Linienbildung bei ca. 170eV einher. Im Folgenden werden die in Abbildung 4.1 gezeigten Rumpfniveaus im Detail studiert.

Abbildung 4.2 (a) zeigt das $O1s$ -Niveau der Schichten, die bei einem Reaktivgaspartialdruck $p[O_2]=18,1 \cdot 10^{-2} \mu\text{bar}$ bzw. $p[O_2]=9,1 \cdot 10^{-2} \mu\text{bar}$ gesputtert wurden. Die Bindungsenergien von ca. (530,3-530,6)eV entsprechen denen von ZnO aus der Literatur (529,9eV [157] - 531,3eV [158]). Der Unterschied in der Bindungsenergie zwischen den beiden gezeigten Proben (ca. 0,3eV) deutet auf eine chemisch begründete Verschiebung oder auf eine Verschiebung der Fermienergie (Aufladung) hin. Aufladungseffekte werden im Anhang A3.3 ausführlich untersucht.

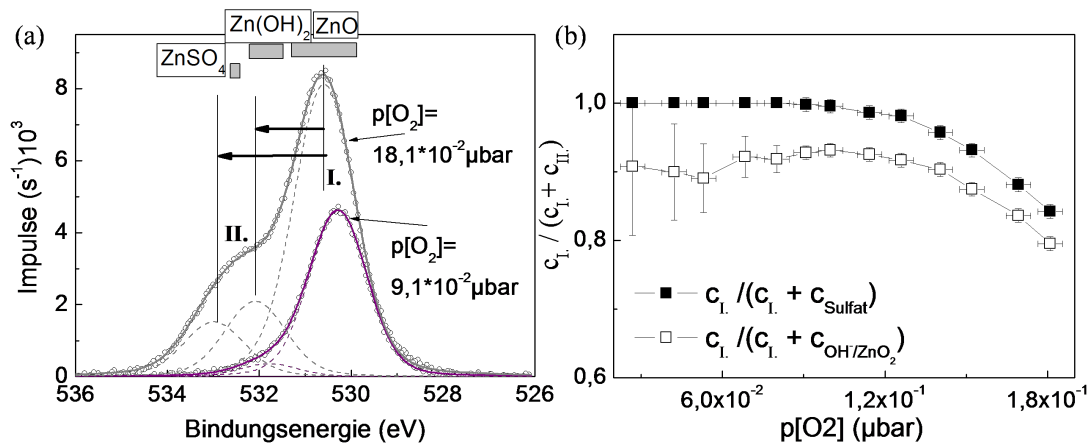


Abbildung 4.2: (a): Das $O1s$ -Rumpfniveau von Zinkoxysulfid-Schichten, die bei einem O_2 -Reaktivgaspartialdruck von $p[O_2]=18,1 \cdot 10^{-2} \mu\text{bar}$ bzw. $p[O_2]=9,1 \cdot 10^{-2} \mu\text{bar}$ gesputtert wurden. Die Substrattemperatur betrug 200°C . (b): Das aus den integralen Linienintensitäten berechnete Konzentrationsverhältnis zwischen Linie (I.) und den Spezies (II.).

Die $O1s$ -Spektren konnten mithilfe von drei Voigtfunktionen angepasst werden, wie die Abbildung 4.2 (a) für die Schicht veranschaulicht, die bei $p[O_2]=18,1 \cdot 10^{-2} \mu\text{bar}$ gesputtert wurde. Dabei wurden feste Linienabstände (ermitteltem aus dem Mittelwert freier Fits) und eine konstante Breite gesetzt.

Die um 1,5eV zu höheren Bindungsenergien verschobene Linie wird in der Literatur meist adsorbierten Hydroxid-Verbindungen zugeordnet [173]. Die Abstände variieren in der Literatur zwischen (1,2-1,9)eV [174, 175, 176, 177, 178], was einem Bindungsenergiebereich von ca. (531,5-532,2)eV entspricht. Diese Spezies wurde in der Literatur mehrfach beschrieben und an ZnO - bzw. $Zn(S,O)$ -Schichten beobachtet, die mit unterschiedlichen

Depositionsmethoden abgeschieden wurden (ALD-ZnO, geputtertes-ZnO, nasschemisches-Zn(S,O), siehe [173, 179, 175]). In dem hier gezeigten Fall ist es denkbar, dass geringe Wassermengen im Sputtergas oder im Sputtertarget zur Bildung einer $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Komponente beitragen.

Die zweite um 2,4eV zu höheren Bindungsenergien verschobene Linie wird erst ab hohen Reaktivgas-Partialdrücken von $p[\text{O}_2] \approx 1,4 \cdot 10^{-2} \mu\text{bar}$ signifikant und kann mit Literaturwerten der O1s-Bindungsenergie für ZnSO_4 (um 532,5eV [180]) in Einklang gebracht werden.

Die ZnSO_4 -Spezies steht in Korrelation mit der ebenfalls ab hohem $p[\text{O}_2]$ ansteigenden, zweiten S2p-Linie um 170eV (siehe Abbildung 4.3), die nach Literatur ebenfalls einer ZnSO_4 -Komponente zugeordnet werden kann (168,9eV [181] - 169,5eV [180]) (dabei entspricht die Bindungsenergie des S2p_{3/2}-Rumpfniveaus bei ca. 161,9eV der von ZnS aus der Literatur (161,2eV [156] - 163,0eV [182])).

Sowohl die $\text{Zn}(\text{OH})_2$ - als auch die ZnSO_4 -Spezies nehmen in ihrer Konzentration ab $p[\text{O}_2]=1,2 \cdot 10^{-2} \mu\text{bar}$ signifikant zu (siehe Abbildung 4.2 (b)).

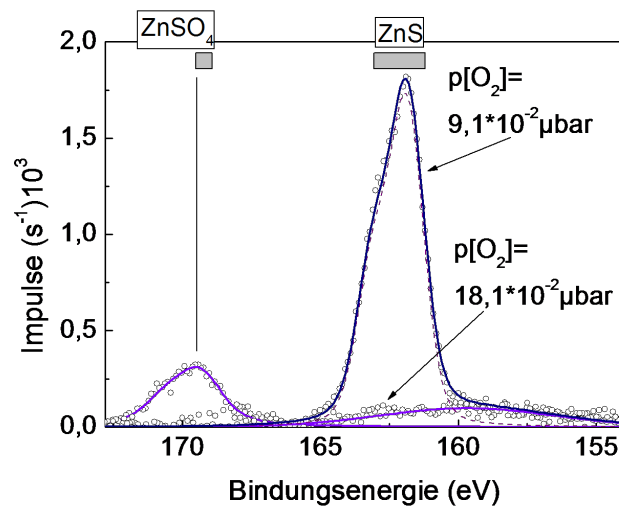


Abbildung 4.3: Das S2p_{1/2,3/2}-Rumpfniveau von Zinkoxysulfid-Schichten, die bei einem O₂-Reaktivgaspartialdruck von $p[\text{O}_2]=18,1 \cdot 10^{-2} \mu\text{bar}$ bzw. $p[\text{O}_2]=9,1 \cdot 10^{-2} \mu\text{bar}$ gesputtert wurden. Die Substrattemperatur betrug 200°C.

Thermodynamisch ist die Bildung von ZnSO_4 gegenüber einer ZnS -, ZnO - bzw. $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Bildung sogar bevorzugt. Die freie Gibbsche Enthalpie von ZnSO_4 wird in der Literatur mit -891,6 KJ/mol angegeben [183], die von ZnS mit -200,0 KJ/mol [85] und die von ZnO mit -320,5 kJ/mol [84]. Zu beachten ist aber, dass im Niederdruckplasma keine thermodynamische Gleichgewichtssituation herrscht, und die Reaktionsabläufe kinetisch dominiert sein können. Der Anstieg der ZnSO_4 -Komponente ab Reaktivgaspartialdrücken von $p[\text{O}_2] \approx 1,4 \cdot 10^{-2} \mu\text{bar}$ zeigt, dass die Bildung dieser Spezies von der angebotenen Reaktivgasmenge abhängt. Ein Reaktivgaspartialdruck $p[\text{O}_2] < 1,4 \cdot 10^{-2} \mu\text{bar}$ reicht offenbar nicht aus, um bei den in Tabelle 2.4 angegebenen Prozessparametern eine signifikante ZnSO_4 -Menge zu bilden.

Abbildung 4.4 zeigt die Zn3s-Linien für die Zn(S,O)-Schichten, die bei $p[\text{O}_2]=18,1 \cdot 10^{-2}$ bzw. $p[\text{O}_2]=0 \mu\text{bar}$ abgeschieden wurden, also nach Abbildung 4.1 (b) und (c) näherungs-

weise entweder nur noch Sauerstoff oder Schwefel enthalten. Bindungsenergien aus der Literatur liegen für ZnO bei ca. (139,2-139,8)eV ([155]-[156]) und für ZnS bei (139,9-140,3)eV ([155]-[156]). Von der Tendenz können diese Werte mit den hier ermittelten Werten von $(139,9\pm 0,1)$ eV bzw. $(140,7\pm 0,1)$ eV in Einklang gebracht werden, insbesondere der Wert für die $p[\text{O}_2]=0$ -Probe liegt aber mindestens um ca. 0,4eV zu hoch. Eine Verschiebung des Fermi-niveaus (Aufladung) kann diese Diskrepanz erklären. Argumente, die eine Aufladung insbesondere der schwefelreichen Proben stützen, werden ausführlich in Kapitel 4.3.3 diskutiert.

Das Zn3s-Rumpfniveau für die $p[\text{O}_2]=18,1\cdot 10^{-2}\mu\text{bar}$ -Probe wurde mithilfe zweier Voigt-funktionen angepasst. Die um ca. 2eV zu höheren Bindungsenergien verschobene Linie kann mit den bereits identifizierten $\text{Zn}(\text{OH})_2$ - bzw. ZnSO_4 -Spezies in Verbindung gebracht werden. Die Linienintensität ist gegenüber der $p[\text{O}_2]=0$ -Probe um rund $0,6\cdot 10^3\text{s}^{-1}$ größer, was auf die höhere Dichte von ZnO im Vergleich zu ZnS hinweist (vergleiche die Gitterparameter in Tabelle 4.1 bzw. 4.2). Zusammen aus den Spektren in Abbildung 4.1 (b) und (c) bzw. aus den daraus ermittelten integralen Intensitäten ergibt sich das O/Zn- bzw. S/Zn-Verhältnis für die Zinkoxysulfidschicht, die bei $p[\text{O}_2]=18,1\cdot 10^{-2}\mu\text{bar}$ bzw. $p[\text{O}_2]=0$ abgeschieden wurden, zu $1,06\pm 0,05$ bzw. $1,07\pm 0,05$ (zur Methode und den erforderlichen Parametern siehe Anhang A.3.1). Diese Werte stehen näherungsweise mit einer 50:50-Stöchiometrie im Einklang, so wie es für ZnO bzw. ZnS zu erwarten ist.

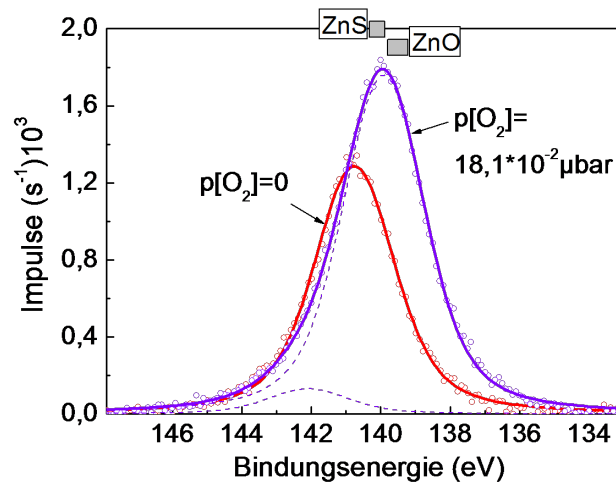


Abbildung 4.4: Das Zn3s-Rumpfniveau von Zinkoxysulfid-Schichten, die bei einem O_2 -Reaktivgaspartialdruck von $p[\text{O}_2]=18,1\cdot 10^{-2}\mu\text{bar}$ bzw. $p[\text{O}_2]=0$ gesputtert wurden. Die Substrattemperatur betrug 200°C .

Untersuchungen von Bär *et al.* an ILGAR-(*ion layer gas reaction*)-abgeschiedenen ZnO-Schichten zeigen, dass die einer $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Spezies zugeordnete Linie mit zunehmender Substrattemperatur abnimmt [175]. In [175] variiert das $\text{ZnO}/(\text{ZnO}+\text{Zn}(\text{OH})_2)$ -Verhältnis zwischen $<0,1$ bei $T_S=(40-90)^\circ\text{C}$ und ca. 0,7 bei $T_S=140^\circ\text{C}$. Im Falle einer $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Bildung ist die Abnahme infolge einer Temperaturinstabilität von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zu erwarten, da diese Verbindung bei geringen Temperaturen (ca. 125°C) nach



in ZnO und Wasserdampf zerfällt [184, 185].

Es hat sich auch bei den hier reaktiv gesputterten Zinkoxysulfidschichten gezeigt, dass die Intensitäten der Zn(OH)_2 - bzw. ZnSO_4 -Linien mit zunehmender Substrattemperatur abnehmen (siehe Abbildung 4.5 (a) und (b), für Zinkoxysulfid-Schichten, die bei $p[\text{O}_2] \approx 9 \cdot 10^{-2} \mu\text{bar}$, und bei Substrattemperaturen zwischen $T_S = \text{RT}$ und 200°C gesputtert wurden; Proben 4.1-43 bis 4.1-47).

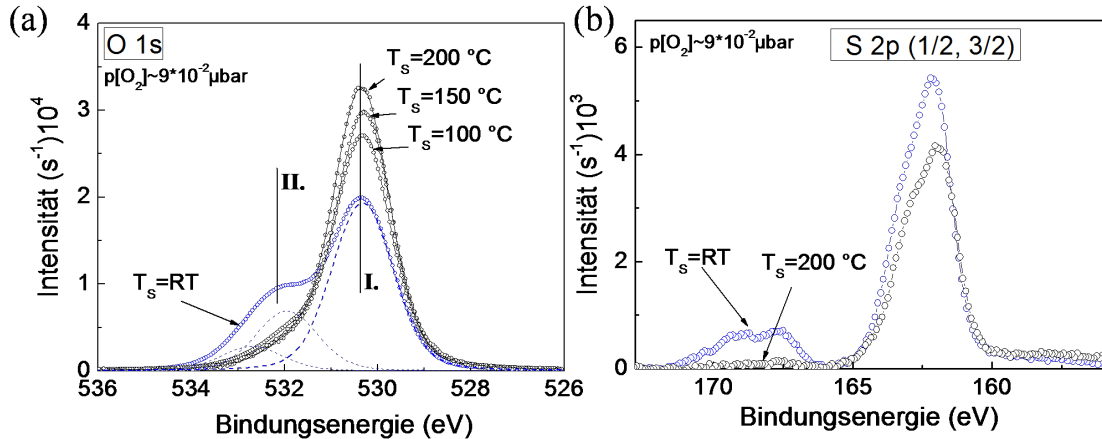


Abbildung 4.5: (a): Das O1s-Rumpfniveau von Zinkoxysulfid-Schichten, die bei Substrattemperaturen zwischen Raumtemperatur und $T_S = 200^\circ\text{C}$ reaktiv gesputtert wurden. (b): Das S2p-Rumpfniveau derselben Proben bei den Substrattemperaturen RT und 200°C . Der Reaktivgaspartialdruck betrug $p[\text{O}_2] \approx 9 \cdot 10^{-2} \mu\text{bar}$.

Dass die in dieser Arbeit einer Zn(OH)_2 -Spezies zugeordnete Linie auch bei $T_S = 200^\circ\text{C}$ gemäß Reaktionsgleichung 4.1 nicht ganz verschwindet (siehe Abbildung 4.2 (b)), deutet auf einen Beitrag einer weiteren Spezies hin. An gesputterten ZnO-Schichten wird eine im Vergleich zur ZnO-Spezies um ca. 2eV zu höheren Bindungsenergien verschobene Linie im Rahmen einer Peroxid (ZnO_2)-Oberflächenspezies diskutiert [186, 187]. Im Phasendiagramm von ZnO ist diese Verbindung existent [188]. An gesputterten Zn(Mg,O) -Schichten hat Erfurth *et al.* [173] diese Oberflächenspezies auf eine Schichtdicke von ca. $(2,4-3,0)\text{\AA}$ abgeschätzt. Eine ähnliche Situation liegt bei epitaktisch gewachsenem MgO vor, an dem eine MgO_2 -Spezies im Bereich der ersten Monolage festgestellt wurde [189].

Mit zunehmender Substrattemperatur zwischen 150 - und 200°C werden die Schichten grundsätzlich schwefelärmer bzw. sauerstoffreicher (siehe Abbildung 4.5 (a) und (b)). Wie auf Seite 78 erläutert, ist die Bildung von ZnO gegenüber ZnS thermodynamisch bevorzugt. Die Abnahme der Schwefelkonzentration bei zunehmender Substrattemperatur deutet darauf hin, dass zusätzlich eine Temperaturabhängigkeit der freien Gibbschen Enthalpien vorliegt.

Ab einer Substrattemperatur von $(150-200)^\circ\text{C}$ haben die Zn(OH)_2 - bzw. ZnSO_4 -Spezies einen minimalen Sättigungswert erreicht (siehe Abbildung 4.5). Aus diesem Grunde wurden die $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten bei dieser Temperatur hergestellt (siehe Abbildungen 4.1 (a), (b)

und (c)). Höhere Temperaturen würden die in Kapitel 4 und 5 verwendeten $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Substrate zerstören.

Die integralen Intensitäten der O1s- und S2p-Rumpfniveaus (Flächen unter den Voigtprofilen) aus Abbildungen 4.1 (b) und (c) wurden für die Bestimmung eines $\text{S}/(\text{S}+\text{O})$ -Verhältnisses von reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten verwendet, die bei den in Tabelle 2.4 angegebenen Prozessparametern abgeschieden wurden. Zur Methode und den erforderlichen Parametern, wie die inelastische mittlere freie Weglänge $\lambda_{\text{IMPF}}(\hbar\omega)$ und die Transmissionsfunktion des Analysators, siehe Anhang A.3.1¹.

Abbildung 4.6 zeigt das $\text{S}/(\text{S}+\text{O})_G$ -Gesamtverhältnis, sowie das $\text{S}/(\text{S}+\text{O})$ -Verhältnis, welches ohne Berücksichtigung der $\text{Zn}(\text{OH})_2$ - bzw. ZnSO_4 -Spezies gebildet wurde. Das letztere wird im Folgenden als Komposition x der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten definiert. Die Genauigkeit der $\text{S}/(\text{S}+\text{O})$ -Verhältnisse liegt im Bereich von $\pm 0,05$.

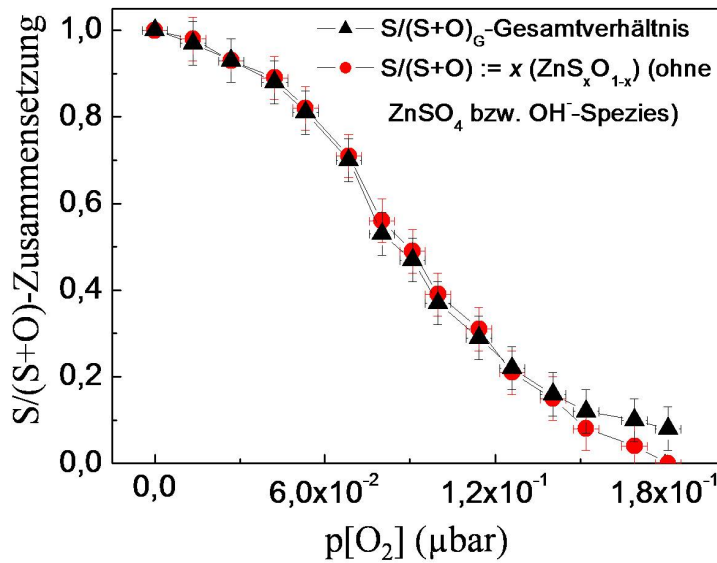


Abbildung 4.6: Das $\text{S}/(\text{S}+\text{O})$ -Verhältnis reaktiv gesputterter $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten, die unter den in Tabelle 2.4 angegebenen Prozessparametern hergestellt wurden. Die Werte wurden anhand der XPS-Spektren aus Abbildung 4.1 (b) und (c) ermittelt.

Der Verlauf des $\text{S}/(\text{S}+\text{O})$ -Verhältnisses als Funktion des O_2 -Reaktivgaspartialdruckes zeigt eine ähnliche Abhängigkeit wie die Depositionsrate von $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ (siehe Abbildung 2.3). Diese Ähnlichkeit deutet darauf hin, dass der reaktive Sputterprozess signifikant durch die Oberflächenbeschaffenheit des Sputtertargets beeinflusst wird. In Kapitel 3 wurde bereits dargelegt, dass ein Teil des Reaktivgases auf der Targetoberfläche reagieren und dadurch die Oberflächenbeschaffenheit verändern kann. Dies beeinflusst sowohl die Depositionsrate (siehe [83] (*Bergs-Modell*)), als auch die Zusammensetzung der Schichten: Je höher der O_2 -Reaktivgaspartialdruck ist, desto mehr Fläche des Targets wird durch die ZnO -Spezies

¹Die Anhebung des Untergrundes um 160 eV bei allen S2p-Spektren (Abbildung 4.3) wurde als breites Voigtprofil mit konstanter Breite und Intensität für alle Spektren mit unterschiedlichem $p[\text{O}_2]$ gleich berücksichtigt.

abgedeckt und die Schichten werden sauerstoffreicher. Bei Schichten, die bei einem Reaktivgaspartialdruck von $p[\text{O}_2]=18,1 \cdot 10^{-2} \mu\text{bar}$ gesputtert wurden, existiert nur noch ZnO zusammen mit den $\text{Zn}(\text{OH})_2$ - bzw. ZnSO_4 -Verbindungen, die ca. $\Delta S/(S+O)=0,1$ ausmachen ($S/(S+O)_G \approx 0,1$).

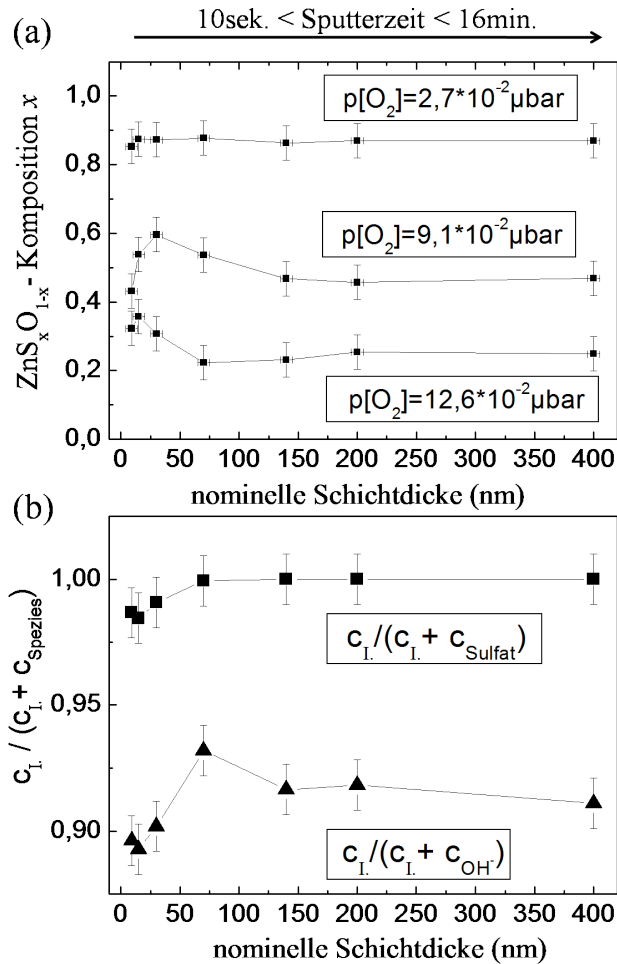


Abbildung 4.7: (a) Komposition x reaktiv gesputterter $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten, die bei O_2 -Reaktivgaspartialdrücken von $p[\text{O}_2]=(2,7 \cdot 10^{-2}, 9,1 \cdot 10^{-2}$ und $1,3 \cdot 10^{-2}) \mu\text{bar}$ und in unterschiedlichen nominellen Schichtdicken zwischen (9-400)nm hergestellt wurden. (b) Das Konzentrationsverhältnis zwischen den integralen Intensitäten der Linie I. und II. (OH^- - bzw. ZnSO_4 -Spezies) als Funktion der nominellen Schichtdicken (für die Probe $p[\text{O}_2]=12,6 \cdot 10^{-2} \mu\text{bar}$).

Im Folgenden wurde überprüft, ob die Oberflächenzusammensetzung bzw. die Komposition x der reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten von den Sputterzeiten bzw. den nominellen Schichtdicken abhängen. Abbildung 4.7 (a) zeigt die Komposition x dreier Proben, die bei O_2 -Reaktivgaspartialdrücken von $p[\text{O}_2]=(2,7 \cdot 10^{-2}, 9,1 \cdot 10^{-2}$ und $1,3 \cdot 10^{-2}) \mu\text{bar}$ und in unterschiedlichen nominellen Schichtdicken zwischen (9-400)nm hergestellt wurden.

Innerhalb eines Fehlerintervalls von $x \pm 0,05$ existiert kein systematischer Gradient, und

die Oberflächenzusammensetzung ändert sich innerhalb eines Schichtdickenbereichs zwischen 50– und 400nm nicht signifikant.

Dennoch zeigt sich bei den sauerstoffreichen Proben im Bereich der ersten (9-30)nm ein Maximum mit einer um ca. 0,1 größeren Komposition x . Die Konzentrationen der OH^- - bzw. ZnSO_4 -Spezies nehmen mit zunehmender $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichtdicke ab (siehe Abbildung 4.7 (b), dargestellt für die Probe, die bei $p[\text{O}_2]=12,6\cdot 10^{-2}\mu\text{bar}$ gesputtert wurde). Der Schwefelüberschuss im Schichtdickenbereich um 30nm deutet auf ein vermindertes Sauerstoffangebot hin, welches auf eine vermehrte Bildung der OH^- - bzw. ZnSO_4 -Spezies zu Beginn des Sputterprozesses hinweist. Offenbar hat sich zu Beginn des Sputterprozesses noch keine Gleichgewichtssituation eingestellt.

In Abbildung 4.7 ist zu beachten, dass die Schichtdicken der Proben bei $p[\text{O}_2]=(2,7\cdot 10^{-2}$ und $1,3\cdot 10^{-2})\mu\text{bar}$ abwechselnd gesputtert wurden, was ein Hinweis auf die Stabilität des Prozesses darstellt (der Prozess zeigt kein Gedächtnis).

4.2 Kristallstruktur reaktiv gesputterter $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten

In diesem Kapitel soll geklärt werden, ob die reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten im gesamten Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 1$ mischbar sind, d.h. Mischkristalle bilden, oder ob eine Koexistenz von Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegt. Mischkristalle werfen die Frage nach Existenzbereichen bzw. Mischungslücken und Phasenkoexistenz nach Domänenbildung auf, d.h. die Frage nach lokal begrenzten Bereichen unterschiedlicher Zusammensetzung.

Das Kapitel gliedert sich wie folgt: Einleitend werden Literaturdaten zum Zn-S-, Zn-O- und Zn-S-O-System diskutiert. Anschließend werden $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten mithilfe hochauflösender Transmissionsmikroskopie (TEM) auf deren Kristallstruktur und Homogenität untersucht. Ergänzend dazu wird die Fernordnung anhand von Röntgenbeugung (XRD) analysiert, mit deren Hilfe der Zusammenhang zwischen Gitterparameter und Zusammensetzung abgeleitet und Informationen über mögliche Phasenbildungen gewonnen werden. Mithilfe von Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) wird die strukturelle Nahordnung um das Zentralatom Zn analysiert, womit innerhalb eines atomaren Maßstabes Rückschlüsse auf die Mischbarkeit der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten geschlossen werden.

4.2.1 Phasen in den Zn-S-, Zn-O- und Zn-S-O-Systemen

Sowohl ZnS als auch ZnO stellen den äußersten Randbereich des in dieser Arbeit untersuchten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Systems mit $0 \leq x \leq 1$ dar, weshalb diese im Folgenden diskutiert werden.

Zn-S-System

Nach dem im Wesentlichen auf thermodynamischen Berechnungen basierenden Phasendiagramm des Zn-S-Systems für Atmosphärendruck in [190], existiert ZnS nur stöchiometrisch und kristallisiert in der α , β - und γ -Modifikation. Unter atmosphärischem Druck existieren nur zwei stabile Phasen: Die α -Phase (kubisch, Sphalerit-Typ) im Temperaturbereich $T \leq 1293\text{K}$ und die β -Phase (hexagonal, Wurtzit-Typ) $T \geq 1293\text{K}$. In einigen Literaturquellen wird die Übergangstemperatur kontrovers diskutiert [191]. In zahlreichen Litera-

turquellen finden sich Angaben über die Existenz der β -Phase auch bei Raumtemperatur [192, 193, 194, 195], was auf den metastabilen Existenzbereich dieser Phase hindeutet. In [196] wird die Ausbildung unterschiedlicher Modifikationen auf den geringen Unterschied in den Gesamtkristallenergien zwischen den verschiedenen ZnS-Phasen zurückgeführt. Nach [197] geht die α -Phase bei Raumtemperatur unter hohem Druck ($p > 185$ kbar) in die γ -Phase über. Eine weitere Hochdruckphase im Zn-S-System ist ZnS_2 [198].

Die Kristallparameter der α und β -Phasen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Kristallparameter und Existenzbereiche für die in dieser Arbeit relevanten ZnS-Modifikationen bei Atmosphärendruck.

Phase	α -ZnS [199]	β -ZnS [200]
Existenzbereich T (K)	≤ 1293	≥ 1293 $\leq 1293\text{K}^{**}$
Zn/(Zn+S)	0,50	0,50
Kristallsystem Raumgruppe	kubisch $F\bar{4}3m$	hexagonal P63mc
Gitterkonstante (\AA)	$a=5,411$	$a=3,823$ $b=6,261$
		**metastabil

Zn-O-System

Nach dem schematischen Phasendiagramm des Zn-O-System bei Atmosphärendruck nach [188], existiert ein schmaler Kompositionsbereich um $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{O})=0,50$ für hexagonales ZnO (Wurtzit-Typ) bis zu Temperaturen $T > 1000$ K, welches als normale Niederdruckphase anzusehen ist [201]. Um $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{O})=0,67$ existiert kubisches ZnO_2 (Pyrit-Typ), zu dessen genauem Existenzbereich (Transformations Temperaturen) keine Informationen vorliegen. Nach [188] existiert eine weitere, aber metastabile kubische ZnO-Modifikation (Sphalerit-Typ) bei Raumtemperatur, die auch bei dünnen ZnO-Schichten gefunden wurde [202]. Ashrafi *et al.* [203] hat gezeigt, dass sich diese Modifikation auf kubischem Substrat (ZnS/GaAs) stabilisieren lässt. Im folgenden wird die hexagonale ZnO-Modifikation als β -ZnO definiert und die metastabile, kubische ZnO-Modifikation als α -ZnO. Unter hohem Druck ($p > 9,1$ GPa) existiert eine stabile kubische ZnO-Modifikation (NaCl-Typ) [204].

Die Kristallparameter der β - und α -Phase sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Zn-S-O-System

Für das ternäre Zn-S-O-System konnte kein Phasendiagramm in der Literatur gefunden werden. Nach [206] gibt es Hinweise auf im thermodynamischen Gleichgewicht stabile $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Kristalle in zwei schmalen Kompositionsbereichen zwischen $0 \leq x \leq 0,05$ und $0,96 \leq x \leq 1$ (hergestellt durch chemische Transportreaktionen bei Temperaturen um 1200 K). Demnach liegt eine Mischungslücke zwischen $0,05 < x < 0,96$ vor. Vermutlich ist diese Mischungslücke auf die bei $T=RT$ und $p=1\text{At}$ unterschiedlichen Kristallstrukturen von ZnS und ZnO (siehe Tabelle 4.1 bzw 4.2) zurückzuführen [206]. Im ZnO-nahen Kompositionsbereich sind diese

Tabelle 4.2: Kristallparameter und Existenzbereiche für die in dieser Arbeit relevanten ZnO-Modifikationen bei Atmosphärendruck.

Phase	β -ZnO [205]	α -ZnO [203, 188]
Existenzbereich T (K)	bis über 1000	RT **
Zn/(Zn+O)	0,50	0,50
Kristallsystem	hexagonal	kubisch
Raumgruppe	P63mc	F $\bar{4}3m$
Gitterkonstante (Å)	$a=3,250$ $b=5,207$	$a=4,47-4,63$
		**metastabil

Kristalle hexagonal (Raumgruppe P63mc) und im ZnS-reichen Bereich kubisch (Raumgruppe F $\bar{4}3m$). Analog zu den Zn-S- bzw. Zn-O-Systemen werden im Folgenden die hexagonale Phase als β -ZnS $_x$ O $_{1-x}$ und die kubische als α -ZnS $_x$ O $_{1-x}$ bezeichnet.

Im Gegensatz zu den beschriebenen Volumeneigenschaften wird für ALD-abgeschiedene ZnS $_x$ O $_{1-x}$ -Filme von einer Mischbarkeit im gesamten Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 1$ berichtet ($T=RT, p=1At$), bei der im Bereich $x < 0,5$ die β -Phase und im Bereich $x > 0,7$ eine Phasenkoexistenz der α - und β -Phase vorliegt. Im Bereich $0,5 < x < 0,7$ sind die Schichten amorph [15]. Meyer *et al.* [82] hat für reaktiv gesputterte ZnS $_x$ O $_{1-x}$ -Schichten (Substrattemperatur > 600 K) eine durchgehende Mischbarkeit im gesamten Kompositionsbereich festgestellt, wobei die Schichten in der β -Phase vorlagen.

4.2.2 Analyse der Kristallstruktur reaktiv gesputterter ZnS $_x$ O $_{1-x}$ -Schichten, Transmissionmikroskopie TEM

Elektronentransmissionsmikroskopie (TEM) ist eine Standardtechnik für die Aufnahme von hochauflösenden Bildern. Details zu dieser Methode sind z.B. in [207] nachzulesen. Die Probenquerschnitte wurden durch Lammellenpräparation mithilfe eines fokussierten Ionenstrahls (FEI-Helios NanoLab 600i, Universität Jena) hergestellt (Details siehe [208]).

Es wurden TEM-Querschnittsaufnahmen von reaktiv gesputterten ZnS $_x$ O $_{1-x}$ -Schichten im Kompositionsbereich $0,2 \leq x \leq 0,9$ auf Cu(In,Ga)(Se,S) $_2$ -Substraten (Proben 4.2.3-14 bis 4.2.3-17, siehe Tabelle 2.7) untersucht. Die Abbildung 4.8 zeigt eine Übersichtsaufnahme eines untersuchten Querschnitts, in der rechts die Cu(In,Ga)(Se,S) $_2$ -Schicht, in der Mitte die ca. 65nm dicke ZnS $_x$ O $_{1-x}$ -Schicht und links der Platinkontakt zu sehen ist (schwarz). Die Cu(In,Ga)(Se,S) $_2$ -Kristallite besitzen eine Größe von mehreren hundert Nanometern bis einigen Mikrometern. Das ZnS $_x$ O $_{1-x}$ bildet eine geschlossene Schicht an der Grenzfläche.

In Abbildung 4.9 ist eine hochaufgelöste TEM-Aufnahme im Bereich der Cu(In,Ga)(Se,S) $_2$ /ZnS $_x$ O $_{1-x}$ -Grenzfläche für die ZnS $_x$ O $_{1-x}$ -Schicht mit einer Komposition $x=(0,38 \pm 0,05)$ gezeigt. Der eingefügte Ausschnitt zeigt die Gitterebenenabstände der ZnS $_x$ O $_{1-x}$ -Schicht und die des Cu(In,Ga)(Se,S) $_2$ -Substrates. Für die Bestimmung der Gitterebenenabstände wurde aus dem Ausschnitt 1 und 2 mithilfe einer Fourier-Transformation jeweils ein Diffraktogramm erstellt (Abbildung 4.9 rechts). Der Abstand vom Mittelpunkt zu den Beugungspunkten gibt die reziproken Gitterebenenabstände an, die mithilfe der Software *Gatan Digital Micrograph* [209] ausgelesen wurden. Der Fehler beim Auslesen wurde für die ZnS $_x$ O $_{1-x}$ -Schicht durch mehrmaliges Ausmessen zu 0,05/nm bestimmt und für die

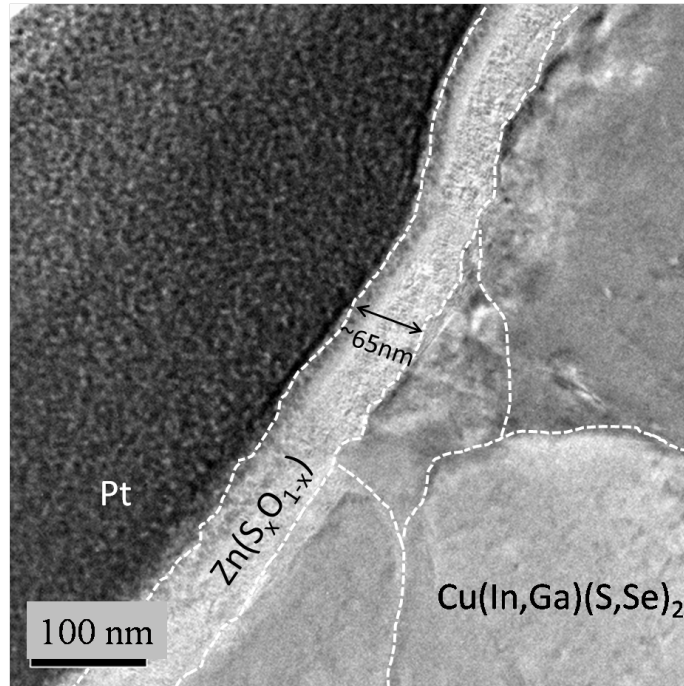


Abbildung 4.8: TEM-Übersichtsaufnahme des $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2/\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichtsystem. Rechts sind die $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Kristallite zu sehen, die von der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schicht vollständig bedeckt sind. Links befindet sich ein Platin-Kontakt.

$\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ aufgrund schärfer abgegrenzten Beugungspunkten auf ($\pm 0,02/\text{nm}$).

Für die Zuordnung der Gitterebenenabstände zu den korrespondierenden Gitterebenen hkl wurde die Annahme gemacht, dass sich die Gitterkonstanten linear mit der Zusammensetzung ändern (Vegards-Gesetz [210]):

$$a(\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}) = xa(\text{ZnS}) + (1-x)a(\text{ZnO}) \quad (4.2)$$

mit x der Komposition und a den Gitterkonstanten für ZnO bzw. ZnS (siehe Tabelle 4.1 bzw. 4.2). Diese Annahme wird für reaktiv gesputterte $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten durch Literatur gestützt [82]. Die Gitterebenenabstände d_{hkl} ergeben sich dann aus der bekannten Beziehung für die reziproken Gittervektoren (siehe z.B. in [211]).

Für die Oberfläche der $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Schicht aus Abbildung 4.9 ergibt sich der Gitterebenenabstand zu $(3,27 \pm 0,02) \text{ \AA}$.

In Kapitel 2 wurde gezeigt, dass die $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Schichten an der Oberfläche praktisch kein Gallium enthalten. Nach den Gitterkonstanten aus Tabelle 1.1 für CuInSe_2 bzw. CuInS_2 ergeben sich theoretisch erwartete Gitterebenenabstände $d_{112}=3,36 \text{ \AA}$ bzw. $d_{112}=3,20 \text{ \AA}$. Demnach liegt der hier ermittelte Wert des Gitterebenenabstandes $d=(3,27 \pm 0,02) \text{ \AA}$ gemäß eines gewissen S-Gehaltes zwischen diesen Werten. Die Vorzugsrichtung der $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Schicht entspricht dem (112)-Reflex, was für Chalkopyritoberflächen oft in der Literatur gefunden wird [212]. Bei Annahme von Vegards-Gesetz folgt aus $d=(3,27 \pm 0,02) \text{ \AA}$ ein S-Gehalt von $(0,54 \pm 0,12)$ an der Oberfläche, was in guter Übereinstimmung mit dem Wert von ca. 0,5 aus [33] steht.

Für die $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten der Proben 4.2.3-14 bis 4.2.3-17 mit einer Komposition

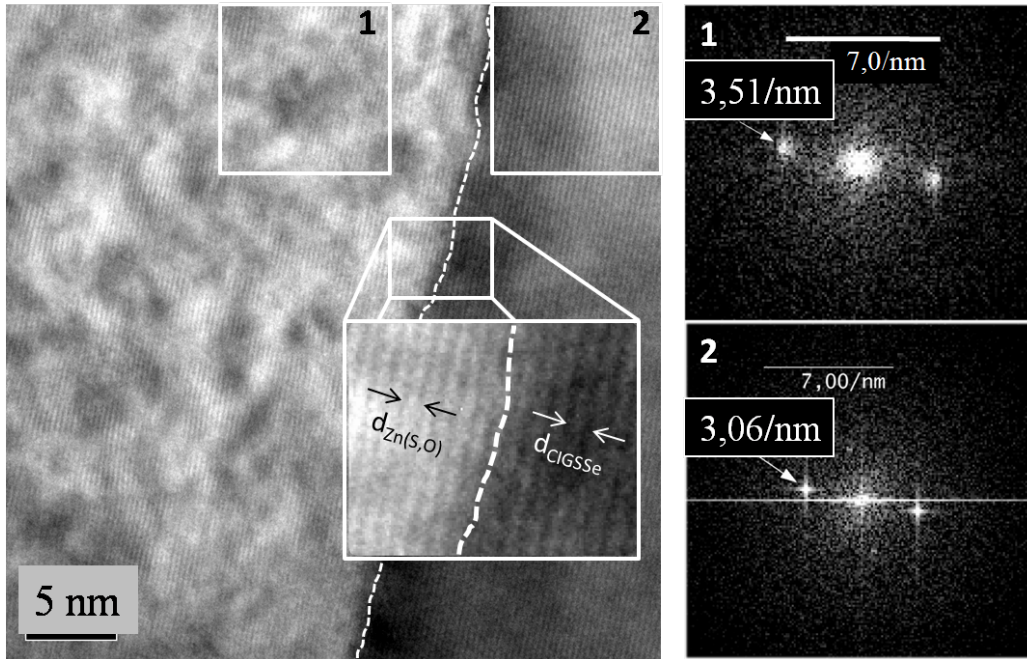


Abbildung 4.9: Hochaufgelöste TEM-Aufnahme der Grenzfläche $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2/\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ an der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schicht mit der Komposition $x=0,39\pm 0,05$. Im vergrößerten Ausschnitt sind die Gitterebenenabstände zu erkennen. Die Diffraktogramme rechts wurden mittels Fouriertransformation aus den Bereichen 1 und 2 erzeugt.

$x=(0,21, 0,38, 0,55, 0,93)\pm 0,05$ (Abbildungen 4.10 und 4.11) wurden TEM-Aufnahmen ausgewertet, die bei der Hälfte der Schichtdicke aufgenommen wurden (Distanz zum $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2 \approx 30\text{nm}$). Um eine möglichst hohe Auflösung der aus den TEM-Bildern erzeugten Diffraktogrammen zu erlangen, wurde der gesamte Bildausschnitt transformiert, der dann mehr als 30nm Kantenlänge besitzt und damit etwa die Hälfte der gesamten Schichtdicke erfasst.

Im Folgenden wurden alle Gitterebenenabstände anhand der gezeigten Diffraktogrammen bestimmt und gegen die jeweilige Komposition der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schicht in Abbildung 4.12 eingetragen. Dabei wurden die Werte, die anhand der prominentesten Beugungspunkte bestimmt wurden, durch einen kleinen Kreis markiert. Zusätzlich wurden einige, die für die jeweiligen $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Kompositionen theoretisch nach Gleichung 4.2 erwarteten Gitterebenenabstände als durchgezogene Linien in die Abbildung 4.12 eingetragen.

Entsprechend den Abbildungen 4.10 (a) bzw. 4.11 (a) und (b), in denen verschiedenen kristalline Orientierungen zu erkennen sind, konnten aus den dazugehörigen Diffraktogrammen zahlreiche Beugungspunkte herausgelesen werden. Für Probe 4.2.3-17 ($x=(0,21\pm 0,05)$, Abbildungen 4.10 (a)) lassen sich diese sowohl der hexagonalen P63mc-Struktur als auch der kubischen F43m-Struktur zuordnen (siehe Abbildung 4.12), wobei d_{0002} , d_{200} und $d_{10\bar{1}2}$ nicht genau auf der theoretisch erwarteten Linie liegen (Abweichungen $\leq 0,1\text{\AA}$). Diese Abweichungen deuten auf stöchiometrischen Abweichungen, Stapelfehler und/oder Kristallverspannungen hin. Die intensivsten Beugungspunkte und deren Gitterebenenabstände d_{0002} und $d_{10\bar{1}1}$ gehören zu der P63mc-Struktur, was mit den stabilen Phasen (Kapitel 4.2.1)

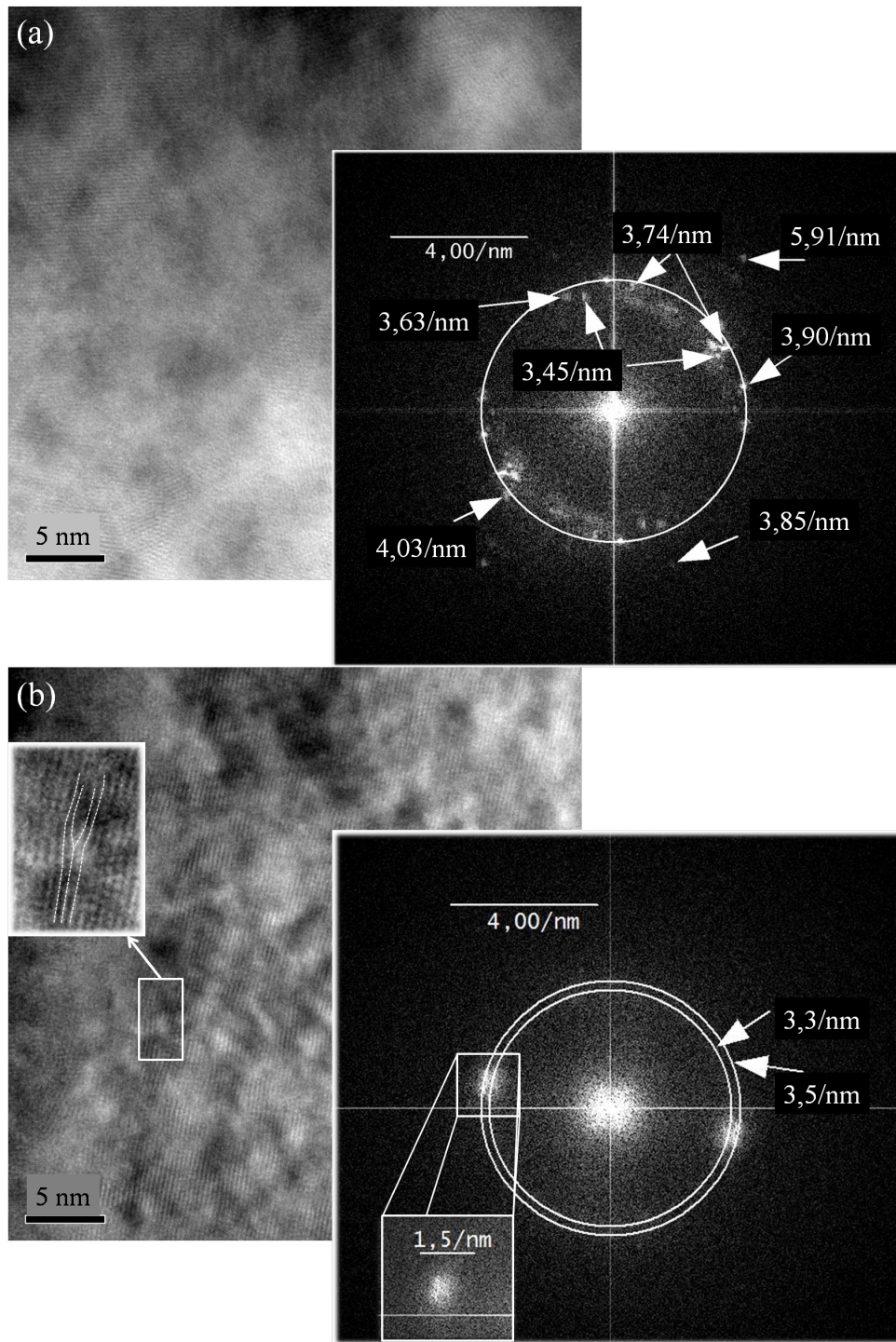


Abbildung 4.10: Hochaufgelöste TEM-Aufnahmen an $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten der Proben 4.2.3-17 (a) bis 4.2.3-16 (b) mit einer Komposition $x = (0,21 \pm 0,05)$ bzw. $x = (0,38 \pm 0,05)$. Das $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Substrat befindet sich ca. 30 nm rechts. Jeweils rechts ist das Diffraktogramm im reziproken Raum der kompletten TEM-Aufnahme abgebildet.

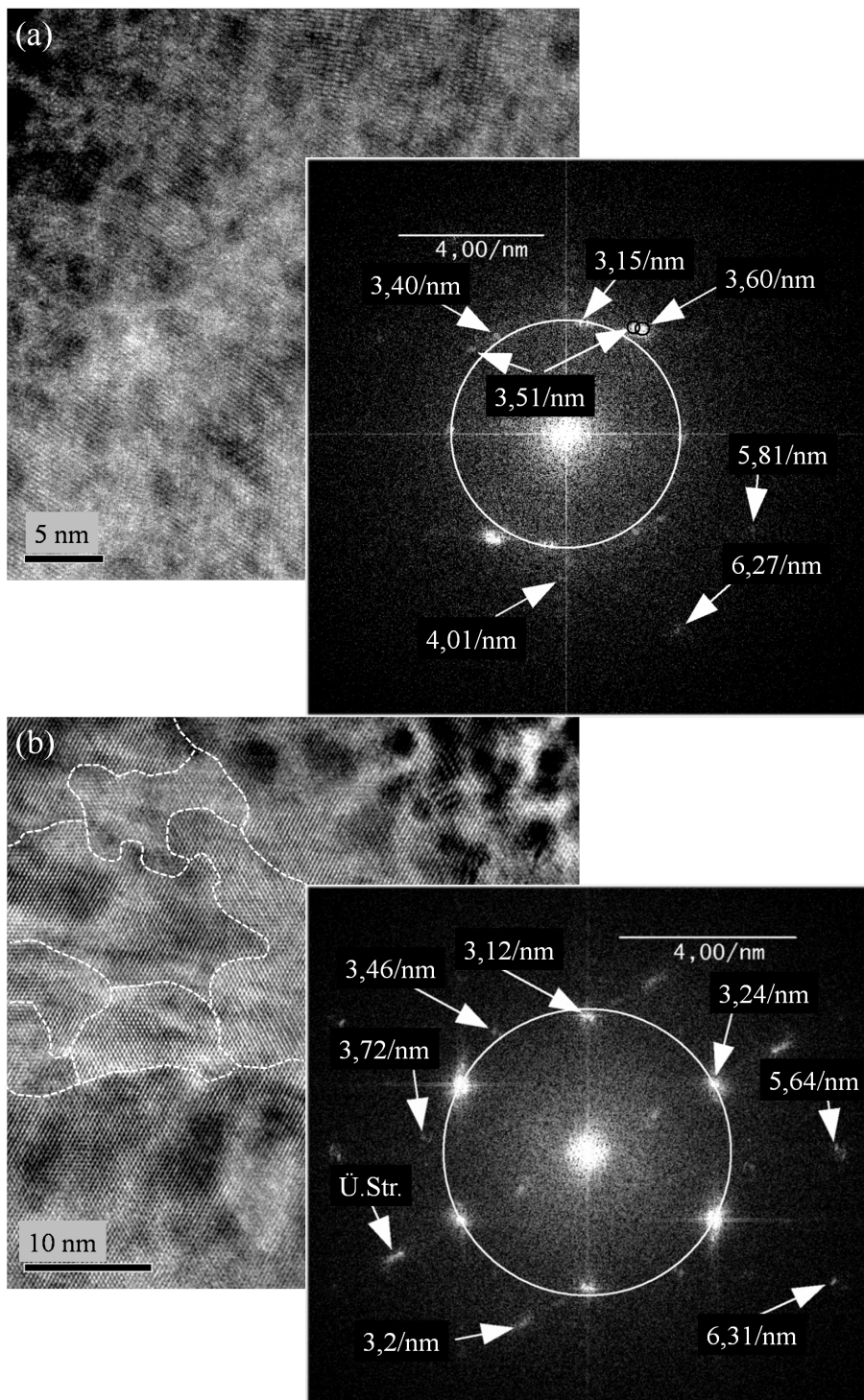


Abbildung 4.11: Hochaufgelöste TEM-Aufnahmen an $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten der Proben 4.2.3-15 (a) bis 4.2.3-14 (b) mit einer Komposition $x=(0,55\pm 0,05)$ bzw. $x=(0,93\pm 0,05)$. Das Cu(In,Ga)(Se,S)_2 -Substrat befindet sich ca. 30 nm rechts. Jeweils rechts ist das Diffraktogramm im reziproken Raum der kompletten TEM-Aufnahme abgebildet.

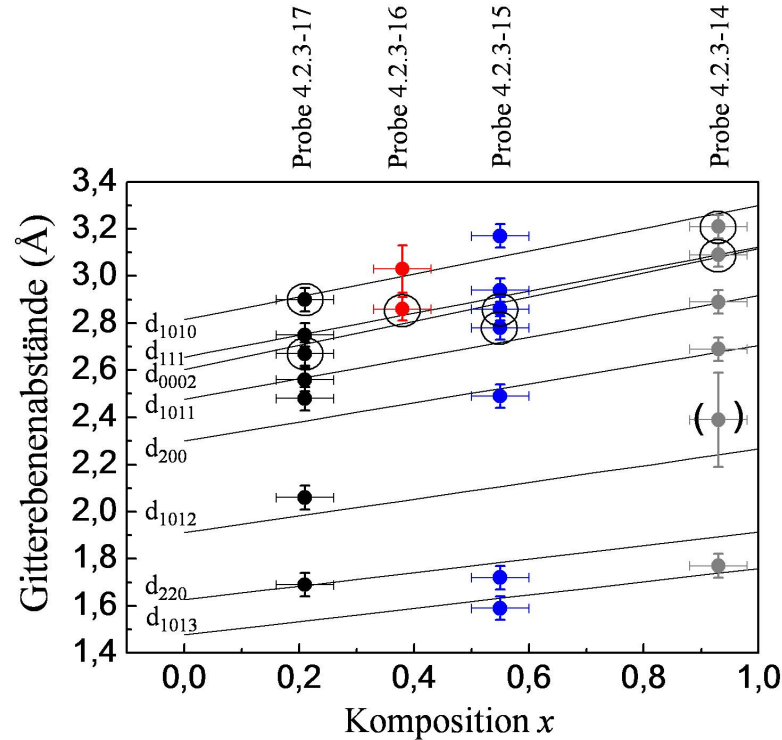


Abbildung 4.12: Die aus den Diffraktogrammen extrahierten Gitterebenenabstände als Funktion der Komposition x der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten. Durchgezogene Linien symbolisieren theoretische Werte bei Annahme von Vegards Gesetz (Gleichung 4.2).

übereinstimmt.

Ein ähnliches Bild zeigt sich für die Proben 4.2.3-15 und 4.2.3-14 ($x=(0,55\pm 0,05)$ bzw. $x=(0,93\pm 0,05)$). Auch hier sind die prominentesten Beugungspunkte der hexagonalen P63mc-Struktur zuzuordnen. Allerdings liegen insbesondere bei der Probe 4.2.3-15 unsystematische Abweichungen $\leq 0,1\text{Å}$ zwischen den experimentellen Gitterebenenabständen und den theoretisch erwarteten Gitterebenenabständen vor. Bei Probe 4.2.3-14 liegt der kubische Gitterebenenabstand d_{111} und der hexagonale d_{0002} Gitterebenenabstand so dicht beieinander, dass man sie innerhalb der experimentellen Auflösung von ca. $\pm 0,05\text{Å}$ nicht trennen kann. Nach Kapitel 4.2.1 wäre für S-reiche Schichten die kubische Struktur stabil.

Die auf der Verlängerungslinie des Beugungspunktes bei $3,24/\text{nm}$ liegenden weiteren Beugungspunkte der Probe 4.2.3-14 (Abbildungen 4.11 (b)) deuten auf eine Überstruktur hin. Der Beugungspunkt bei $3,2/\text{nm}$ ist sehr diffus, ist aber dennoch innerhalb des großen Fehlerintervalls mit dem theoretisch erwarteten Gitterebenenabstand $d_{10\bar{1}2}$ vergleichbar.

Bei der Probe 4.2.3-16 ($x=(0,38\pm 0,05)$) liegen ausgehend von Abbildung 4.9 die Gitterebenenabstände bei $(2,85 \pm 0,05)\text{Å}$ und sind innerhalb der Genauigkeit von ca. $\pm 0,5\text{Å}$ d_{111} bzw. d_{0002} zuzuordnen. Der Beugungspunkt kann auch als zwei dicht beieinanderliegende Punkte interpretiert werden, mit einem zweiten Maximum bei $3,3/\text{nm}$ ($(3,03 \pm 0,10)\text{Å}$ entsprechend $d_{10\bar{1}0}$, durch den zweiten Kreis symbolisiert). In Abbildung 4.10 (b) sind Kristallstapelfehler zu sehen. Da die kubische Struktur durch eine ABC...-Stapelfolge und die hexagonale Struktur durch eine ABAB...-Stapelfolge charakterisiert ist, kann ein Sta-

pelfehler zu Änderungen in der lokalen Phase führen.

Die aus den Diffraktogrammen ermittelten Beugungspunkte können mit den theoretisch erwarteten Gitterebenenabständen für die hexagonale P63mc-Struktur bzw. der kubischen F43m-Struktur in Einklang gebracht werden, womit zwischen $x=0,2$ und $0,9$ ein Phasengemisch aus beiden Strukturen vorliegt. Diese Beobachtung kann sowohl mit den in Abschnitt 4.2.1 dargelegten Stabilitätsbereichen der ZnO- bzw. ZnS-Phasen in Einklang gebracht werden, als auch mit den Ergebnissen an ALD-abgeschiedene $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten aus der Literatur [15].

Es liegen keine eindeutigen Hinweise auf scharf abgegrenzte Domänen unterschiedlicher Gitterparameter (Zusammensetzung) vor. Die Unschärfe einiger Gitterebenenabstände (siehe z.B. Abbildung 4.10 (b)), bzw. die Abweichungen einiger Gitterebenenabstände zwischen Messwert und den theoretischen Werten (siehe Abbildung 4.12), können durch Kristallstapelfehler oder durch kontinuierliche Variationen in der Zusammensetzung, z.B. hervorgerufen durch Schwankungen der Substrattemperatur während der Probenpräparation (siehe Kapitel 4.1), verursacht sein.

In Abbildung 4.11 (b) (Probe 4.2.3-14, $x=(0,93\pm 0,05)$) wurde für eine Abschätzung der Kristallitgröße angenommen, dass Bereiche mit unterschiedlichen kristallinen Orientierungen verschiedenen Kristalliten zuzuordnen sind. Die Kristallitgröße wurde so auf ca. (5-20)nm abgeschätzt.

4.2.3 Analyse der Kristallstruktur reaktiv gesputterter $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten, Röntgenbeugung XRD

Röntgenbeugung (XRD) wurde an reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten im Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 1$ an den Proben 4.2.3-1 bis 4.2.3-13 (Quarzglas-Substrate, Schichtwachstum ohne Gitteranpassung zum Substrat, siehe Tabelle 2.6) und an den Proben 4.2.3-18 bis 4.2.3-26 (Cu(In,Ga)(Se,S)_2 -Absorber-Substrat, siehe Tabelle 2.7) gemessen. Messungen wurden in der *grazing incidence* Konfiguration durchgeführt (siehe z.B. [213] bzgl. XRD-Methoden).

Abbildung 4.13 zeigt die Röntgenbeugungs-Diffraktogramme der Proben 4.2.3-1 bis 4.2.3-13 im 2θ -Bereich der in Kapitel 4.2.2 gefundenen prominentesten (0002)- bzw. (111)-Reflexe der hexagonalen P63mc-Struktur bzw. der kubischen F43m-Struktur. Es sei darauf hingewiesen, dass die Schichtdicken dieser Probenserie von ca. 300nm (ZnO) auf ca. 1000nm (ZnS) zunimmt.

Im untersten Diffraktogramm (ZnS) sind der (111/0002)-Reflex (innerhalb der Auflösung nicht trennbar, siehe Abschnitt 4.2.2), der (10 $\bar{1}$ 0), der (10 $\bar{1}$ 1) sowie der (200)-Reflex zu erkennen, was auf ein P63mc/F43m-Phasengemisch bei ZnS hindeutet. Im obersten Diffraktogramm (ZnO) sind die hexagonalen (10 $\bar{1}$ 0) und (0002)-Reflexe zu sehen. Gemäß Kapitel 4.2.1 liegt ZnS in der im thermodynamischen stabilen β -Phase und der metastabilen β -Phase und ZnO in der thermodynamischen stabilen β -Phase vor.

Die Beugungswinkel genannter Reflexe verschieben zwischen ZnS und ZnO kontinuierlich, was auf eine kontinuierliche Variation der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Gitterparameter bei Änderung der Zusammensetzung x , bzw. auf das Vorhandensein von Mischkristallen hindeutet.

Die sich aus den (10 $\bar{1}$ 0), (0002) und (200)-Reflexen und dem Bragg-Gesetz (siehe z.B. [211]) ergebenden Gitterebenenabstände wurden in Abbildung 4.14 (a) eingetragen. Analog wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, wurde für die Zuordnung der Gitterebenenabstände zu theoretisch erwarteten Werten die Annahme gemacht, dass sich die Gitterkonstanten von

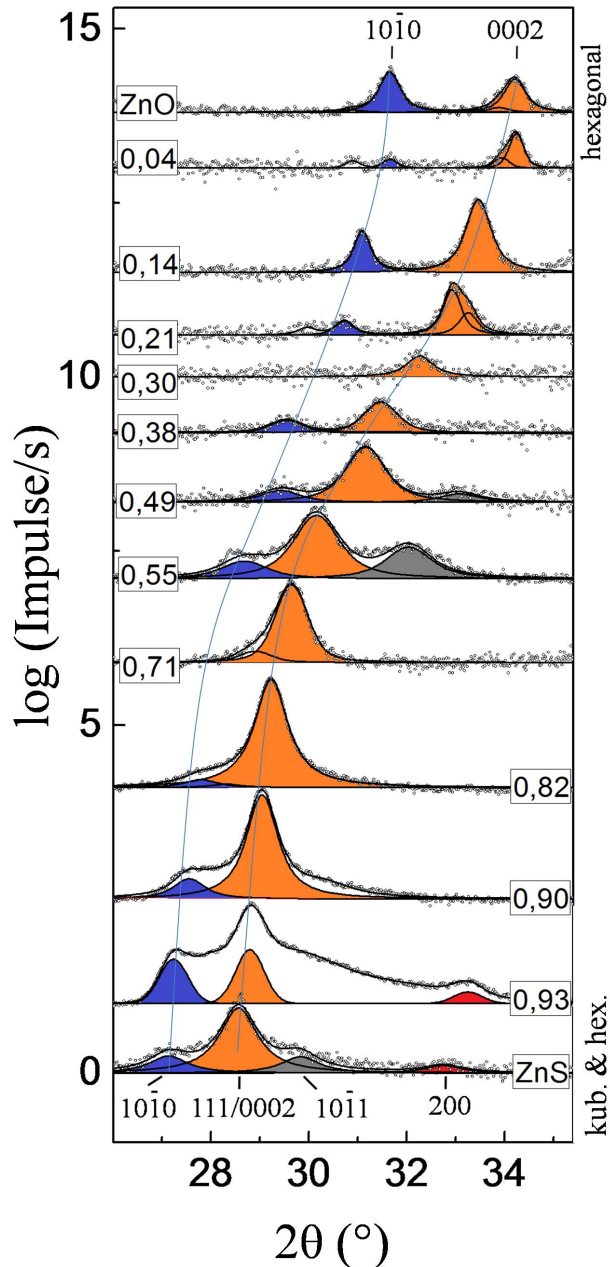


Abbildung 4.13: XRD-Diffraktogramme von $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten auf Quarzglas-Substraten im 2θ -Winkelbereich der (0002/111)-Reflexe. Die Komposition x nimmt vom untersten Diffraktogramm (ZnS) nach oben hin ab. Zur besseren Sichtbarkeit wurde der Logarithmus der Messwerte (Datenpunkte) in eine lineare Skala eingetragen und die einzelnen Diffraktogramme vertikal verschoben. Die durchgezogenen Linien stellen eine Voigtanpassung zur Ermittlung der 2θ -Winkel dar. Eine linearer Untergrund wurde hierzu abgezogen.

$\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ linear mit der Zusammensetzung ändern (Vegards-Gesetz [210], Gleichung 4.2). Die theoretischen Gitterebenenabstände wurden als durchgezogene Linien in Abbildung 4.14

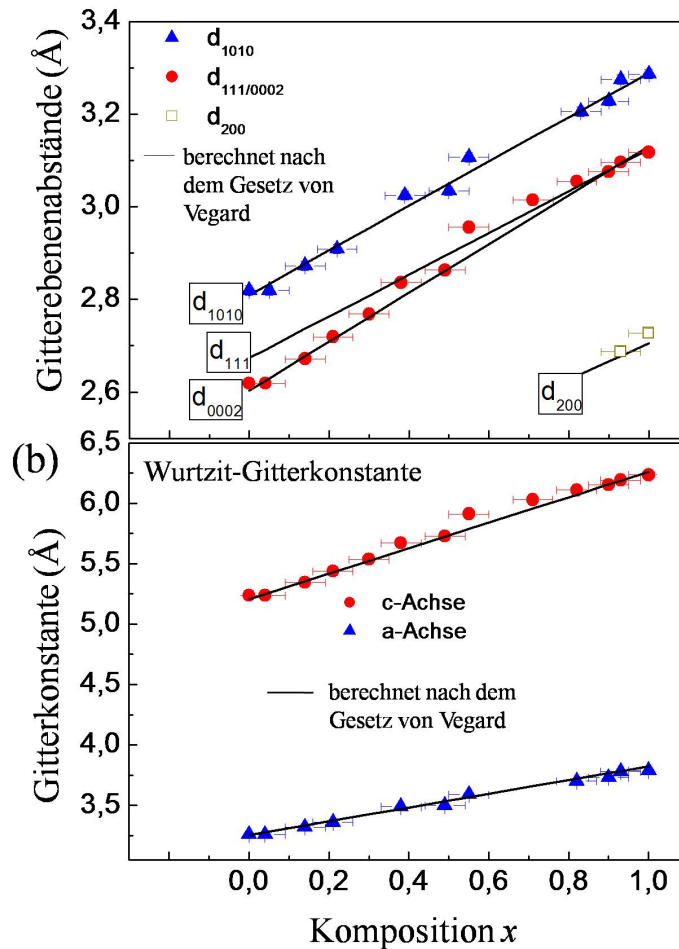


Abbildung 4.14: (a) Die experimentell bestimmten Gitterebenenabstände $d_{10\bar{1}0}$, d_{0002} , d_{111} und d_{200} im Vergleich mit theoretisch erwarteten (durchgezogene Linien), wenn das Gesetz von Vegard [210] für die Gitterkonstanten angenommen wird. (b) Die experimentell bestimmten Gitterkonstanten a und c der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten auf Quarzglas-Substraten bei Annahme der Wurtzit-Struktur.

(a) eingezeichnet.

$d_{10\bar{1}0}$ bzw. d_{0002}/d_{111} sind näherungsweise eine lineare Funktion der Komposition x . Zwischen $x=(0,55\pm 0,05)$ und 1,0 (ZnS) folgt der Verlauf des experimentell bestimmten d_{0002}/d_{111} besser dem theoretisch ermittelten d_{111} -Gitterebenenabstand, was darauf hindeutet, dass der in Abbildung 4.13 gezeigte (111/0002)-Reflex durch den kubischen (111)-Reflex dominiert ist. Im ZnS-nahem Kompositionsbereich existiert eine Koexistenz von der im thermodynamischen Gleichgewicht stabilen kubischen α -Phase und der metastabilen hexagonalen β -Phase, was mit den Ergebnissen der TEM-Analyse (siehe Kapitel 4.2.2) und den stabilen Phasen von ZnO bzw. ZnS (siehe Abschnitt 4.2.1) übereinstimmt.

Unter Annahme der hexagonalen β -Phase wurden die Gitterkonstanten a bzw. c anhand der Gitterebenenabstände berechnet und in Abbildung 4.14 (b) als Funktion der Kompo-

sition x eingetragen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten für ZnO bzw. ZnS bei $x=0$ bzw. $x=1$ (nach Tabelle 4.1 und 4.2) und im Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 1$ die Anwendbarkeit von Vegards-Gesetz [210]. Dies ist mit vorhandener Literatur von reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten (abgeschieden bei Substrattemperaturen $> 300^\circ\text{C}$) vereinbar [82].

Abbildung 4.15 (a) zeigt die Röntgenbeugungs-Diffraktogramme der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Proben 4.1.2-18–4.1.2-26 (auf $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Substrat). Im Vergleich zu den Diffraktogrammen der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten auf Quarzglas sind die Intensitäten der Reflexe um 1-2 Größenordnungen größer, was auf eine höhere Kristallinität hindeutet.

Ausgehend vom ZnS (unterstes Diffraktogramm) spaltet der (111/0002)-Reflexes in zwei trennbare (111)- bzw. (0002)-Reflexe auf. In Abbildung 4.15 (b) wurden die entsprechenden Gitterebenenabstände zusammen mit den theoretisch erwarteten (durchgezogenen Linien) eingetragen. Die Intensität des kubischen (111)-Reflexes nimmt ausgehend vom ZnS bei O-Zunahme ab, und die Intensität des hexagonalen (0002)-Reflexes nimmt mit zunehmendem O-Gehalt tendenziell zu. Im Kompositionsbereich $x \approx 0,5$ liegen signifikante Abweichungen $> 0,1 \text{ \AA}$ zu den theoretischen Gitterebenenabständen vor. Dies deutet darauf hin, dass die Sputter-Prozessparameter, die für die Präparation von $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten im Kompositionsbereich $x \approx 0,5$ gefunden wurden (siehe Kapitel 2), auf den hier untersuchten Substraten zu Schichten führen, die in ihrer Zusammensetzung um ca. $\Delta x \leq 0,2$ abweichen. Möglicherweise liegt dies an einer grundsätzlichen Instabilität von $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ im betreffenden Kompositionsbereich, begründet in der Tatsache, dass dieser inmitten der im thermodynamischen Gleichgewicht existierenden Mischungslücke liegt (siehe Abschnitt 4.2.1).

Im Kompositionsbereich zwischen $x=1,0$ und $x=(0,55 \pm 0,05)$ ist die Abweichung zwischen dem kubischen, experimentell bestimmten d_{111} -Gitterebenenabstand und dem theoretischen Gitterebenenabstand d_{111} größer als die der hexagonalen Phasen, und zwar umso ausgeprägter, je höher der O-Gehalt in den Schichten ist. Dies kann so interpretiert werden, dass die kubische Phase in Wirklichkeit etwas S-reicher ist, und somit die hexagonale Phase und die koexistierende kubische Phase mit zunehmendem O-Gehalt nicht dieselbe Zusammensetzung aufweisen (mit $\Delta x(\text{max})=0,1$). Dies deutet darauf hin, dass sich der Sauerstoff vermehrt in die kristalline β -Phase einbaut, die auch nach Abschnitt 4.2.1 für ZnO die thermodynamisch stabilere ist.

Die Intensität des (111/0002)-Reflexes nimmt vom ZnS bzw. vom ZnO bis zur Komposition $x \approx 0,5$ um den Faktor 2-3 ab. Dies deutet auf eine Abnahme der Kristallinität bzw. auf eine Teilamorphisierung hin. Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite von ca. $0,4^\circ$ auf über $1,0^\circ$ zu.

Die Reflexbreite β_{ref} (in rad) ist über die Scherrer-Beziehung [214]

$$\langle d_{\text{Kristallit}} \rangle = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta_{ref} \cos \Theta} \quad (4.3)$$

mit der mittleren Kristallitgröße $\langle d_{\text{Kristallit}} \rangle$ und der verwendeten Wellenlänge (Cu α) verknüpft (Für Kristallite $< 1 \mu\text{m}$).

Die mittlere Kristallitgröße $\langle d_{\text{Kristallit}} \rangle$ wurde ausgehend vom Mittelwert der Halbwertsbreiten des (111) und des (0002)-Reflexes ermittelt und in Abbildung 4.16 gegen die Komposition x aufgetragen. Sie nimmt von ca. (20-30)nm (beim ZnS bzw. ZnO) auf ca. 8nm ab ($x=(0,55 \pm 0,05)$). Diese Werte stimmen näherungsweise mit der anhand der TEM-Analyse abgeschätzten Größenordnung von ca. 5-20nm überein (siehe Abschnitt 4.2.2). Die Abschätzung der mittleren Kristallitgröße für $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten auf Quarzglassubstra-

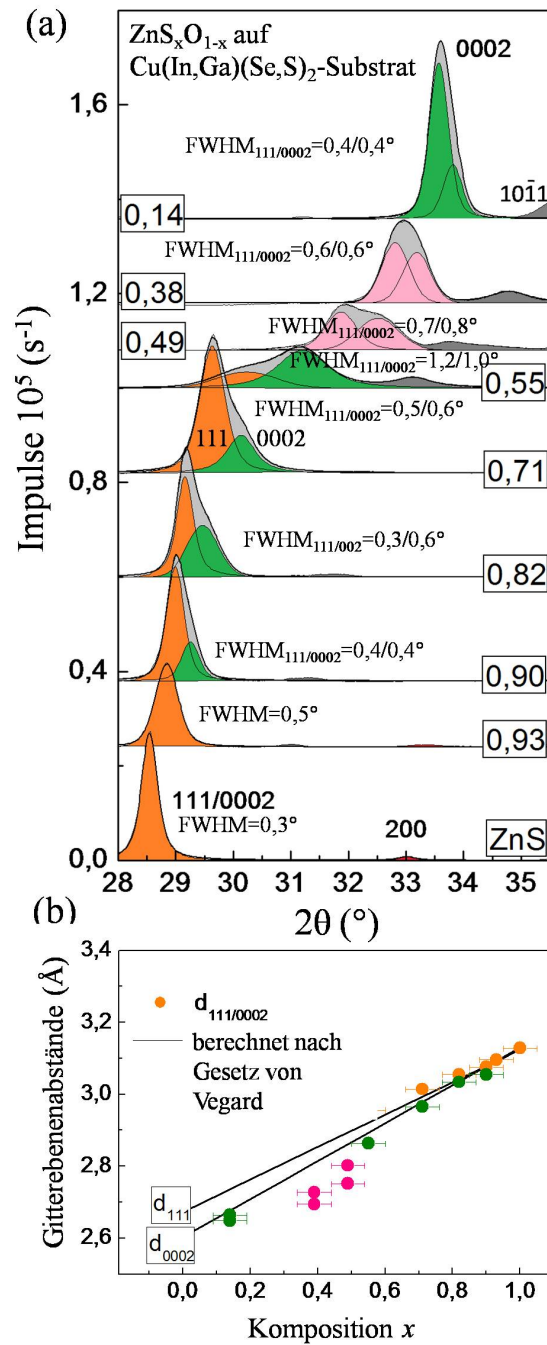


Abbildung 4.15: (a) XRD-Diffraktogramme von $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten auf $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Substrat im 2θ -Winkelbereich des (0002/111)-Reflexes. Die Komposition x nimmt vom untersten Diffraktogramm (ZnS) nach oben hin ab. Die Reflexe wurden durch Voigtfunktionen angepasst. (b) Experimentell bestimmte Gitterebenenabstände. Nach Vegards Gesetz [210] berechnete Werte sind als Linien dargestellt.

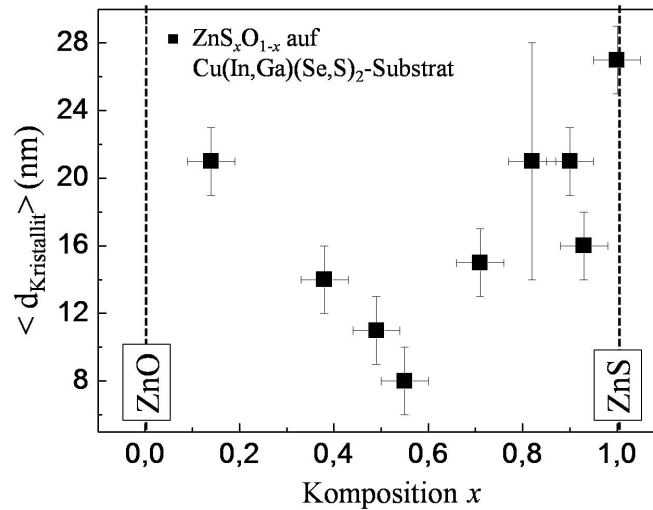


Abbildung 4.16: Abschätzung der mittleren $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Kristallitgröße $\langle d_{\text{Kristallit}} \rangle$ als Funktion der Komposition x nach der Scherrer-Gleichung 4.3.

ten anhand der linearen Diffraktogramme ergab ähnliche Werte zwischen (20-30)nm bei ZnO/ZnS und ca. 14nm bei $x \approx 0,5$. Dabei ist zu beachten, dass der Einfluss von Kristallverspannungen auf die Halbwertsbreite und damit auf diese Abschätzung nicht ausgeschlossen werden kann.

Im Gegensatz zu ALD- $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten, bei denen die Schichten im Kompositionsbereich $0,5 < x < 0,7$ amorph sind [15], besitzen die hier hergestellten Schichten durchgehend kristalline Anteile. Die durchgehend hexagonale Struktur (β -Phase), die von Meyer *et al.* [82] an reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten beobachtet wurde, kann nicht bestätigt werden.

4.2.4 Nahordnung um das Zn-Zentralatom, Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS)

Im Abschnitt 4.2.2 und 4.2.3 konnte gezeigt werden, dass reaktiv gesputterte $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten eine kristalline Fernordnung aufweisen und als Mischkristalle vorliegen. Im Mischungsbereich $x \approx 0,5$ kommt es zu einer Verringerung der Kristallitgröße und Kristallinität, was darauf hindeutet, dass eine Teilamorphisierung vorliegt. Da die Nahordnung in amorphen Verbindungen die der kristallinen Phasen entsprechen (für das Zn-Atom ist der Schwefel oder der Sauerstoff das nächste Nachbaratom), soll im folgenden Abschnitt untersucht werden, ob die $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten in der atomaren Nahordnung als Mischverbindung oder als koexistierende ZnO bzw. ZnS-Cluster vorliegen.

EXAFS-Messungen beruhen auf der Absorption von Röntgenstrahlung durch Atome in einem Festkörper. Dabei werden Elektronen freigesetzt, die sich als Materiewelle ausbreiten. Geht von einem angeregten Ausgangsatom I eine solche Materiewelle aus, die an den Potenzialen der Nachbaratome gestreut wird, so kann die aus- und einfallende Materiewelle nach Durchlaufen des Streupfades am Ausgangsatom I mit sich selbst interferieren.

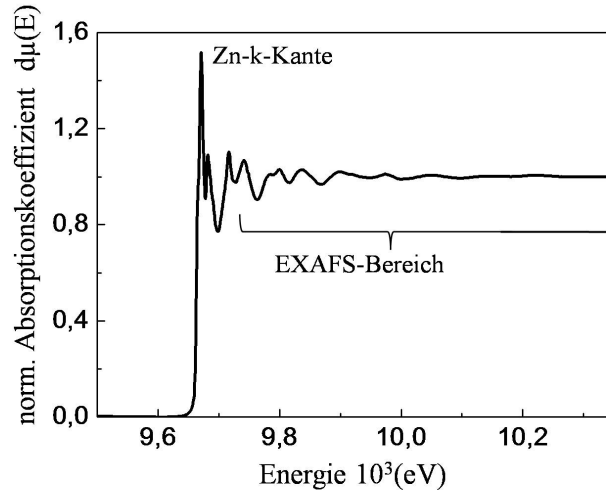


Abbildung 4.17: Das normierte Röntgenabsorptionsspektrum der ZnO-Schicht an der Zn-K-Kante.

Interferenzen führen zu einer Modulation des Absorptionskoeffizienten (eine erhöhte Absorptionswahrscheinlichkeit liegt bei konstruktiver Interferenz vor). Der kantenferne Bereich (EXAFS-Bereich) enthält deshalb strukturelle Informationen und wurde für die Auswertung herangezogen. Eine gute Übersicht zu den Grundlagen, der hier verwendeten Messmethode und deren Auswertung ist z.B. in [215, 216] nachzulesen.

Die Messungen wurden an der Zn-K-Kante an drei verschiedenen $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten im Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 0,5$ (Proben 4.2.4-1 bis 4.2.4-3, siehe Tabelle 2.7) und an einer Referenz ZnS-Pulverprobe durchgeführt. Für eine möglichst hohe Signalstärke wird ein hoher Photonenfluss benötigt. Für die Messung der Zn-K-Kante² (Anregung eines 1s-Elektrons) wurde Synchrotronstrahlung der X-Beamline an DORIS bei Hasylab in Hamburg verwendet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in Fluoreszenzdetektion mithilfe eines PIPS-Detektors durchgeführt. Die Normierung der Zn-K-Kante erfolgte auf den Kantenhub von 1. Abbildung 4.17 zeigt die so normierte Zn-K-Kante für die gemessene ZnO-Schicht (Probe 4.2.4-1).

Die EXAFS-Modulation $\Lambda(E_{kin}) = \Lambda(E_{ph} - E_0)$ wurde aus der gemessenen Absorptionskante extrahiert, indem der strukturlose Untergrund durch mehrere Splinefunktionen angenähert und abgezogen wurde, sodass gilt:

$$\mu(E) = \mu_0(E)(1 + (\Lambda(E - E_0))) \quad (4.4)$$

mit μ dem Röntgenabsorptionskoeffizienten. Die Splinefunktionen wurden von der Analysesoftware so gesetzt, dass langwellige Oszillationen, die keinem physikalischen Rückstreuer entsprechen, unterdrückt werden. Dies wurde mithilfe des AUTOBK-Algorithmus durchgeführt, der im hier verwendeten Auswertungs-Softwarepaket IFEFFIT [218] integriert ist.

²Diese liegt bei 9659 eV [217]. Der Energiebereich der Kante wurde mit einer Auflösung von 0,5 eV und der kantenferne EXAFS-Bereich mit einer Energieauflösung von 1,5 eV gemessen. Die Kalibrierung der Energieskala erfolgte durch Messung einer Zn-Folie.

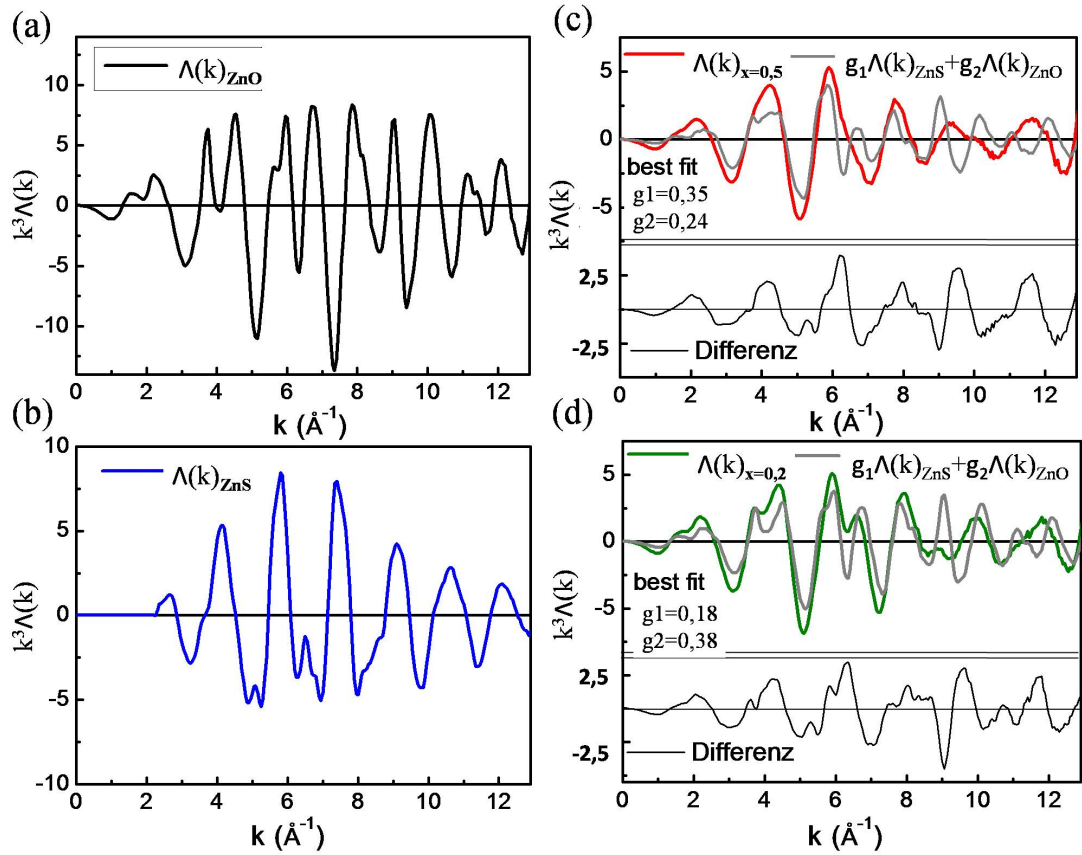


Abbildung 4.18: Die k^3 -gewichtete Exafs-Modulation im k -Raum ($k^3\Lambda(k)$) der ZnO-Schicht (a), der ZnS-Pulverprobe (b), der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schicht mit $x=(0,49 \pm 0,05)$ (c) und der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schicht mit $x=(0,21 \pm 0,05)$ (d).

Es wurde eine Transformation nach der Wellenzahl k durchgeführt ($\Lambda(E) \rightarrow \Lambda(k)$; E_0 wurde anhand des ersten Wendepunktes von $\mu(E)$ bestimmt). Da die Positionen der Nachbaratome des Zn eine statistische und temperaturabhängige Unordnung aufweisen, außerdem inelastische Wechselwirkungen der Photoelektronen mit dem umgebenden Material auftreten, besitzen die Photoelektronen eine begrenzte Reichweite und die EXAFS-Oszillationen werden gedämpft. Um dieser Dämpfung entgegenzuwirken, ist es vorteilhaft $\Lambda(E)$ in einer k^3 -Wichtung darzustellen ($k^3\Lambda(k)$). Abbildung 4.18 (a,b,c,d) zeigt $k^3\Lambda(k)$ der ZnO-Schicht, der ZnS-Pulverprobe und der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schicht mit $x=(0,49 \pm 0,05)$ und $x=(0,21 \pm 0,05)$.

Bei Annahme einer Phasenkoexistenz von ZnO und ZnS müssten sich die EXAFS-Modulationen $k^3\Lambda(k)$ der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten als Linearkombination

$$k^3\Lambda(k)(\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}) = g_1 k^3\Lambda(k)(\text{ZnS}) + g_2 k^3\Lambda(k)(\text{ZnO}) \quad (4.5)$$

darstellen lassen, wobei die Faktoren $g_{1,2}$ von der Zusammensetzung x abhängen.

Abbildung 4.18 (c) und (d) veranschaulichen, dass selbst für die bestmögliche Anpassung von $k^3\Lambda(k)(x=0,5)$ bzw. von $k^3\Lambda(k)(x=0,2)$ mit $g_1=0,35$ und $g_2=0,24$ bzw. $g_1=0,18$ und $g_2=0,38$ keine Übereinstimmung mit den Messungen vorliegt. Dies deutet darauf hin,

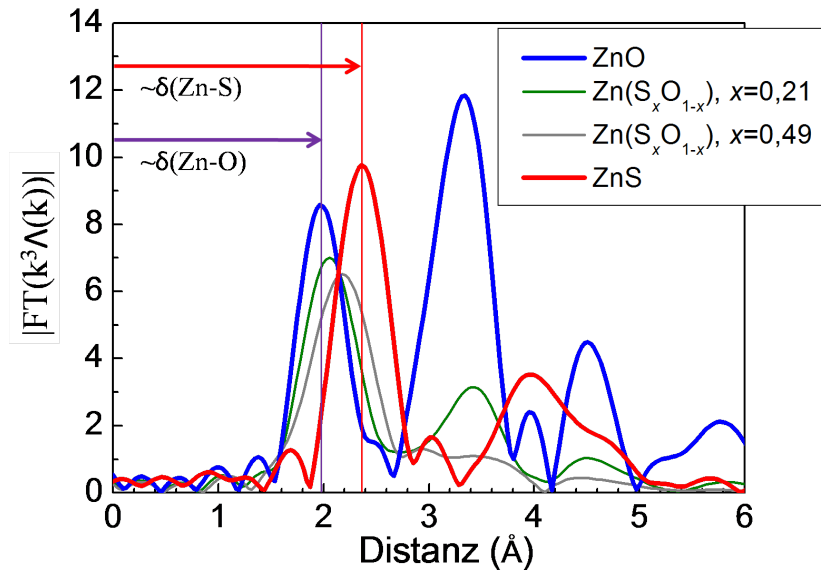


Abbildung 4.19: Die Radialverteilung $|FT_{\Lambda}(R)|$ für die gesputterten ZnS_xO_{1-x} -Schichten mit $x=0$, $x=(0,21 \pm 0,05)$, $x=(0,49 \pm 0,05)$ und für die ZnS-Pulverprobe.

dass die ZnS_xO_{1-x} -Schichten in der atomaren Nahordnung aus keinem wesentlichen Beitrag zweier binärer Phasen ZnO und ZnS zusammengesetzt sind, sondern als Mischverbindung vorliegen.

Für eine anschauliche Interpretation wurden die gewichteten EXAFS-Oszillationen durch eine Fouriertransformation in den Ortsraum transformiert:

$$FT_{\Lambda}(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^3 \Lambda(k) e^{i2kR} dk \quad (4.6)$$

Nach einer Phasenkorrektur entspricht $|FT_{\Lambda}(R)|$ der Radialverteilung der Nachbaratome um das Zentralatom [219]. In Abbildung 4.19 ist $|FT_{\Lambda}(R)|$ für die vier untersuchten Proben aufgetragen.

Der Vergleich der Radialverteilungen zeigt, dass die Fouriertransformierte der EXAFS-Modulation $k^3 \Lambda(k)$ mit der Nahordnung um das Zentralatom Zn korreliert ist. Die erste Amplitude entspricht der ersten Koordinationssphäre um das Zn-Atom, also den nächsten Nachbaratomen. Diese sind unabhängig von möglichen kristallinen Phasen (kubische α - bzw. hexagonale β -Phase) die Atome S bzw. O. Die Position der Amplituden geben dabei nur näherungsweise den mittleren Bindungsabstand zwischen Zn und dem Anion an. Für eine genaue Bestimmung der physikalischen Bindungslängen ist ein Fit im k -Raum notwendig, bei der *ab-initio* berechnete EXAFS-Oszillationen mit den gemessenen verglichen bzw. angepasst werden. Zu diesem Zweck wurde die Radialverteilung mithilfe einer Fensterfunktion (Hann-Fenster) auf den Bereich der ersten Amplitude beschränkt und zurück in den Impulsraum (q) transformiert (siehe Abbildung 4.20 am Beispiel der ZnS-Probe.).

Für die Zn-S und Zn-O Bindung wurde eine Anpassung mithilfe der im Auswerte-

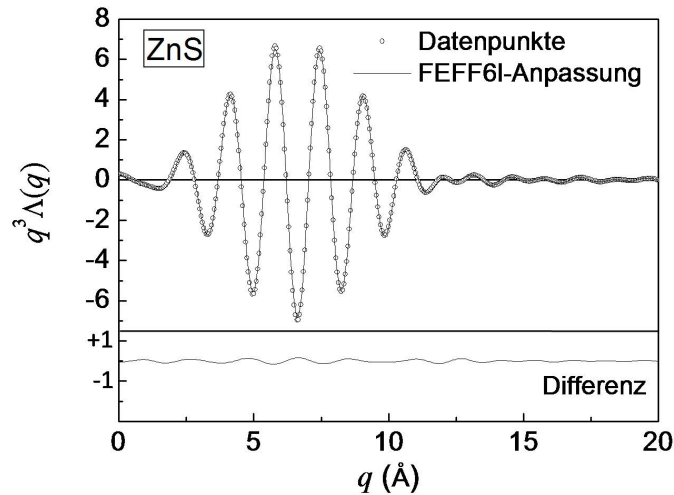


Abbildung 4.20: Rücktransformation der auf die ersten Amplitude beschränkten Radialverteilung von ZnS in den Impulsraum q und Anpassung durch eine *ab-initio*-berechnete EXAFS-Oszillation mithilfe der FEFF61-Software [220] zur Bestimmung der Zn-S-Bindungslänge.

programm integrierten FEFF61-Software [220] für *ab-initio* EXAFS-Berechnungen unter Eingabe von Art und Koordination der Rückstreuer S bzw. O durchgeführt. Da die Koordinationssphären für O bzw. S bei der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Mischverbindung überlappen und keine Information darüber vorliegen, wie diese einzeln extrahiert werden können, beschränken sich die hier durchgeführten Anpassungen auf die ZnO- bzw. ZnS-Probe.

Tabelle 4.3 fasst die ermittelten Bindungslängen zusammen. Die Bindungslängen $\bar{\delta}(\text{Zn-O})$ bzw. $\bar{\delta}(\text{Zn-S})$ stimmen gut mit den Literaturwerten überein.

Die mittleren Bindungslängen für die $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten (Mittel zwischen O und S-Schale) wurde als Näherungswert aus Abbildung 4.19 bestimmt und zusätzlich in Tabelle 4.3 eingetragen.

Tabelle 4.3: Mittlere Zn-Anionen-Bindungslängen $\bar{\delta}$ für die untersuchten ZnO, ZnS und $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Proben.

Komposition x	$\bar{\delta}/\text{Å}(\text{exp.})$	$\delta/\text{Å}(\text{Lit.})$
ZnO	$1,98 \pm 0,01$	1,98 (ideale β -Phase) [221, 222]
$0,21 \pm 0,05$	$2,06 \pm 0,05$	
$0,49 \pm 0,05$	$2,18 \pm 0,05$	
ZnS	$2,35 \pm 0,01$	2,34 (α -Phase) [223] 2,34 (ideale β -Phase) [221]

Untersuchungen von [222, 224] zeigen, dass die Bindungslängen der hexagonalen β -ZnO bzw. β -ZnS-Phase aufgrund von Kristallverspannungen Anisotropieeffekte aufweisen können. Senkrecht zur c -Achse wurde in nanokristallinem β -ZnO $\delta = (1,97 \pm 0,02)\text{Å}$ und parallel $\delta = (2,00 \pm 0,02)\text{Å}$ gemessen. Für ZnS können nach [224] Abweichungen im Bereich

von 0,01 Å vorliegen. Aufgrund der vorliegenden polykristallinen Proben und der sich daraus ergebenden Mittelung sind diese Unterschiede hier nicht identifizierbar.

Grundsätzlich sollten auch in der Mischverbindung zwei Kontributionen der Zn-O bzw. Zn-S-Bindungen in der ersten Amplitude der Radialverteilung zu sehen sein. Eine thermische Verbreiterung der Linien führt jedoch dazu, dass diese Linien zusammenfallen. Die mittleren Bindungslängen der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten (ermittelt aus der Lage des Maximums der ersten Amplitude) verhalten sich näherungsweise linear bei Zunahme der Komposition x . Dieses Verhalten ist wie folgt interpretierbar:

Persson *et al.* [221] hat anhand von *ab-initio*-Rechnungen an der β - $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Phase gezeigt, dass die Zn-O bzw. Zn-S Bindungslängen (der binären ZnO und ZnS-Verbindungen) auch in der Mischverbindung ($\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$) innerhalb eines Toleranzbereiches von 0,05 Å bei dem Wert von $\delta(\text{Zn-O})$ bzw. $\delta(\text{Zn-S})$ verbleiben. Wird angenommen, dass der Schwefel bzw. Sauerstoff im $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ statistisch im Material verteilt sind, so ist im Einklang zu den hier gefundenen Ergebnissen zu erwarten, dass sich die mittleren Bindungslängen, die aus den EXAFS-Messungen folgen, linear in der Zusammensetzung ändern.

Um die Intensitätsabnahmen der Amplituden der Radialverteilung in Abbildung 4.19 zu interpretieren, ist es zweckmäßig die EXAFS-Oszillation, bzw. die Faktoren, die zu deren Dämpfung beitragen, zu betrachten.

Nach [219] kann die EXAFS-Oszillation $\Lambda(k)$ als Überlagerung gedämpfter harmonischer Schwingungen beschrieben werden, und bei der Betrachtung von Einfachstreuprozessen an der K-Kante, näherungsweise durch

$$\Lambda(k) = \sum_j S_{0,j}^2 \cdot \frac{N_j}{k r_j^2} \cdot |f_j(k)| \cdot e^{\frac{-2r_j}{\lambda_j^{\text{FP}}(k)}} \cdot e^{-2\xi_j^2 k^2} \cdot \sin(2kr_j + \Pi_j(k)) \quad (4.7)$$

ausgedrückt werden [225]. Die Koordinationssphären j besitzen dabei den Abstand r_j zum absorbierenden Atom. Die in den Koordinationssphären enthaltene Anzahl der Streuzentren wird durch N_j angegeben, wobei $|f_j(k)|$ die Rückstreuamplitude ist. ξ_j^2 bezeichnet die mittlere quadratische Abweichung der Streupfadlänge zu seiner mittleren Streupfadlänge, $\lambda_j^{\text{FP}}(k)$ ist die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen, $\Pi_j(k)$ ist die Streuphase und in $S_{0,j}^2$ werden k -unabhängige Effekte zusammengefasst, die die Amplitude beeinflussen.

Eine exponentielle Dämpfung der EXAFS-Oszillation $\Lambda(k)$ wird durch ξ_j^2 hervorgerufen. In einer ungeordneten Materialstruktur (z.B. amorphen Festkörper) ist von Streupfadlängen-Fluktuationen auszugehen, die folglich exponentiell zu einer Dämpfung von $\Lambda(k)$ beitragen.

Im Sinusterm von Gleichung 4.7 wirkt sich zudem die Streuphase auf das Interferenzverhalten und somit auf die Amplitude aus. In einem amorphen Festkörper ist schon nach der ersten Koordinationssphäre davon auszugehen, dass sich die Art der Streuatome (Streuzentren N_j) von denen einer kristallinen Phase unterscheiden können. Dabei hängen die Streuphasen $\Pi_j(k)$ stark von der Ordnungszahl der Streuatome ab.

Da in Abbildung 4.19 insbesondere bei der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schicht mit $x \approx 0,5$ eine signifikante Dämpfung bei Koordinationssphären $j > 1$ auftritt, ist eine lokale strukturelle Unordnung (Teilamorphisierung) denkbar. Dies kann mit der in Abschnitt 4.2.2 und 4.2.3 gefundenen Störung der kristallinen Fernordnung bzw. mit der Abnahme der Kristallinität im Kompositionsbereich um $x \approx 0,5$ in Einklang gebracht werden.

4.2.5 Existenz- und Homogenitätsbereiche reaktiv gesputterter $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten

Anhand der strukturellen Untersuchungen reaktiv gesputterter $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten in Abschnitt 4.2.1 bis 4.2.4, können zusammenfassend folgende Aussagen über die Existenz- und Homogenitätsbereiche getroffen werden:

- Reaktiv gesputterte $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten sind polykristalliner Natur und lassen sich über den gesamten Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 1$ als Mischkristalle herstellen. Die typische Kristallitgröße liegt im Bereich von (10-30) nm. Die Gitterkonstanten lassen sich kontinuierlich variieren und folgen im Falle der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten auf Quarzglas-Substraten linear der Zusammensetzung x . Somit ist Vegards-Gesetz [210] anwendbar.
- Es existiert keine Mischungslücke. Allerdings weisen die $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten im Mischungsbereich $x \approx 0,5$ eine gestörte Fernordnung auf (verringerte Kristallinität). Dies deutet auf eine Teilamorphisierung hin. EXAFS-Untersuchungen zeigen lokale strukturelle Unordnungen in diesem Mischungsbereich, zeigen aber gleichzeitig, dass die $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten auch in der atomaren Nahordnung um das Zentralatom Zn als Mischverbindungen und nicht als Koexistenz von ZnO und ZnS anzusehen sind.
- Es können Abweichungen $\Delta x \leq 0,1$ in der Zusammensetzung zwischen koexistierender hexagonaler β - und kubischer α -Phase und/oder innerhalb einer Phase auftreten. Hinweise auf lokale Variationen der Gitterebenenabstände, die man Domänen unterschiedlicher Zusammensetzung (Entmischung $\Delta x > 0,1$) zuordnen kann, liegen nicht vor. Innerhalb eines Intervalls von $\Delta x \approx 0,1$ können die Schichten als homogen betrachtet werden.
- XRD-Messungen zeigen, dass auf Cu(In,Ga)(Se,S)_2 -Substraten die Synthese der gewünschten Zusammensetzung um $x \approx 0,5$ mit Abweichungen verbunden sein kann ($\Delta x \leq 0,2$). Dies deutet darauf hin, dass dieser Bereich ein kristallografisch ungünstiger Existenzbereich darstellt (vergleiche auch mit der Mischungslücke für $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Kristalle in Abschnitt 4.2.1).

4.2.6 Phasenumwandlung von $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten

Zusammen mit Literaturdaten von Locmelis *et al.* [206] ($\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Kristalle, hergestellt durch chemische Transportreaktionen bei Temperaturen um 1173K) wurde für die hier untersuchten, reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten ($T \approx 470\text{K}$) ein erweitertes, schematisches Phasendiagramm für $p=1\text{At}$ und $T=\text{RT}-1173\text{K}$ erstellt (Abbildung 4.21).

$\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Kristalle existieren im O-reichen Kompositionsgebiet nur bis $x \leq 0,05$ in der hexagonalen β -Phase. Zwischen $0,05 < x < 0,96$ liegt eine Mischungslücke vor und im Kompositionsgebiet $x > 0,96$ existieren $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Kristalle in der kubischen α -Phase [206].

Reaktiv gesputterte $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten (Substrattemperatur $\approx 500\text{K}$) sind zwischen $0 \leq x \leq 1$ mischbar und kristallin. Sie weisen eine kontinuierliche Phasenumwandlung zwischen $x=0$ (β -Phase) und $x=1$ (vorwiegend α -Phase im Gemisch mit der β -Phase) auf.

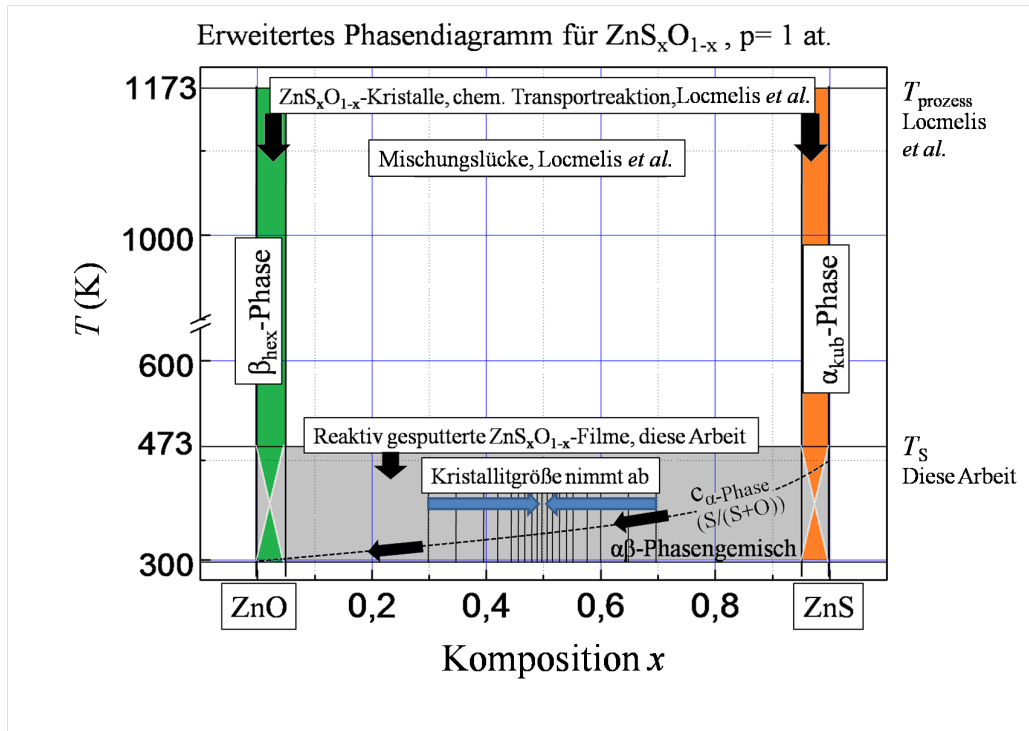


Abbildung 4.21: Erweitertes schematisches Phasendiagramm für $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$, mit Daten aus dieser Arbeit und aus Locmelis *et al.* [206].

Inmitten der für $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Kristalle geltenden Mischungslücke ($x \approx 0,5$) zeigen reaktiv gesputterte $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten eine Störung der Fernordnung (verringerte Kristallitgröße, Teilamorphisierung). Diese Destabilisierung muss als Folge der im thermodynamischen Gleichgewicht stabilen, unterschiedlichen Phasen bzw. der bei $T = RT$, $p = 1 \text{ At}$ unterschiedlichen Kristallstrukturen (siehe Tabelle 4.1 bzw 4.2) angesehen werden.

4.3 Energetische Bandanpassung im $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -System

In diesem Kapitel soll herausgefunden werden, ob die energetische Bandanpassung am $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontakt durch Variation der Zusammensetzung x des reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ im für Dünnschichtsolarzellen relevanten Bereich (siehe Kapitel 1.5) einstellbar ist.

Das Kapitel gliedert sich in 5 Abschnitte. Zunächst wird ein Überblick auf vorhandene *ab-initio*-Rechnungen aus der Literatur gegeben, in denen die Bandenergien im $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -System untersucht wurden. Im zweiten Teil werden die Bandabstände der reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ bestimmt. Im dritten bis fünften Teil werden die Valenzbandanpassung und die Leitungsbandanpassung am $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontakt als Funktion der Komposition x ermittelt und ein schematisches Banddiagramm entwickelt.

4.3.1 Ab-initio-Berechnungen von Bandenergien im $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -System aus der Literatur

Sowohl die im thermodynamischen Gleichgewicht stabile β -ZnO-Phase (Wurtzit) als auch die α -ZnS-Phase (Spalerit) sind direkte Halbleiter im Zentrum der Brillouinzone (Γ -Punkt) (siehe die Bandstrukturen in [226] bzw. [227]).

Typische experimentelle Werte für die Bandlücken liegen bei 3,3eV (β -ZnO-Phase) und 3,7eV (α -ZnS-Phase) [228, 229]. Zunger *et al.* [230] führt die um rund 0,5eV kleinere Bandlücke beim ZnO auf die Wechselwirkung der O2p- und Zn3d-Orbitale zurück. Die Valenzorbitale von O sind fester gebunden als die von S, deshalb liegen die O2p-Niveaus dichter an den Zn3d-Niveaus. Daraus resultiert eine stärkere p-d-Hybridisierung und eine größere Bandabstoßung im ZnO. Dadurch werden die anionischen p-Zustände, die das Valenzbandmaximum bestimmen, energetisch nach oben verschoben, was schließlich zu einer Verkleinerung der Bandlücke führt.

Neben den angesprochenen, im thermodynamischen Gleichgewicht stabilen ZnS- und ZnO-Phasen, weisen die metastabilen α -ZnO- und β -ZnS-Phasen nach Bandstrukturberechnungen von [231, 232] ebenfalls direkte Bandlücken am Γ -Punkt auf.

Persson *et al.* [221] hat mithilfe von *ab-initio*-Methoden ein schematisches Banddiagramm für das $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -System im Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 1$ berechnet ($T=0\text{K}$) (Abbildung 4.22 (a)).

Im gesamten Kompositionsbereich wurde eine defektfreie Wurtzit-Struktur (β -Phase) vorausgesetzt, obwohl im schwefelreichen-Kompositionsbereich nach Kapitel 4.2.2 die kubische Struktur α -Phase thermodynamisch stabil ist (insbesondere für ZnS). Persson *et al.* hat jedoch in [221] gezeigt, dass sich der Valenzbandoffset zwischen der α -Phase und der β -Phase nur um 0,05eV und sich die Bandlücken E_g nur um 0,09eV unterscheiden.

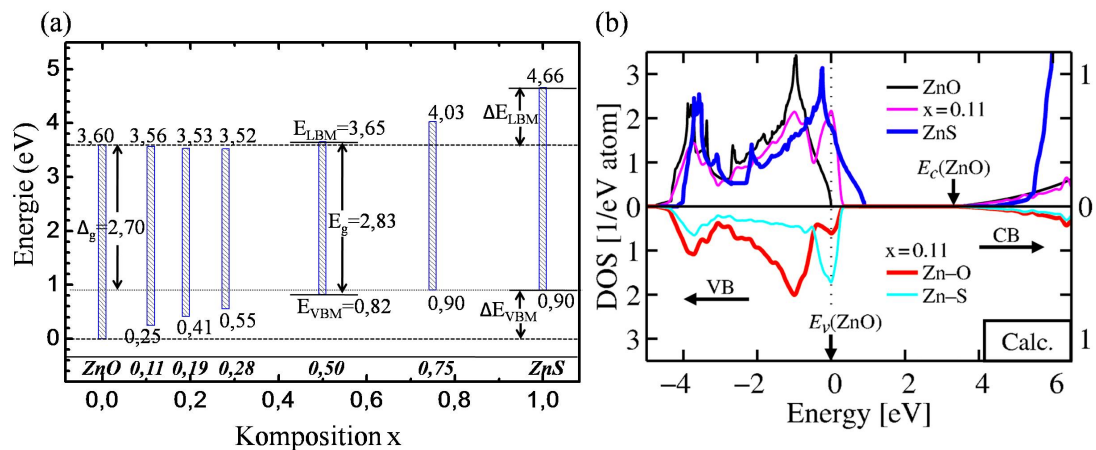


Abbildung 4.22: (a) Schematisches, *ab-initio*-berechnetes Banddiagramm für das $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -System nach [221]. (b) Die totale Zustandsdichte (DOS) für ZnO, ZnS und $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ mit $x=0,11$ (nach oben zeigend) und die DOS für ein hypothetisches Zn-O- bzw. Zn-S-Dimer (nach unten zeigend), Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von [221], Copyright 2006 by the American Physical Society (PRL97). Alle Auftragungen beziehen sich auf $T=0\text{K}$.

Nach Abbildung 4.22 (a) liegen sowohl das Valenzbandmaximum als auch das Leitungsbandminimum von ZnS rund 1eV über den entsprechenden Bändern des ZnO. Ausgehend vom ZnO resultiert schon ein geringer Schwefelgehalt $x=0,11$ in einer signifikanten Anhebung von E_{VBM} um 0,25 eV. Über $x=0,50$ bleibt E_{VBM} annähernd konstant. Umgekehrt verhält sich das Leitungsbandmaximum, welches ab $x=0,50$ signifikant ansteigt. Der Verlauf der Bänder resultiert in einem Bandgap-Bowling mit einem $E_g(\text{min})$ bei $x=0,5$.

Persson *et. al* [221] hat desweiteren gezeigt, dass die Zn-O- bzw. Zn-S-Bindungslängen ($\delta_{Zn-O}=(2,02 \pm 0,05)\text{\AA}$ und $\delta_{Zn-S}=(2,30 \pm 0,05)\text{\AA}$) in den Mischkristallen innerhalb des angegebenen Fehlerintervalls bei den Werten der reinen ZnO- bzw. ZnS-Kristalle verbleiben (für die Kompositionen $0 \leq x \leq 1$). Diese lokalisierten Zn-S-Bindungen spiegeln sich in der Zustandsdichte in Abbildung 4.22 (b) wider und erzeugen ZnS-artige Zustände. Die Anhebung des Valenzbandmaximums ist somit im Wesentlichen auf Zustände der Zn-S-Bindung zurückzuführen. Die Zustandsdichte im Bereich des Leitungsbandminimums wird bei der gezeigten Komposition $x=0,11$ nicht beeinflusst, da das Leitungsbandminimum vom ZnO unterhalb von dem des ZnS liegt.

In einem idealisierten Fall defektfreier Kristalle stellen die ZnS-Zustände des Valenzbandmaximums Zustände innerhalb der ZnO-Bandlücke und umgekehrt die ZnO-Zustände des Leitungsbandminimums Zustände in der ZnS-Bandlücke dar. In diesem Fall müsste schon eine kleinste Schwefelzugabe das Valenzbandmaximum in einer Mischverbindung auf den Wert des ZnS anheben. Im Gegensatz zu dieser idealisierten Betrachtungsweise zeigen die Rechnungen, dass die Zn-S-Zustände mit den ZnO-Zuständen hybridisiert sind und die Valenzbanddispersion verbreitern [221].

4.3.2 Bandabstände im $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -System

Im Abschnitt 4.3.1 wurde beschrieben, dass ZnS bzw. ZnO unabhängig von der vorliegenden Phase einen direkten Übergang im Zentrum der Brillouinzone (Γ -Punkt) aufweisen. In Tabelle 4.3 sind typische, experimentelle Bandlücken für die unterschiedlichen Phasen angegeben.

Tabelle 4.4: Typische Bandlücken für die in dieser Arbeit relevanten ZnO- und ZnS-Modifikationen.

Phase	$E_g^{exp} (T=300\text{K})$
α -ZnS	3,7-3,8 [228, 233]
β -ZnS	3,7-3,9 [233]
α -ZnO	3,3 [203]
β -ZnO	3,3-3,4 [229, 234]

In ternären Mischsystemen wird in der Literatur häufig eine nichtlineare Abhängigkeit von Bandlücke und Komposition x beobachtet, die für das $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -System geschrieben folgender empirischen Form

$$E_g(\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}) = xE_g(\text{ZnS}) + (1-x)E_g(\text{ZnO}) - b(1-x)x \quad (4.8)$$

folgt [235, 82]. Dabei sind $E_g(\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x})$ die Bandlücken von $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$, $E_g(\text{ZnS})$ und $E_g(\text{ZnO})$ die der binären Verbindungen ZnS und ZnO und b ist der sogenannte Bowling-Koeffizient in Einheiten von eV.

Im Folgenden wird untersucht, ob die Bandabstände der in dieser Arbeit reaktiv präparierten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten diesem Zusammenhang folgen.

Für die Analyse der optischen Bandabstände wurden Transmissions- und Reflexionspektren (Messmethode siehe Anhang A.5) von auf Quarzglas präparierten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten verschiedener Schichtdickenbereiche (Proben 4.2.2-1-4.2.2-13, siehe Tabelle 2.7) im Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 1$ untersucht. Die Kristallstruktur dieser Proben wurde in Abschnitt 4.2.3 analysiert, und die Gitterparameter wiesen eine lineare Abhängigkeit von der Komposition x auf. Dabei wurde im ZnO-nahen Kompositionsbereich die hexagonale β -Phase und im ZnS-nahen Kompositionsbereich ein Phasengemisch aus kubischer α - und hexagonaler β -Phase gefunden.

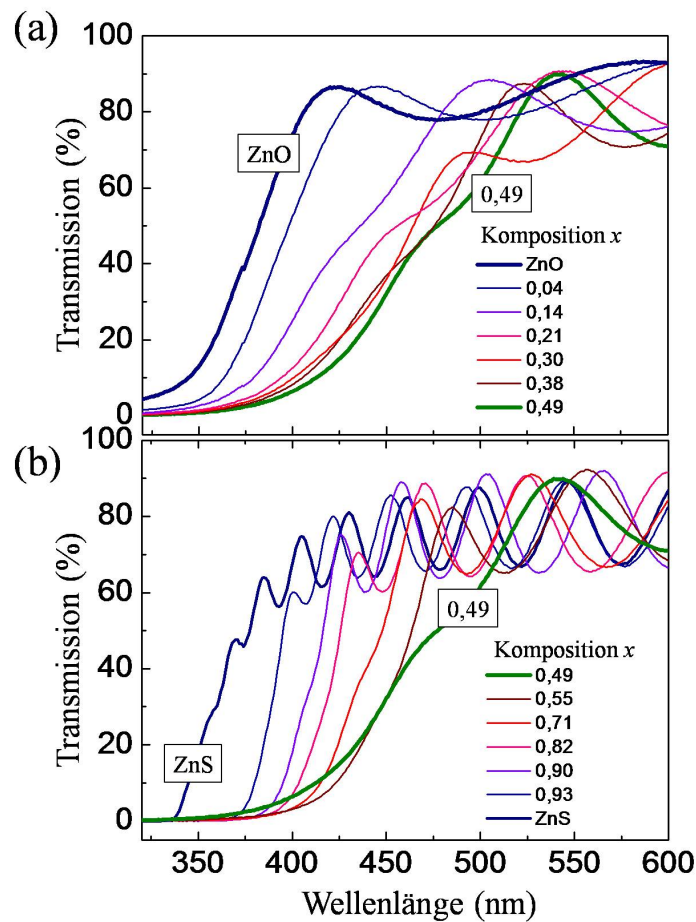


Abbildung 4.23: (a) und (b): Optische Transmissionsspektren der reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten auf Quarzglassubstrat in Abhängigkeit der Komposition x (Proben 4.2.2-1-4.2.2-13).

Die Abbildung 4.23 (a) und (b) zeigt die Transmissionsspektren im Bereich zwischen 320 und 600 nm. Das Transmissionsspektrum von ZnO erfährt mit zunehmendem S-Gehalt bis ca. $x=0,5$ eine Rotverschiebung um ca. $\lambda \approx 100\text{nm}$. Mit weiter zunehmendem S-Gehalt erfahren die Spektren eine Blauverschiebung um etwa den gleichen Betrag. Ab einem geringem S-Gehalt in den $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten ($x=0,14 \pm 0,05$) nehmen die Steigungen der

Transmissionsspektren zunehmend ab. Dies trifft insbesondere auf den O-reichen Bereich bis ca. $x=0,5$ zu. Bei weiter ansteigendem S-Gehalt (ab $x=(0,55\pm 0,05)$) weisen die Steigungen der Transmissionsspektren wieder eine größere Steilheit auf.

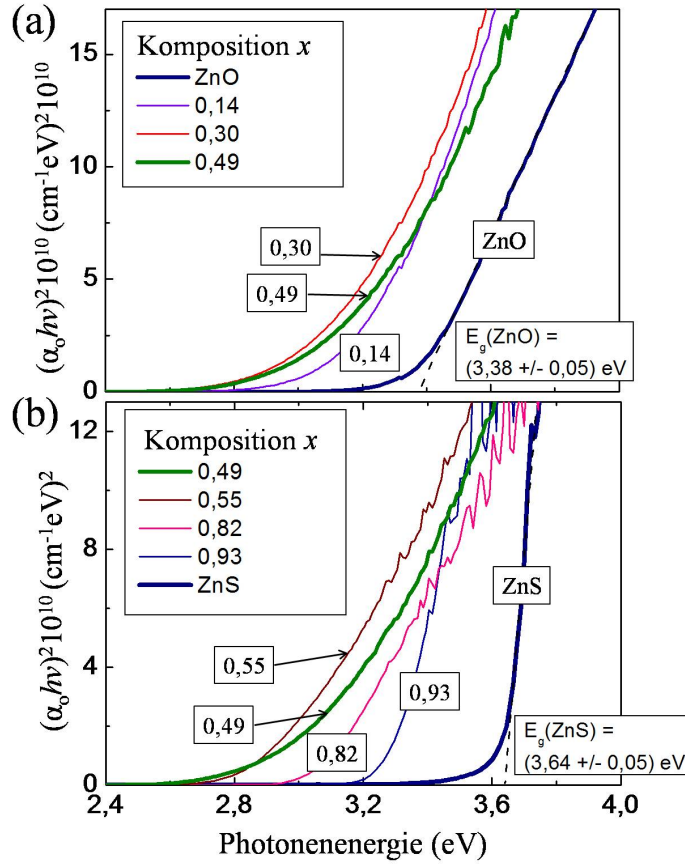


Abbildung 4.24: (a) und (b): Quadratische Auftragung $(\alpha_o h\nu)^2$ gegen die Photonenergie für reaktiv gesputterte $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten im Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 1$.

Die energieabhängige Absorption $\alpha_o(h\nu)$ wird in erster Näherung von Interbandübergängen (mit Bandlücke E_g) hervorgerufen. Nach [236], ist der Absorptionskoeffizient $\alpha_o^{IB}(h\nu)$ bei Annahme parabolischer Bänder mit einer direkten Bandlücke des Materials über folgende Beziehung verknüpft ($h\nu > E_g$):

$$\alpha(\hbar\omega)_o^{IB} = B \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (4.9)$$

Dabei ist B der durch quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeiten gegebene Absorptionsvorfaktor und $h\nu$ die Photonenergie.

Für die Evaluation der direkten Bandlücken wurde in Abbildung 4.24 (a) und (b) die quadratische Auftragung von $(\alpha_o h\nu)^2$ gegen die Photonenergie abgebildet. Die daraus resultierenden direkten Bandlücken für die ZnO- bzw. ZnS-Schicht betragen $(3,38 \pm 0,05) \text{ eV}$ bzw. $(3,64 \pm 0,05) \text{ eV}$, welche in guter Vergleichbarkeit mit Literaturwerten stehen (vergleiche mit Tabelle 4.4). In den ZnO- bzw. ZnS-Spektren liegen niederenergetische Absorptionsausläufer (Tails) in der Größenordnung von $2 \cdot 10^{10} \text{ (cm}^{-1}\text{eV}^2)$, die auf Defekte in den Schichten

hindeuten. Eine Diskussion defektbedingter Einflüsse auf die Absorption folgt im nächsten Absatz.

Im Kompositionsbereich ab $x=(0,14\pm 0,05)$ bis ca. $x=0,6$, in dem die Steigungen der Transmissionsspektren flacher sind, weist der Verlauf von $(\alpha_o h\nu)^2$ gemäß Gleichung 4.9 keine Linearität im Bezug auf die Photonenenergie auf, womit die Bestimmung einer direkten Bandlücke nach Gleichung 4.9 nicht möglich ist.

Strukturelle Unordnung (z.B. Fluktuationen von Bindungswinkeln) können zu einer Modifikation der Zustandsdichte (DOS) im Bereich der Valenzbandmaxima führen, wie es für amorphe Strukturen bekannt ist (*Urbach-tails*) [237, 238]. *Urbach-tails* können durch einen exponentiell abfallenden Beitrag zum Absorptionskoeffizienten $\alpha_o(h\nu)$ angenähert werden [236] ($h\nu < E_g$):

$$\alpha_o^U(h\nu) \propto \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{E^U}\right) \quad (4.10)$$

mit E^U der Urbach-Energie, womit gilt:

$$\alpha_o(h\nu) = \alpha_o^{IB}(h\nu) + \alpha_o^U(h\nu) \quad (4.11)$$

In Abschnitt 4.2.3 zeigen die XRD-Diffraktogramme reaktiv gesputterter ZnS_xO_{1-x} -Schichten eine Fernordnung und kristalline Natur. Um den Kompositionsbereich $x=(0,5 \pm 0,2)$ wurde eine Abnahme der ZnS_xO_{1-x} -Kristallitgröße um ca. 10-15nm und eine Abnahme der Kristallinität festgestellt. Die EXAFS-Messungen in Abschnitt 4.2.4 weisen auf lokale strukturelle Unordnungen hin. Amorphe Anteile, insbesondere im Mischungsbereich um $x \approx 0,5$, können deshalb nicht ausgeschlossen werden.

Eine lokale strukturelle Unordnung liegt auch bei einer hohen Dichte von kristallografischen Punktdefekten oder einer hohen Dichte von Stapelfehlern vor [187]. In Abschnitt 4.2.2 konnten Stapelfehler festgestellt werden. Lokale strukturelle Unordnungen verhindern zwar nicht die Fernordnung, können aber die Energie des Valenzbandmaximums beeinflussen, indem sie z.B. die Orbital-Hybridisierung (zwischen $O2p$ - und $Zn3d$ -Niveaus) modifizieren [187].

Dennoch zeigen Untersuchungen von [239], dass selbst an vollständig ungeordneten (amorphen) ZnO -Schichten eine quadratische Auftragung von $(\alpha_o h\nu)^2$ gegen die Photonenenergie einen linearen Zusammenhang aufzeigen, über den die fundamentale, direkte Bandlücke von ca. 3,3 eV bestimmt werden kann. Demnach muss im Bereich der Bandkante zumindest für amorphes- ZnO die Interbandabsorption gegenüber den *Urbach-tails* dominieren.

Ein gegen Kristallstruktur/Defekt-bedingte Ursachen sprechendes Argument für die festgestellte Rotverschiebung der Transmissionsspektren ist der Befund von [221], dessen *ab-initio*-Rechnungen für ein defektfreies, kristallines ZnS_xO_{1-x} eine Rotverschiebung der Bandlücken, basierend auf einen direkten Bandübergang im Zentrum der Brillouinzone, aufzeigen. Dieses Argument spricht gleichzeitig gegen indirekte Bandübergänge, die im übrigen in den Bandstrukturen jeder kristallinen Phase α und β von ZnO bzw. ZnS nach [226, 227, 240, 241] hohe Energien $> 5\text{eV}$ benötigen würden. Zudem ist in Abbildung 4.25 (a) ein näherungsweise linearer Absorptionskoeffizient α_o für die ZnS_xO_{1-x} -Schicht mit $x \approx 0,5$ zu erkennen, der in einer $(\alpha_o h\nu)^{1/2}$ -Auftragung (zur Auswertung einer indirekten Bandlücke, vergleiche mit Gleichung A.27) nichtlinear verläuft.

Deshalb wird für die Interpretation der Absorptionsspektren dem in [221] vorgestellten Ansatz gefolgt, im O-reichen Kompositionsbereich die optischen Absorptionsausläufer

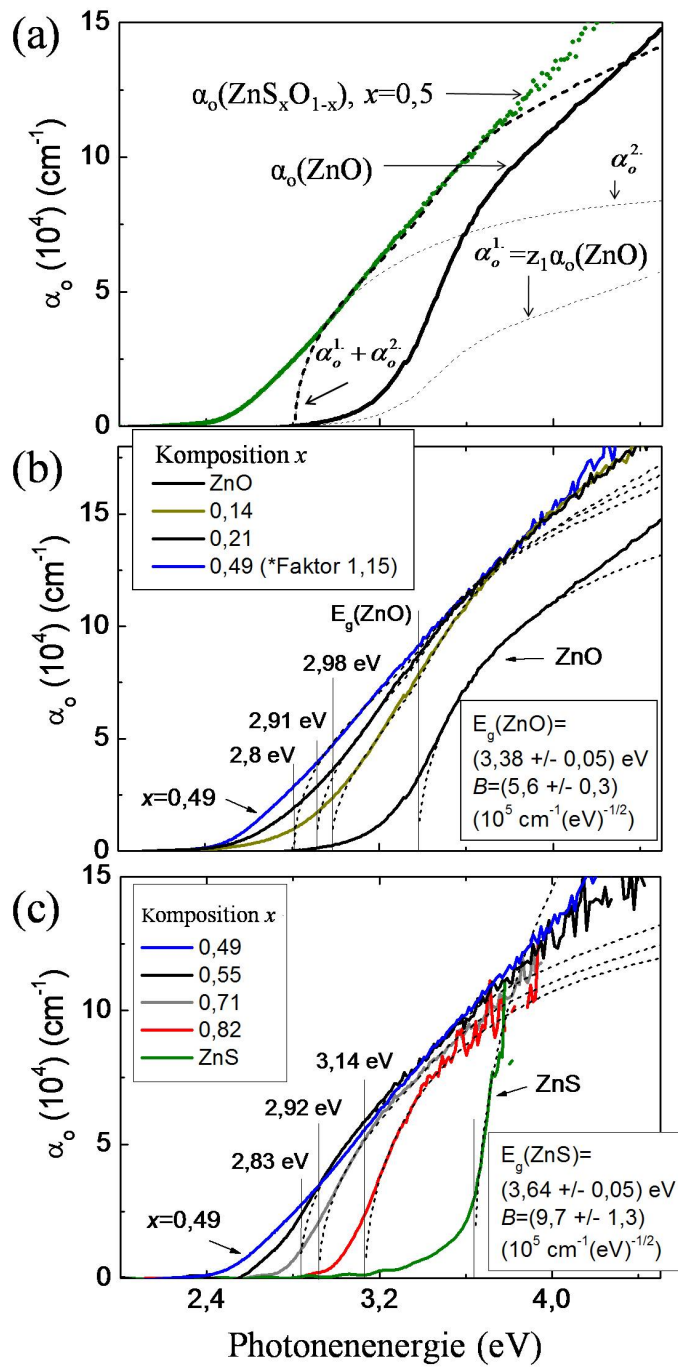


Abbildung 4.25: Absorptionskoeffizienten von reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten im Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 1$. Die getrichelten Linien stellen eine Anpassung mittels Gleichung 4.9 bzw. 4.12 dar.

auf lokale ZnS-artige Bindungen im ZnO-Wirtsmaterial zurückzuführen. Hierzu wurde der optische Absorptionskoeffizient $\alpha_o(h\nu)$ (siehe Abbildung 4.25 (a) - (c)) in zwei Anteile para-

metrisiert. Der erste Anteil $\alpha_o^1(h\nu)$ gibt den Absorptionsbeitrag des ZnO-Wirtsgitters an, der zweite Anteil $\alpha_o^2(h\nu)$ den Beitrag, der von ZnS-artigen Zuständen herrührt:

$$\alpha_o^{\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}} = \alpha_o^1 + \alpha_o^2 = B^1 \cdot \frac{\sqrt{(h\nu - E_g(\text{ZnO}))}}{h\nu} + B^2 \cdot \frac{\sqrt{(h\nu - E_g(\text{ZnO}) + \Delta E_g(x))}}{h\nu}. \quad (4.12)$$

α_o^1 und α_o^2 folgen Gleichung 4.9. Dabei bleibt für α_o^1 die Bandlücke $E_g = E_g(\text{ZnO})$ konstant in x , und der Absorptionsfaktor B^1 stellt eine Anpassungsvariable dar. Für α_o^2 , welches den Absorptionsanteil der Zn-S-Zustände beschreibt, ist sowohl B^2 als auch $\Delta E_g(x)$ eine Funktion von der Komposition x und damit eine Variable für die Anpassung der experimentell ermittelten Absorptionsspektren. $\Delta E_g(x)$ stellt die Differenz zwischen $E_g(\text{ZnO})$ und $E_g(x)$, der Bandlücke des $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Systems, dar.

Für die Anpassung der Absorptionsspektren wurde $\alpha_o^1 = z_1 \cdot \alpha_o^{\text{ZnO}}$ gesetzt, mit α_o^{ZnO} dem experimentell ermittelten Absorptionskoeffizienten von ZnO. Damit wurde implizit für den Absorptionsvorfaktor $B^1 = z_1 \cdot B^{\text{ZnO}}$ gesetzt und z_1 dient als Anpassungsvariable.

Die Absorptionskoeffizienten $\alpha_o(h\nu)$ der reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten und deren Anpassung nach Gleichung 4.12 im Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 1$ zeigt Abbildung 4.25 (a) - (c). Dabei illustriert Abbildung 4.25 (a) $\alpha_o(h\nu)$ der ZnO-Schicht und der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schicht mit $x \approx 0,5$ und die Absorptionsanteile gemäß Gleichung 4.12.

Im Sinne der im letzten Absatz dargelegten Interpretation der Absorption lassen sich in den α_o -Spektren der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten im Bereich $0,1 \leq x \leq 0,5$ in der Tat zwei Energiebereiche erkennen, die 1. auf den Einfluss des ZnO-Wirtsgitters (α_o^1) und 2. auf den Einfluss des Schwefelgehaltes (α_o^2) hindeuten. Der ZnO-Anteil liegt bei $E_g(\text{ZnO}) \approx 3,4\text{eV}$ und der 2. Anteil (Absorptionsausläufer-Bereich $< E_g(\text{ZnO})$) gewinnt Einfluss mit zunehmendem S-Gehalt.

Die Absorptionsvorfaktoren B^1 und B^2 wurden in Abbildung 4.26 (a) gegen die Komposition x aufgetragen.

Schon ab einem geringen Schwefelgehalt $x = (0,14 \pm 0,05)$ wird für die Anpassung des Absorptionskoeffizienten α_o ein signifikanter Beitrag B^2 benötigt³. Mit ansteigendem S-Gehalt geht der Wert von B^1 zurück. Im S-reichen Bereich $x = 0,7$, wo der Einfluss von B^1 mit ca. $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$ gering ist, kommt es nochmal zu einem signifikanten Anstieg von B^2 .

Der Vergleich mit dem *ab-initio*-berechneten Banddiagramm und der DOS von Persson *et al.* [221] (siehe Abbildung 4.22 (a) und (b)) zeigt eine signifikante Anhebung des Valenzbandmaximums ab kleinem S-Gehalt $x = 0,11$ aufgrund lokaler Zn-S-Zustände. Der hier gefundene sprunghafte Anstieg von B^2 in diesem Kompositionsbereich und die signifikante Blauverschiebung der Absorptionskante (siehe Abbildung 4.25 (b)) korrelierten mit der genannten Zn-S-Zustandsdichte. Die Abnahme von B^1 mit zunehmendem S-Gehalt deutet auf den abnehmenden Einfluss des ZnO-Wirtsgitters auf die Gesamtabsorption hin. Umgekehrt verhält sich B^2 ; der Einfluss der Zn-S-Zustände nimmt mit zunehmendem S-Gehalt zu und im S-reichen Kompositionsbereich wird die Bandlücke weitestgehend durch das Valenzbandmaximum des ZnS und das Leitungsbandminimum der lokalen Zn-S-Zustände definiert (vergleiche mit Abbildung 4.22 (a)).

B^1 und B^2 verlaufen nicht linear mit x . Eine Hybridisierung zwischen den Zn-S-Zuständen mit den ZnO-Zuständen als Funktion von der Komposition x könnte zu Än-

³Für die Komposition $x = (0,04 \pm 0,05)$ ist $\Delta E_x \approx 0,1\text{eV}$, womit eine Trennung der Absorptionsanteile $\alpha_{o1,2}$ nicht möglich ist

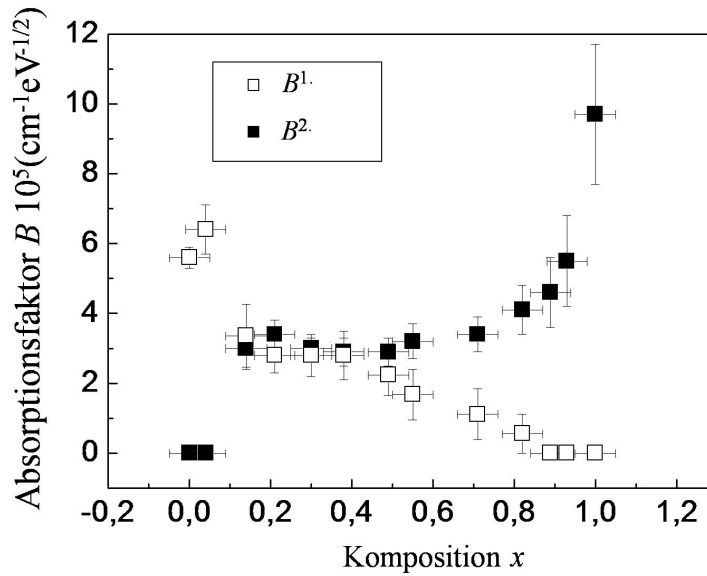


Abbildung 4.26: Absorptionsvorfaktoren B zur Anpassung der Absorptionskoeffizienten nach Gleichung 4.12 als Funktion der Komposition x der reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten.

derungen in der Zustandsdichte und damit zur Absorption führen. Eine Hybridisierung wurde bereits in Abschnitt 4.3.1 angesprochen. Desweiteren sind zusätzliche Kristallstruktur/Defektbedingte Beiträge zur Absorption nicht auszuschließen. Für eine detaillierte Klärung dieses Verhaltens wären *ab-initio*-Rechnungen der optischen Übergangswahrscheinlichkeiten notwendig.

Die Bandabstände $E_g(x)$ für die reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten wurden in Abbildung 4.27 gegen die Komposition x aufgetragen. $E_g(x)$ ließ sich durch die empirische Gleichung 4.8 anpassen (durchgezogene Linie). Das Bandlückenminimum von ca. 2,8eV (exp.) bzw. 2,7eV (Anpassung) liegt bei ca. $x=0,45$. Der Bowingparameter b beträgt 3,1eV. Dieser Wert ist gut mit dem Wert von $b=3\text{eV}$ ($E_g(\text{min})=2,6\text{ eV}$ bei $x=0,45$) für reaktiv gesputterte- $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten (Substrattemperatur $> 600\text{K}$) vergleichbar [82], obwohl in [82] die Auswertung der Transmissionsspektren über einen konventionellen Ansatz erfolgte. ALD- $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten weisen einen Bowing-Parameter von 3,6eV auf [15, 221]. Die minimale Bandlücke um $x=0,5$ wird in genannter Literatur mit 2,6eV angegeben.

Im Vergleich zu den *ab-initio*-Rechnungen aus der Literatur (siehe Abschnitt 4.3.1), kann das im Abschnitt 4.3.2 gefundene Bandlücken-Bowing im O-reichen Kompositionsbereich mit der Anhebung des Valenzbandmaximums (bzw. auf die Bildung Zn-S-artiger Zustände innerhalb der ZnO-Bandlücke) und im S-reichen Kompositionsbereich mit der Anhebung des Leitungsbandminimums (auf das Niveau des ZnS) in Einklang gebracht werden. Dies deutet darauf hin, dass das Bowing eine fundamentale Materialeigenschaft ist, die auch in einem defektfreien Kristall nachzuweisen ist. Dennoch können bei den hier untersuchten Schichten Defekteinflüsse nicht ausgeschlossen werden.

Einflüsse von Mehrphasigkeit der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten auf den Wert der Bandabstände

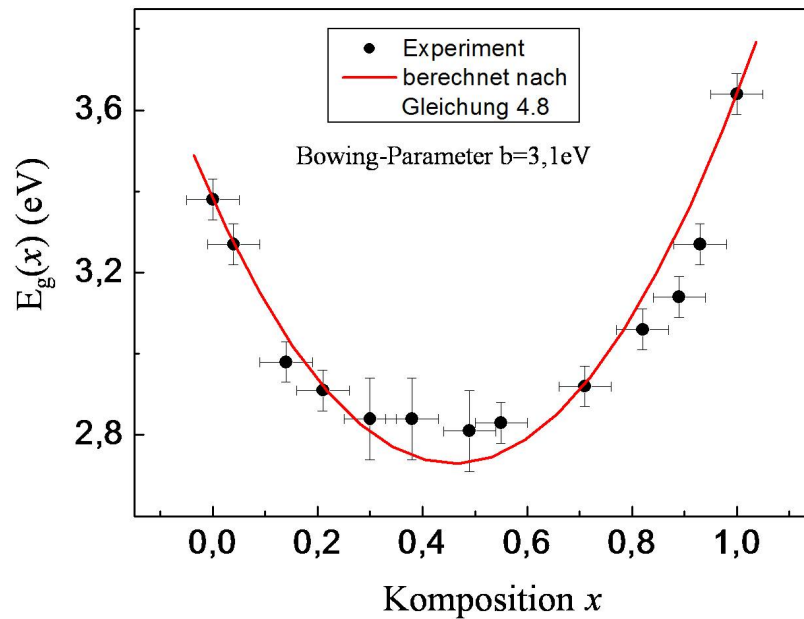


Abbildung 4.27: Bandabstände reaktiv gesputterter $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten als Funktion der Komposition x . Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung mittels Gleichung 4.8 dar.

können vorliegen, allerdings weichen die Bandlücken der α - bzw. β -Phasen von ZnO bzw. ZnS nur um max. 0,1eV voneinander ab (siehe Tabelle 4.3). Die $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten auf Quarzglas-Substrat können nach Abschnitt 4.1-4.2 im Rahmen von $\Delta x \leq 0,1$ als homogen angesehen werden. Bei dem gezeigten Bandlücken-Bowling in Abbildung 4.27 ist zu sehen, dass sich Abweichungen in der Zusammensetzung vor allem im O-reichen und S-reichen Kompositionsbereich auf die Bandlücken auswirken können, was sich als Unschärfe in den Absorptionskanten bemerkbar machen müsste. Im Widerspruch hierzu wurde die größte Unschärfe um $x \approx 0,5$ festgestellt, was gegen einen signifikanten Inhomogenitätsbeitrag in den Spektren spricht.

4.3.3 Valenzbandoffsets am $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontakt

Im folgenden Abschnitt wird der Valenzbandoffset am $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontakt im Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 1$ studiert. Die $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten wurden hierzu auf das $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Substrat aufgesputtert.

Es wurden die Valenzbandkanten an den Proben 4.3.3-1 bis 4.3.3-11 (siehe Tabelle 2.9) an unterschiedlichen $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichtdicken (drei Schichtdickenbereiche zwischen 0-145nm) mittels Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) gemessen. Die im größten Schichtdickenbereich gemessenen Valenzbandkanten wurden durch die zusätzliche Auswertung von Rumpfniveaus der $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ - bzw. $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schicht auf die Grenzfläche am $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontakt bezogen (korrigiert). Die Messmethode

und die Ermittlung der Korrekturwerte, die aus den Rumpfniveau-Verschiebungen bei unterschiedlichen $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichtdicken bestimmt wurden, sind in Anhang A3.2 bzw. A3.3 nachzulesen.

Abbildung 4.28 (a) zeigt die korrigierten Valenzbandspektren polykristalliner, reaktiv gesputterter $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten für repräsentative Kompositionen im Bereich $0 \leq x \leq 1$, die im $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichtdickenbereich $>43\text{nm}$ gemessen wurden. Die Spektren wurden auf die Valenzbandkante von ZnO ($E_{V_{BM}}-E_F=(2,8 \pm 0,1)$ eV normiert und mit der von Persson *et al.* berechneten Zustandsdichte (DOS) für $\beta\text{-ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ aus [221] verglichen (siehe Abbildung 4.28 (b)).

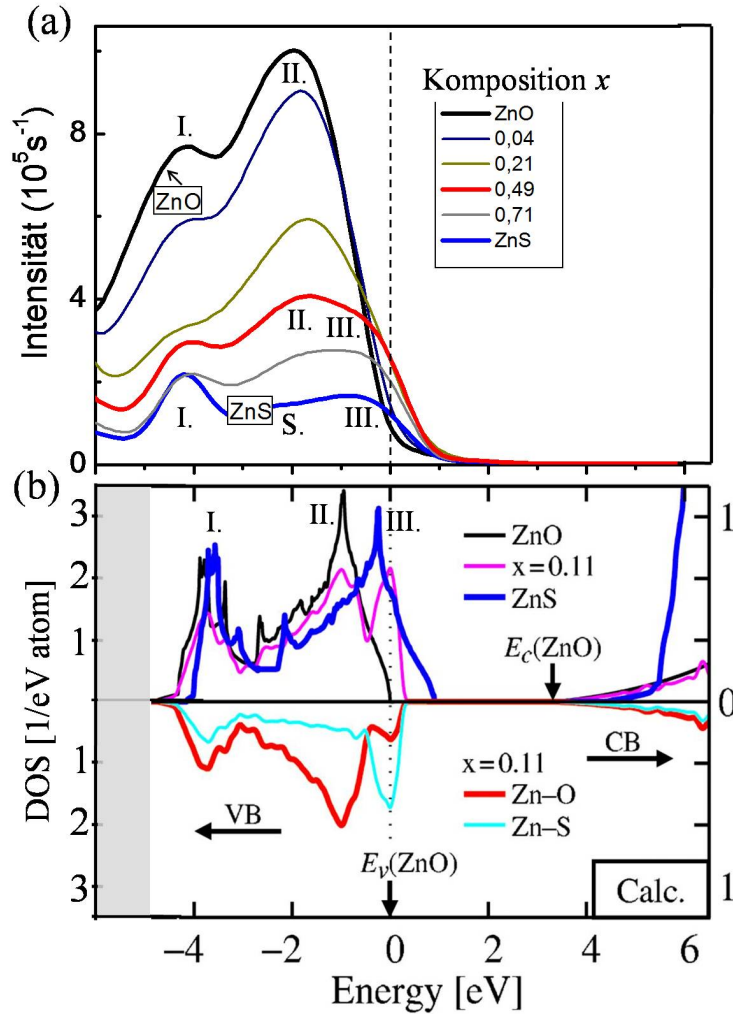


Abbildung 4.28: (a): Korrigierte UPS-Valenzbandspektren polykristalliner, reaktiv gesputterter $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten für repräsentative Kompositionen im Bereich $0 \leq x \leq 1$. Die Spektren wurden auf die Valenzbandkante von ZnO ($E_{V_{BM}}-E_F(\text{ZnO})=(2,8 \pm 0,1)$ eV normiert. Spektrometerauflösung $\approx 0,1\text{eV}$. (b): Berechnete Zustandsdichte (DOS) von Persson *et al.* für $\beta\text{-ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ aus [221].

Im UPS-Spektrum von ZnO sind zwei Maxima I. und II. bei ca. $-4,2\text{eV}$ bzw. $-2,0\text{eV}$ zu erkennen. Diese entsprechen näherungsweise den gekennzeichneten Bereichen in der von

Persson *et al.* [221] berechneten Zustandsdichte (DOS) von β -ZnO. Ausgehend von der partiellen Valenz-Zustandsdichte berechnet für ZnO [242], wird das Maximum II. im Wesentlichen aus O2p-Elektronen zusammengesetzt, während die Zn4s-Elektronen ihr Maximum im Bereich I. besitzen. Im Bereich I. findet zudem eine Überlagerung von O2p- und Zn4s-Elektronen statt.

Ein Vergleich zeigt ebenfalls eine qualitativ gute Übereinstimmung mit der berechneten DOS von β -ZnO in [243], sowie mit einem UPS-(He-II)-Spektrum an (10 $\bar{1}$ 0)-ZnO in [226], wobei das Maximum I. des hier untersuchten ZnO im Vergleich zu Spektrum aus [226] bei kleineren Bindungsenergien liegt (ΔE_{bin} ca. -0,5eV). Es ist nicht auszuschließen, dass die in Abschnitt 4.1 an der Schichtoberfläche des reaktiv gesputterten ZnO gefundenen ZnSO₄-Spezies für zusätzliche Kontributionen in der Zustandsdichte führen, die die effektive Lage des Maximum I. modifizieren. Das Valenzbandmaximum, was im Wesentlichen aus dem Bereich II. um 2eV gebildet wird, ist von keiner energetischen Modifikation betroffen.

Im UPS-Valenzbandspektrum von ZnS (Abbildung 4.28 (a)) sind die Bereiche I., S. und III. bei ca. 4,2, 2,0 und 0,7eV (auf die Valenzbandkante von ZnO normiert) zu erkennen, die in erster Näherung der Zustandsdichte für β -ZnO von Persson *et al.* [221] in Abbildung 4.28 (b) entsprechen. Das Intensitätsverhältnis verhält sich jedoch umgekehrt. Ein weiterer Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung mit der berechneten DOS von α -ZnO in [227]. Hier stimmt das Intensitätsverhältnis der Bereiche I. und III. qualitativ besser mit den Messungen überein, und zwischen Bereich I. und III. ist eine ausgeprägtere Zustandsdichte S. zu erkennen.

Nach Pseudopotenzialberechnungen der elementaufgelösten Zustandsdichte einer α -ZnS-Superzelle von [244], wird das Valenzband im Bereich III. im Wesentlichen aus S3p-Elektronen zusammengesetzt. Analog zum ZnO besitzen Zn4s-Elektronen ihr Maximum im Bereich I., wobei auch hier eine Überlagerung mit S3p-Elektronen vorliegt. Der Bereich S. kann auf eine s-p-Hybridisierung zurückgeführt werden [244]. Die energetischen Lagen des hier gemessenen ZnS-Spektrums stehen in guter Übereinstimmung mit einem UPS-Spektrum an einkristallinem (α)-ZnS (siehe [245]). Eine Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von den kristallinen Orientierungen kann zudem nicht ausgeschlossen werden.

Die Ausläufer (*tails*) der Valenzbandspektren oberhalb der Valenzbandkanten (Intensitätsbereich $(0,1-0,4) \cdot 10^5 \text{s}^{-1}$) deuten auf struktur/defektbedingte Ursachen bzw. thermische Ausschmierungen hin (siehe auch Diskussion in Abschnitt 4.3.2). Die Intensität der Spektren nimmt zum ZnS hin ab. Bei der Intensität gehen sowohl die Zustandsdichte als auch die photoionisations-Wirkungsquerschnitte σ der gemessenen Orbitale ein. Wie im letzten Absatz diskutiert, setzen sich die Valenzbandkanten vornehmlich aus O2p- bzw. S3p-Orbitalen zusammen [242, 244]. Das Verhältnis zwischen $\sigma(\text{O2p})/\sigma(\text{S3p})$ beträgt bei He-I Anregung etwa 2,5 [246], was bei Vergleich mit den Intensitäten auf einen dominanten Einfluss von σ hindeutet.

Mit zunehmender Komposition x (zunehmendem S-Gehalt) der ZnS _{x} O_{1- x} -Schichten bilden sich Zustände oberhalb der ZnO-Valenzbandkante aus (siehe Abbildung 4.28 (a)). Bei ganz kleiner Komposition $x=0,04$ ist dies kaum ausgeprägt und die Valenzbandkante verschiebt lediglich um ca. +0,2 eV. Bei etwas höherem S-Gehalt $x=0,21$ kommt es zum sprunghaften Anstieg der Valenzbandkante um ca. +0,8 eV. Bei weiterer Zunahme von x ändert sich E_{VBM} kaum noch (ca. +0,1eV).

Die signifikante energetische Anhebung der Valenzbandkante aufgrund ansteigender Komposition x korreliert mit der Zustandsdichte von Persson *et al.* [221] in Abbildung 4.28 (b), wenn die Komposition x ansteigt. Auch die Differenz von ca. 1eV zwischen $E_{VBM}(\text{ZnO})$

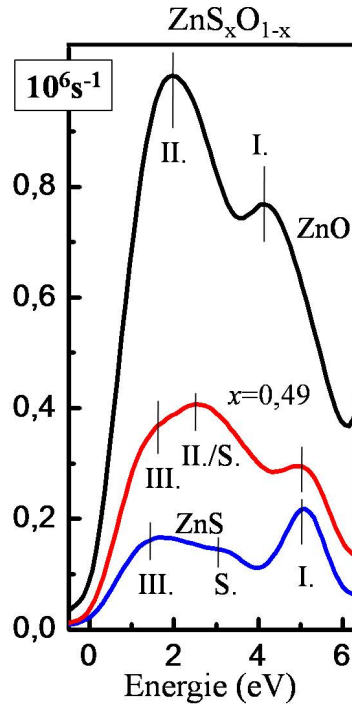


Abbildung 4.29: In dieser Arbeit gemessene Valenzbandspektren von polykristallinem β -ZnO, α/β -ZnS $_x$ O $_{1-x}$ ($x=0,49$) und α/β -ZnS im Vergleich. Alle Valenzbandkanten der Abbildung sind auf 0eV normiert.

und $E_{VBM}(\text{ZnS})$ steht in guter Übereinstimmung. Der Vergleich mit der Zustandsdichte eines hypothetischen Zn-O- bzw. Zn-S-Dimers in Abbildung 4.28 (b) deutet darauf hin, dass in der Tat ZnS-Zustände für die Anhebung von E_{VBM} verantwortlich gemacht werden können.

Im Detailvergleich (Abbildung 4.29) des UPS-Valenzbandspektrums der ZnS $_x$ O $_{1-x}$ -Schicht mit $x \approx 0,5$ können die Maxima bei ca. 1,6eV bzw. 5,0eV als Bereich III. (S3p-Kontribution) bzw. I. (S3p- bzw. Zn4s-Kontribution) interpretiert werden. Das zwischen diesen Maxima liegende weitere Maximum könnte auf eine O2p-Kontribution (Bereich II.) hindeuten, wobei ein weiterer Anteil S. (s-p-Hybridisierung) nicht ausgeschlossen werden kann.

In Tabelle 4.5 wurden die auf das Gold-Ferminiveau bezogenen Valenzbandkanten E_{VBM} der Proben 4.3.3-1 bis 4.3.3-11 zusammengefasst. Dabei wurde E_{VBM} des Cu(In,Ga)(Se,S) $_2$ -Substrates (CIGSSe) gemessen, und dann E_{VBM} für die drei ZnS $_x$ O $_{1-x}$ -Schichtdickenbereiche (das ZnS $_x$ O $_{1-x}$ wurde auf das Cu(In,Ga)(Se,S) $_2$ gesputtert). Diese Schichtdickenbereiche liegen bei (1,1-3,4)nm, (2,0-5,7)nm und (43,0-145,1)nm (der exakte Wert hängt von der Probe ab, siehe hierzu Tabelle 2.9). Dabei gibt $E_{VBM\text{korrr}}$ die Valenzbandkanten der CIGSSe-Schicht und die der ZnS $_x$ O $_{1-x}$ -Schicht des Schichtdickenbereichs (43,0-145,1)nm an, die nach Anhang A3.2 bzw. A3.3 auf die Grenzfläche bezogen (korrigiert) wurden.

Die Werte $E_{VBM\text{korrr}}$ für die ZnS $_x$ O $_{1-x}$ -Schichten des Schichtdickenbereichs 43,0nm bis 145,1nm sind zwischen Probe 4.3.3-1 und 4.3.3-9 innerhalb einer Genauigkeit von $\pm 0,1\text{eV}$ mit denen der zwei dünnen Schichtdickenbereiche (1,1-3,4)nm bzw. (2,0-5,7)nm vergleich-

bar, was darauf hindeutet, dass sich die an den dünnen $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten gemessene Valenzbandspektren nicht signifikant von denen unterscheiden, welche nach Korrektur an den (43,0-145,1)nm dicken $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten gemessen wurden. Deshalb wird die Annahme gemacht, dass die Werte E_{VBM} der dünnen $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten in Näherung für die Grenzfläche gelten.

Tabelle 4.5: Auf das Gold-Ferminiveau bezogene Valenzbandkanten E_{VBM} der Proben 4.3.3-1 bis 4.3.3-11. $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ wurde in drei Schichtdickenbereichen (vergleiche mit Tabelle 2.9) auf das $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ aufgesputtert. Dabei geben $E_{VBM\text{korrr}}$ die Valenzbandkanten der CIGSSE-Schicht bzw. die der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schicht des Schichtdickenbereichs (43,0-145,1)nm an, die nach Anhang A3.2 bzw. A3.3 auf die $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2/\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Grenzfläche bezogen (korrigiert) wurden. Die Genauigkeiten liegen bei $\pm 0,1\text{eV}$.

Probe	x	E_{VBM} (eV)	$E_{VBM\text{korrr}}$ (eV)	E_{VBM} (eV)	E_{VBM} (eV)	E_{VBM} (eV)	$E_{VBM\text{korrr}}$ (eV)
		CIGSSE	CIGSSE	Zn(S,O) (1,1-3,4) nm	Zn(S,O) (2,0-5,7) nm	Zn(S,O) (43,0-145,1) nm	Zn(S,O) (43,0-145,1) nm
4.3.3-1	0,00	0,8	0,6	2,5	2,7	3,0	2,8
4.3.3-2	0,04	0,8	0,6	2,5	2,7	2,8	2,6
4.3.3-3	0,21	0,8	0,7	2,0	2,4	2,1	2,0
4.3.3-4	0,30	0,8	0,8	1,9	2,3	2,0	1,9
4.3.3-5	0,38	0,8	0,8	1,9	1,9	1,9	1,7
4.3.3-6	0,49	0,7	0,7	1,9	1,9	2,0	1,9
4.3.3-7	0,55	0,8	0,8	1,6	1,7	1,9	1,7
4.3.3-8	0,71	0,8	0,9	2,0	1,7	2,0	1,9
4.3.3-9	0,82	0,7	0,7	1,7	1,8	2,0	1,5
4.3.3-10	0,93	0,8	0,8	1,4	-	2,3	1,8
4.3.3-11	1,00	0,7	0,8	1,4	1,4	2,6	1,9

Bei den Proben 4.3.3-10 und 4.3.3-11 ($x=0,93-1,00$) weicht $E_{VBM\text{korrr}}(\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x})$ um über $+0,4\text{ eV}$ von E_{VBM} der dünnen $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten ab. Bei diesen Proben wurde in Anhang A3.3 eine signifikante Aufladung festgestellt. Aufladung verhält sich proportional zur Zählrate, die für den hier verwendeten Aufbau für UPS-Messungen im Mittel etwa eine Größenordnung größer ist als für XPS-Messungen. Dies kann dazu führen, dass die aus den XPS-Messungen ermittelten Korrekturwerte (Anhang A3.3) zu niedrig ausfallen und somit die Werte $E_{VBM\text{korrr}}$ für die $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schicht des Schichtdickenbereichs (43,0-145,1)nm zu hoch.

Um eine möglichst hohe Statistik unter Einbeziehung aller Messreihen zu erreichen, wurden für $\overline{E}_{VBM}(\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x})$ der folgenden Rechnungen der Mittelwert zwischen $E_{VBM}((1,1-3,4)\text{nm})$, $E_{VBM}(2,0-5,7)\text{nm}$ und $E_{VBM\text{korrr}}(43,0-145,1)\text{nm}$ verwendet, wobei die Standardabweichung zwischen den Werten die Fehlerbalken definieren.

In Abbildung 4.30 (a) und (b) wurden die aus $\overline{E}_{VBM}(\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x})$ und $E_{VBM\text{korrr}}(\text{CIGSSE})$ ermittelten Lagen der Fermineiveaus an den $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{CIGSSE}$ -Grenzflächen im Bezug auf die Bandlückenmitten aufgetragen (Bandlücken siehe Kapitel 1 bzw. Abschnitt 4.3.2, Gleichung 4.8). Entsprechend Abbildung 4.30 (a) ist ZnO n -leitend an der Grenzfläche und bei

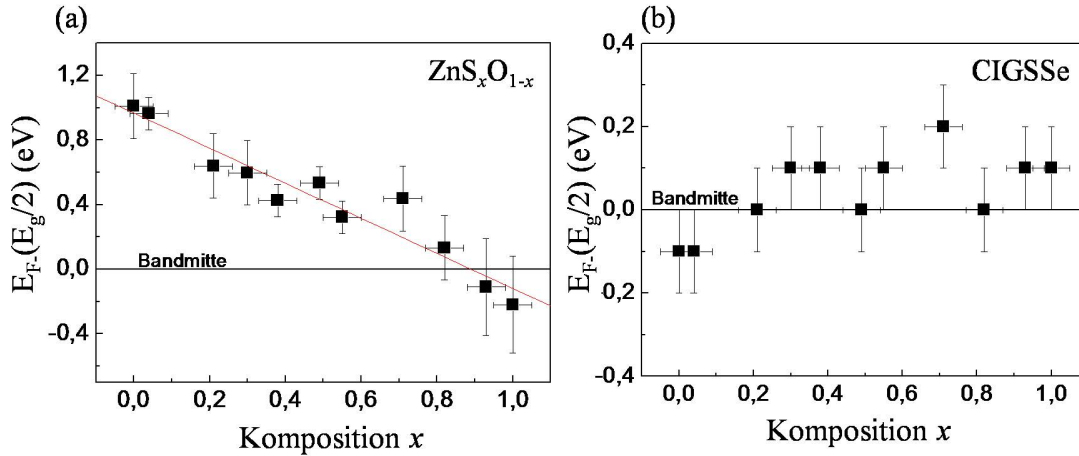


Abbildung 4.30: Aus $\bar{E}_{VBM}(ZnS_xO_{1-x})$ bzw. $E_{VBMkorrr}(CIGSSe)$ ermittelte Lagen der Fermi-niveaus an den $ZnS_xO_{1-x}/CIGSSe$ -Grenzflächen im Bezug auf die Bandlückenmitten von ZnS_xO_{1-x} (a) und CIGSSe ($Cu(In,Ga)(Se,S)_2$) (b).

ZnS liegt E_F näherungsweise in Bandmitte. Zwischen ZnO und ZnS verläuft E_F näherungsweise linear mit der Komposition x .

Die an der Grenzfläche gefundene Dotierung kann nach Kapitel 1.5 von Grenzflächenzuständen abhängen. Dennoch ist sie für ZnS_xO_{1-x} näherungsweise mit den Volumeneigenschaften in Einklang zu bringen.

In der Literatur wird ZnO als n -leitend angegeben [247], wobei der Ursprung diskutiert wird [247, 248]. Eine gültige Auffassung ist, dass O-Fehlstellen oder Zn-Zwischengitteratome für die Bildung einer effektiven n -Leitfähigkeit verantwortlich sind. Für ZnS-Kristalle und ZnS-Filme wird oft von schwacher n -Leitfähigkeit berichtet [249, 250] und sie weisen einen hohen elektrischen Widerstand auf [251]. Desweiteren zeigt sich ZnS auch p -leitend [252] und kann unterschiedlich dotiert werden [253]. Die Literaturinformationen deuten auf eine schwache n -Dotierung bzw. ein bezüglich n und p eher kompensiertes Leitfähigkeitsverhalten hin, so wie es in dieser Arbeit gefunden wurde. Offensichtlich sinkt die n -Leitfähigkeit mit abnehmender O-Konzentration in den Schichten.

Die in Anhang A.3 gefundene Aufladung der Proben im Bereich hoher S-Konzentration korreliert mit schlechter Leitfähigkeit bzw. niedriger Ladungsträgerkonzentration im ZnS.

Die $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ -Schicht ist an der Oberfläche invertiert, d.h. sie weist ein im Bezug auf das im Volumen p -dotierte Verhalten, an der Oberfläche n -Leitung auf. Dieser Effekt wurde schon in Kapitel 3.5.1 an $Cu(In,Ga)Se_2$ diskutiert und deutet auf Oberflächen-/Grenzflächenzustände hin, die die Leitfähigkeit dominieren. Nach Abbildung 4.30 (b) ändert sich dieses Verhalten auch an der Grenzfläche $Cu(In,Ga)(Se,S)_2/ZnS_xO_{1-x}$ im Bereich $0,3 \leq x \leq 1,0$ nicht signifikant. Im Bereich $0 \leq x \leq 0,3$ kommt es zu einem Absinken von E_F um ca. -0,2eV. Es kann nach Anhang A.3 nicht ausgeschlossen werden, dass durch den reaktiven Sputterprozess Sauerstoff aus dem Sputtergas mit der $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ -Oberfläche reagiert. Nach [254] führt Sauerstoff zu p -Dotierung in $Cu(In,Ga)Se_2$ -Schichten. Denkbar sind auch zusätzliche Spezies (wie z.B. Cu_2O , siehe Anhang A.3), die aufgrund ihrer p -Dotierung [255] zu einer effektiven p -Dotierung an der Grenzfläche beitragen.

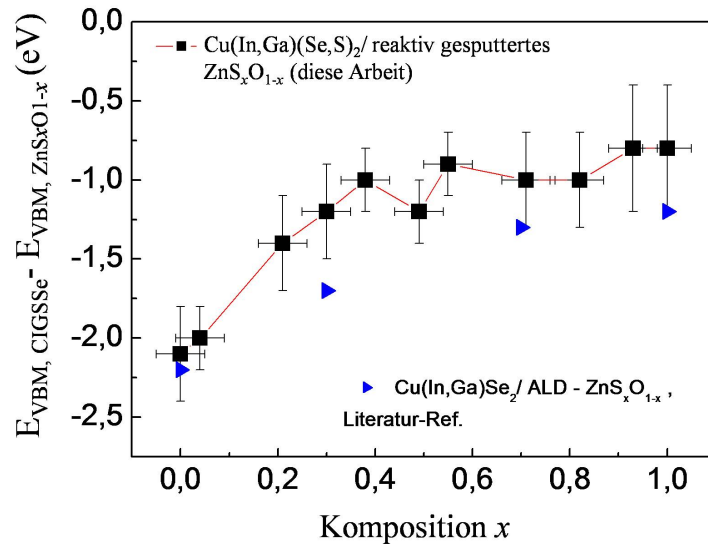


Abbildung 4.31: Valenzbandoffset am $ZnS_xO_{1-x}/Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ -Heterokontakt als Funktion der Komposition x des ZnS_xO_{1-x} . Experimentelle Literaturdaten nach Björkman *et al.* [251] für ein ähnliches System, dem $Cu(In,Ga)Se_2/ALD-ZnS_xO_{1-x}$ -Heterokontakt (ALD=*atomic layer deposition*), sind mitaufgeführt.

In Abbildung 4.31 wurde die Differenz $\bar{E}_{VBM}(ZnS_xO_{1-x}) - E_{VBM,corr}(CIGSse)$ als Valenzbandoffset ΔE_{VBM} am $ZnS_xO_{1-x}/Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ -Heterokontakt gegen die Komposition x aufgetragen. Experimentelle Literaturdaten nach [251] für ein ähnliches System, dem $Cu(In,Ga)Se_2/ALD-ZnS_xO_{1-x}$ -Heterokontakt (ALD=*atomic layer deposition*), sind mitaufgeführt.

Der sprunghafte Anstieg von $\Delta E_{VBM} = (0,7 \pm 0,4) eV$ zwischen $x=0$ (ZnO) und $x=0,21$ ist mit dem stark ansteigenden *ab-initio*-berechneten $\Delta E_{VBM} = 0,41 eV$ von Persson *et al.* [221] für geringe S-Zufuhr ($x=0,19$) vergleichbar. Ab $x = (0,31 \pm 0,05)$ ändert sich ΔE_{VBM} nicht mehr signifikant. Zwischen ZnO und ZnS beträgt $\Delta E_{VBM} = (1,3 \pm 0,5) eV$. Sowohl die Konstanz von ΔE_{VBM} (innerhalb der Fehlergrenzen) ab $x \approx 0,3$, sowie die Differenz zwischen dem Wert $\Delta E_{VBM}(ZnO)$ und $\Delta E_{VBM}(ZnS)$ sind mit dem berechneten Banddiagramm von Persson *et al.* in Abbildung 4.28 (a) vergleichbar (dort ist $\Delta E_{VBM} = 0,90 eV$ zwischen ZnO und ZnS).

Dies zeigt einerseits, dass die Rechnungen von [221] den experimentellen Sachverhalt korrekt beschreiben und zeigt andererseits, dass die Transitivität der Banddiskontinuitäten (siehe Gleichung 1.11) näherungsweise gelten muss.

Der Vergleich der Messwerte für die unterschiedlichen Kompositionen deutet darauf hin, dass der Wert ΔE_{VBM} für den $Cu(In,Ga)(Se,S)_2/ZnS_xO_{1-x}$ -Heterokontakt mit $x = 0,49 \pm 0,05$ um ca. $0,3 eV$ niedriger ist, als es der Trend erwarten läßt. Möglicherweise liegt hier eine präparationsbedingte Abweichung vor.

4.3.4 Leitungsbandoffsets am $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontakt

Den Leitungsbandoffset am $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontakt wurde nach

$$\Delta E_{\text{LBM}} = E_g(x) + \Delta E_{\text{VBM}}(x) - E_g(\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2) \quad (4.13)$$

berechnet.

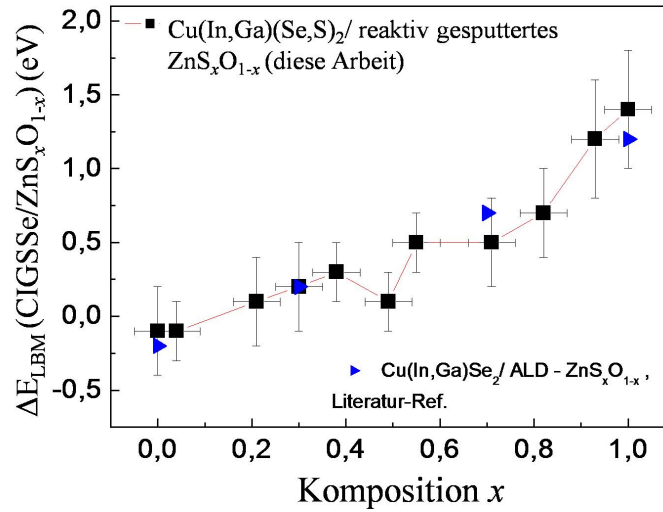


Abbildung 4.32: Leitungsbandoffset am $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontakt als Funktion der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Komposition x . Experimentelle Literaturdaten nach Björkman *et al.* [251] für ein ähnliches System, dem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{ALD-ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Heterokontakt (ALD=*atomic layer deposition*), sind mitaufgeführt.

Dabei sind $E_g(x)$ die Bandlücken von $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$, die nach Gleichung 4.8 berechnet wurden, $\Delta E_{\text{VBM}}(x)$ der in Abschnitt 4.3.3 ermittelte Valenzbandoffset am $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontakt und $E_g(\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2)$ die von Weinhardt *et al.* [74] mittels inverser Photoelektronenspektroskopie (IPES) ermittelte Oberflächenbandlücke ($1,4 \pm 0,2$) eV von Avancis-Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Substraten [71].

Die Abbildung 4.32 zeigt ΔE_{LBM} des $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontaktes als Funktion der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Komposition x . Hier wurde der Fehler der $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Oberflächenbandlücke von $\pm 0,2$ eV nicht berücksichtigt, da er als systematischer Fehler alle Kompositionen x betrifft. Experimentelle Literaturdaten nach [251] für ein ähnliches System, dem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{ALD-ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Heterokontakt (ALD=*atomic layer deposition*), sind mitaufgeführt.

Eine Diskussion des Leitungsbandoffsets erfolgt zusammen mit dem im nächsten Abschnitt entwickelten Banddiagramm für den $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontakt.

4.3.5 Schematisches Banddiagramm des $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontaktes

Anhand der in Abschnitt 4.3.3 bzw. 4.3.4 ermittelten Werte für ΔE_{VBM} und ΔE_{LBM} wurde ein schematisches Flachbanddiagramm für den $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontakt entwickelt (siehe Abbildung 4.33). Schraffiert sind *ab-initio*-berechnete Bandenergien für das $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -System nach [221] eingetragen. Der Nullpunkt der Energie entspricht näherungsweise E_F an der Grenzfläche ($\pm 0,2\text{eV}$).

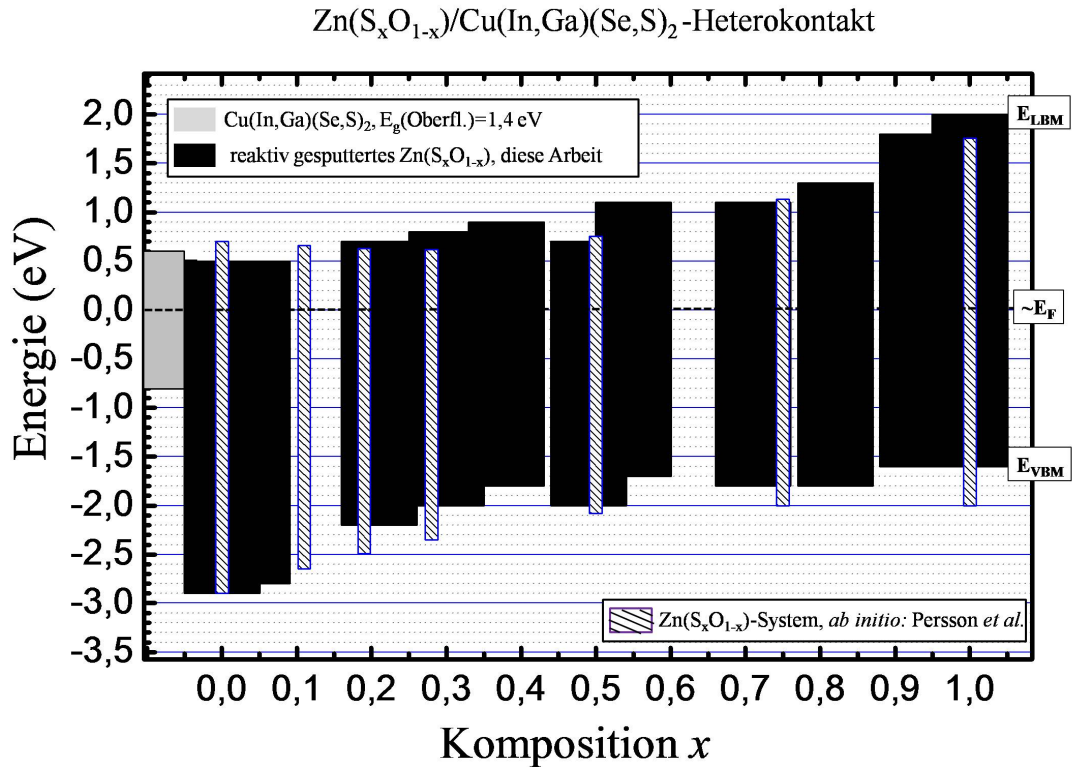


Abbildung 4.33: Schematisches Flachbanddiagramm des $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontaktes als Funktion der Komposition x des reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ (Grau: $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$, Schwarz: $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$). Fehlerbalken der Energie wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet und sind den Abbildung 4.31 und 4.32 zu entnehmen. Der Energienullpunkt wurde so gesetzt, dass er nach Abschnitt 4.3.3 näherungsweise E_F an der Grenzfläche angibt (Fehler $\pm 0,2\text{eV}$). Schraffiert sind *ab-initio*-berechnete Bandenergien des $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Systems nach Persson *et al.* [221] eingetragen, wobei diese Werte nur untereinander vergleichend gültig sind; die Energieskala wurde hier $E_{VBM}(\text{ZnO})(\text{calc.})=E_{VBM}(\text{ZnO})(\text{exp.})$ gesetzt.

Das Valenzbandmaximum E_{VBM} von $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ steigt mit zunehmender Komposition x schon bei kleiner S-Konzentration in den Schichten. Die maximale energetische Position von E_{VBM} wird schon näherungsweise ab $x=0,5$ erreicht und wird durch $E_{VBM}(\text{ZnS})$

definiert. Bis zu diesem Kompositionsbereich wird das Leitungsbandminimum durch die ZnO-Zustände definiert und variiert geringer ($+0,3\text{eV}$).

Am $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2/\text{ZnO}$ -Heterokontakt liegt eine *cliff*-Situation von $-(0,1\pm 0,3)\text{eV}$ vor (*cliff*=negativer Offset). Zwischen $x=0,2$ und $x=0,7$ variiert ΔE_{LBM} zwischen $+0,1\text{eV}$ und $+0,5\text{eV}$ ($\pm 0,3\text{eV}$), d.h. nach Kapitel 1.5.1 in einem für potenziell effiziente Solarzellen relevanten Bereich. Ab $x \approx 0,7$ steigt ΔE_{LBM} signifikant an, da nun ZnS-artige Zustände das Leitungsbandminimum bestimmen. Ab $x \approx 0,8$ liegt ΔE_{LBM} im Bereich von $+0,7\text{eV}$.

Der experimentell bestimmte Verlauf beider Bänder kann gut mit den *ab-initio*-berechneten Bandenergien für das $\beta\text{-ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -System nach [221] (schraffiert gezeichnet) in Einklang gebracht werden, wobei diese Werte nur untereinander vergleichend gültig sind; die Energieskala wurde hier $E_{VBM}(\text{ZnO})(\text{calc.})=E_{VBM}(\text{ZnO})(\text{exp.})$ gesetzt.

Systematische Fehler bei der experimentelle Bestimmung können nicht ausgeschlossen werden. So können die in Abschnitt 4.1 gefundenen ZnSO_4^- , $\text{Zn}(\text{OH})_2^-$ bzw. ZnO_2^- -Spezies die Lage der Valenzbandmaxima beeinflussen. Dies trifft insbesondere auf den O-reichen Kompositionsbereich zwischen $x=0$ (ZnO) bis $x=(0,14 \pm 0,05)$ zu, wo diese Spezies vermehrt vorliegen (siehe Abschnitt 4.1).

Zudem liegt die vom Spektrometer gesehene Probenfläche in der Größenordnung von 10mm. Aus diesem Grund handelt es sich bei den experimentell bestimmten Bandenergien um effektive Werte. Inhomogenitäten $x \leq 0,1$ können zu lokalen Fluktuation in den Bändern führen, die insbesondere im O-reichen bzw. S-reichen Kompositionsbereich, wo der Bandabstand stark von der Komposition abhängt, im Bereich der in Abbildung 4.31 und 4.32 angegebenen Energie-Fehlerbereichen liegen können ($\pm \approx 0,3\text{eV}$).

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass bei Substrattemperaturen von 200°C und durch Wahl des O_2 -Reaktivgaspartialdruckes, im gesamten Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 1$ polykristalline $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten hergestellt werden konnten, die keine Koexistenz von Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung waren, sondern als Mischverbindungen vorlagen. Die Schichten konnten innerhalb $\Delta x \leq 0,1$ als homogen angesehen werden.

Unabhängig vom Substrat wiesen reaktiv gesputterte $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten eine Phasenumwandlung zwischen $x=0$ (β -Phase) und $x=1$ (vorwiegend α -Phase im Gemisch mit der β -Phase) auf. Im Mischungsbereich um $x=0,5$ kam es zu einer Störung der kristallinen Fernordnung (Abnahme der Kristallitgröße und Kristallinität). Eine Teilamorphisierung konnte nicht ausgeschlossen werden. Die Untersuchungen zeigten allerdings, dass auch innerhalb der atomaren Nahordnung eine Mischverbindung und keine Phasenkoexistenz von ZnO und ZnS vorlag.

Ausgehend von diesem Materialsystem war die experimentelle Bestimmung der für Solarzellen wichtigen Leitungsbandanpassung zwischen dem reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten und dem $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Absorbern das Ziel.

Es konnte gezeigt werden, dass ausgehend vom ZnO geringe Schwefelkonzentrationen im $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ ($x \approx 0,2$) ausreichen, um das Valenzbandmaximum E_{VBM} von $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ signifikant anzuheben. Die maximale energetische Position E_{VBM} wurde schon näherungsweise ab $x=0,5$ erreicht und durch $E_{VBM}(\text{ZnS})$ definiert, welches ca. $1,3\text{eV}$ über der energetischen Position von $E_{VBM}(\text{ZnO})$ lag. Umgekehrt dazu verhielt sich das Leitungsbandminimum E_{LBM} , welches bis zu diesem Kompositionsbereich durch das Leitungsbandminimum der

ZnO-Zustände definiert wurde, die energetische Lage nur gering änderte und erst ab $x \approx 0,7$ signifikant anstieg.

Als Folge der Bandverläufe konnte der Kompositionsbereich x in drei Bereiche aufgeteilt werden. In Bereich I. zwischen $x=(0 \text{ bis } 0,04) \pm 0,05$ lag eine *cliff*-Situation mit $\Delta E_{LBM} = -0,1 \text{ eV}$ am $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontakt vor (*cliff*=negativer Offset), was sich (bei Einsatz als Pufferschicht) nach Kapitel 1.5.1 negativ auf die Leerlaufspannung einer Solarzelle auswirken kann. In Bereich II. zwischen $x=(0,2 \text{ bis } 0,7) \pm 0,05$ lag ΔE_{LBM} zwischen $+0,1 \text{ eV}$ und $+0,5 \text{ eV}$ und damit potenziell in einem für effiziente Solarzellen geeigneten Bereich. In Bereich III. zwischen $x=(0,8 \text{ bis } 1,0) \pm 0,05$ lag ΔE_{LBM} im Bereich zwischen $+0,7 \text{ eV}$ und $+1,4 \text{ eV}$, womit nach Kapitel 1.5.1 mit Photostromeinbußen/-Blockaden zu rechnen ist.

Kapitel 5

Photovoltaik Cu(In,Ga)(Se,S)₂-basierter Solarzellen mit Cd-freien Pufferschichten

Das vorliegende Kapitel versteht sich als Machbarkeitsnachweis. Die Materialien, die in den vorangegangenen Kapiteln als geeignet für den potentiellen Einsatz Pufferschicht in Cu(In,Ga)(Se,S)₂-basierten Dünnschichtsolarzellen befunden wurden, kommen nun im Schichtsystem Mo/Cu(In,Ga)(S,Se)₂/Puffer/ZnO:Al zum Einsatz.

In Kapitel 3 wurde gezeigt, dass die experimentell untersuchten LiCuS- bzw. LiZnP-Halbheusler-Verbindungen einen zu großen Leitungsbandoffset zur Cu(In,Ga)Se₂-Grenzfläche (>1eV) aufweisen und deshalb als Pufferschichten ungeeignet sind.

In Kapitel 4 wurde am reaktiv gesputterten ZnS_xO_{1-x}-Materialsystem gezeigt, dass sich die Leitungsbandanpassung durch Änderung der Zusammensetzung x einstellen lässt, wobei drei ZnS_xO_{1-x}-Kompositionsbereiche I., II. und III. definiert wurden, die nach Kapitel 1.5.1 sowohl effiziente Solarzellen (im Bereich II.) als auch Spannungs- bzw. Stromverlustbehaftete Solarzellen (im Bereich I. und III.) erwarten lassen. Die Überprüfung dieser Behauptungen ist Gegenstand dieses Kapitels.

Im ersten Abschnitt werden jV-Kennlinien und die photovoltaischen Parameter Kurzschlussstromdichte j_{sc} , Leerlaufspannung V_{oc} , Wirkungsgrad η und Füllfaktor FF von Solarzellen mit Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Absorber und reaktiv gesputterten ZnS_xO_{1-x}-Pufferschichten im Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 0,9$ ausgewertet. Im zweiten Abschnitt werden beleuchtungs- und temperaturabhängige jV(T)-Kennlinien analysiert und nach den in Kapitel 1.6 beschriebenen Rekombinationsmodellen ausgewertet. Im dritten Abschnitt werden die Ergebnisse interpretiert und diskutiert.

5.1 Photovoltaische Parameter

ZnS_xO_{1-x}/Cu(In,Ga)(Se,S)₂-basierter Solarzellen

5.1.1 Analyse der jV-Kennlinien

Abbildung 5.1 zeigt jV-Kennlinien, die mit dem im Anhang A4.1 beschriebenen Aufbau an den effizientesten Solarzellen der Proben 5.1-1 bis 5.1-13 (siehe Tabelle 2.10) ohne Beleuchtung (a) und unter AM1.5-Beleuchtung (b) bei einer Strahlungsleistung von 100 mW/cm² gemessen wurden. Die Dunkelkennlinien in Abbildung 5.1 (a) wurden mithilfe des 1-Diodenmodells (Gleichung 1.2) angepasst. Die photovoltaischen Parameter j_{sc} , V_{oc} , Wirkungsgrad η und Füllfaktor FF, die nach Kapitel 1.4 aus den jV-Kennlinien in Abbildung 5.1 (b) folgen, wurden zusammen mit den aus der Anpassung der Dunkelkennlinien erhaltenen Diodenparametern in Tabelle 5.1 eingetragen.

Tabelle 5.1: (3.-5.) Spalte: Photovoltaische Parameter Kurzschlussstromdichte j_{sc} , Leerlaufspannung V_{oc} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η Cu(In,Ga)(Se,S)₂-basierter Solarzellen mit ZnS_xO_{1-x}-Pufferschicht sowie einer Referenzsolarzelle mit CdS-Pufferschicht. (7.-10. Spalte): Diodenparameter Sperrsättigungsstrom j_0 , Diodenqualitätsfaktor A und Parallel- bzw. Serienwiderstand R_p und R_s , die anhand der Anpassung der Dunkelkennlinien mithilfe des 1-Diodenmodells (Gleichung 1.2) ermittelt wurden. Die Pufferschichtdicke beträgt ca. 65nm.

Probe	x $\pm 0,05$	j_{sc} mA/cm ²	V_{oc} mV	FF %	η %	j_0 A/cm ²	A	R_p k Ω cm ²	R_s Ω cm ²
5.1-1	ZnO	29,0	137	37	1,5	$4 \cdot 10^{-3}$	2,8	0,4	0,6
5.1-2	0,04	27,1	94	33	0,8	$3 \cdot 10^{-3}$	1,7	0,4	0,7
5.1-3	0,14	35,5	293	50	5,2	$3 \cdot 10^{-4}$	2,6	0,5	0,5
5.1-4	0,21	37,8	287	51	5,5	$3 \cdot 10^{-4}$	2,6	0,3	0,8
5.1-5	0,30	37,4	415	56	8,6	$2 \cdot 10^{-5}$	2,7	0,5	0,6
5.1-6	0,38	37,2	509	60	11,4	$3 \cdot 10^{-6}$	3,0	0,5	0,4
5.1-7	0,49	39,0	520	55	11,1	$4 \cdot 10^{-5}$	4,5	0,4	0,5
5.1-8	0,55	35,1	554	53	10,3	$1 \cdot 10^{-6}$	3,0	0,5	0,8
5.1-9	0,71	38,4	550	56	11,9	$5 \cdot 10^{-6}$	4,4	0,5	0,4
5.1-10	0,82	2,6	303	26	0,2	$5 \cdot 10^{-7}$	3,8	0,5	4,8
5.1-11	0,89	0,5	184	25	0,0	$9 \cdot 10^{-8}$	2,9	0,5	3,2
5.1-12	0,93	0,1	68	25	0,0	$3 \cdot 10^{-5}$	6,3	0,6	1,7
5.1-13	CdS	38,9	590	70	16,2	$3 \cdot 10^{-8}$	1,7	0,6	0,4

Im ZnS_xO_{1-x}-Kompositionsbereich zwischen $0,4 \leq x \leq 0,7$ liegen die effizientesten Solarzellen mit Wirkungsgraden zwischen 10-12 %.

Im Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 0,4$ fällt die Leerlaufspannung V_{oc} bis zur Cu(In,Ga)(Se,S)₂/ZnO-Solarzelle um rund 400mV ab. Im Kompositionsbereich $x > 0,7$ fällt die Kurzschlussstromdichte j_{sc} sprunghaft auf sehr kleine Werte $< 2\text{mA/cm}^2$ ab. In diesem Kompositionsbereich verringert sich V_{oc} auf bis zu etwa 70mV.

Die abnehmende Leerlaufspannung im Kompositionsbereich $x \leq 0,4$ korreliert mit einer Zunahme der Sperrsättigungsstromdichte j_0 , während im Kompositionsbereich $x > 0,7$

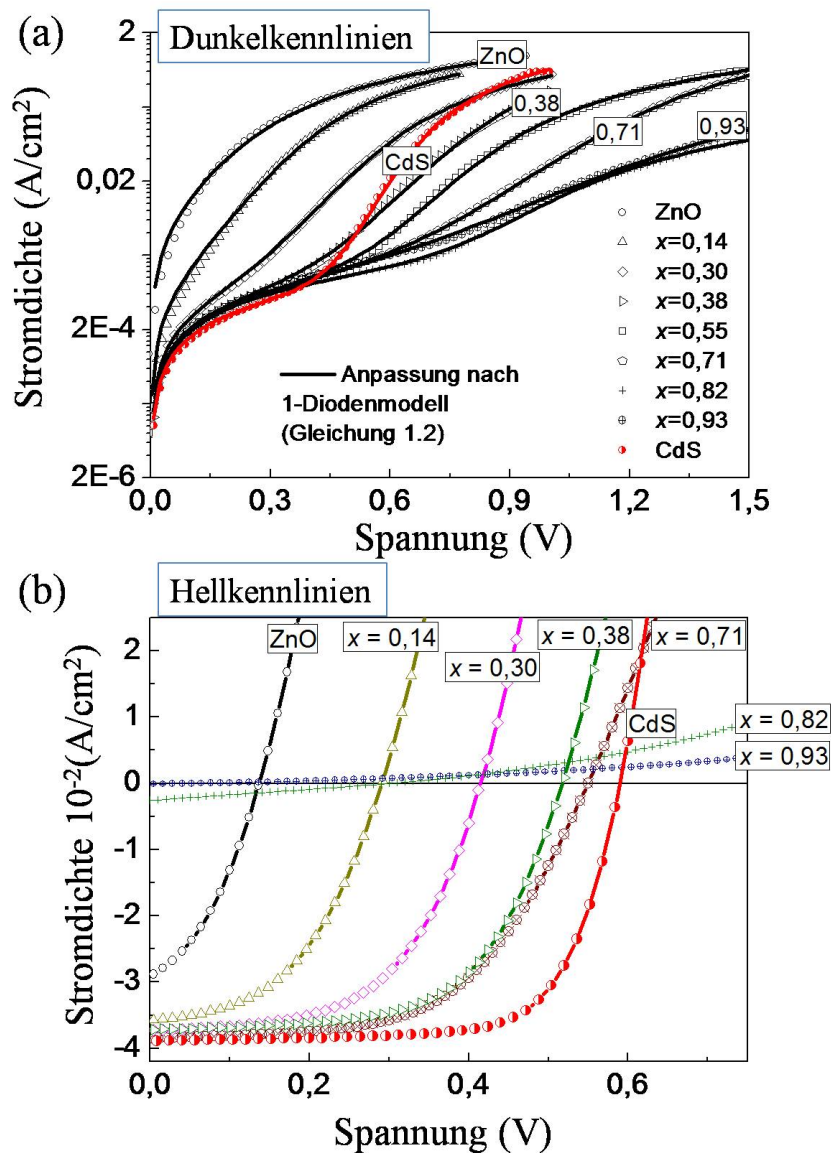


Abbildung 5.1: (a): An den Proben 5.1-1 bis 5.1-13 ohne Beleuchtung gemessene jV-Kennlinien als Funktion der Zusammensetzung x der ZnS _{x} O_{1- x} -Pufferschichten und eine Anpassung nach dem 1-Diodenmodell (Gleichung 1.2). (b): An denselben Proben unter AM1.5-Beleuchtung und einer Strahlungsleistung von 100 mW/cm² gemessene Hellkennlinien. Alle Kennlinien beziehen sich auf die Effizienteste der 8 Solarzellen je Probe.

keine systematische Korrelation mit j_0 vorliegt. Bei den gegebenen Werten j_0 und R_p für z.B. Probe 5.1-1 bzw. 5.1-6 lassen sich nach numerischer Lösung von Gleichung 1.6 die maximal möglichen Leerlaufspannungen V_{oc} berechnen, die bei ca. 170mV bzw. 710 mV liegen. Die Differenz von rund 500mV liegt in der Größenordnung der V_{oc} -Differenz der beleuchteten Solarzellen (≈ 400 mV), womit die Abnahme von V_{oc} im Wesentlichen auf eine höhere Rekombinationsstromdichte (Sperrsättigungsstromdichte) zurückzuführen ist.

Im Kompositionsbereich $x > 0,5$ kann das Absinken der Leerlaufspannung mit der Tatsache in Verbindung gebracht werden, dass V_{oc} bei kleinen Strömen bis hin zu $0,1 \text{ mA/cm}^2$ in dem Bereich der jV-Kennlinie liegt, in dem der Einfluss des Parallelwiderstand R_p und ein damit einhergehender Spannungsabfall nicht mehr vernachlässigt werden kann.

Im Bereich $x > 0,7$ korreliert die sprunghafte Abnahme der Kurzschlussstromdichte j_{sc} mit einer sprunghaften Zunahme des Serienwiderstandes R_s um ca. $2\text{-}4 \text{ }\Omega\text{cm}^2$. Hierauf wird in Abschnitt 5.1.3 eingegangen.

Der Wirkungsgrad der Referenzsolarzelle mit CdS-Pufferschicht liegt um ca. 4 %-Punkte über den Maximalwerten der Cu(In,Ga)(Se,S)₂/ZnS_xO_{1-x}-Solarzellen, was im Wesentlichen auf den rund 15 %-Punkten höheren Füllfaktor zurückzuführen ist. Ein Grund für den niedrigeren Füllfaktor bei den Cu(In,Ga)(Se,S)₂/ZnS_xO_{1-x}-Solarzellen kann in Spannungsabhängiger Stromsammlung liegen [256], wenn die Diffusionslänge der Ladungsträger klein und die Raumladungszone zu klein für eine effektive Ladungsträgersammlung bei Vorwärtsspannung ist. In der Tat wurde für Cu(In,Ga)Se₂/ZnO-Solarzellen eine um rund 200nm kleinere Raumladungszonenweite im Vergleich zu Cu(In,Ga)Se₂/CdS-Solarzellen gefunden [15].

5.1.2 Reproduzierbarkeit der photovoltaischen Parameter

Bei Vergleich der jV-Kennlinien ist zu beachten, dass viele Prozessschritte zur Anfertigung der Solarzellen notwendig sind, und statistische Variationen die photovoltaischen Parameter beeinflussen können.

Diese können z.B. durch Schichtdickenvariation, Fluktuationen der Bandanpassungen (siehe Kapitel 4) und Variationen der Zusammensetzung verwendeter Materialien hervorgerufen werden.

Um die Reproduzierbarkeit der photovoltaischen Parameter j_{sc} , V_{oc} , FF und η zu untersuchen, wurden insgesamt 8 Solarzellen je Probe 5.1-1 bis 5.1-12 (Proben siehe Tabelle 2.10) ausgewertet. Die Abbildung 5.2 (a,b,c,d) fasst die Mittelwerte der Kurzschlussstromdichte j_{sc} , Leerlaufspannung V_{oc} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η zusammen, wobei die Standardabweichungen der Mittelwerte die Fehlerbalken definieren.

Insgesamt zeigen die Werte eine hohe Reproduzierbarkeit. Die größten Variationen treten im Kompositionsbereich $x=(0,82 \pm 0,05)$ beim Füllfaktor FF ($\pm 5\%$ -Punkte) auf. Da dieser Kompositionsbereich an der Grenze liegt, über die der Photostrom blockiert ist, wirken sich Variationen der Materialparameter stärker aus (siehe Diskussion im nächsten Abschnitt). Im Kompositionsbereich $x=(0,71 \pm 0,05)$ liegen Variationen der Leerlaufspannung im Bereich von V_{oc} ($\pm 100\text{mV}$), was wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben, auf den Einfluss des Parallelwiderstand R_p und die geringen Kurzschlussstromdichten zurückgeführt werden kann.

Der höchste Füllfaktor mit rund 60% liegt bei $x=0,4$. Die stabilsten Wirkungsgrade um 10% liegen im Kompositionsbereich zwischen $0,4 \leq x \leq 0,6$.

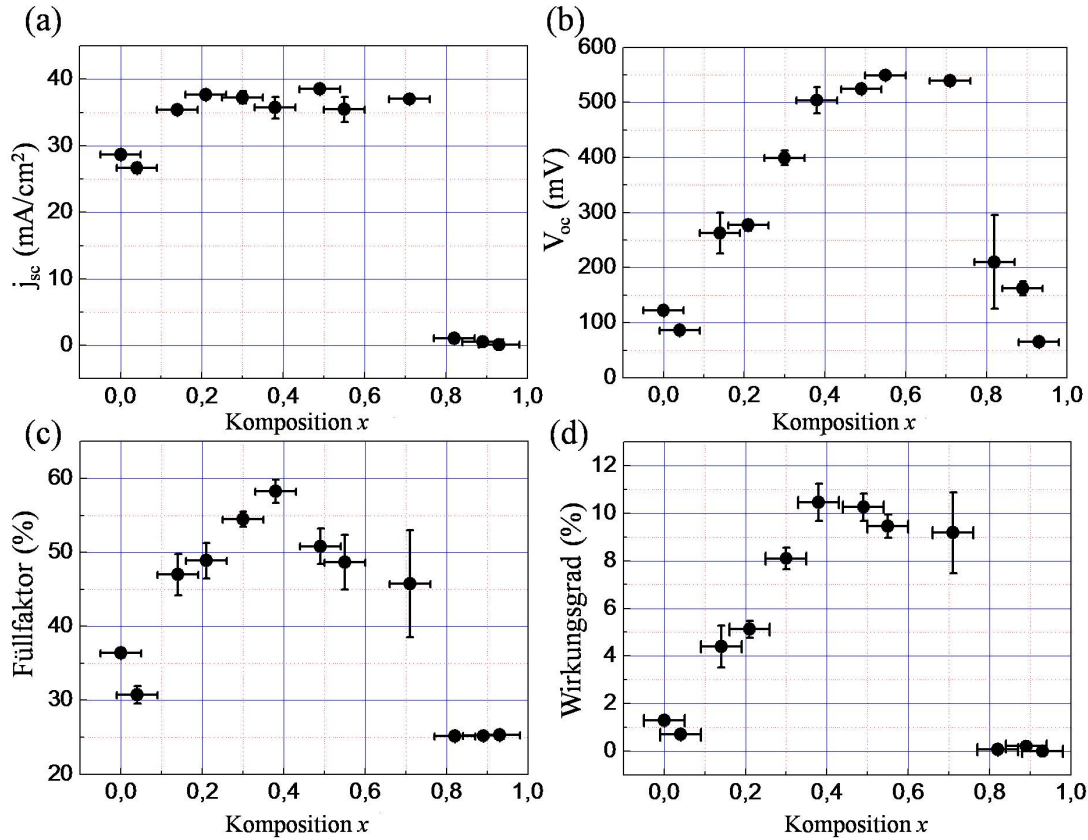


Abbildung 5.2: Mittelwerte der Kurzschlussstromdichte j_{sc} , der Leerlaufspannung V_{oc} , des Füllfaktors FF und des Wirkungsgrades η von 8 Solarzellen, als Funktion der Zusammensetzung x der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Pufferschicht. Die Standardabweichung der Mittelwerte definiert die Fehlerbalken.

5.2 Korrelation zwischen Leitungsbandanpassung am Cu(In,Ga)(Se,S)₂/ZnS_xO_{1-x}-Heterokontakt und photovoltaischer Parameter

In Abschnitt 5.1.1 wurde gezeigt, dass sowohl die Kurzschlussstromdichte j_{sc} als auch die Leerlaufspannung V_{oc} eine Funktion der $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Komposition ist. Da nach Kapitel 4.3 der Schwefelgehalt von $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ einen großen Einfluss auf den Leitungsbandoffset ΔE_{LBM} am Cu(In,Ga)(Se,S)₂/ZnS_xO_{1-x}-Heterokontakt hat, soll im Folgenden eine mögliche Korrelation zwischen ΔE_{LBM} und j_{sc} bzw. V_{oc} überprüft werden und der Verlauf von j_{sc} und V_{oc} in diesem Sinne interpretiert werden.

Nach Kapitel 1.5 kann der Elektronenfluss aus einem Halbleiter H2 bei einem positiven Leitungsbandoffsets (LBO-*spike*) zum Halbleiter H1 blockiert werden. Die Abschätzung nach Gleichung 1.12 ergab jedoch, dass bis zu einem positiven LBO von ca. 0,5eV von keinem Stromverlust auszugehen ist. Die Simulationen von [57, 9, 15] zeigen, dass für eine n^+p -Heterostruktur ein positiver LBO zwischen Absorber- und Pufferschicht im Bereich

von (0,3-0,4)eV zu keiner Blockade des Photostromes führt, solange $N_D > N_A$ gilt [57]. Dieser Fall kann bei der hier vorliegenden n^+ -ZnO:Al/ZnS_xO_{1-x}/p-Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Struktur angenommen werden.

Abbildung 5.3 (a) bzw. (b) zeigt die Kurzschlussstromdichte j_{sc} bzw. die Leerlaufspannung V_{oc} als Funktion des in Kapitel 4.3.4 ermittelten Leitungsbandoffsets am Cu(In,Ga)(Se,S)₂/ZnS_xO_{1-x}-Heterokontakt.

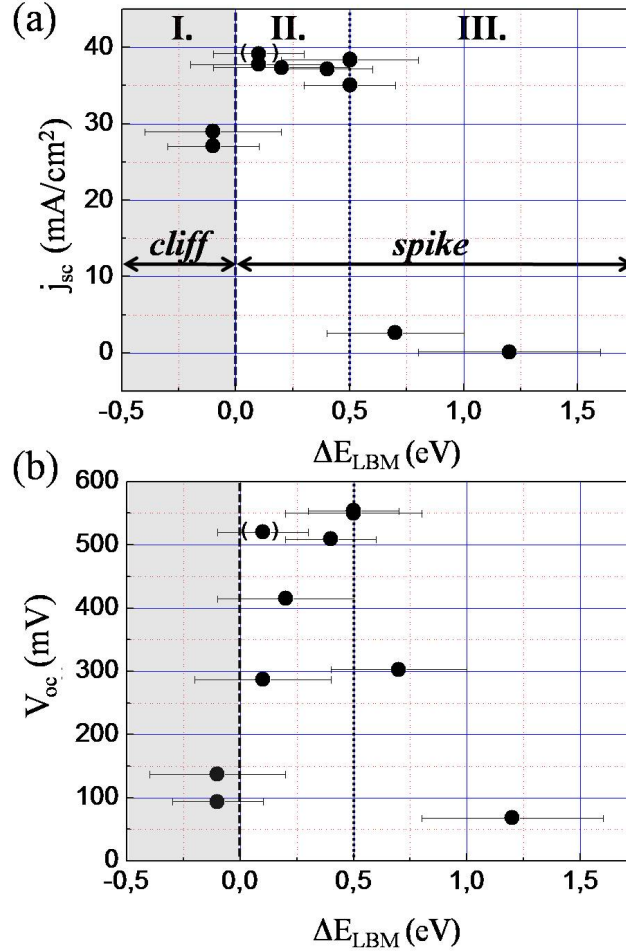


Abbildung 5.3: Die Kurzschlussstromdichte j_{sc} (a) bzw. die Leerlaufspannung V_{oc} (b) als Funktion des in Kapitel 4.3.4 ermittelten Leitungsbandoffsets am Cu(In,Ga)(Se,S)₂/ZnS_xO_{1-x}-Heterokontakt. In der Abbildung wurde der Wert für Probe 5.1-7 ($x=0,49\pm 0,05$) eingeklammert, da der Vergleich mit Abbildung 4.33 auf eine präparationsbedingte Abweichung hindeutet.

Im als I. gekennzeichneten Bereich liegt eine *cliff*-Situation und im als II-III. gekennzeichneten Bereich eine *spike*-Situation vor. Ab einem positiven Leitungsbandoffset von ca. 0,7eV kommt es zu einer Blockade des Photostromes (j_{sc}). Dies bedeutet, dass zwischen ca. 0,5eV und 0,7eV signifikante Limitierungen des Photostromtransportes auftreten. Dieses Ergebnis kann näherungsweise mit der Abschätzung eines maximalen $\Delta E_{LBMkrit} \approx 0,5$ eV aus Kapitel 1.5 in Einklang gebracht werden. Nach [15] liegt der maximale Wert $\Delta E_{LBMkrit}$ bei

ca. 0,4eV, dennoch kann der Bereich des blockierten Photostromes (ab $\Delta E_{LBMkrit} \approx 0,7\text{eV}$) innerhalb der Fehlergrenzen auch mit diesen Vorhersagen korreliert werden. Demnach können sowohl die Vorhersagen als auch die ermittelten Werte für ΔE_{LBM} aus Kapitel 4 anhand des Verlaufs der Kurzschlussstromdichte bestätigt werden.

Aufgrund dieser Tatsache, lassen sich die Fluktuation des Füllfaktor aus Abschnitt 5.1.2, als auch die Korrelation zwischen abfallender Kurzschlussstromdichte j_{sc} und ansteigendem Serienwiderstandes R_s der Dunkelkennlinien im Kompositionsbereich $x > 0,7$ (Abschnitt 5.1.1), interpretieren:

Nach [15] wird der Füllfaktor FF durch einen zu großen *spike* als erstes beeinträchtigt. Somit ist es denkbar, dass in dem Bereich, wo der Stromtransport blockiert ist ($\Delta E_{LBMkrit} \approx 0,7\text{eV}$), kleine Änderungen in den Material- bzw. Grenzflächeneigenschaften am Cu(In,Ga)(Se,S)₂/ZnS_xO_{1-x}-Heterokontakt große Auswirkungen auf den Füllfaktor haben. Wie in Kapitel 4.3.5 bereits dargelegt wurde, können lokale Fluktuationen von ΔE_{LBM} nicht ausgeschlossen werden.

Der ansteigende Serienwiderstand R_s ab $\Delta E_{LBMkrit} \approx 0,7\text{eV}$ deutet auf eine Limitierung des Diodenvorwärtsstromes hin, der gemäß den Kennlinien in Abbildung 5.1 (a) im Bereich von Spannungen um 1,2V (dies ist der Spannungsbereich, wo der Serienwiderstand signifikanten Einfluss auf diese Kennlinie hat) in der gleichen Größenordnung liegt wie der Photostrom, und somit ebenfalls durch den großen *spike* beeinträchtigt wird.

Für die Leerlaufspannung gilt im rekombinationsfreien Fall näherungsweise nach Gleichung 1.19 (vergleiche mit Kapitel 1.6):

$$qV_{oc} \approx E_g - kT \ln\left(\frac{j_{00}}{j_{sc}}\right) \quad (5.1)$$

Bei der Annahme von konstantem T , j_{00} und j_{sc} ändert sich V_{oc} nur mit der Bandlücke des Absorbermaterials.

Dies steht im Widerspruch zu Abbildung 5.3 (b). Für $\Delta E_{LBM} < 0,5\text{eV}$ wurde bereits in Abschnitt 5.1.1 eine Korrelation zwischen abnehmender V_{oc} mit einer ansteigenden Sättigungsstromdichte festgestellt, was auf das Vorhandensein von Rekombinationsprozessen hindeutet (die Abnahme von V_{oc} im Bereich $\Delta E_{LBM} > 0,5\text{eV}$ wurde in Abschnitt 5.1.1 auf die sprunghafte Abnahme von j_{sc} bzw. auf den Einfluss von R_P zurückgeführt).

5.3 Rekombinationsmechanismen in ZnS_xO_{1-x}/Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Solarzellen

In Abschnitt 5.1 bzw. 5.2 wurde eine signifikante Limitierung der Leerlaufspannung V_{oc} an Solarzellen festgestellt, die eine ZnS_xO_{1-x}-Pufferschicht mit $x < 0,4$ besaßen. Dies weist auf das Vorhandensein von Rekombinationsmechanismen hin. Dabei traten die Verluste bei Solarzellen auf, bei denen die Leitungsbandoffsets am Cu(In,Ga)(Se,S)₂/ZnS_xO_{1-x}-Heterokontakt im Bereich $\Delta E_{LBM} > 0\text{eV}$ lagen, womit die V_{oc} -Abnahme nach Kapitel 1.5 nicht auf das Vorhandensein von Grenzflächenrekombination in Verbindung mit einer reduzierten Barriere E_b an der Grenzfläche erklärt werden kann. Dies deutet auf zusätzliche Transport-Mechanismen am Cu(In,Ga)(Se,S)₂/ZnS_xO_{1-x}-Heterokontakt hin.

Eine genauere Einschätzung soll durch eine detaillierte Analyse der dominanten Rekombinationsmechanismen erfolgen. Hierzu wurden beleuchtungs- und temperaturabhängige

ge $jV(T)$ -Kennlinien nach Anhang A.4.2-4.3 gemessen und ausgewertet.

Die Messungen wurden an der Probe 5.1-4 und 5.1-7 ($x=0,21\pm 0,05$ bzw. $x=0,49\pm 0,05$) durchgeführt (als Referenz wurde die CdS-Probe 5.1-13 mitgemessen und die Ergebnisse als Verweisobjekte in Anhang A.4.3 aufgenommen).

5.3.1 Bestimmung der dominanten Rekombinations-Mechanismen

Abbildung 5.4 (a) zeigt V_{oc} - j_{sc} -Paare für die unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten und Temperaturen (180-320)K der Solarzelle mit ZnS_xO_{1-x} -Pufferschicht ($x=0,49\pm 0,05$), und Abbildung 5.4 (b) zeigt die Leerlaufspannung V_{oc} bei maximaler Lichtintensität Int_0 (geeicht auf AM1.5) als Funktion der Temperatur.

Die nach 0K extrapolierte Leerlaufspannung beträgt $qV_{oc}(0K)=(1,11 \pm 0,01)eV$ und ist mit der Volumenbandlücke von Cu(In,Ga)(Se,S)₂ $E_g \approx 1,15eV$ (siehe Kapitel 2.2.1) vergleichbar (Diskussion folgt).

Für die Bestimmung des dominanten Rekombinations-Mechanismus wurden die V_{oc} - j_{sc} -Kennlinien mithilfe von Gleichung 1.6 angepasst. Der daraus bestimmte Diodenqualitätsfaktor A wurde in Abbildung 5.5 (a) gegen die Temperatur aufgetragen.

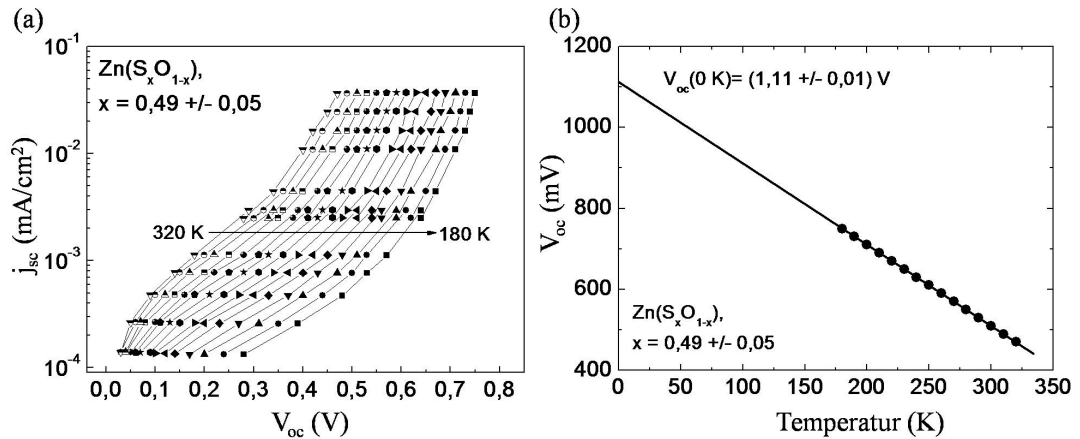


Abbildung 5.4: (a) Leerlaufspannungs/Kurzschlussstromdichte-Paare für Beleuchtungsintensitäten zwischen $5 \cdot 10^{-4} Int_0$ und Int_0 (AM1.5) im Temperaturbereich von (320-180)K für die ZnS_xO_{1-x} -Probe 5.1-7 mit $x=0,49\pm 0,05$. (b): Die Leerlaufspannung bei Int_0 als Funktion der Temperatur. Die durchgezogene Linie stellt eine Extrapolation nach 0K dar.

Die Werte für den Dioden-Qualitätsfaktor A liegen im Mittel bei $(2,2\pm 0,2)$ und weisen keine signifikante systematische Abhängigkeit von der Temperatur auf.

Für die Solarzelle mit einer hochdotierten ZnO:Al-Fensterschicht (n^+p -Struktur) ist $N_D \gg N_A$ und der Diodenqualitätsfaktor A für eine thermisch aktivierte Rekombination an der Puffer/Absorber-Grenzfläche näherungsweise 1 (vergleiche mit Tabelle 1.2). Für eine tunnelunterstützte Grenzflächenrekombination kann A Werte über 2 annehmen [68], müsste aber nach

$$A = \frac{E_{00}}{\alpha_V kT} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right) \quad (5.2)$$

bei einem Tunnelbeitrag eine signifikante Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen (E_{00} ist eine charakteristische Energie für den Übergang von einem tunnelunterstützten Prozess zu einem rein thermisch aktivierten Prozess [62] und α_V ist ein Korrekturfaktor, der abhängig von der Bandverbiegung im Absorbermaterial ist (siehe [68] für Details)).

Auch für tunnelunterstützte Rekombinationsprozesse in der Raumladungszone (RLZ) kann der Dioden-Qualitätsfaktor Werte größer 2 aufweisen, müsste aber ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit besitzen (siehe Tabelle 1.2, Mechanismus 2b; für tunnelunterstützte Rekombination in der RLZ wurde der Grenzfall $T^* \rightarrow 0$, d.h. die tunnelunterstützte Rekombination über Bandlückenmittenzustände betrachtet):

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E_{00}^2}{3(kT)^2}\right) \quad (5.3)$$

Innerhalb der Fehlerbalken von A (siehe Abbildung 5.5 (a)) kann eine geringe Temperaturabhängigkeit nicht ausgeschlossen werden. Eine Anpassung mithilfe der beiden genannten Modelle ist in Abbildung 5.5 (a) dargestellt. Die Werte der charakteristischen Tunnelenergie sind mit $E_{00} < 10 \text{ meV} \ll kT$ sehr klein, was auf einen sehr geringen Tunnelbeitrag hindeutet.

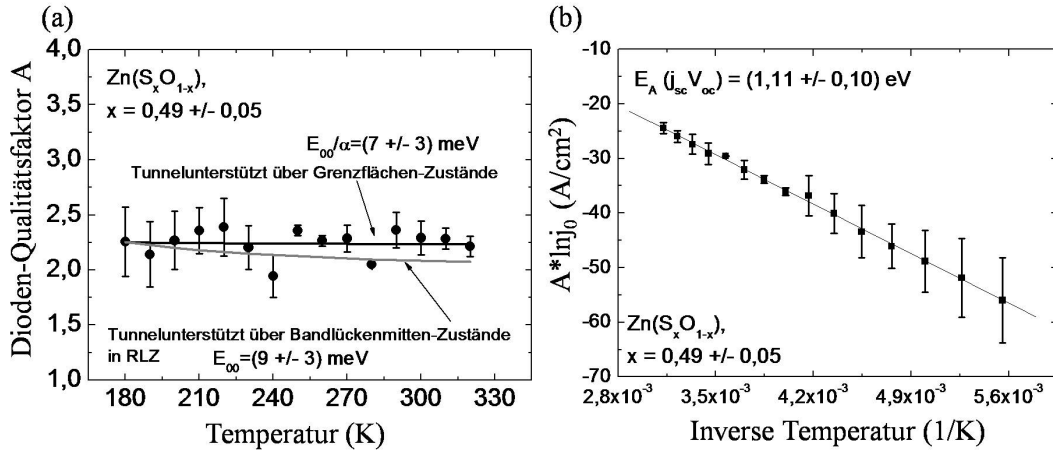


Abbildung 5.5: (a): Der Dioden-Qualitätsfaktor A für die $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Probe 5.1-7 mit $x=0,49\pm 0,05$ als Funktion der Temperatur. (b): Eine modifizierte Arrhenius-Auftragung des Dioden-Qualitätsfaktors nach Gleichung A.23 mit linearer Anpassung der Messwerte.

Bei Vernachlässigung eines möglichen Tunnelbeitrages ist nach Tabelle 1.2 ein Dioden-Qualitätsfaktor von 2 (nicht temperaturabhängig) durch eine thermisch aktivierte Rekombination in der Raumladungszone erklärbar, wenn die Rekombination über Störstellen in der Absorber-Bandmitte erfolgt.

Die nach 0K extrapolierte V_{oc} , entsprach nach

$$qV_{oc} \approx E_g - AkT \ln\left(\frac{j_{00}}{j_{sc}}\right) \quad (5.4)$$

im Einklang mit einem thermisch aktivierten Rekombinationsprozess in der RLZ (vergleiche mit Tabelle 1.2) näherungsweise der Volumenbandlücke E_g des Absorbermaterials.

Für einen thermisch aktivierten Rekombinationsprozess in der RLZ sollte zudem die Aktivierungsenergie der Sättigungsstromdichte E_A mit der Bandlücke E_g des Absorbermaterials übereinstimmen (siehe Tabelle 1.2). Nach Anhang A4.2 wurde in Abbildung 5.5 (b) der Diodenqualitätsfaktor A als modifizierte Arrhenius-Auftragung (Gleichung A.23) als $\ln(j_0)$ gegen $1/T$ aufgetragen. Aus der Steigung folgt $E_A = (1,11 \pm 0,10)\text{eV}$, womit in der Tat dieser Wert mit der Volumenbandlücke von Cu(In,Ga)(Se,S)₂ $E_g \approx 1,15\text{eV}$ (siehe Kapitel 2.2.1) vergleichbar ist.

Die Analyse des Dioden-Qualitätsfaktors A im betrachteten Temperatur- und Beleuchtungsbereich deutet auf eine im Wesentlichen thermisch aktivierte Rekombination in der Raumladungzone hin. Dies steht in Einklang zu Ergebnissen aus der Literatur an Zn(S,O)/-Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Solarzellen, bei denen Zn(S,O) aus dem chemischen Bad abgeschiedenen wurde [14]. Dort lag der Diodenqualitätsfaktor im Mittel bei etwas kleineren Werten um 1,7 und wurde aufgrund der Temperaturabhängigkeit mithilfe eines Modells eines thermisch aktivierten Rekombinationsprozesses an einer exponentiellen Verteilung von Defektzuständen angepasst.

Abbildung 5.6 (a) zeigt die V_{oc} - j_{sc} -Paare für die unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten und Temperaturen der Solarzelle mit ZnS_xO_{1-x}-Pufferschicht ($x=0,21 \pm 0,05$), und Abbildung 5.6 (b) zeigt die Leerlaufspannung V_{oc} bei maximaler Lichtintensität Int_0 (AM1.5) als Funktion der Temperatur.

Die nach 0K extrapolierte Leerlaufspannung beträgt $qV_{oc}(0\text{K}) = (0,93 \pm 0,01)\text{eV}$ und ist damit um rund 0,2eV kleiner als der Wert der Volumenbandlücke von Cu(In,Ga)(Se,S)₂ $E_g \approx 1,15\text{eV}$ bzw. als der Wert $qV_{oc}(0\text{K})$ der ZnS_xO_{1-x}-Solarzelle mit $x=0,49 \pm 0,05$. Dies deutet auf eine drastische Veränderung des dominanten Rekombinationsmechanismus hin.

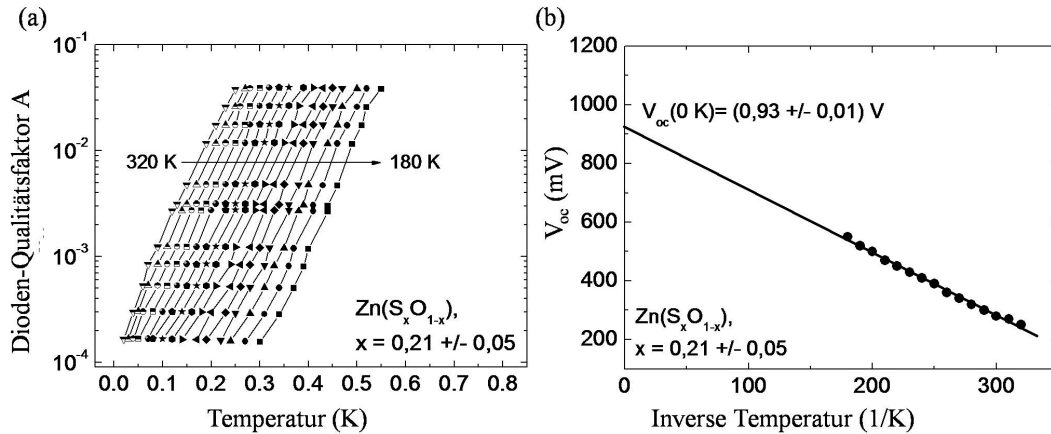


Abbildung 5.6: (a) Leerlaufspannungs/Kurzschlussstromdichte-Paare für Beleuchtungsintensitäten zwischen $5 \cdot 10^{-4} \text{Int}_0$ und Int_0 (AM1.5) im Temperaturbereich von (320-180)K für die ZnS_xO_{1-x}-Probe 5.1-4 mit $x=0,21 \pm 0,05$. (b): Die Leerlaufspannung bei Int_0 als Funktion der Temperatur. Die durchgezogene Linie stellt eine Extrapolation nach 0K dar.

Nach Gleichung 1.20 und Tabelle 1.2 gilt für eine grenzflächendominierte Rekombination

$$qV_{oc} \approx E_b - AkT \ln\left(\frac{j_{00}}{j_{sc}}\right) \quad (5.5)$$

wenn man eine reduzierte Barriere E_b an der Grenzfläche infolge eines negativen Leitungsbandoffsets (*cliff*) annimmt (siehe Abbildung 1.7). D.h. eine nach 0K extrapolierte Leerlaufspannung $qV_{oc}(0K) < E_g$ ist als Folge einer grenzflächendominierten Rekombination erklärbar. Nach Turner *et al.* [9] nimmt in diesem Fall die Leerlaufspannung näherungsweise linear mit ansteigendem, negativen Leitungsbandoffset zwischen Absorber- und Pufferschicht ab.

Diese Erklärung steht mit den Messungen des Leitungsbandoffset aus Kapitel 4 im Widerspruch, da im ZnS_xO_{1-x} -Kompositionsbereich $x=0,21 \pm 0,05$ ein positiver Leitungsbandoffset zum Absorber von $\Delta E_{LBM} = +(0,1 \pm 0,3)eV$ gefunden wurde. Bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen ist jedoch eine Situation mit $\Delta E_{LBM} \approx -0,2eV$ denkbar.

Es liegt zumindest nahe, die Änderung im Rekombinationsverhalten an der Grenzfläche zu suchen, da nur diese beim Übergang von $x=0,49 \pm 0,05$ zu $x=0,21 \pm 0,05$ geändert wurde.

Für eine detailliertere Beurteilung des dominanten Rekombinations-Mechanismus wurden die V_{oc} - j_{sc} -Kennlinien mithilfe von Gleichung 1.6 angepasst. Der daraus bestimmte Diodenqualitätsfaktor A und die Sättigungsstromdichte j_0 wurden in Abbildung 5.7 (a) bzw. (b) gegen die Temperatur aufgetragen.

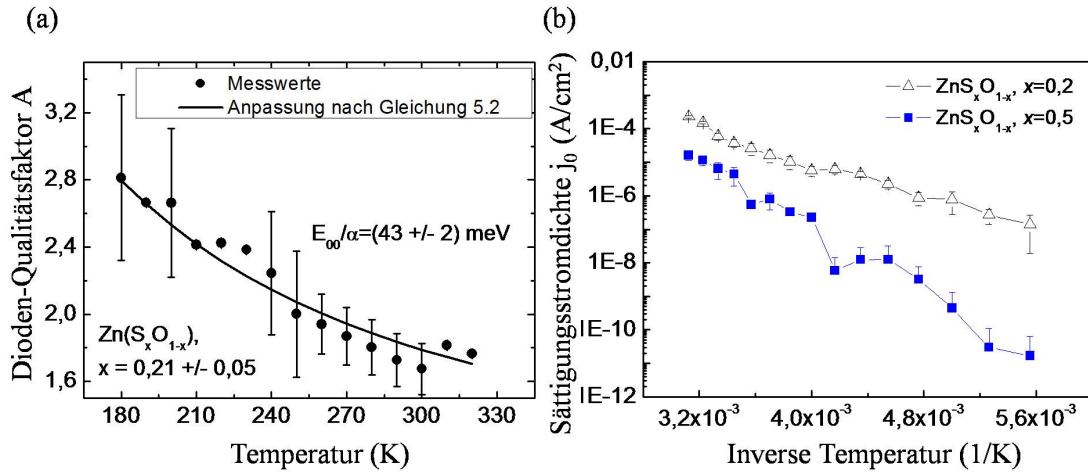


Abbildung 5.7: (a): Der Dioden-Qualitätsfaktor A für die ZnS_xO_{1-x} -Probe 5.1-4 mit $x=0,21 \pm 0,05$ als Funktion der Temperatur. Die Messwerte wurden mithilfe von Gleichung 5.2 angepasst. (b): Die Sättigungsstromdichten j_0 für die ZnS_xO_{1-x} -Probe mit $x=0,21 \pm 0,05$ und die der Probe mit $x=0,49 \pm 0,05$ zum Vergleich.

Der Dioden-Qualitätsfaktor A weist zwischen 320K ($A=1,8$) und 180K ($A=3,3$) ein stark temperaturabhängiges Verhalten auf und folgt der Beziehung

$$A(T) \propto \frac{1}{kT} \quad (5.6)$$

Im Grenzfall eines reinen Tunnelprozesses mit $E_{00} \gg kT$ müsste $A(T)T = const.$ gelten (siehe Tabelle 1.2 oder Gleichung 5.2), womit nach Gleichung 1.18 die Sättigungsstromdichte temperaturunabhängig wird. Dies ist nach Abbildung 5.7 (b) nicht erfüllt, dennoch zeigt sich

im Vergleich zur ZnS_xO_{1-x}-Probe mit $x=0,49\pm 0,05$, bei der sich j_0 im betrachteten Temperaturbereich um ca. 6 Größenordnungen ändert, eine wesentlich geringere Temperaturabhängigkeit über ca. 3 Größenordnungen. Dies deutet auf einen signifikanten Tunnelbeitrag zum Stromtransport hin.

Der Dioden-Qualitätsfaktor A lässt sich mithilfe des Modells für tunnelunterstützte Rekombination an der Grenzfläche (Gleichung 5.2) anpassen (siehe Abbildung 5.7 (a)), mit einer charakteristischen Tunnelenergie von $E_{00}/\alpha_V=(43\pm 2)\text{meV}$. Bei $T=25^\circ\text{C}$ ist $kT=26\text{meV}$, bei -180°C ist $kT=8\text{meV}$. Insbesondere bei niedrigen Temperaturen gilt deshalb $E_{00}\gg kT$, womit bei hinreichend dünner Barriere Feldemission als dominanter Prozess in Frage kommt, bei der die generierten Ladungsträger eine dünne Barriere durchtunneln [257]. Nach Abbildung 1.9, Mechanismus 4, deutet der hier gefundene dominante Transportmechanismus auf das Tunneln von Löchern aus dem Cu(In,Ga)(Se,S)₂ in Grenzflächenzustände am ZnS_xO_{1-x}/Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Heterokontakt hin.

Nach [62] ist die charakteristische Tunnelenergie E_{00} mit der Dotierung des Absorbers (hier Cu(In,Ga)(Se,S)₂) verknüpft:

$$E_{00} = \frac{qh}{4\pi} \sqrt{\frac{N_A}{m^*\epsilon}} \quad (5.7)$$

Mit m^* der effektiven Masse der Löcher und ϵ der Permittivitäten des Absorbers. Aus der Temperaturabhängigkeit des Dioden-Qualitätsfaktors A lässt sich mit $m^*\approx 0,8m_0$ [258] und $\epsilon=10\epsilon_0$ [257] die Dotierung des Absorbers zu $N_A\approx 5\cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ abschätzen.

Im Vergleich zu der in Kapitel 1 angegebenen Dotierung im Volumen des Absorbers von $N_A\approx 10^{16}\text{cm}^{-3}$ liegt der abgeschätzte Wert 3 Größenordnungen zu hoch, d.h. für den Tunnelbeitrag sind höhere elektrische Felder notwendig, als von den Volumeneigenschaften des Absorbers abgeleitet werden können.

In der Literatur wird diskutiert, dass die Bildung eines pn -Überganges zwischen p -Cu(In,Ga)Se₂/ n -ZnO mit einer Invertierung der Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Grenzfläche einhergeht, bei der ein Elektronentransfer vom ZnO in das Cu(In,Ga)(Se,S)₂ erfolgt [259]. Dabei kompensiert das Cu(In,Ga)Se₂ diesen Elektronentransfer durch die Aufladung neutraler Akzeptor-Zustände: $V_{Cu}^0 + e^- \rightarrow V_{Cu}^-$, welche zu einer Bandverbiegung von E_{LBM} bzw. E_{VBM} führt, die eine Erhöhung des Fermi-niveaus in Bezug auf E_{VBM} impliziert. Wegen der geringen Formierungsenergie von V_{Cu}^- wird ein großer Elektronentransfer benötigt, um ein $E_F > (E_{VBM} + E_g/2)$ in Cu(In,Ga)Se₂ herbeizuführen [260], was zu hohen Feldstärken führen [259] und damit den hohen Wert N_A erklären kann.

Zudem können Möglichkeiten in Betracht gezogen werden, bei denen auch bei geringeren elektrischen Feldern höhere Tunnelbeiträge zu erhalten sind. Diese werden in der Literatur im Kontext von Mehrschritt-Tunnelprozessen diskutiert, siehe z.B. die Theorien über Mehrschritt-Tunnelprozesse über Störstellen im Volumen-Material in Kapitel 1.6 bzw. in [66, 62].

5.3.2 Diskussion

Die Untersuchungen der temperaturabhängigen jV -Kennlinien von Solarzellen mit ZnS_xO_{1-x}-Pufferschichten haben ergeben, dass für die Komposition $x\approx 0,5$ ein im Wesentlichen in der Raumladungszone des Absorbers vorherrschender thermisch aktivierter Rekombinationspfad vorlag, was dem elektrischen Transportverhalten von Solarzellen mit CdS-Pufferschicht (siehe Anhang A.4.3) entspricht.

Für Komposition $x \lesssim 0 - 0,4$ traten signifikante Verluste in der Leerlaufspannung auf. Bei $x \approx 0,2$ ergaben die temperaturabhängigen jV-Analysen, dass die Leerlaufspannung der Solarzellen durch tunnelunterstützte Rekombinationsprozesse an der Grenzfläche auf Werte von ca. 290mV limitiert wurde, obwohl in diesem Kompositionsbereich x nach Kapitel 4 kein negativer Leitungsbandoffset bzw. keine verringerte Barriere E_b an der Grenzfläche $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ vorlag (vergleiche mit Kapitel 1.6, Zusammenhang zwischen Leerlaufspannung und Grenzflächenrekombination bei reduzierter Barriere E_b).

Ein negativer Leitungsbandoffset ist bei der Komposition $x \approx 0,2$ zwar bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen von der in Kapitel 4 bestimmten Leitungsbandanpassung $\Delta E_{LBM} = +(0,1 \pm 0,3)\text{eV}$ denkbar. Eine systematische Unterschätzung der Leitungsbandanpassung um $(0,3-0,5)\text{eV}$ für alle anderen Solarzellen mit $\Delta E_{LBM} < 0,4-0,5\text{eV}$, bei denen bereits eine Abnahme der Leerlaufspannungen vorliegt, erscheint aber sowohl nach Kapitel 4 und im Vergleich mit den Literatur-Referenzen für ΔE_{LBM} darin, als auch nach Kapitel 5.2, in dem eine gute Übereinstimmung zwischen den Vorhersagen einer Stromblockade bei zu großem *spike* und der gemessenen Kurzschlussstromdichte festgestellt wurde, fragwürdig.

Eine Interpretation der genannten Prozesse kann dennoch wie folgt sein: Bei Vergleich der Leerlaufspannungen von Solarzellen mit $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Pufferschichten im Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 0,5$ (siehe Tabelle 5.1) fällt auf, dass gerade dort eine signifikante Abnahme der Leerlaufspannung zu erkennen ist, wo der Leitungsbandoffset einen deutlichen Sprung von ca. 0,4eV auf ca. 0,2eV macht (siehe Abbildung 4.32), wenn man von dem möglicherweise präparationsbedingten Ausreißer der Probe 5.1-7 mit $x = 0,49 \pm 0,05$ absieht. Unter der Annahme, dass lokale Fluktuationen von ΔE_{LBM} vorliegen, dann kann die Solarzelle vom kleinsten Wert ΔE_{LBM}^{min} limitiert werden, d.h. ein möglicher Rekombinationsprozess an der Grenzfläche wird durch die dann lokal vorliegenden verringerten Barrieren E_b^{lokal} wahrscheinlich. Dies würde bedeuten, dass bei der Einstellung eines nach Kapitel 1.5 geeigneten Leitungsbandoffsets darauf zu achten ist, dass stets ein zusätzlicher positiver Betrag von ca. 0,2eV einzuplanen ist. Andererseits darf der positive Leitungsbandoffset nach Kapitel 5.2 Werte von $\Delta E_{LBM} = 0,5\text{eV}$ nicht überschreiten, um den Photostromtransport nicht zu blockieren.

Gegen diese Interpretation als alleinige Erklärung der gefundenen Spannungsverluste spricht jedoch, dass, wie in Kapitel 4 erläutert, lokale Fluktuationen in den Bändern aufgrund von Materialinhomogenitäten eher im O-reichen bzw. S-reichen Kompositionsbereich zu erwarten sind, wo der Bandabstand von $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ stark von der Komposition x abhängt. Dabei hat Kapitel 5.1.1 gezeigt, dass ein signifikanter Verlust der Leerlaufspannung schon im Kompositionsbereich $x \approx 0,3 - 0,4$ auftritt.

Ein Modell, welches den gefundenen tunnelunterstützten Rekombinationsprozess ohne verringerter Barriere E_b an der Grenzfläche $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$, d.h. ohne Anwesenheit eines negativen Leitungsbandoffsets (*cliff*) erklären kann, ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Hier wurde ein schematisches Banddiagramm einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2/\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Solarzelle mit ZnO:Al -Fensterschicht für den Fall $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ mit $x = 0,5$ (a) und $x = 0,2$ (b) gezeichnet. Eingesetzte Bandlücken wurden nach Gleichung 4.8 berechnet und für die Leitungsbandoffsets wurden die experimentell bestimmten Werte nach Kapitel 4 verwendet (für die Komposition $x = 0,5$ wurde ein dem Trend entsprechender Mittelwert von $\Delta E_{LBM} = 0,45\text{eV}$ eingesetzt, vergleiche mit Abbildung 4.32). Tunnelunterstützte Prozesse sind als waagerechte Pfeile gekennzeichnet, dabei wird nach Abschnitt 5.3.1 ein direkter Tunnelprozess (ein Pfeil) oder/und ein Mehrschritttunnelprozess (mehrere Pfeile) in Betracht gezogen.

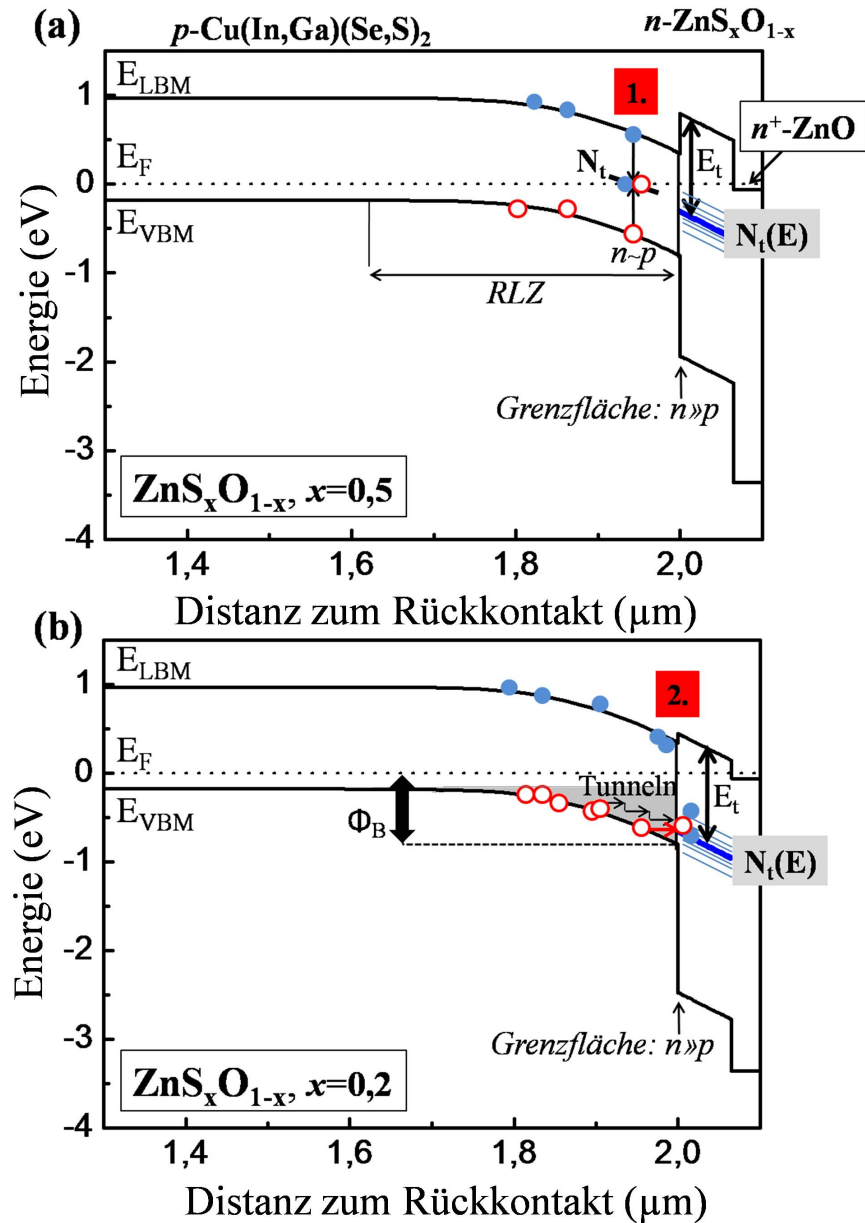


Abbildung 5.8: Modell der Rekombinationsmechanismen im schematischen Banddiagramm einer Cu(In,Ga)(Se,S)₂/ZnS_xO_{1-x}-Solarzelle mit ZnO:Al-Fensterschicht ohne Beleuchtung. (a): Für $x=0,5$ und (b): Für $x=0,2$. Der jeweils dominierende Rekombinationsprozess (1. thermisch aktiviert in der Raumladungszone des Cu(In,Ga)(Se,S)₂, 2. tunnelunterstützt an der Grenzfläche) ist nach Kapitel 5.3.1 eingetragen.

Es wird angenommen, dass im ZnS_xO_{1-x} eine Störstellenverteilung N_t(E) vorliegt, deren Konzentrationsmaximum näherungsweise bei der Energie E_t ≈ E_{LBM} - const liegt. Je größer der positive Leitungsbandoffset |ΔE_{LBM}| zwischen ZnS_xO_{1-x} und Cu(In,Ga)(Se,S)₂ wird, desto weiter ist nach

$$E_t - E_{VBM}^{CIGSSE} \approx |\Delta E_{LBM}| + E_g(CIGSSE) + const. \quad (5.8)$$

N_t(E) von der Lage des E_{VBM}(Cu(In,Ga)(Se,S)₂) (CIGSSE) entfernt. Für größere energetische Abstände kann angenommen werden, dass der in Abbildung 5.8 (a) dargestellte Fall einer thermisch aktivierten Rekombination in der Raumladungszone des Cu(In,Ga)(Se,S)₂ dominiert.

Abhängig von der spezifischen Verteilung der Störstellen N_t(E) kann desweiteren angenommen werden, dass ab einem minimalen energetischen Abstand E_t-E_{VBM}^{CIGSSE} die Barriere an der Grenzfläche so klein wird, dass eine endliche Tunnelwahrscheinlichkeit für die Löcher

$$p \approx p_0 e^{-\frac{\Phi_B}{kT}} \quad (5.9)$$

in die Störstellen vorliegt, und somit die tunnelunterstützte Rekombination an der Grenzfläche dominieren wird (siehe Abbildung 5.8 (b)).

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass sich mithilfe reaktiv gesputterter ZnS_xO_{1-x}-Pufferschichten im Kompositionsbereich 0,4 ≤ x ≤ 0,7 effiziente Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Solarzellen mit Wirkungsgraden zwischen ca. 10-12% herstellen lassen.

Sowohl die Kurzschlussstromdichte j_{sc} als auch die Leerlaufspannung V_{oc} der Solarzellen hingen stark von der ZnS_xO_{1-x}-Komposition ab. Da nach Kapitel 4.3 der Schwefelgehalt von ZnS_xO_{1-x} einen großen Einfluss auf den Leitungsbandoffset ΔE_{LBM} am Cu(In,Ga)(Se,S)₂/ZnS_xO_{1-x}-Heterokontakt ausübt, wurde eine mögliche Korrelation zwischen ΔE_{LBM} und j_{sc} bzw. V_{oc} überprüft und der Verlauf von j_{sc} und V_{oc} in diesem Sinne interpretiert.

Bezugnehmend zu der in Kapitel 4.4 im Zusammenhang mit der Bestimmung der Leitungsbandanpassung am ZnS_xO_{1-x}/Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Heterokontakt definierten ΔE_{LBM}-Bereiche I., II. und III., in denen ein negativer Leitungsbandoffset (*cliff*) ΔE_{LBM} ≈ -0,1eV (I.), ein positiver Leitungsbandoffset zwischen ΔE_{LBM}=0-0,5eV (II.) und ein positiver Leitungsbandoffset ΔE_{LBM}>0,5eV (III.) vorliegt, konnte die Behauptung aus Kapitel 1.5.1 überprüft werden, nach der sowohl effiziente Solarzellen (im Bereich II.) als auch Spannungs- bzw. Kurzschlussstrom-verlustbehaftete Solarzellen (im Bereich I. und III.) zu erwarten sind.

Im Einklang zu dieser Vorhersage, konnte im ΔE_{LBM}-Bereich III. (Komposition x > 0,7) eine Photostromblockade festgestellt werden, die auf eine zu große Photostrombarriere aufgrund eines hohen Leitungsbandoffset ΔE_{LBM}>0,5eV am ZnS_xO_{1-x}/Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Heterokontakt zurückgeführt wurde. Im ΔE_{LBM}-Bereich I. (Komposition x ≤ 0,05) lag im Einklang zu den Vorhersagen ein Verlust der Leerlaufspannung vor, der allerdings um ca. 300mV höher als erwarten war, und auch schon den ΔE_{LBM}-Bereich II. betraf (ab x ≤ 0,4).

Die Analysen der temperatur- und beleuchtungsabhängigen jV-Kennlinien ergaben, dass im Bereich der Komposition x < 0,4 eine tunnelunterstützte Rekombination an der Grenzfläche ZnS_xO_{1-x}/Cu(In,Ga)(Se,S)₂ vorlag, womit die Leerlaufspannung durch eine Rekombination

binationsstromdichte an der Grenzfläche auf Werte von bis zu ca. 100mV limitiert wurde. Die stetige Abnahme der Leerlaufspannung für Kompositionen $x < 0,4$ ließ sich anhand einer energetisch an das Leitungsband gebundenen Defektverteilung im ZnS_xO_{1-x} bzw. an der Grenzfläche ZnS_xO_{1-x}/Cu(In,Ga)(Se,S)₂ interpretieren.

Im Kompositionsbereich effizienter Solarzellen ($x \approx 0,5$) lag ein im Wesentlichen thermisch aktivierter Rekombinationsmechanismus in der Raumladungszone des Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Absorbers vor, was dem elektrischen Transportverhalten von Solarzellen mit CdS-Pufferschicht entspricht, und den Weg zum Einsatz reaktiv gesputterter ZnS_xO_{1-x}-Pufferschichten als Alternative für die CdS- und i-ZnO-Pufferschichten öffnet.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Diese Arbeit nahm sich der Problemstellung an, die Pufferschichten CdS und i-ZnO in Dünnschichtsolarzellen des Schichtsystems $p\text{-Cu(In,Ga)(Se,S)}_2/\text{CdS}/i\text{-ZnO}/n^+\text{-ZnO}$ durch eine Cd-freie Pufferschicht zu ersetzen, womit ein kompletter Produktionsschritt eingespart und gleichzeitig auf das Schwermetall Cd verzichtet werden kann. Die Synthese der Materialschichten erfolgte mit der bei der Deposition der $n^+\text{-ZnO}$ -Fensterschicht etablierten Methode der Kathodenzerstäubung.

Ziel war es, die elektronischen Eigenschaften der untersuchten Materialien entweder durch die Wahl der eingesetzten Bindungselemente oder durch die Wahl der Zusammensetzung derart zu modifizieren, dass die Grundvoraussetzungen für Pufferschichten erfüllt werden: optische Transparenz und geeignete Bandanpassung zum Absorbermaterial. Die Analyse der Grenzflächen zwischen den potenziellen Puffermaterialien und dem Cu(In,Ga)(Se,S)_2 -Absorbermaterial im Hinblick auf die für Solarzellen wichtige Leitungsbandanpassung bildete einen Schwerpunkt. Am Ende dieser Arbeit kamen geeignete Materialien als Pufferschichten in Cu(In,Ga)(Se,S)_2 -basierten Dünnschichtsolarzellen zum Einsatz. Dabei war von Interesse, ob sich effiziente Solarzellen herstellen lassen, und ob die photovoltaischen Parameter Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte von möglichen Grenzflächendefekten dominant beeinflusst sind, wie sie insbesondere im Zusammenhang mit der Sputterdeposition diskutiert werden [8, 6].

Die I-I-VI- bzw. I-II-V-Halbheusler-Materialklasse wurde als Funktion ihrer Bindungselemente im Hinblick auf die Eignung für die Photovoltaik untersucht. Dies erfolgte in dieser Arbeit auf Grundlage von *ab-initio*-Rechnungen, in denen insgesamt 30 Verbindungen einer Material-Auswahlprüfung unterzogen wurden. Als Auswahlkriterium dienten die elektronischen Bandabstände. Im Hinblick auf potenziell einsetzbare epitaktische Depositionsmethoden wurde darüberhinaus die Gitteranpassung zum Absorbermaterial berücksichtigt.

Eine Vielzahl der ternären XYZ-Verbindungen wiesen eine Bandlücke auf, die in Abhängigkeit von den Bindungselementen ein großes Spektrum unterschiedlicher Werte abdeckten: Bei Einbeziehung einer rechenbedingten Bandlückenunterschätzung von ca. 1,5eV in der untersuchten I-I-VI-Verbindungsklasse wiesen vier Verbindungen LiAgS, KSCu, KAgS und LiCuS Bandlücken zwischen ca. (2-2,3)eV auf, womit dem Kriterium eines hinreichend geringen Absorptionsverlustes in den potenziellen Puffermaterialien Rechnung getragen werden konnte. In der untersuchten I-II-V-Verbindungsklasse wiesen, bei Einbeziehung einer rechenbedingten Bandlückenunterschätzung von ca. 0,6eV, acht Verbindungen LiZnP, KCaP, NaMgP,

LiMgP, NaCaP, LiCaP, LiCaN und LiMgN Bandlücken im Bereich zwischen ca. (2-3)eV auf. Bei vier potenziellen Verbindungen (LiCuS, LiZnP, LiCaN, NaCaN) ließen sich, bei theoretischem Einsatz als Pufferschicht in Dünnschichtsolarzellen angenommen, hinreichend geringe Absorptionsverluste bzw. Verluste der Kurzschlussstromdichte im Bereich $\lesssim 2\text{mA}/\text{cm}^2$ abschätzen, bei gleichzeitigen Abweichungen zwischen den Halbheusler-Gitterkonstanten und den kleinen Gitterkonstanten der tetragonalen $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Chalkopyrite im Bereich von $\lesssim 0,2\text{\AA}$

Die in dieser Arbeit erstmals gesputterten und experimentell untersuchten LiCuS- bzw. LiZnP-Schichten wiesen eine rasche Oxidation an Luft innerhalb von weniger als einer Minute auf. Die an verkapselten LiCuS- bzw. LiZnP-Schichten ermittelten direkten Bandlücken lagen bei $(2,50\pm 0,05)\text{eV}$ bzw. $(1,87\pm 0,05)\text{eV}$ und standen in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen aus den *ab-initio*-Rechnungen. Die in-situ Untersuchungen der LiCuS- bzw. LiZnP/ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Grenzflächen mittels Photoelektronenspektroskopie ergab Leitungsbandoffsets von $\Delta E_{LBM}=(1,7\pm 0,4)\text{eV}$ bzw. $\Delta E_{LBM}=(1,3\pm 0,3)\text{eV}$, d.h. eine *spike*-Situation mit $E_{LBM}^{\text{LiCuS,LiZnP}} > E_{LBM}^{\text{Cu(In,Ga)Se}_2}$.

Ein Leitungsbandoffset von über 1eV würde den Photostromtransport aus dem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorber blockieren, wenn ein Halbheusler-Material wie LiCuS oder LiZnP als Pufferschicht in einer Solarzelle zum Einsatz käme. Aus diesem Grund waren diese Materialien nicht als Puffermaterial geeignet.

Für zukünftige Experimente ist es von Interesse, weitere der in dieser Arbeit berechneten Verbindungen zu synthetisieren. Verbindungen mit direkter Bandlücke wie NaMgP sind, ggf. bei geeigneter Verkapselung, für die kostengünstige Entwicklung von Leuchtdioden (LED) oder Halbleiter-Laser, interessant.

Im zweiten Teil untersuchte diese Arbeit die Eignung des bereits potenziell vielversprechenden Materialsystems Zinkoxysulfid $\text{Zn}(\text{S,O})$, in Kombination mit einem reaktiven Sputterprozess und als Funktion der Zusammensetzung.

Es konnte gezeigt werden, dass bei Substrattemperaturen von 200°C und durch Wahl des O_2 -Reaktivgaspartialdruckes, im gesamten Kompositionsbereich $0 \leq x \leq 1$ polykristalline $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten hergestellt werden konnten (x gibt den Schwefelanteil in $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ an), die keine Koexistenz von Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung waren und innerhalb eines Intervalls von $\Delta x \approx 0,1$ als homogen betrachtet werden konnten. Reaktiv gesputterte $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichten wiesen eine kontinuierliche Umwandlung zwischen hexagonaler Kristallstruktur (Wurtzit) bei $x=0$ und vorwiegend kubischer Struktur (Zinkblende-Struktur im Gemisch mit Wurtzit) bei $x=1$ auf.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass sich die Leitungsbandanpassung am reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontakt, ausgehend vom ZnO von ca. $-0,1\text{eV}$ bis hin zu ca. $+1,4\text{eV}$ (ZnS), durch die Wahl der Zusammensetzung x einstellen läßt. Damit lag ein Materialsystem vor, bei dem die Leitungsbandanpassung in einen Bereich gebracht werden konnte, der für Solarzellen geeignet ist ($\Delta E_{LBM} \approx 0 - 0,5\text{eV}$). Die Bandlücken variierten dabei im Bereich zwischen ca. $2,7\text{eV}$ und $3,6\text{eV}$, womit optische Transparenz gewährleistet war.

Der Machbarkeitsnachweis mithilfe des für Pufferschichten geeigneten, reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Materialsystems, war Gegenstand des dritten Teiles dieser Arbeit.

Die photovoltaischen Parameter Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte von Dünnschichtsolarzellen im Schichtsystem $\text{ZnO:Al}/\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ zeigten starke Ab-

hängigkeiten von der Zusammensetzung x . Eine Blockade der Kurzschlussstromdichte trat in Einklang mit theoretischen Erwartungen für einen zu großen positiven Leitungsbandoffset am $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Heterokontakt ab $\Delta E_{LBM} \approx 0,5\text{eV}$ ($x > 0,7$) auf. Limitierungen der Leerlaufspannung traten ebenfalls in Einklang mit den Erwartungen für einen negativen Leitungsbandoffset (*cliff*) auf, zeigen sich jedoch höher als erwartet (Verluste von bis zu 400mV bei $x=0$) und schon ab Kompositionen $x \leq 0,4$, bei denen noch kein *cliff* vorlag. Im Kompositionsbereich $0,4 \leq x \leq 0,7$ wurden effiziente Solarzellen mit Wirkungsgraden zwischen 10-12% erzielt.

Die Analysen der temperatur- und beleuchtungsabhängigen jV-Kennlinien ergaben, dass im Bereich der Komposition $x < 0,4$ eine tunnelunterstützte Rekombination an der Grenzfläche $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ vorlag, womit die Leerlaufspannung durch eine Rekombinationsstromdichte an der Grenzfläche auf Werte von bis zu ca. 100mV limitiert wurde. Die stetige Abnahme der Leerlaufspannung für Kompositionen $x < 0,4$ ließ sich anhand einer energetisch an das Leitungsband gebundenen Defektverteilung im $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ bzw. an der Grenzfläche $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ interpretieren. Da anhand der Auswertungen keine Rückschlüsse auf die Art der Defekte gezogen werden konnte, ist die detaillierte Untersuchung von $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ im Hinblick auf die Defektchemie im Volumen und an der Oberfläche für zukünftige Experimente von Interesse.

Im Kompositionsbereich effizienter Solarzellen ($x \approx 0,5$) lag ein im Wesentlichen thermisch aktivierter Rekombinationsmechanismus in der Raumladungszone des $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Absorbers vor, was dem elektrischen Transportverhalten von Solarzellen mit CdS-Pufferschicht entspricht, und den Weg zum Einsatz reaktiv gesputterter $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Pufferschichten als Alternative für die CdS- und i-ZnO-Pufferschichten öffnet.

In dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass es bei systematischer Einstellung einer für Solarzellen geeigneten Leitungsbandanpassung zum $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Absorbermaterial möglich ist, mithilfe einer gesputterten Halbleiterschicht sowohl die CdS- als auch die i-ZnO-Pufferschicht zu ersetzen. Mit reaktiv gesputterten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Pufferschichten lassen sich effiziente Solarzellen herstellen, deren photovoltaische Parameter Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung nicht durch Grenzflächeneigenschaften limitiert werden. Dies kann als Ausgangspunkt für die Optimierung dieser Solarzellen angesehen werden.

Anhang A

Verfahren und Methoden

A.1 Kathodenzerstäubung

Die Methode der Kathodenzerstäubung wird zu den physikalischen Gasphasenabscheidungen (PVD) gezählt und erfolgt im Vakuum. Eine detaillierte Beschreibung ist in [261] und [83] nachzulesen. Modellanalysen und theoretische Betrachtungen finden sich in [83, 262, 263, 264, 265, 266].

Für die Kathodenzerstäubung wird ein Sputtergas benötigt, mit dessen Hilfe und bei Anlegen einer Spannung ein Niederdruckplasma von ca. $(1-10) \cdot 10^{-3}$ mbar gezündet wird. Zum Einsatz kommen Edelgase (z.B. Ar), oder im Falle von reaktiven Sputterprozessen Gasmischungen aus einem Edelgas und einem Reaktivgas (z.B. O₂).

Die positiven Ar-Ionen werden durch ein elektrisches Feld in Richtung Kathode (Sputtertarget) beschleunigt. Das Sputtertarget besteht aus dem gewünschten Material bzw. aus einem stöchiometrisch entsprechenden Materialgemisch. Durch Impulsübertrag werden Atome aus dem Target herausgelöst, welche auf dem meist gegenüber des Targets platzierten Substrates, aber auch sonst in der Kammer kondensieren und ein Schichtwachstum herbeiführen. Im Falle von reaktiven Sputterprozessen entstehen zusätzlich Ionen des Reaktivgases, die innerhalb der Kammer oder auf dem Substrat mit den Targetatomen reagieren.

Bei dem sogenannten Magnetron-Sputterprozess befinden sich hinter dem Target zusätzlich angebrachte Dauermagnete. Das Magnetfeld überlagert mit dem elektrischen Feld und zwingt die Ladungsträger auf Spiralbahnen. Dadurch wird die Anzahl der Stöße und somit die Ionendichte erhöht. Die Folge ist eine größere Sputterrate bei gleichzeitig geringerem benötigten Mindestdruck für die Glimmentladung [267].

Bei nichtleitenden (halbleitenden) Targetmaterialien würde sich die Targetoberfläche bei Anlegen einer Gleichspannung aufladen. Das Gegenfeld würde den Sputterprozess stoppen. Um das zu umgehen, wird die Energie z.B. kapazitiv mithilfe einer Hochfrequenzspannung eingekoppelt (RF-Sputtern). Die Frequenz der Wechselspannung liegt üblicherweise im Bereich des Kurzwellen ISM-Bandes bei 13,56 MHz [261]. In diesem Fall oszillieren die Elektronen im Feld zwischen den Elektroden und es kommt zu einer partiellen Ionisation der Ar-Atome. Die Ar-Atome sind aufgrund ihrer im Vergleich zu den Elektronen viel größeren Masse träger und können als lokalisiert betrachtet werden. Zum Zeitpunkt der aktuellen Halbwelle kann an der positiven Elektrode ein Teil der Elektronen abgezogen werden, was zu einem positivem Plasmapotenzial führt. Dadurch können Ar-Ionen in Richtung der Elektroden beschleunigt werden, die dort zur Zerstäubung des Elektrodenmaterials führen.

In der in dieser Arbeit verwendeten RF-Sputteranlage sind Probenhalter und Kammer geerdet. Damit ist die Fläche der Anode um ein Vielfaches größer als die der Kathode (Sputtertarget). Die Stromdichte ist an der Kathode größer, die positive Raumladungsdichte damit ebenfalls und die Kathode lädt sich stärker negativ auf als die Anode. Ein in Serie zur Entladungsstrecke geschalteter Kondensator verhindert das Abfließen dieser Ladung während der Glimmentladung. Damit werden im größten Teil der Wechselspannungsperiode Ar-Ionen auf die Kathode beschleunigt und nur in einem kurzen Moment wird das Kathodenpotenzial positiv. An der Anode ist das Potenzialgefälle kleiner, was dazu führt, dass die Zerstäubung näherungsweise nur an der Kathode stattfindet. Die über die eingekoppelte Wechselspannungsleistung regelbare Gleichspannung (DC-Bias) bestimmt die Sputterleistung und Sputterrate. Neben apparativen Parametern wird die Sputterrate von materialspezifischen Parametern wie den Bindungsenergien zwischen den Atomen des Targetmaterials beeinflusst.

Während die geschilderten Zusammenhänge zwischen Sputterrate und Energieeintrag beim Sputtern mit reinem Inertgas vergleichsweise einfach sind, so ist bei einem reaktiven Sputterprozess zu beachten, dass ein Teil des Reaktivgases bereits auf der Targetoberfläche reagiert und dadurch die Oberflächenbeschaffenheit verändert. Sowohl die Sputterrate als auch die Komposition wird deshalb vom zusätzlich eingelassenen Reaktivgas beeinflusst [83]. In [83] ist ein Basismodell (*Bergs-Modell*) für die Beschreibung eines reaktiven Sputterprozesses zu finden. Besitzt das Targetmaterial eine größere Sputterrate als die während des Sputterprozesses gebildete Verbindung auf der Targetoberfläche, so sinkt typischerweise die Sputterrate mit zunehmendem Reaktivgas-Partialdruck

Die Substrattemperatur ist ein weiterer Parameter, der die Schichteigenschaften beeinflussen kann, aber schwierig zu kontrollieren ist [261]. Neben einer gezielten Aufheizung des Substrates durch ein Heizelement kann die Substratoberfläche durch Strahlungswärme des Targets sowie durch das Bombardment von hochenergetischen Sekundärelektronen aufgeheizt werden [261]. Je nach Abstand zum Target können sich Substrattemperaturen von einigen hundert Grad bilden.

A.2 Theoretische Methoden

In dieser Arbeit wurden *ab-initio*-Rechnungen durchgeführt, um elektronische und geometrische Eigenschaften von Halbheusler-Verbindungen zu berechnen. Die Rechnungen wurden mithilfe des WIEN2K-codes [116] durchgeführt.

Im Folgenden werden die Grundlagen der Methoden dargelegt. Die Beschreibung des Dichtefunktional-Ansatzes folgt [268] oder ist weiterer, nachstehender Literatur entnommen. Eine gute Übersicht findet sich auch im Benutzerhandbuch des WIEN2K-Programmpaketes [116]. Ausführliche Beschreibungen sind z.B. in [269, 270] nachzulesen.

A.2.1 Das Mehrelektronenproblem

Ziel ist es, ein Mehrelektronenproblem eines Kristalls zu lösen. Dabei stellt die näherungsweise Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (Gleichung A.1) den entscheidenden Schritt dar (in Hartree-Einheiten):

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V(r) - E\right)\psi(r) = 0 \quad (\text{A.1})$$

mit dem Hamilton-Operator

$$H = -\frac{1}{2}\Delta + V(r) \quad (\text{A.2})$$

der Energie E und der Wellenfunktion $\psi(r)$. Der erste Term im Hamilton-Operator beschreibt die kinetische Energie. Die Wellenfunktion $\psi(r)$ und das Potenzial $V(r)$ hängen von allen Koordinaten aller Elektronen ab.

Das Potenzial $V(r)$ setzt sich aus der Elektron-Kern Wechselwirkung, der Elektron-Elektron und der Kern-Kern-Wechselwirkung zusammen:

$$V(r) = -\sum_{i=1}^Q \frac{Zq^2}{|r_i - R_j|} + \sum_{i<j}^N \frac{q^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i<j}^Q \frac{Z^2q^2}{|R_i - R_j|} \quad (\text{A.3})$$

Dabei stellen r die Koordinaten der Elektronen und R die Kernkoordinaten, Z die Kernladungszahl und q die Elektronenladung dar. Summiert wird über alle Elektronen und Kerne.

A.2.2 Der Dichtefunktional Ansatz

Die Dichtefunktionaltheorie stellt ein effektives Werkzeug zur Lösung von Mehrelektronenproblemen dar. Es wird der Ansatz gemacht, dass der Grundzustand eines Systems mit N Elektronen eine ortsabhängige Elektronendichte $\rho(r)$ besitzt (Hohenberg-Kohn-Theorem). Man führt N Eielektronen-Wellenfunktionen ψ_j ein (Kohn-Sham-Funktionen [271]):

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - E_j\right)\psi_j(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{A.4})$$

mit V_{eff} dem effektivem Potenzial. Die Dichte ist dann die Summe der Elektronendichten:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2 = \sum_{j=1}^N \rho_j(\mathbf{r}) \quad (\text{A.5})$$

Somit hängt die Dichte nur von den Ortsvariablen x_1 , x_2 und x_3 ab und alle Eigenschaften sind Funktionale der Dichte.

Die Grundzustandsenergie des Systems als Funktional der Grundzustandsdichte kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$E_0[\rho_0] = E^{\text{kin}}[\rho_0] + E_{\text{el-el}}[\rho_0] + E_{\text{kern-el}}[\rho_0] = E_{\text{HK}}[\rho_0] + E_{\text{kern-el}}[\rho_0] \quad (\text{A.6})$$

Der erste Term beschreibt die kinetische Energie, der zweite Term die Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie und der dritte Term eine externe Energie, definiert durch die systemabhängige Elektron-Kern-Wechselwirkung. Die beiden ersten Terme lassen sich zu einem universellen, systemunabhängigen *Hohenberg-Kohn-Funktional* $E_{\text{HK}}[\rho_0]$ zusammenfassen, wobei sich das darin beinhaltete $E_{\text{el-el}}[\rho_0]$ Funktional in zwei Anteile separieren läßt:

$$E_{\text{el-el}}[\rho_0] = J[\rho_0] + E_{\text{nk}}[\rho_0] \quad (\text{A.7})$$

Hier ist $J[\rho_0]$ der Anteil der klassischen Abstoßung und $E_{\text{nk}}[\rho_0]$ der Anteil der nicht-klassischen Elektron-Elektron-Wechselwirkung (Selbstwechselwirkungs-Korrektur, Austausch und Coulomb Korrelation).

Das Hohenberg-Kohn Theorem besagt nun, dass die Grundzustandsdichte die Gesamtenergie minimiert:

$$E_0 \leq E[\rho_t] = E^{\text{kin}}[\rho_t] + E_{el-el}[\rho_t] + E_{kern-el}[\rho_t] \quad (\text{A.8})$$

Die für jede beliebige, eingesetzte Testdichte ρ_t berechnete Energie stellt somit ein oberes Limit der exakten Energie dar.

In Gleichung A.4 ist das effektive Potential V_{eff} ebenfalls von der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ abhängig.

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.9})$$

Dabei beschreibt $V(\mathbf{r})$ die Anziehung der Elektronen durch die Atomkerne, der zweite Term die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen und der dritte Term das Austausch-Korrelationpotenzial.

Die Summe aller kinetischen Energien kann als

$$E_s^{\text{kin}} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \langle \psi_j | \Delta | \psi_j \rangle \quad (\text{A.10})$$

geschrieben werden. Dabei stellt sie nicht die wahre Energie eines wechselwirkenden System dar, obwohl das System die Dichte eines wechselwirkenden Systems besitzt. Dieses Problem wurde von Kohn-Sham durch die Einführung des Funktionals $F(\rho)$ berücksichtigt:

$$F(\rho) = E_s^{\text{kin}}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (\text{A.11})$$

Wobei die Austausch-Korrelationsenergie $E_{xc}(\rho)$ folgendermaßen definiert ist:

$$E_{xc}(\rho) = (E^{\text{kin}}(\rho) - E_s^{\text{kin}}(\rho)) + (E_{el-el}(\rho) - J(\rho)) = E_c^{\text{kin}}(\rho) + E_{nk}(\rho) \quad (\text{A.12})$$

Der zurückbleibende Anteil E_c^{kin} der wahren kinetischen Energie, welche nicht durch die nicht-wechselwirkende Energie $E_s^{\text{kin}}(\rho)$ berücksichtigt wird, ist demnach in der Austausch-Korrelationsenergie enthalten. $E_{xc}(\rho)$ beinhalten somit alle unbekanntenen Größen.

Bis jetzt wurden keine Näherungen gemacht und bei exakter Kenntnis von $E_{xc}(\rho)$ könnte die exakte Gesamtenergie berechnet werden. Es gibt verschiedene Ansätze eine Näherung für $E_{xc}(\rho)$ zu finden.

Die lokale Dichtenäherung (LDA)

Die lokale Dichtenäherung (LDA) definiert $E_{xc}(\rho)$ als Funktional der Elektronendichte:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{A.13})$$

$\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ beschreibt den Austausch-Korrelationsterm des homogenen Elektronengases. Diese Funktion muss für die Problemlösung ermittelt werden.

Die LDA führt bei homogenen Systemen zu ausreichender Genauigkeit (z.B. Metalle). Bindungsstärken werden aber oft überschätzt.

Die Gradientennäherung (GGA)

Um die Theorie auch für weniger homogene Systeme zu verbessern, wird bei der Gradientennäherung (GGA) nicht nur die Dichte, sondern auch die Ableitung der Dichte nach dem Ort berücksichtigt. Verallgemeinert kann man schreiben:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_1, \rho_2] = \int f(\rho_1, \rho_2, \nabla\rho_1, \nabla\rho_2) d\mathbf{r} \quad (\text{A.14})$$

Es existieren unterschiedliche Vorgehensweisen. Das bekannteste ist z.B. PW91, was von Perdew und Wang 1991 vorgeschlagen wurde.

Alle angegebenen Näherungen für E_{xc} sind leider oft unzureichend. Deshalb kann es bei der DFT-Methode zu Selbstwechselwirkungsfehlern kommen. Anregungsenergien und Bandlücken werden oft unterschätzt.

Basissätze

Als Basissätze werden Sätze von mathematischen Funktionen bezeichnet, aus denen die Wellenfunktionen konstruiert werden. Hierbei werden unterschiedliche Arten unterschieden: *atomic sphere*-Methoden (AS), *plane-wave*-Methoden (PW) und lokalisierte, atom-Orbital-Methoden. Die beiden ersten Methoden werden häufig in der Festkörperphysik angewendet, wo periodische Systeme studiert werden.

A.2.3 Rechnungen mit WIEN2K

Das WIEN2K-Softwarepaket basiert auf der *full-potential linearized augmented plane wave*-Methode (FP-LAPW) (siehe z.B. [116]). Hier wird die Einteilchenwellenfunktion in zwei Anteile separiert. Der erste Anteil soll den Bereich um den Atomkern beschreiben, in dem die Einteilchen-Wellenfunktion stark oszilliert, der zweite Anteil beschreibt den äußeren Bereich, wo sich die Einteilchen-Wellenfunktion nur schwach ändert. Diesem Sachverhalt tragen die LAPW-Basisfunktionen Rechnung, indem zum einen in den nicht überlappenden muffin-tin-Kugeln mit dem Radius R_m um die Atomkerne Lösungen der radialen Schrödingergleichung bestimmt werden, und zum anderen im Zwischenbereich ebene Wellen gewählt werden:

$$r < R_m : \psi_r = \sum_{lm} A_{lm}^K u_{ll}(r, E) Y_{lm}(r) \quad (\text{A.15})$$

$$r > R_m : \psi_{\mathbf{k}, \mathbf{r}} = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{r}} \quad (\text{A.16})$$

$u_{ll}(r, E)$ sind die numerischen Lösungen der radialen Schrödingergleichung im sphärischen Potenzial für die Energie E . A_{lm} sind die Koeffizienten um an ebene Wellen anzupassen. Für das volle Potenzial wird ein ähnlicher Ansatz gemacht.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich die im Programm-Paket implementierte Gradientennäherung (GGA) nach Perdew und Wang (PW91) verwendet. Rechnungen wurden an Einheits-Kristallzellen durchgeführt. Als Startparameter wird eine Kristallstruktur und eine Raumgruppe gewählt. Kernladungszahl und Elektronenkonfigurationen sind über eine Datenbank für die jeweiligen Elementen hinterlegt.

Der muffin-tin-Radius R_m wird von der Software festgelegt und folgt dem Kriterium, die Fläche, die durch ebene Wellen beschrieben wird, möglichst klein zu halten, andererseits dürfen keine Überlappungen der „Kugeln“ auftreten. Die Anzahl der k-Punkte lag bei

den Rechnungen im Bereich zwischen $1000 \leq k\text{-Punkte} \leq 5000$. Für die selbstkonsistente Berechnung wurden die Konvergenzkriterien so gesetzt, dass Selbstkonsistenz bis zu einer Toleranz von $0,0001\text{Ry}$ für die Energie und $0,001q$ für die Ladung erreicht wurde.

A.2.4 Anwendungsbeispiel CdS

Wie in Kapitel 3 beschrieben wurde, existiert das konventionelle Puffermaterial CdS sowohl in der $P6_3mc$ Wurtzit- als auch in der $F\bar{4}3m$ Zinkblende-Struktur. Berechnungen wurden in der kubischen Modifikation von CdS durchgeführt, die der Halbheusler-Struktur nahe verwandt ist. Die Abbildung A.1 zeigt die $F\bar{4}3m$ Kristallstruktur von CdS (a) und die Brillouin-Zone eines fcc-Gitters (b).

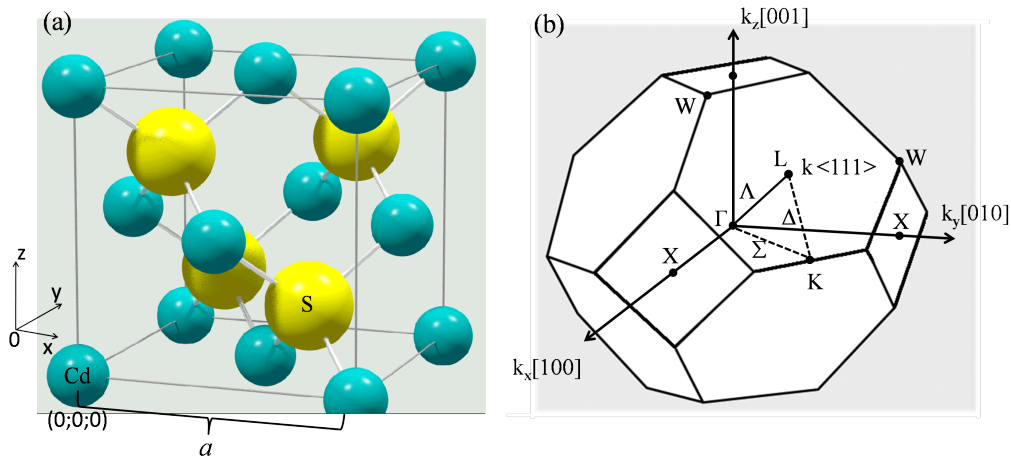


Abbildung A.1: (a) Die Kristallstruktur von CdS in der $F\bar{4}3m$ Zinkblende Struktur (schematische Zeichnung von [272]) und die Brillouin-Zone eines fcc-Gitters (b).

Für die Volumenoptimierung, um die stabilste Geometrie bei der geringsten Gesamtkristallenergie zu finden, wurde als Startwert der Literatur-Gitterparameter ($a=5,830\text{\AA}$ [117]) benutzt.

Unter Verwendung der optimierten Gitterkonstante $a=(5,948 \pm 0,005)\text{\AA}$ wurde die Bandstruktur entlang von Linien durch das reziproke Gitter berechnet, die die Hochsymmetriepunkte nach A.1 schneiden. In Abbildung A.2 ist die berechnete Bandstruktur von CdS gezeigt.

Die berechnete direkte Bandlücke am Γ -Punkt liegt bei $(1,0 \pm 0,1)\text{eV}$. Im Einklang zu der bereits erwähnten DFT-bedingten Unterschätzungen der Bandlücke ist dieser Wert im Vergleich mit dem experimentell gemessenem Wert von ca. $2,5\text{eV}$ [124] um etwa $1,5\text{eV}$ zu gering. Die realen Bandlücken lassen sich mithilfe von Vergleichen mit experimentell bestimmten Bandlücken abschätzen.

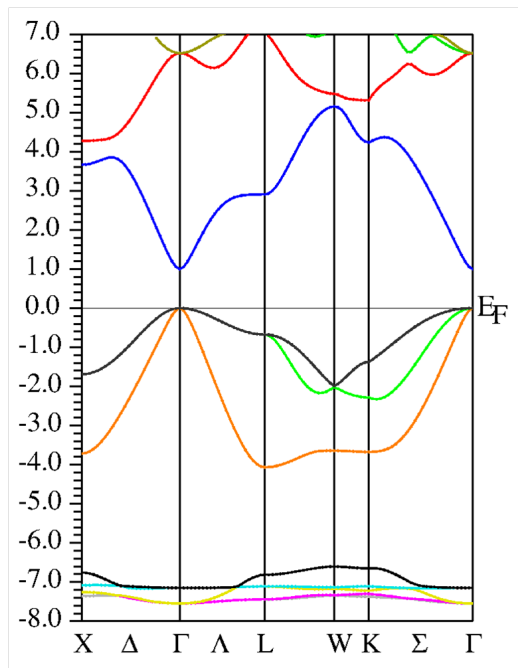


Abbildung A.2: Die mit WIEN2K berechnete Bandstruktur von CdS in der $F\bar{4}3m$ Zinkblende Struktur.

A.3 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) wurde für die Oberflächen-Analyse chemischer Zustände sowie für die Ermittlung elementarer Kompositionen an der Schichtoberfläche verwendet. Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) wurde für die Ermittlung von Valenzbandmaxima herangezogen.

Im Folgenden werden die Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie und der in dieser Arbeit verwendeten Verfahrensweisen erläutert. Vertiefende Literatur findet sich in [273, 274, 275].

A.3.1 Grundlagen

Die Photoelektronenspektroskopie basiert auf dem photoelektrischen Effekt [276]. Dabei regt ein Photon mit der Energie $\hbar\omega$ ein Elektron aus dem Anfangszustand $|\Phi_{anf}\rangle$ mit der Energie E_{anf} in den Endzustand $|\Phi_{end}\rangle$ mit der Energie E_{end} an. Wenn man voraussetzt, dass die Wellenlänge des Photons wesentlich größer als die Ausdehnung der beteiligten Wellenfunktionen ist (Dipolnäherung [56]), kann die Übergangswahrscheinlichkeit durch *Fermis goldene Regel* [277] angegeben werden:

$$W_{anf \rightarrow end} \propto |\langle \psi_{end} | \hat{r} | \psi_{anf} \rangle|^2 \delta(E_{end} - E_{anf} - \hbar\omega) \quad (\text{A.17})$$

dabei ist \hat{r} der Dipoloperator, und die δ -Funktion sorgt für die Energieerhaltung. Das Matrixelement hängt von der Überlappung der Wellenfunktionen ab, was wiederum vom untersuchten Material sowie der Energieniveaus abhängt.

Vereinfacht kann der Vorgang als Einteilchenprozess betrachtet werden. Falls die Photonenenergie $\hbar\omega$ größer als die Summe der Bindungsenergie E_{bin} des Elektrons und der Austrittsarbeit Φ_A des Materials ist, so kann es mit der kinetischen Energie E_{kin} aus dem Festkörper austreten.

$$E^{kin} = \hbar\omega - E_{bin} - \Phi_A \quad (\text{A.18})$$

Dabei ist die Austrittsarbeit $\Phi_A = E_{VAC} - E_F$ als Differenz zwischen dem Vakuumniveau und der Fermienergie definiert. Die ionisierten Atomrümpfe bleiben zurück, wobei das entstandene Loch durch ein Elektron aus einer Nachbarschale aufgefüllt werden kann (unter Emission eines Röntgenquants) oder durch die Emission eines weiteren Elektrons (Auger-Prozess). Beide Prozesse werden bei der Röntgenfluoreszenz bzw. bei der Auger-Spektroskopie genutzt.

Ist die Anregungswellenlänge bekannt, so lassen sich mit der energieaufgelösten Photoelektronenspektroskopie einzelne Elemente unterscheiden, da die Bindungsenergie E_{bin} eine charakteristische Größe für ein Element und dessen Energieniveau ist. Abhängig von der jeweiligen chemischen Bindung lassen sich kleine Änderungen in der Bindungsenergie auflösen, die Rückschlüsse auf die chemischen Eigenschaften der Verbindung zulassen.

Photoelektronenspektroskopie ist sehr oberflächensensitiv. Die Anregungsphotonen können zwar bis in den μm -Bereich einer Probe eindringen, bevor sie absorbiert bzw. gestreut werden, die Elektronen unterliegen dagegen einer starken Wechselwirkung mit den umliegenden Atomen. Die inelastische mittlere freie Weglänge $\lambda_{IMPF}(\hbar\omega)$ liegt im Bereich von nm, wobei $e^{-d/\lambda_{IMPF}}$ angibt, wieviele Elektronen nach einer Strecke d ungestreut bleiben. In Abbildung A.3 ist die als universelle Kurve bezeichnete Abhängigkeit der inelastischen mittleren freien Weglänge (in Monolagen) der Elektronen im Festkörper als Funktion der kinetischen Energie gezeigt (Grafik aus [273]).

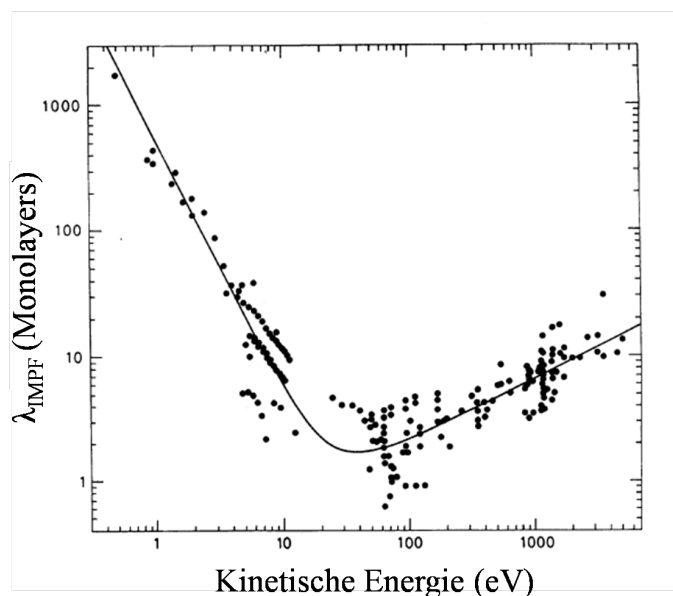


Abbildung A.3: Die als universelle Kurve bezeichnete Abhängigkeit der inelastischen mittleren freien Weglänge (in Monolagen) der Elektronen im Festkörper als Funktion der kinetischen Energie (Grafik aus [273]).

Die inelastische mittlere freie Weglänge λ_{IMPF} wurde von Tanuma *et al.* anhand der *Bethe*-Gleichung berechnet, die den Energieverlust von geladenen Teilchen innerhalb von Materie beschreibt [278, 279]. In dieser Arbeit wurde λ_{IMPF} mithilfe der Software *QUASES-IMFP-TPP2M* [280, 281] ermittelt, die auf diesen Rechnungen basiert. Der relative Fehler der berechneten Werte ist besser als 10% [280]. In der Tabelle A.1 sind die Materialparameter zur Berechnung der inelastischen mittleren freien Weglänge $\lambda_{IMPF}(\hbar\omega)$ für die in dieser Arbeit relevanten Materialien angegeben.

Tabelle A.1: Materialparameter zur Berechnung der inelastischen mittleren freien Weglänge $\lambda(\hbar\omega)$. N_{el} gibt die Anzahl der Valenzelektronen an, ρ die Dichte, M die Molmasse und E_g die Bandlücke.

Material	N_{el}	ρ (g/cm ³)	M (g/mol)	E_g (eV)
LiCuS	18	3,87	102,6	2,50
LiZnP	18	3,58	103,3	1,87
ZnS _x O _{1-x}	18	$x \cdot 4,1 + (1-x) \cdot 5,6$	$x \cdot 97,5 + (1-x) \cdot 81,4$	Gleichung 4.8

Die Linien-Intensität Int_1 enthält Informationen über die Konzentration eines Elementes 1 an der Probenoberfläche. Sie wird durch

$$Int_1 = \sigma_1(\hbar\omega) J L_1(\gamma) T_A(\hbar\omega) c_1 \lambda_{IMPF}^1(\hbar\omega) \cos(\Theta) \quad (A.19)$$

beschrieben [274], wobei $\sigma(\hbar\omega)$ den Photoionisations-Wirkungsquerschnitt des betrachteten Elementes 1 und dessen Energieniveau angibt, J den Röntgenphotonenfluss an der Probenoberfläche, γ den Winkel zwischen den eintreffenden Röntgenphotonen und den austretenden Elektronen, $L_1(\gamma)$ den Winkelasymmetriefaktor der Photoelektronen, T_A die Transmissionsfunktion des Spektrometers, c_1 die Konzentration des Elementes 1, $\lambda_1(\hbar\omega)$ die inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen ausgehend von Element 1 und Θ den Winkel zwischen der Probennormalen und den emittierten Photoelektronen.

Bei Einführung eines Empfindlichkeitsfaktor S läßt sich Gleichung A.19 als

$$Int_1 = S_1 \cdot c_1 \quad (A.20)$$

schreiben. Damit läßt sich ein Elementverhältnis über

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{Int_1/S_1}{Int_2/S_2} \quad (A.21)$$

bestimmen. Wenn bei Vergleich der Elemente 1 und 2 weder der Röntgenphotonenfluss J noch die Position der Probe verändert wird (dann ist $\cos(\Theta)$ konstant) und das Spektrometer im sogenannten magischen Winkel steht (die Achse der Röntgenröhre und die Achse des Spektrometers sind unter einem Winkel von 55° plaziert), dann ist $L_1(\gamma)$ konstant und man kann den Empfindlichkeitsfaktor S mithilfe tabellierter Werte der Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $\sigma(\hbar\omega)$ und mithilfe der Transmissionsfunktion T_A berechnen.

Die Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $\sigma(\hbar\omega)$ für die in dieser Arbeit relevanten Rumpfniveaus sind in Tabelle A.2 zusammengestellt. Die Transmissionsfunktion wurde während einer Diplomarbeit an dem hier verwendeten Messaufbau experimentell ermittelt [282]. Sie folgt folgendem Zusammenhang, der bei $E_{kin}=1000$ eV auf 1 normiert wurde:

$$T_A = 840,2335 \cdot (E^{kin})^{-0,9748} \quad (\text{A.22})$$

Tabelle A.2: Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $\sigma(\hbar\omega)$ in barn/atom aus Band *et al.* [283] für die Rumpfniveaus, die für diese Arbeit relevant sind. Die Werte sind sowohl für die Mg $K\alpha$ -Anregungsenergie (1253,6eV) als auch für die Al $K\alpha$ -Anregungsenergie (1486,6eV) angegeben.

Rumpfniveau	$\sigma(1253,6 \text{ eV})$	$\sigma(1486,6 \text{ eV})$
	b/atom	b/atom
Li1s	$1,32 \cdot 10^3$	$7,73 \cdot 10^2$
O1s	$6,36 \cdot 10^4$	$4,00 \cdot 10^4$
P2p _{3/2}	$1,83 \cdot 10^4$	$1,07 \cdot 10^4$
P2p _{1/2}	$9,35 \cdot 10^3$	$5,47 \cdot 10^3$
S2p _{3/2}	$2,55 \cdot 10^4$	$1,50 \cdot 10^4$
S2p _{1/2}	$1,31 \cdot 10^4$	$7,71 \cdot 10^3$
Cu3p _{3/2}	$3,35 \cdot 10^4$	$2,23 \cdot 10^4$
Cu3p _{1/2}	$1,74 \cdot 10^4$	$1,16 \cdot 10^4$
Zn3s	$1,95 \cdot 10^4$	$1,42 \cdot 10^4$

Wenn nicht anders angegeben, wurden die XPS-Linien unter Abzug eines linearen Untergrundes ausgewertet. Die Bestimmung der energetischen Position der Rumpfniveaus erfolgt durch das Anpassen mit Voigtfunktionen. Die Energiekalibrierung erfolgte mithilfe der Au4f_{7/2}-Linie (84,0 eV). Die Passenergie betrug 20eV und 50eV für die Übersichtspektren.

A.3.2 Bestimmung von Valenzbandmaxima– und Offsets

Für die Bestimmung von Valenzbandmaxima wurden UPS-Spektren (He-I, 21,21 eV) an den jeweiligen Probenoberflächen im Bereich der Valenzbandkante gemessen. Die UPS-Spektren wurden auf das Gold-Ferminiveau referenziert, welches bei jeder Messung mithilfe einer Goldfolie bestimmt wurde. Die energetische Position der Valenzbandmaxima wurde durch lineare Extrapolation der führenden Kante ermittelt (siehe Abbildung A.4). Diese Methode ist etabliert und wird durch Ergebnisse bei Bandlückenbestimmungen bestätigt und argumentativ gestützt [173, 284, 285].

Für die Ermittlung von Bandverläufen bzw. Valenzbandoffsets an der Puffer/Absorber-Grenzfläche wurden die Valenzbandmaxima der reinen Absorberoberfläche und einer auf dieser Oberfläche abgeschiedenen (hinreichend dicken) Pufferschicht bestimmt. Der so ermittelte Bandverlauf bezieht jedoch keine Aufladungseffekte (AL) der gemessenen Materialoberflächen oder grenzflächeninduzierte Bandverbiegungen (GBB) [173] ein. Diese Effekte können sowohl auf den Absorber– als auch auf die Pufferschicht wirken und verschieben

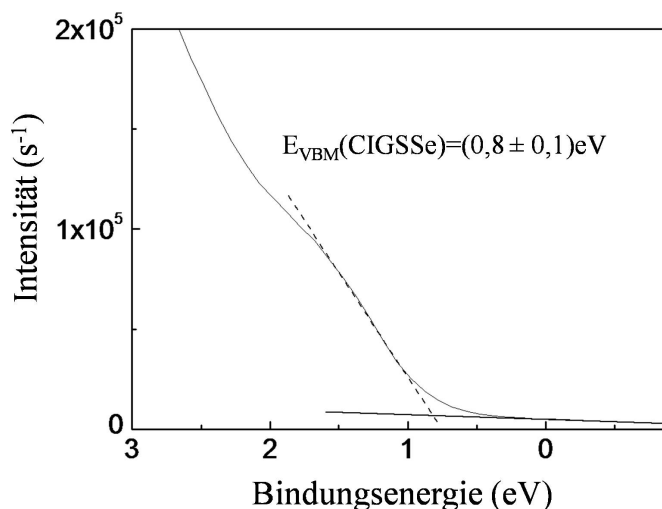


Abbildung A.4: Bestimmung des Valenzbandmaximum durch lineare Extrapolation der führenden Kante am Beispiel eines UPS-Spektrums gemessen an einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Probenoberfläche.

die energetischen Positionen aller elektronischer Zustände (Valenzbänder sowie Rumpfniveaus) in gleicher Intensität (der Abstand zwischen Valenzbandmaximum und Rumpfniveaus hängt nur von der Zustandsdichte ab und ist konstant). Bei Verfolgung der Bindungsenergien einiger Rumpfniveaulinien bei ansteigender Pufferschichtdicke kann diese Verschiebung ermittelt werden (vorausgesetzt die Schichtdicken sind so gering, dass sowohl die Rumpfniveaulinien der Pufferschicht als auch die des darunterliegenden Absorbers detektiert werden können). Die so ermittelten Verschiebungen werden anschließend von den gemessenen Valenzbandmaxima subtrahiert, sodass sich diese korrigierten Valenzbandverläufe auf die Puffer/Absorber-Grenzfläche beziehen. Die Methode ist z.B. in [187] ausführlich beschrieben.

Folgende Annahmen werden im Modell dieser indirekten Bestimmung gemacht:

- Die Komposition und die Valenzbandmaxima der Pufferschicht ändern sich nicht mit der Schichtdicke.
- Beim Zusammenfügen beider Materialien bleiben die Oberflächen chemisch unverändert (es tritt keine Interdiffusion oder Durchmischung auf).

A.3.3 Aufladung und grenzflächeninduzierte Bandverbiegung am $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2/\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Heterokontakt

An den Proben 4.3.3-1 bis 4.3.3-11 ($0,00 \leq x \leq 1,00$, siehe Tabelle 2.9) wurden nach Kapitel A.3.2 aufladungs- und grenzflächeninduzierte Bandverbiegungseffekte an zwei Rumpfniveaus des $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ ($\text{In}3d_{5/2}$ und $\text{Cu}2p_{3/2}$) und an zwei Rumpfniveaus des $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ ($\text{Zn}2p_{3/2}$ und $\text{Zn}3d$) untersucht, um Korrekturwerte zu erhalten, mit denen die in Kapitel

4 bestimmten $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ - bzw. Cu(In,Ga)(Se,S)_2 -Valenzbandmaxima auf die Grenzfläche $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$ bezogen werden können. In Abbildung A.5 (a-d) sind diese Rumpfniveaus für eine der untersuchten Proben (Probe 4.3.3-1, ZnO) dargestellt (In $3d_{5/2}$ und Cu $2p_{3/2}$ gemessen an der reinen Cu(In,Ga)(Se,S) $_2$ -Oberfläche, Zn $2p_{3/2}$ und Zn $3d$ gemessen einer 43nm dicken, auf das Cu(In,Ga)(Se,S) $_2$ aufgesputterten ZnO-Schicht).

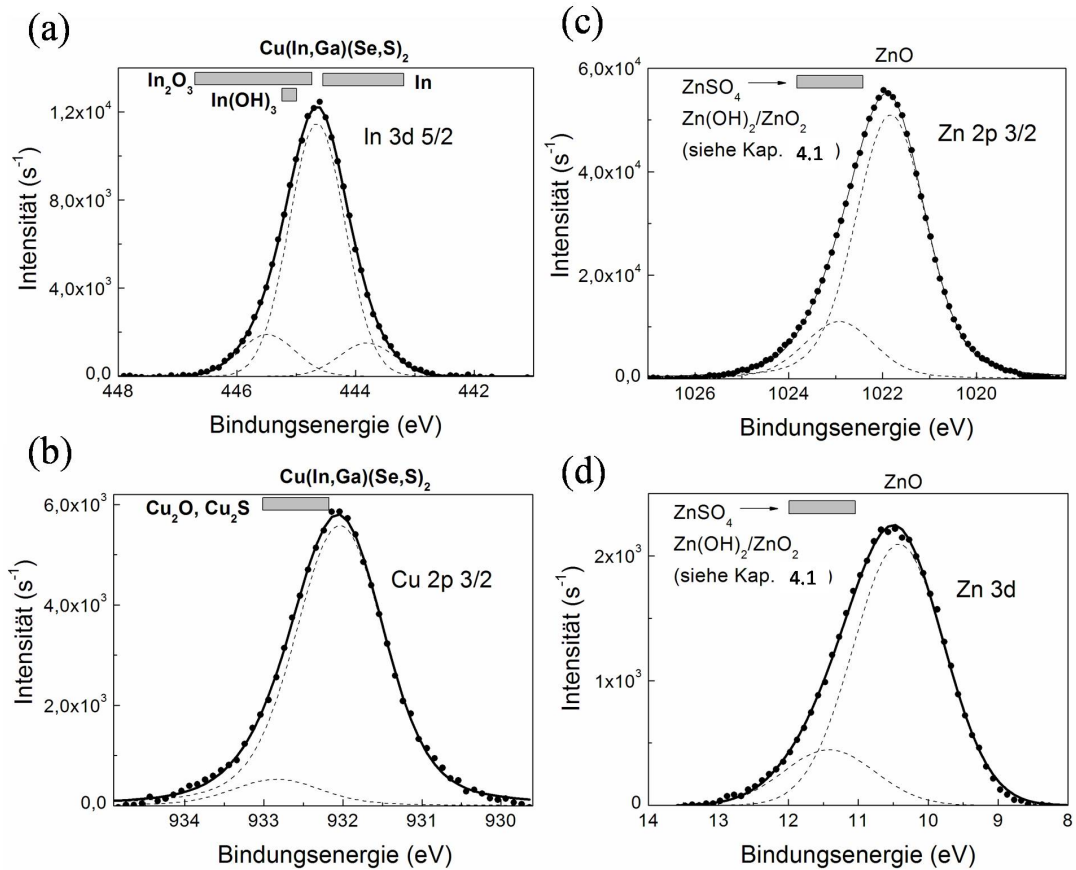


Abbildung A.5: Die untersuchten Rumpfniveaus (Punkte) für die Probe 4.3.3-1 (ZnO) (In $3d_{5/2}$ und Cu $2p_{3/2}$ gemessen an der reinen Cu(In,Ga)(Se,S) $_2$ -Oberfläche, Zn $2p_{3/2}$ und Zn $3d$ gemessen an einer 43nm dicken, auf das Cu(In,Ga)(Se,S) $_2$ aufgesputterten ZnO-Schicht). Linien stellen die Anpassung mittels Voigtfunktionen dar, deren Kontributionen gestrichelt gezeichnet sind.

Das In $3d_{5/2}$ -Rumpfniveau kann durch drei Voigtprofile angepasst werden. Die Linie mit höchster Intensität liegt bei $(444,7 \pm 0,1)\text{eV}$. Um ca. $0,8\text{eV}$ zu größeren Bindungsenergien verschoben, existiert eine Linie, die einer oxidierten Spezies In $_2\text{O}_3$ ($444,7\text{eV}$ [286]- $446,7\text{eV}$ [287]) oder In(OH) $_3$ ($445,0\text{eV}$ [139]- $445,2\text{eV}$ [286]) zuzuordnen ist (die angegebenen Intervalle sind auf vorhandene Literaturdaten zurückzuführen und geben nicht die tatsächliche Unsicherheit an). Die um ca. $0,8\text{eV}$ zu kleineren Bindungsenergien verschoben Linie ist einer elementaren In-Komponente zuzuordnen ($443,2\text{eV}$ [288]- $444,6\text{eV}$ [289]).

Das Cu $2p_{3/2}$ -Rumpfniveau kann durch zwei Voigtprofile angepasst werden. Die Linie mit höchster Intensität liegt bei einer Bindungsenergie von $(932,0 \pm 0,1)\text{eV}$. Die um ca. $0,8\text{eV}$ zu größeren Bindungsenergien verschobenen Linie ist entweder einer oxidierten Spezies Cu $_2\text{O}$

(932,2eV [143]-932,8eV [290]) oder einer Cu_2S -Spezies (932,2eV [291]-932,9eV [147]) zuzuordnen.

Die $\text{Zn}2p_{3/2}$ - bzw. $\text{Zn}3d$ -Rumpfniveaus, die im Bindungsenergiebereich von $(1021,8\pm 0,1)\text{eV}$ bzw. $(10,5\pm 0,1)\text{eV}$ liegen, wurden mithilfe zweier Voigtprofile angepasst (Differenz zur Hauptlinie $(1,0-1,1)\text{eV}$). Diese, zu höheren Bindungsenergien verschobene Linie, steht stellvertretend für die in Kapitel 4.1 identifizierten $\text{Zn}(\text{OH})_2$ - bzw. ZnO_2 - und ZnSO_4 -Spezies. Im Folgenden wurden die Rumpfniveaus derart angepasst, dass die Linienabstände innerhalb eines Rumpfniveaus konstant bleiben. Bindungsenergie-Angaben und die daraus abgeleiteten Verschiebungen beziehen sich auf die intensivste Linie.

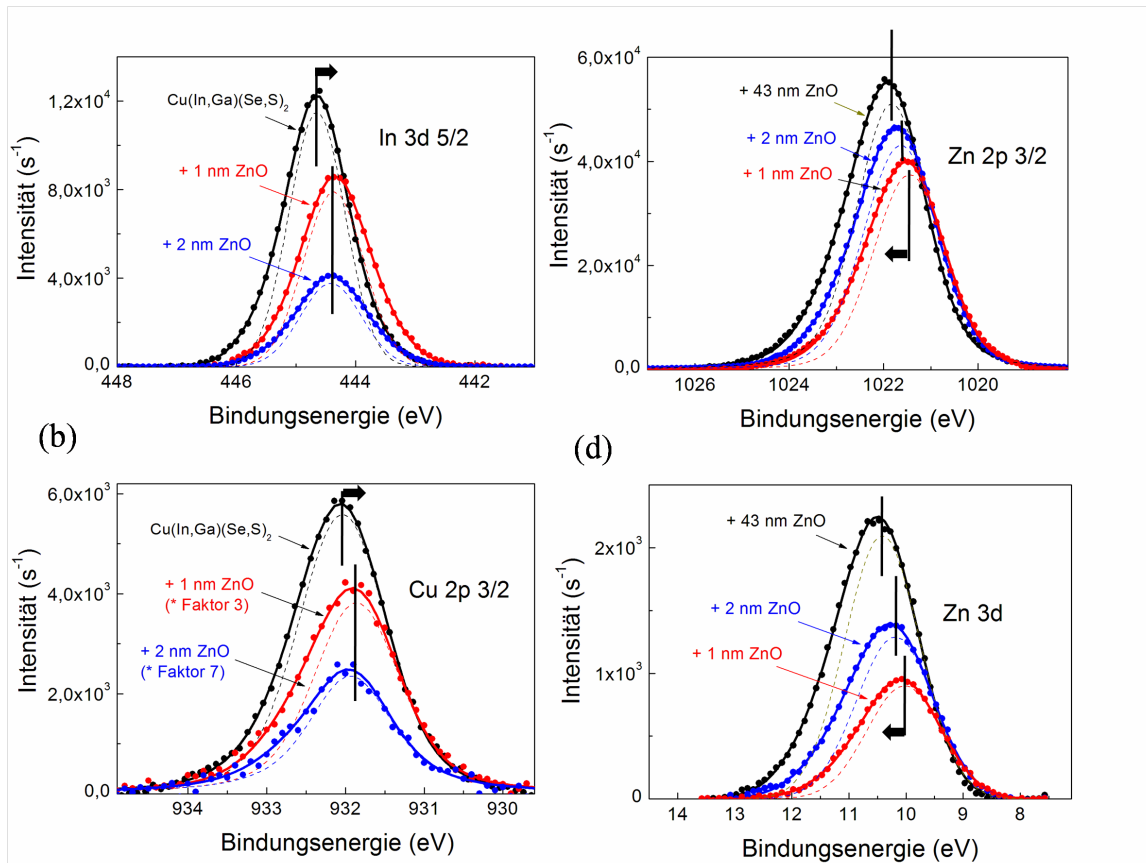


Abbildung A.6: (a-d) Die Rumpfniveaus aus Abbildung A.5 bei ansteigender ZnO-Schichtdicke. Bei den gestrichelten Linien handelt es sich um die Linie mit höchster Intensität. Der kleine Pfeil zeigt die Verschiebung der Bindungsenergien an.

Eine auf den $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Substraten ansteigende $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichtdicke wurde durch drei unterschiedliche Sputterzeiten von ca. (3,5,120)s realisiert. Nach Abbildung 2.3 entspricht dies bei Probe 4.3.3-1 (ZnO) nominellen Schichtdicken von 1nm, 2nm und 43nm. In Abbildung A.6 (a-d) sind die Rumpfniveaus aus Abbildung A.5 bei ansteigender ZnO-Schichtdicke gezeigt.

Mit zunehmender ZnO-Schichtdicke verschieben die Rumpfniveaus des $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ um etwa $-(0,2-0,3)\text{eV}$ zu kleineren Bindungsenergien, die Rumpfniveaus der ZnO-Schicht verschieben um etwas $+(0,2-0,3)\text{eV}$ zu größeren Bindungsenergien. Die Verschiebungen der

Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Rumpfniveaus deuten auf das Vorhandensein von grenzflächeninduzierter Bandverbiegungen (GBB) hin, da sie bereits in den ersten Monolagen stattfinden. Die Verschiebungen der ZnO-Rumpfniveaus deuten auf zusätzliche Aufladungseffekte hin, da sie bis hin zur 43nm-dicken Schicht auftreten. Die Bildung von ZnS- bzw. ZnSe-Phasen an der Grenzfläche und eine Modifikation der Bindungsenergie bei den dünnen Schichten ist zudem nicht auszuschließen.

In dieser Arbeit wurden analog für alle Proben 4.3.3-2 bis 4.3.3-11 die energetischen Lagen der Rumpfniveaus bei ansteigender ZnS_xO_{1-x}-Schichtdicke bestimmt und in Tabelle A.3 eingetragen. Bei den Proben 4.3.3-9 bis 4.3.3-11 ($0,82 \leq x < 1,00$) treten signifikante Verschiebungen der ZnS_xO_{1-x}-Rumpfniveaus von +(0,5-0,7)eV bei ansteigender Schichtdicke auf, was auf eine Aufladung der Probe hindeutet. Eine mögliche Erklärung hierfür liegt in der schlechten Leitfähigkeit bzw. schwachen effektiven Dotierung von ZnS (siehe Kapitel 4.1). Ab $x > 0,2-0,3$ liegen keine signifikanten Verschiebungen der Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Rumpfniveaus mehr vor.

Die angegebenen nominellen Schichtdicken wurden aus den Sputterraten bestimmt. Es ist nicht auszuschließen, dass das Schichtwachstum für extrem kurze Sputterzeiten (hier: einige Sekunden) von diesen Werten abweicht. Da die Informationstiefe der XPS-Messungen bei wenigen nm liegt (bei Mg K α -Anregung typischerweise 1-3nm), deuten die Messungen an den Proben 4.3.3-6 bis 4.3.3-11 (nominelle Schichtdicken 3-5nm) darauf hin, dass die tatsächliche Schichtdicke um einige nm kleiner ist.

Für die Korrektur der Valenzbandoffsets der Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Absorber bzw. der ZnS_xO_{1-x}-Schichten in Kapitel 4 wurden Mittelwerte der Bindungsenergie-Verschiebungen aus den zwei ersten Schichtdickenbereichen der beiden Rumpfniveaus In3d_{5/2} bzw. Cu2p_{3/2} des Absorbers und Zn2p_{3/2} bzw. Zn3d der ZnS_xO_{1-x}-Schichten gebildet. Tabelle A.4 fasst diese Werte zusammen.

Einige Bemerkungen zu den Messungen:

Die Cu₂S- bzw. Cu₂O-Linie (sie seien im Folgenden als B gekennzeichnet) nimmt bei der Deposition des ZnS_xO_{1-x} und bei Zunahme von x im Verhältnis zur Hauptlinie (A) zu (das $\text{Int}_A/(\text{Int}_A+\text{Int}_B)$ -Verhältnis des Absorbers liegt bei ca. 0,9, mit der dünnsten ZnS_xO_{1-x}-Schicht liegt es bei 0,8 (ZnO) und 0,65 (ZnS)). Offensichtlich kommt es während des Sputterprozesses zu Reaktionen mit der Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Schicht und zu Bildung von zusätzlichen Cu₂S- bzw. Cu₂O-Spezies an der Grenzfläche. Aus diesem Grund, und da die Intensitäten der Cu2p-Rumpfniveaus mit zunehmender ZnS_xO_{1-x}-Schichtdicke signifikant abfallen, wurden sie nur bei den dünnsten ZnS_xO_{1-x}-Schichtdickenbereichen ausgewertet (mit Ausnahme der Probe 4.3.3-1).

Das Intensitätsverhältnis von ZnS_xO_{1-x} (A) zur Sulfat/Hydroxyd-Linie (B) ($\text{Int}_A/(\text{Int}_A+\text{Int}_B)$) ändert sich nicht signifikant bei Zunahme der ZnS_xO_{1-x}-Schichtdicke, was auf keine signifikante Änderung in der Oberflächenzusammensetzung hindeutet. Abweichungen bei Variation der Schichtdicken im hier gezeigten Bereich bis 145nm liegen nach Kapitel 4.1 bei maximal $\Delta x=0,1$. Die daraus (möglicherweise) entstandenen Variationen in den Bindungsenergien liegen bei Vergleich zwischen den Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung (siehe Tabelle A.3) bei max. 0,1eV und damit im Bereich der Messungenauigkeit von $\pm 0,1\text{eV}$.

Das Intensitätsverhältnis der In3d_{5/2}-Hauptlinie (A) zur Oxidlinie (O) $\text{Int}_A/(\text{Int}_A+\text{Int}_O)$ beträgt an der Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Schichtoberfläche ca. 0,9, ebenso wie das Verhältnis $\text{Int}_A/(\text{Int}_A+\text{Int}_{In})$ zur elementaren In-Komponente. Nach einem 3sek. Sputtervorgang be-

Tabelle A.3: Bindungsenergien der Rumpfniveaus $\text{In}3d_{5/2}$, $\text{Cu}2p_{3/2}$ ($\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$) und $\text{Zn}2p_{3/2}$, $\text{Zn}3d$ ($\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$) bei ansteigender $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichtdicke für die Proben 4.3.3-1 bis 4.3.3-11 ($0,00 \leq x \leq 1,00$). Die Genauigkeit liegt im Bereich von $\pm 0,1\text{eV}$.

<i>CIGSSe/ ZnS_xO_{1-x}</i>	<i>In3d_{5/2} (eV)</i>	<i>Cu2p_{3/2} (eV)</i>	<i>Zn2p_{3/2} (eV)</i>	<i>Zn3d (eV)</i>
CIGSSe	444,7	932,0	–	–
x=0, 1,0nm	444,4	931,9	1021,5	10,1
x=0, 2,0nm	444,4	931,9	1021,7	10,2
x=0, 43,0nm	–	–	1021,8	10,4
CIGSSe	444,7	932,0	–	–
x=0,04, 1,1nm	444,4	931,9	1021,5	10,1
x=0,04, 2,1nm	444,5	–	1021,7	10,3
x=0,04, 45,2nm	–	–	1021,8	10,4
CIGSSe ¹	444,7	932,0	–	–
x=0,21, 1,3nm ¹	444,6	–	1021,6	10,2
x=0,21, 2,1nm ¹	444,6	–	1021,6	10,2
x=0,21, 53,4nm ¹	–	–	1021,7	10,3
CIGSSe ¹	444,6	932,0	–	–
x=0,30, 1,4nm ¹	444,6	–	1021,5	10,1
x=0,30, 2,3nm ¹	444,7	–	1021,6	10,2
x=0,30, 57,7nm ¹	–	–	1021,7	10,3
CIGSSe	444,6	932,0	–	–
x=0,38, 1,5nm	444,5	932,1	1021,5	10,1
x=0,38, 2,5nm	444,6	–	1021,5	10,2
x=0,38, 64,0nm	–	–	1021,7	10,3
CIGSSe	444,7	932,0	–	–
x=0,49, 1,7nm	444,6	932,1	1021,5	10,1
x=0,49, 2,8nm	444,6	–	1021,6	10,2
x=0,49, 70,5nm	–	–	1021,7	10,2
CIGSSe	444,6	932,0	–	–
x=0,55, 2,0nm	444,5	932,1	1021,6	10,1
x=0,55, 3,3nm	444,6	–	1021,6	10,1
x=0,55, 83,3nm	–	–	1021,9	10,3
CIGSSe	444,6	932,0	–	–
x=0,71, 2,2nm	444,6	932,1	1021,6	10,2
x=0,71, 3,7nm	444,7	–	1021,7	10,3
x=0,71, 93,9nm	–	–	1021,8	10,3
CIGSSe	444,6	932,0	–	–
x=0,82, 2,6nm	444,6	932,1	1021,6	10,2
x=0,82, 4,3nm	444,6	–	1021,8	10,3
x=0,82, 108,9nm	–	–	1022,2	10,7
CIGSSe ¹	444,6	932,0	–	–
x=0,93, 3,1nm ¹	444,6	932,0	1021,6	10,2
x=0,93, 5,1nm ¹	444,7	–	1021,8	10,2
x=0,93, 130,2nm ¹	–	–	1022,2	10,7
CIGSSe	444,6	932,0	–	–
x=1,00, 3,4nm	444,7	932,1	1021,7	10,3
x=1,00, 5,7nm	444,6	–	1021,7	10,3
x=1,00, 145,1nm	–	–	1022,5	11,0

¹ Bindungsenergien für Proben mit Kompositionen $x=0,21$, $0,30$ und $0,93$ wurden wegen messtechnisch bedingten Ungenauigkeiten aus dem Spektrum ausgemittelt. Bei den $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus war dies aufgrund ansteigender Cu_2S - bzw. Cu_2O -Spezies nicht möglich.

trägt im Mittel $\text{Int}_A/(\text{Int}_A+\text{Int}_O)\approx 0,9$ und $\text{Int}_A/(\text{Int}_A+\text{Int}_{In})\approx 0,8$. Dies deutet darauf hin, dass sich durch den Sputterprozess in geringem Maße elementares Indium an der Grenzfläche bildet. Die Bildung einer metallischen Phase von Indium bei Sputterprozessen wurde schon früher in der Literatur beobachtet, siehe [74] und den Referenzen darinnen. Die O-haltigen Spezies ändern sich nicht signifikant.

Tabelle A.4: Die aus den Rumpfniveau-Verschiebungen abgeleiteten Korrekturwerte, die bei Addition zu gemessenen Oberflächen-Energieniveaus die an der $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2/\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Grenzfläche gültigen Energiewerte ergeben (Mittelwerte der $\text{In}3d_{5/2}$, $\text{Cu}2p_{3/2}$ (Absorber) und $\text{Zn}2p_{3/2}$, $\text{Zn}3d$ ($\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$) Bindungsenergie-Verschiebungen der zwei ersten, dünnen $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ -Schichtdickenbereiche (1-6)nm).

<i>Probe</i>	$\overline{\Delta E_{bin}}_{CIGSSE}$ (eV)	$\overline{\Delta E_{bin}}_{ZnS_xO_{1-x}}$ (eV)
4.3.3-1	-0,25	-0,25
4.3.3-2	-0,23	-0,20
4.3.3-3	-0,10	-0,10
4.3.3-4	+0,03	-0,15
4.3.3-5	0,00	-0,18
4.3.3-6	-0,03	-0,10
4.3.3-7	0,00	-0,25
4.3.3-8	+0,07	-0,10
4.3.3-9	+0,03	-0,48
4.3.3-10	+0,03	-0,50
4.3.3-11	+0,07	-0,75

A.4 Messung von Strom–Spannungskennlinien

A.4.1 Der Solarspektrum–Simulator

Photovoltaische Parameter (jV-Kennlinien) wurden mithilfe eines AM1.5-Solarspektrum-Simulators gemessen. Das Spektrum wurde mit einer Halogenlampe (JQ324/04) und einer Xenon-Lampe (KX0 1000 HSDF) erzeugt, die eine Leistung von 120W bzw. 100 W besitzen. Die Strahlungsleistung des simulierten Sonnenspektrums betrug 100 mW/cm^2 . Die Proben temperatur wurde auf ca. 25°C konstant gehalten. jV-Kennlinien wurden mithilfe eines Keithley SMU 238 Messgerätes aufgenommen.

A.4.2 Temperatur– und beleuchtungsabhängige jV(T)–Messungen

Temperatur- und beleuchtungsabhängige jV(T)-Messungen wurden in einer speziellen, vakuumierten Messkammer durchgeführt. Die Temperaturen zwischen (180-320)K wurden durch flüssigen Stickstoff und einer thermostatgeregelten Heizung realisiert. Als Lichtquelle diente eine Halogenlampe, deren Abstand zur Probe so eingestellt wurde, dass die Solarzelle denselben Kurzschlussstrom lieferten wie unter AM1.5-Bedingungen (diese Kalibrierung wurde anhand des Solarspektrum-Simulators kurz vor der Messung durchgeführt). Durch 12

Graufilter konnte die Lichtintensität Int_0 bei Beibehaltung des Lampenspektrums auf eine Intensität von $5 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Int}_0$ reduziert werden.

Bei jeder Temperatur (10K-Schritte) wurden 12 jV-Kennlinien bei 12 unterschiedlichen Lichtintensitäten gemessen. Da nach Kapitel 1 die Photostromdichte von einer angelegten Spannung abhängen kann, wurden die Hellkennlinien nicht direkt ausgewertet, sondern aus jeder dieser jV-Kennlinie V_{oc} und j_{sc} -Paare extrahiert.

Unterschiedliche Beleuchtungsintensitäten für eine gegebene Temperatur, führen zu unterschiedlichen V_{oc} - j_{sc} -Paaren, die die Gleichung 1.6 an unterschiedlichen Punkten erfüllen. Durch Anpassung der gemessenen V_{oc} - j_{sc} -Kennlinien anhand Gleichung 1.6 lassen sich die Sättigungsstromdichte j_0 und der Diodenqualitätsfaktor A unter Beleuchtung ermitteln.

Nach Kapitel 1.6 ist die Sättigungsstromdichte thermisch aktiviert (Gleichung 1.18).

Angenommen, dass der Vorfaktor j_{00} nur sehr schwach temperaturabhängig ist, dann kann nach [68, 65] die Aktivierungsenergie E_A der Sättigungsstromdichte j_0 aus einer modifizierten Arrhenius-Auftragung des Dioden-Qualitätsfaktors A gegen die Temperatur T bestimmt werden. Hierzu wird Gleichung 1.18 umgeschrieben:

$$\text{Aln}(j_0) = \frac{-E_A}{kT} + \text{Aln}(j_{00}) \quad (\text{A.23})$$

Aus der Steigung der Auftragung $\text{Aln}(j_0)$ gegen $1/T$ folgt nach Tabelle 1.2 $E_A = E_g$ (Rekombination in der Raumladungszone oder im quasineutralen Volumen des Absorbers), bzw. $E_A = E_b$ (Rekombination an der Grenzfläche bei negativem Leitungsbandoffset *cliff*).

A.4.3 Anwendungsbeispiel: Cu(In,Ga)(Se,S)₂/CdS-Solarzelle

In Abbildung A.7 (a) sind die V_{oc} - j_{sc} -Paare für die unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten und Temperaturen halblogarithmisch aufgetragen. In Abbildung A.7 (b) ist die V_{oc} für die höchste Beleuchtungsintensität Int_0 gegen die Temperatur aufgetragen.

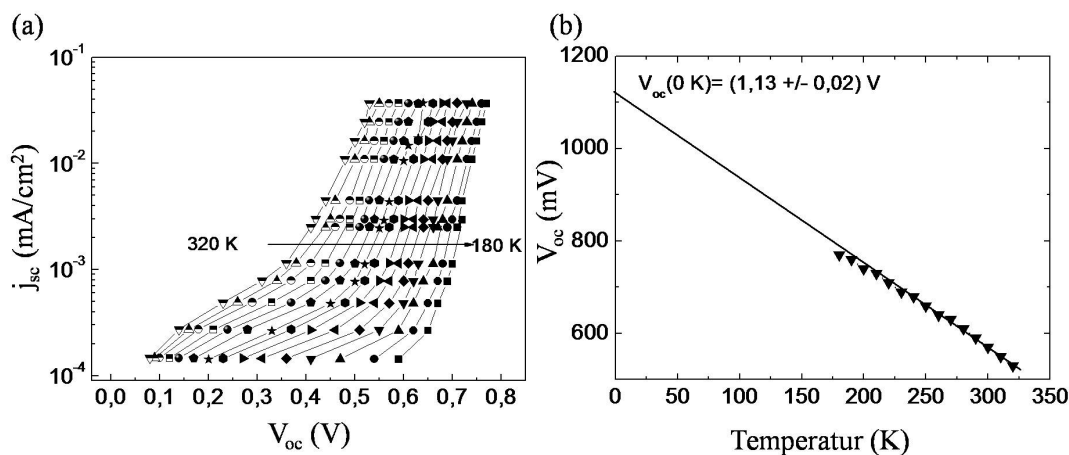


Abbildung A.7: (a): Leerlaufspannungs/Kurzschlussstromdichte-Paare für Beleuchtungsintensitäten zwischen $5 \cdot 10^{-4} \text{Int}_0$ und Int_0 im Temperaturbereich von (320-180) K für die CdS-Referenzsolarzelle. (b): Die Leerlaufspannung bei Int_0 als Funktion der Temperatur.

Die nach 0K extrapolierte $qV_{oc}(0K)=(1,13 \pm 0,02)eV$ ist mit der Volumenbandlücke von $E_g \approx 1,15eV$ vergleichbar. Die Anpassung der V_{oc} - j_{sc} -Kennlinien mithilfe von Gleichung 1.6 ergibt den Diodenqualitätsfaktor A und die Sättigungsstromdichte j_0 .

Die Abbildung A.8 (a) zeigt den Dioden-Qualitätsfaktor A als Funktion der Temperatur (Punkte). A ist innerhalb der Fehlergrenzen vernachlässigbar von der Temperatur abhängig. Der Wert liegt zwischen 1 und 2. Nach Tabelle 1.2 sind solche Werte für einen thermisch aktivierten Rekombinationsprozess in der Raumladungszone über eine energetische (exponentielle) Verteilung von Störstellen zu erwarten. Die Anpassung der Messwerte durch $2T^*/(T+T^*)$ (siehe Tabelle 1.2) ergibt die charakteristische Energie der exponentiellen Störstellenverteilung zu $kT^*=(69 \pm 2)meV$.

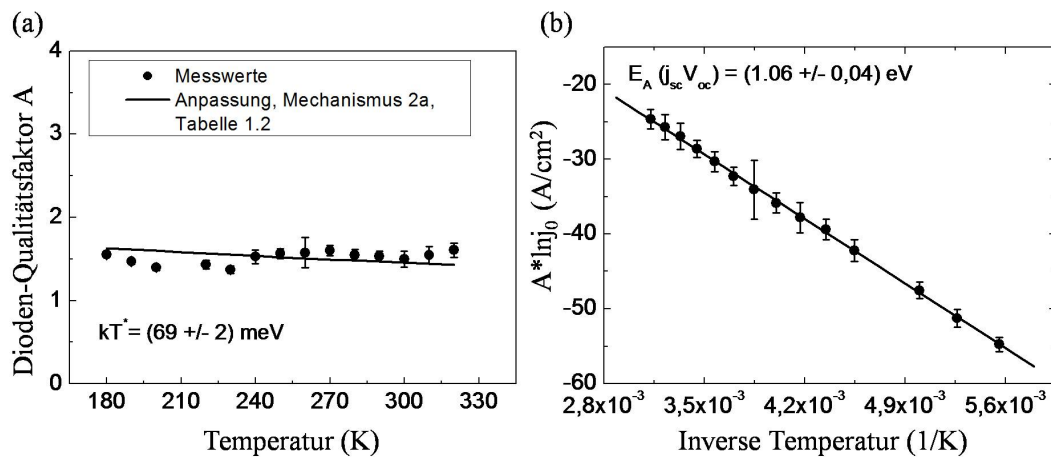


Abbildung A.8: (a): Der Dioden-Qualitätsfaktor A als Funktion der Temperatur (Punkte). Die Anpassung der Messwerte erfolgte nach einem Modell für thermisch aktivierte Rekombinationsprozess in der Raumladungszone (siehe Tabelle 1.2). (b): Eine modifizierte Arrhenius-Auftragung des Dioden-Qualitätsfaktors (Punkte) nach Gleichung A.23 mit Ausgleichsgerade.

Die Abbildung A.8 (b) zeigt eine modifizierte Arrhenius-Auftragung $A \ln j_0$ des Dioden-Qualitätsfaktors nach Gleichung A.23. Bei einem thermisch aktivierten Rekombinationsprozess in der Raumladungszone sollte die Aktivierungsenergie der Sättigungsstromdichte mit der Bandlücke von $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ ($E_g \approx 1,15eV$) identisch sein. Der Wert $E_a=(1,06 \pm 0,04) eV$ steht in guter Vergleichbarkeit mit diesem Wert.

Bei effizienten Dünnschichtsolarzellen mit CdS-Pufferschicht sind die Rekombinationsmechanismen Raumladungszonen-dominant. Dieses Ergebnis steht mit Ergebnissen aus der Literatur im Einklang [7].

A.4.4 Parametertabelle für SCAPS-Simulationen

Tabelle A.5: Parametertabelle für *SCAPS*-jV-Simulationen [46] für Kapitel 1.4. Die energetischen Defektlagen liegen stets bei $E_g/2$.

Schicht	d μm	N_V cm^{-3}	N_L cm^{-3}	E_g eV	ζ eV	ϵ	n,p cm^{-3}	$v_{th}(n,p)$ cm/s	$m(n,p)$ cm^2/Vs	B $1/\text{cm}$ $\text{eV}^{1/2}$	N_t cm^{-3}	σ_t cm^2
Absorber-1	0,200	$1 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{18}$	1,25	4,08	10	$-, 1 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^2, 2 \cdot 10^1$	$8 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{-15}$
Absorber-1	2,000	$1 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{18}$	1,15	4,18	10	$-, 1 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^1, 2 \cdot 10^1$	$8 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{-15}$
Interface											$1 \cdot 10^{20}$	$1 \cdot 10^{-19}$
Puffer	0,065	$1 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{19}$	1,0-3,3	4,18	10	$1 \cdot 10^{15}, -$	$1 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^0, 1 \cdot 10^0$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{-15}$
Fenster	0,100	$1 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{19}$	3,3	4,30	10	$1 \cdot 10^{19}, -$	$1 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^1, 6 \cdot 10^0$	$8 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{-15}$

A.5 Optische Schichtanalyse

Optische Transmissions (T_o)- und Reflexions (R_o)-Spektren wurden für die Bestimmung optischer Schichteigenschaften analysiert. Die Messungen wurden mit einem *Cary 500 Scan UV-Vis-NR*-Spektrometer durchgeführt. Die Schichtseite der Proben zeigte dabei stets in Richtung der Lichtquelle, und der Lichtstrahl wurde durch eine Blende auf einen Durchmesser von 1,6cm begrenzt. Die Auswertung erfolgte nach Pankove *et al.* [236].

Bei Annahme einer einfachen Reflexion, besteht folgender Zusammenhang zwischen T_o , R_o , dem Absorptionskoeffizient α_o und der Schichtdicke d :

$$T_o = \frac{\text{Int}_{\text{Ein}}}{\text{Int}_{\text{Aus}}} \approx (1 - R_o) \exp(-\alpha_o d) \quad (\text{A.24})$$

Für den Absorptionskoeffizient α_o gilt dann:

$$\alpha_o \approx -\frac{\ln(T_o/(1 - R_o))}{d} \quad (\text{A.25})$$

Nach [236] ist der Absorptionskoeffizient α_o mit einer direkten Bandlücke des Festkörpers über folgende Beziehung verknüpft:

$$\alpha_o(\hbar\omega) = B \frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega} \quad (\text{A.26})$$

Dabei ist B der Absorptionsvorfaktor und $\hbar\omega$ die Photonenenergie.

Für einen indirekten Übergang gilt

$$\alpha_o(\hbar\omega) = B(T) \frac{(\hbar\omega - E_g \pm E_p)^2}{\hbar\omega} \quad (\text{A.27})$$

mit E_p der Energie eines Phonons.

Bei der Analyse der verkapselten Halbheusler-Schichten in Kapitel 3.4.1 wurde der Einfluss der transparenten Quarz-Fensterschicht vernachlässigt.

Anhang B

Abkürzungen und Symbole

Tabelle B.1: Liste der verwendeten Abkürzungen I.

Abkürzung	Bedeutung
ALD	atomic layer deposition
AK	Arbeitskreis
AT	Atmosphäre
AL	Aufladung
AM	air mass
CIGSE	Cu(In,Ga)Se_2
CIGSSE	Cu(In,Ga)(Se,S)_2
CISSY	Abkürzung für die verwendete Analysechamber
DFT	Dichtefunktional-Theorie
DOS	density of states
EDX	energy-dispersive X-ray spectroscopy
fcc	face centered cubic
EQE	externe Quanteneffizienz
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
FP-LAPW	full-potential linearized augmented plane wave
FWHM	full wide at half maximum
FF	Füllfaktor
GGA	generalized gradient approximation
GBB	grenzflächeninduzierte Bandverbiegung
ILGAR	ion layer gas reaction
IPES	Inverse Photoelektronenspektroskopie
ISM	industrial, science and medical band
LED	light emitting diode
LDA	local density approximation
MPP	maximum power point
PES	Photoelektronenspektroskopie
PW91	perdew and wang functional 1991
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	radio frequency
RTP	rapid thermal processing
RT	Raumtemperatur
RLZ	Raumladungszone
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UPS	ultra-violett electron spectroscopy
UHV	ultra high vacuum
UV	Ultraviolett-Strahlung
WIEN2K	Bezeichnung einer DFT-Software
XPS	X-ray electron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
X-ray	Röntgen-Strahlung

Tabelle B.2: Liste der verwendeten Symbole I.

Symbol	Bedeutung
α_o	Absorptionskoeffizient, optisch
α, β, γ	kristalline Phase
α_U	Absorptionskoeffizient, Urbach
α_V	Konstante, abhängig von Bandverbiegung
β_{ref}	Reflexbreite
γ	Winkel zwischen Photonfluss und Elektronen
Γ, X	Symmetriepunkt im k-Raum
δ	Bindungslängen
ϵ, ϵ_0	Permittivität, -im Vakuum
η	Wirkungsgrad
Λ	EXAFS-Modulation
λ	Wellenlänge
λ_{IMFP}	inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen
λ^{FP}	mittlere freie Weglänge
μ_X	x-ray absorption coefficient
ξ_j	Streupfadlänge
ρ, ρ_0	Dichte, -vom Grundzustand
σ	Wirkungsquerschnitt
σ_t	Defekt-Wirkungsquerschnitt
Φ	elektronische Barriere
Φ_A	Austrittsarbeit
Φ_P	$E_F - E_{VBM}$ (Absorber)
$\Pi(k)$	Streuphase
ψ	Wellenfunktion
χ	Elektronegativität
ζ	Elektronenaffinität
ω	Kreisfrequenz
A	Dioden-Qualitätsfaktor
A, A^*	Richardsonkonstante, -für freie Elektronen
A_{lm}^K	Koeffizient für Wellenfunktion
a	Gitterkonstante
a^{calc}	berechnete Gitterkonstante
a^{exp}	experimentelle Gitterkonstante
B	Absorptionsvorfaktor
b	Bowing-Koeffizient
b	große Gitterkonstante im tetragonalen System
D	Sputterrate
d_a	Absorberdicke
d_{T-S}	Abstand Target-Substrat
d	Dicke
c	Konzentration
E, E_0	Energie, -vom Grundzustand

Tabelle B.3: Liste der verwendeten Symbole II.

Symbol	Bedeutung
E_b	$E_g - \Delta E_{LMB}$
E_{bin}	Bindungsenergie
E_F	Ferminiveau
E_g	Bandlücke
E_g^{calc}	berechnete Bandlücke
E_g^{exp}	experimentelle Bandlücke
E_p	Phononenenergie
E_x	E_A/A
E_A	Aktivierungsenergie von j_0
E_{VAC}	Vakuumniveau
E_{LBM}	Leitungsbandminimum
E_{VBM}	Valenzbandmaximum
E_{00}	charakteristische Tunnelenergie
E_t	energetische Lage eines Defektes
E_i	intrinsisches Ferminiveau
E_{xc}	Austausch-Wechselwirkungs-Energie
e	Exponentialfunktion
F_R	Fläche eines Rumpfniveaus
f_0	Rückstreuamplitude
GG	Generationsrate
g_1, g_2	Faktoren
H	Hamilton-Operator
I	Strom
Int	Intensität
i	intrinsisch
ir	Ionenradien
J	X-ray flux
j	Koordinationssphären
j_0	Sättigungsstromdichte
j_{00}	Vorfaktor der Sättigungsstromdichte
j_e	thermische Elektronenemmissionstromdichte
j_{sc}	Kurzschlussstromdichte
j_{gr}	Rekombinationsstromdichte
j_L	Photostromdichte
K	Einheit: Kelvin
k	elektromagnetischer Wellenvektor
kT^*	char. Energie einer exponentiellen Defektverteilung
L	Winkelasymmetriefaktor
L	Weite des quasineutralen Volumens
M	Molmasse
m	Masse
m^*	effektive Masse
$m(n,p)$	Elektronen-/Löcher-Mobilität

Tabelle B.4: Liste der verwendeten Symbole III.

Symbol	Bedeutung
m_0	Elektronenmasse
N_A	Akzeptordichte
N_D	Donatordichte
N_t	Defekt-Zustandsdichte
$N_{V,L}$	Effektive DOS an Valenz- bzw. Leitungsbandkante
N_j	Anzahl Streuzentren
N_{el}	Anzahl von Valenzelektronen
n_i	intrinsische Ladungsträgerkonzentration
n	Elektronenkonzentration
$n_{ref}^{inf}(E=0)$	Brechungsindex bei $E \rightarrow 0$
P	Leistung
P_{in}	Einstrahlungsleistung
P_{el}	elektrische Leistung
p	Druck
p	Löcherkonzentration
q	Elementarladung
R_o	Reflexion, optisch
R_S	Serienwiderstand
R_P	Parallelwiderstand
R_m	muffin-tin radius
RR	Rekombinationsrate
r, R	Länge/Abstände
s-,p-,d-	Orbitalbezeichnung
S	Empfindlichkeitsfaktor
S_{gr}	Grenzflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit
T	Temperatur
T_S	Substrattemperatur
T_A	Transmissionsfunktion PES-Analysator
T_o	Transmission, optisch
u_{ll}	numerische Lösungen der radialen Schrödingergleichung
x	S/(S+O)-Komposition
V	Spannung
V	Potenzial
V_d	Diffusionsspannung
V_{oc}	Leerlaufspannung
V_{xc}	Austausch-Wechselwirkungs-Potenzial
v_{th}	thermische Geschwindigkeit
W	Weite der Raumladungszone
W	Wahrscheinlichkeit
X, Y, Z	stehen für Bindungspartner
z_1, z_2	Faktoren
Z	Kernladungszahl
∇	Nabla-Operator

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Arbeiten entommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Die vorliegende Arbeit wurde weder in gleicher noch in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt oder veröffentlicht.

Berlin, den 25.11.11
David Kieven

Publikationen

- A. Grimm, **D. Kieven**, R. Klenk, I. Lauermann, A. Neisser, T. Niesen, J. Palm “*Junction formation in chalcopyrite solar cells by sputtered wide gap compound semiconductors*”. **Thin Solid Films** (2011), vol. 520, pp. 1330
- Jie Chen, Hong Ye, Lorenz A e, Yang Tang , **David Kieven**, Thorsten Rissom, Julia Neuendorf, Martha Ch.Lux-Steiner “*Tapered aluminum-doped vertical zinc oxide nanorod arrays as light coupling layer for solar energy applications*”. **Solar Energy Materials & Solar Cells** (2011), vol. 95, pp. 1437
- **D. Kieven**, A. Grimm, A. Beleanu, C.G.F. Blum, J. Schmidt, T. Rissom, I. Lauermann, T. Gruhn, C. Felser b and R. Klenk “*Preparation and properties of radio-frequency-sputtered half-Heusler films for use in solar cells*”. **Thin Solid Films** (2011), vol. 519, pp. 1866
- **David Kieven**, Reiner Klenk, Shahab Naghavi, Claudia Felser, and Thomas Gruhn “*I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations*”. **Phys. Rev. B** (2010), vol. 81, pp.075208
- **D. Kieven**, A. Grimm, I. Lauermann, T. Rissom, and R. Klenk “*Band alignment at $Sb_2S_3/Cu(In,Ga)Se_2$ heterojunctions and electronic characteristics of solar cell devices based on them*”. **Appl. Phys. Lett.** (2010), vol. 96, pp.262101
- A. Grimm, J. Just, **D. Kieven**, I. Lauermann, J. Palm, A. Neisser, T. Rissom, and R. Klenk “*Sputtered $Zn(O,S)$ for junction formation in chalcopyrite-based thin film solar cells*”. **Phys. Status Solidi (RRL)** (2010), vol. 4, pp. 109
- L. A e, **D. Kieven**, J. Chen, R. Klenk, Th. Rissom, Y. Tang and M. Ch. Lux-Steiner “*ZnO nanorod arrays as an antireflective coating for $Cu(In,Ga)Se_2$ thin film solar cells*” **Prog. Photovolt: Res. Appl.** (2010), vol. 18, pp.209
- A. Belaidi, Th. Dittrich, **D. Kieven**, J. Tornow, K. Schwarzburg, M. Kunst, N. Allsop, M.-Ch. Lux-Steiner and S. Gavrilov “*ZnO-nanorodarrays for solarcells with extremely thin sulfidic absorber*”. **Solar Energy Materials and Solar Cells** (2009), vol. 93, Issues 6-7, pp.1033-1036
- T. Dittrich, **D. Kieven**, A. Belaidi, M. Rusu, J. Tornow, K. Schwarzburg, and M. Ch. Lux-Steiner “*Formation of the charge selective contact in solar cells with extremely thin absorber based on ZnO -nanorod/ In_2S_3 / $CuSCN$* ”. **J. Appl. Phys.** (2009), vol. 105, pp. 034509

-
- **D. Kieven**, T. Dittrich, A. Belaidi, J. Tornow, K. Schwarzburg, N. Allsop, and M. Lux-Steiner “*Effect of internal surface area on the performance of ZnO/ In₂S₃ /CuSCN solar cells with extremely thin absorber*”. **Appl. Phys. Lett.** (2008), vol. 92, pp. 153107
 - T. Dittrich, **D. Kieven**, M. Rusu, A. Belaidi, J. Tornow, K. Schwarzburg, and M. Lux-Steiner “*Current-voltage characteristics and transport mechanism of solar cells based on ZnO nanorods/In₂S₃ /CuSCN*”. **Appl. Phys. Lett.** (2008), vol. 93, pp. 053113
 - Abdelhak Belaidi, Thomas Dittrich, **David Kieven**, Julian Tornow, Klaus Schwarzburg, and Martha Lux-Steiner “*Influence of the local absorber layer thickness on the performance of ZnO nanorod solar cells*”. **Phys. Stat. Sol. (RRL)** (2008), vol. 2, No. 4 pp. 172

Konferenzbeiträge

- **D. Kieven et al.** “*X-ray based spectroscopy of reactively sputtered Zn(S,O) buffer layers with different S/(S+O)-ratios for thin film chalcopyrite solar cells*”. **Poster E-MRS Spring Meeting 2011, Nizza** (9-13 May 2011)
- A. Grimm, **D. Kieven**, I. Lauermann, T. Rissom, J. Palm, T. Niesen, R. Klenk “*Junction formation in chalcopyrite solar cells by sputtered wide gap compound semiconductors*”. **Poster TCM 2010 3rd International Symposium on Transparent Conductive Materials Analipsi / Hersonissos, Crete, Greece** (17-21 Oct 2010)
- A. Beleanu, T. Gruhn, C.G.F. Balke, C. Felser, **D. Kieven**, R. Klenk “*Alternative buffer layers for CIGS solar cells*”. **DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (SKM), Regensburg** (21-26 March 2010)
- S. Merdes, P. Pistor, N. Allsop, R. Sáez-Araoz, A. Ennaoui, Ch.-H. Fischer, D. Förster, A. Grimm, **D. Kieven**, J. Klaer, I. Lauermann, R. Mainz, A. Meeder, H. W. Schock, R. Klenk and M. Ch. Lux Steiner, “*Junction formation on wide gap CuIn(Ga)S₂ absorbers prepared by rapid thermal processing*”. **Poster 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition and 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion Valencia** (6-10 Sept 2010)
- J. Windeln, H.-W Schock, C. Felser, H. Metzner, W. Mannstadt, R. Klenk, T. Gruhn, C. Kaufmann, E. Rudigier-Voigt, B. Speit, M. Haag, T. Rissom, **D. Kieven**, C. Ludwig, J. Haarstrich, M. Oertel “*comCIGS INTEGRATIVE FRAMEWORK OF EXPERIMENTAL AND VIRTUAL LAB*”. **Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg** (21-25 Sept 2009)

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Danksagung

Am Ende meiner Doktorandenzeit fühle ich mich zum Dank an all diejenigen verpflichtet, die mir hilfreich zur Seite standen.

Mein besonderer Dank geht an Frau Prof. Dr. Lux-Steiner, für die Aufnahme in ihre Abteilung, für das entgegengebrachte Vertrauen und für die langen Diskussionen, die mir viele Anregungen gaben.

Darüberhinaus bin ich Herrn Prof. Dr. Kuch für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens dankbar.

Ein weiterer besonderer Dank geht an Dr. Reiner Klenk, der innerhalb der gesamten Doktorandenzeit für eine exzellente Betreuung gesorgt hat. Er war stets ein professioneller Ansprechpartner bei allen aufkommenden Fragen.

Prof. Dr. C. Felser und Dr. T. Gruhn von der Johannes Gutenberg Universität Mainz danke ich sehr für die Gastfreundlichkeit und die Unterstützung während meines Aufenthaltes dort, sowie für die Betreuung, die über diese Zeit hinausging.

Alex Grimm verdient meinen besonderen Dank für die lange und gute Zusammenarbeit an der CISSY. Ohne seine Anleitung bei der Photoelektronenspektroskopie, bei der Probenherstellung und bei allen technischen Problemen und unzähligen Reperaturen an der Anlage, wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Dr. Iver Laueremann danke ich für die Diskussionen bei aufkommenden Fragen bei den XPS-Auswertungen.

Weitere Personen haben durch ihre Hilfe wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen. Justus Just danke ich sehr für die EXAFS-Messungen und der Hilfe bei deren Auswertung. Steffen Milz an der Universität Jena danke ich für die Probenvorbereitung für die TEM-Aufnahmen und die Unterstützung bei der Durchführung der Aufnahmen.

Dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) ist für die finanzielle Unterstützung zu danken. Der AVANCIS GmbH & Co. KG bin ich für die Kooperation bzw. für die freundlicherweise zu Verfügung gestellten Substrate dankbar. Dr. Thorsten Rissom bin ich für die Bereitstellung der institutsintern hergestellten Substrate dankbar.

Nicht zuletzt möchte ich Lorenz Aé danken. Mit ihm angestellte (sinnvolle und sinnfreie) Betrachtungen gingen über naturwissenschaftliche Themen hinaus.

Literaturverweise

- [1] *Global Trends in Renewable Energy Investments 2011*; UNEP, Bloomberg, Frankfurt School UNEP Collaboration Centre, 2011.
- [2] S. Fonash *Solar Cell Device Physics*, Academic Press, New York, 1981.
- [3] *Solar Frontier, Solar Frontier Sets New Efficiency Record in Thin-Film CIS Technology*, siehe <http://www.solar-frontier.com/news/109>.
- [4] D. Hariskos, S. Spiering, and M. Powalla *Thin Solid Films*, vol. 480, pp. 99–109, 2005.
- [5] S. Siebentritt *Solar Energy*, vol. 77, pp. 767–775, 2004.
- [6] A. Luque and S. Hegedus *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, 2nd Edition*, John Wiley and Sons, 2011.
- [7] P. Pistor *Dissertation im Fachbereich der Physik, FU-Berlin*, 2009.
- [8] B. Canava, J. Guillemoles, E. Yousfi, P. Cowache, H. Kerber, A. Loeffl, H. Schock, M. Powalla, D. Hariskos, and D. Lincot *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 187–192, 2000.
- [9] G. Turner and R. Schwartz *J.L. Gray, Proc. 20th IEEE PVSC*, 1988.
- [10] H. Lin, L. A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R. J. Cava, A. Bansil, and M. Z. Hasan *Nature Materials*, vol. 9, p. 546, 2010.
- [11] T. Block *Dissertation im Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz*, 2002.
- [12] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, and T. Gruhn *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 075208, 2010.
- [13] T. Gruhn *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 125210, 2010.
- [14] R. S. Araoz *Dissertation im Fachbereich der Physik, FU-Berlin*, 2009.
- [15] C. Platzer-Björkman *Dissertation from Faculty of Science and Technology 136, University of Uppsala*, vol. ISBN 91-554-6435-1, 2006.
- [16] C. Hubert, N. Naghavi, A. Etcheberry, O. Roussel, D. Hariskos, M. Powalla, O. Kerrec, and D. Lincot *phys. stat. sol. (a)*, vol. 205, no. 10, p. 23352339, 2008.
- [17] T. Nakada and M. Mizutani *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, p. L165L167, 2002.

-
- [18] H. Möller *Semiconductors for solar cells*, Artech House, New York, 1993.
- [19] J. Shay and J. Wernick *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications*, Pergamon Press, 1975.
- [20] M. Marudachalam, R. Birkmire, H. Hichri, J. Schultz, A. Swartzlander, and M. Al-Jassim *J. of Appl. Phys.*, vol. 82, pp. 2896–2905, 1997.
- [21] R. Herberholz, U. Rau, H. Schock, T. Hallboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, H. Benz, and D. Cahen *Euro Phys. J. AP*, vol. 6, p. 131, 1999.
- [22] S. B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 4059, 1997.
- [23] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida *Phys. Rev. B*, vol. 57, p. 9642, 1998.
- [24] S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 4059–4062, 1997.
- [25] P. Migliorato, J. Shay, H. Kasper, and S. Wagner *J. Appl. Phys.*, vol. 43, p. 2469, 1975.
- [26] R. Noufi, R. Axton, C. Herrington, and S. Deb *Appl. Phys. Lett.*, vol. 45, p. 668, 1984.
- [27] I. Dirnstorfer, D. M. Hofmann, D. Meister, B. K. Meyer, F. Börner, and R. Krause-Rehberg *Defects in CuIn(Ga)Se₂: postgrowth annealing effects*, in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossensbrink, P. Helm, H. Ehmman, and E. D. Dunlop (E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg), pp. 1165–1168, 1998.
- [28] A. Götzberger, B. Voss, and J. Knobloch *Sonnenenergie: Photovoltaik*. B.G. Teubner, Stuttgart, 1994.
- [29] S. Wei and A. Zunger *J. of Appl. Phys.*, vol. 78, pp. 3846–3856, 1995.
- [30] M. Turcu, I. Kötschau, and U. Rau *Applied Physics A*, vol. 73, pp. 769–772, 2001.
- [31] J. Jaffe and A. Zunger *Phys. Rev. B*, vol. 27, p. 5176, 1983.
- [32] M. Fearheiley, K. Bachmann, Y. Shing, S. Vasquez, and C. Herrington *J. of Electr. Mat.*, vol. 14, p. 677, 1985.
- [33] M. Bär, W. Bohne, J. Rohrich, E. Strub, S. Lindner, M. Lux-Steiner, C. Fischer, T. Niesen, and F. Karg *J. of Appl. Phys.*, vol. 96, pp. 3857–3860, 2004.
- [34] T. Hahn, H. Metzner, B. Plikat, and M. Seibt *Thin Solid Films*, vol. 387, pp. 83–85, 2001.
- [35] L. Mandel, R. Tomlinson, and M. Hampshire *J. Appl. Cryst.*, vol. 10, pp. 130–131, 1977.
- [36] W. Jeong and G. Park *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 75, pp. 93–100, 2003.
- [37] T. Rissom *REM-Aufnahme von T.*, 2011.

-
- [38] U. Rau and H. Schock *Applied Physics A*, vol. 69, pp. 131–147, 1999.
- [39] R. Klenk, R. Menner, D. Cahen, and H. Schock *Photovoltaic Specialist Conference IEEE*, DOI: 10.1109/PVSC.1990.111670, p. 481486, 1990.
- [40] U. Rau and M. Schmidt *Thin Solid Films*, vol. 387, pp. 141–146, 2001.
- [41] R. Klenk *Thin Solid Films*, vol. 387, pp. 135–140, 2001.
- [42] W. Schottky *Zeitschrift für Physik*, vol. 118, pp. 539–542, 1942.
- [43] W. Gärtner *Scientific Instruments*, vol. 116, pp. 84–87, 1959.
- [44] H. Lewerenz and H. Jungblut *Photovoltaik- Grundlagen und Anwendungen*, vol. 1. Springer Verlag, vol. 116, pp. 84–87, 1995.
- [45] J. Haarstrich *Dissertation vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena*, 2011.
- [46] M. Burgelmann, P. Nollet, and S. Degrave *Thin Solid Films*, vol. 361-362, pp. 527–532, 2000.
- [47] M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta *Progress in Photovoltaics: Research and Application*, vol. 17, p. 85, 2009.
- [48] R. Anderson *Solid State Electronics*, vol. 5, p. 341, 1962.
- [49] W. Harrison *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 14, p. 1016, 1977.
- [50] P. P. et al. *Phys. Rev. B*, vol. 24, p. 6174, 1981.
- [51] M. Ruckh *Dissertation im Fachbereich der Fakultät der Elektrotechnik, Universität Stuttgart*, 1996.
- [52] S. Sze *Physics of Semiconductor Device*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [53] M. Cardona and L. Ley *Photoemissions in Solids I, General Principles*, Springer Verlag Berlin, 1978.
- [54] W. Frensley and H. Krömer *Phys. Rev. B*, vol. 15, p. 2642, 1977.
- [55] J. Tersoff *Phys. Rev. B*, vol. 30, p. 4874, 1984.
- [56] H. A. Bethe *MIT Radiat. Lab. Rep. 43-12*, 1942.
- [57] A. Niemegeers, M. Burgelman, and A. D. Vos *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, p. 843, 1995.
- [58] D. Kieven, A. Grimm, I. lauermann, T. Rissom, and R. Klenk *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 262101, 2010.
- [59] C. Platzer-Björkman, J. Lu, J. Kessler, and L. Stolt *Thin Solid Films*, vol. 431, pp. 321–325, 2003.
- [60] D. Abou-Ras, G. Kostorz, A. Romeo, D. Rudman, and A. Tiwari *Thin Solid Films*, vol. 480, pp. 118–123, 2005.

-
- [61] D. Schmid, M. Ruckh, and H. Schock *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 41-42, pp. 281–294, 1996.
- [62] I. Hengel *Dissertation im Fachbereich der Physik, FU-Berlin*, 2000.
- [63] W. Shockley and W. Read *Physical Review*, vol. 87, pp. 835–842, 1952.
- [64] T. Walter, R. Herberholz, and H. Schock *Solid State Phenomena*, vol. 51-52, pp. 309–316, 1996.
- [65] U. Rau *App. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 111–113, 1999.
- [66] A. R. Riben and D. L. Feucht *Int. J. Electronics*, vol. 20, pp. 583–599, 1966.
- [67] J. Malmström *On generation and rekombination in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells. PHD-Thesis, Faculty of Science and Technology, Uppsala University*, 2005.
- [68] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek, and H. W. Schock *J. Appl. Phys.*, vol. 87, p. 584, 2000.
- [69] F. Padovani and R. Stratton *Solid-State Electronics*, vol. 9, pp. 695–707, 1966.
- [70] W. Franz *Handbuch der Physik, Springer Verlag Berlin*, 1956.
- [71] *AVANCIS GmbH & Co. KG, www.avancis.de*.
- [72] *Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie, Berlin*, 2010.
- [73] J. Poortmans and V. Arkhipov *Thin Film Solar Cells, Fabrication, Characterization and Applications, John Wiley & Sons, Ltd*.
- [74] L. Weinhardt *Diplomarbeit, eingereicht am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II, Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg*, 2001.
- [75] H. Mönig *Dissertation im Fachbereich der Physik, FU-Berlin*, 2009.
- [76] D. Niles, K. Ramanathan, F. Hasoon, R. Noufi, B. Tielsch, and E. Fulghum *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 15, p. 30443049, 1999.
- [77] R. Hunger, T. Schulmeyer, M. Lebedev, A. Klein, W. Jaegermann, R. Kniese, M. Powalla, K. Sakurai, and S. Niki *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion 1*, vol. 1, p. 566569, 2003.
- [78] R. Hunger, T. Schulmeyer, A. Klein, W. Jaegermann, M. Lebedev, K. Sakurai, and S. Niki *Thin Solid Films*, vol. 480-481, p. 218223, 2005.
- [79] R. Würz, A. Meeder, D. F. Marrón, T. Schedel-Niedrig, A. Knop-Gericke, and K. Lips *Physical Review B*, vol. 70, p. 205321, 2004.
- [80] D. Kieven, A. Grimm, A. Beleanu, C. Blum, J. Schmidt, T. Rissom, I. Lauermann, T. Gruhn, C. Felser, and R. Klenk *Thin Solid Films*, vol. 519, p. 18661871, 2011.
- [81] *Diplot-Software, www.diplot.de*.

-
- [82] B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, T. Krämer, and C. Wang *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, p. 4929, 2004.
- [83] D. Depla and S. Mahieu *Reactive Sputter Deposition, ISBN 978-3-540-76662-9 Springer Berlin Heidelberg New York*, 2008.
- [84] I. Barin *Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Weinheim*, 1989.
- [85] K. B. Lee and L. Lin *Journal of Microelectronmechanical Systems*, vol. 12, p. 840, 2003.
- [86] A. Volland *Dissertation im Fachbereich der Physik, Universität Hamburg*, vol. 9, p. 9, 2009.
- [87] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. Skolozdra, and M. Kouacou *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 10, p. 10131032, 1998.
- [88] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke *Angew. Chem.*, vol. 119, p. 680–713, 2007.
- [89] F. Heusler *Verh. Deutsche Physikalische Gesellschaft*, vol. 5, p. 219, 1903.
- [90] H. Potter *Proc. Phys. Soc.*, vol. 41, p. 135, 1929.
- [91] A. J. Bradley and J. W. Rodgers *Proc. R. Soc. London Ser. A*, vol. 144, p. 340, 1934.
- [92] J. Koehler, S. Deng, C. Lee, and M.-H. Whangbo *Inorg. Chem.*, vol. 46, pp. 1957–1959, 2007.
- [93] D. Junga and H.-J. K. M.-H. Whangbo *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, vol. 527, pp. 113–119, 2000.
- [94] J. Pierre, R. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M. Kouacou, I. Karla, R. Currat, and E. Lelièvre-Berna *J. Alloys Comp.*, vol. 262/263, p. 101, 1997.
- [95] C. Hordequin, E. Lelièvre-Berna, and J. Pierre *Physica B*, vol. 234–236, p. 602, 1997.
- [96] L. Spina, Y.-Z. J. B. Ducourant, M. Tillard, and C. Belin *Z. Kristallogr.*, vol. 218, p. 740, 2003.
- [97] M. Wood, A. Zunger, and R. de Groot *Phys. Rev. B*, vol. 31, p. 2570, 1985.
- [98] N. E. Christenson *Phys. Rev. B*, vol. 32, p. 6490, 1985.
- [99] K. Kuriyama, Y. Takahashi, and K. Tomizawa *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 13861, 1993.
- [100] A. E. Carlsson, A. Zunger, and D. M. Wood *Phys. Rev. B*, vol. 32, p. 1386, 1985.
- [101] F. Kalarasse and B. Bennecer *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, p. 1850, 2006.
- [102] S. Kasap and P. Capper *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, 2006.
- [103] D. R. Lide *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90. Aufl., CRC Taylor & Francis, Boca Raton Fla.*, vol. Section 9, no. ISBN 978-1-4200-9084-0, pp. 9–98, 2009.

-
- [104] J. Slater *J. Chem. Phys.*, vol. 41, p. 3199, 1964.
- [105] R. Juza, K. Langer, and K. von Benda *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, vol. 7, p. 360, 1968.
- [106] H. Nowotny and K. Bachmayer *Monatsch. Chem.*, vol. 81, p. 488, 1950.
- [107] K. Kuriyama and T. Katoh *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 7140, 1988.
- [108] K. Kuriyama, K. Nagasawa, and K. Kushida *J. Cryst. Growth*, vol. 237-239, p. 2019, 2002.
- [109] K. Kuriyama, K. Kushida, and R. Taguchi *Solid State Commun.*, vol. 108, p. 429, 1998.
- [110] K. Kuriyama, T. Kato, and T. Tanaka *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 4511, 1994.
- [111] K. Kuriyama, R. Taguchi, K. Kushida, and K. Ushiyama *J. Cryst. Growth*, vol. 198-199, p. 802, 1999.
- [112] K. Kuriyama, Y. Yamashita, T. Ishikawa, and K. Kushida *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 233204, 2007.
- [113] S.-H. Wei and A. Zunger *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, p. 528, 1986.
- [114] A. Bouhemadou and R. Khenata *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 23, p. 105024, 2008.
- [115] H. C. Kandpal, C. Felser, and R. Seshadri *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 39, p. 776785, 2006.
- [116] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nördström *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 195134, 2001.
- [117] D. Rodic, V. Spasojevic, A. Bajorek, and P. Oennerud *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 152, p. 159, 1996.
- [118] H. Casey and F. Trumbore *Mater. Sci. Eng.*, vol. 6, p. 69, 1970.
- [119] P. Hofmann, K. Horn, A. M. Bradshaw, R. L. Johnson, D. Fuchs, and M. Cardona *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 1639, 1993.
- [120] M. Cardona, M. Weinstein, and G. A. Wolff *Phys. Rev.*, vol. 140, p. A633, 1965.
- [121] O. Zelaya-Angel and R. Lozada-Morales *Phys. Rev. B*, vol. 62, p. 13064, 2000.
- [122] S. Datta, T. Saha-Dasgupta, and D. D. Sarma *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 20, p. 445217, 2008.
- [123] O. Zelaya-Angel, L. Hernandez, O. de Melo, J. J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, C. Falcony, H. Vargas, and R. Ramirez-Bon *Vacuum*, vol. 46, p. 1083, 1995.
- [124] C. Junhao, T. Dietl, J. Gutowski, B. K. Meyer, W. Dobrowolski, T. Story, K. Sebald, and T. Voss *New Data and Updates for II-VI Compounds, Landolt-Börnstein, New Series, Group III*, vol. 44, Pt. B (Springer-Verlag, Berlin) 2009.

- [125] M. B. Panish and J. H. C. Casey *J. of Appl. Phys.*, vol. 40, p. 163, 1969.
- [126] T. Kuzuyaa, Y. Taib, S. Yamamuroa, and K. Sumiyama *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 6, p. 8490, 2005.
- [127] M. Yilirim, A. Ates, and A. Astam *Physica E*, vol. 41, pp. 1365–1372, 2009.
- [128] H. Khachai, R. Kenata, A. Bouhemadou, A. Haddou, A. Reshak, B. Amrani, D. Rached, and B. Soudini *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 21, p. 095404, 2009.
- [129] A. Hermann, A. Madan, M. Wanlass, V. Badri, R. Ahrenkiel, S. Morrison, and C. Gonzalez *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 82, pp. 241–252, 2004.
- [130] O. Arimoto, Y. Imai, S. Nakanishi, and H. Itoh *Journal of Luminescence*, vol. 108, pp. 201–204, 2004.
- [131] M. Seel and R. Pandey *Solid State Ionics*, vol. 53-56, pp. 924–927, 1992.
- [132] H. Brendecke and W. Bludau *J. Appl. Phys.*, vol. 50, p. 4743, 1979.
- [133] J. Contour, A. Salesse, M. Froment, M. Garreau, J. Thevenin, and D. Warin *J. Micro. Spectrosc. Electron.*, vol. 4, p. 483, 1979.
- [134] S. Contarni and J. Rabalais *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 35, p. 191, 1985.
- [135] W. Morgan, J. V. Wazer, and W. Stec *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, p. 751, 1973.
- [136] W. Sesselmann and T. J. Chuang *Surf. Sci.*, vol. 176, p. 32, 1986.
- [137] D. Gonbeau, C. Guimon, G. Pfister-Guillo, A. Levasseur, G. Meunier, and R. Dormoy *Surf. Sci.*, vol. 254, p. 81, 1991.
- [138] I. Seo and S. Martin *The Royal Society of Chemistry*, 2011.
- [139] C. Wagner, D. Zatko, and R. Raymond *Anal. Chem.*, vol. 52, p. 1445, 1980.
- [140] L. H. Yu, K. L. Yao, and Z. L. Liu *Solid State Commun.*, vol. 135, p. 124, 2005.
- [141] N. McIntyre and M. Cook *Anal. Chem.*, vol. 47, p. 2208, 1975.
- [142] G. Ertl, R. Hierl, H. Knozinger, N. Thiele, and H. Urbach *Appl. Surf. Sci.*, vol. 5, p. 49, 1980.
- [143] J. Klein, C. Li, D. Hercules, and J. Black *Appl. Spectrosc.*, vol. 38, p. 729, 1984.
- [144] I. Nefedov, M. Firsov, and I. Shaplygin *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 26, p. 65, 1982.
- [145] T. Robert, M. Bartel, and G. Offergeld *Surf. Sci.*, vol. 33, p. 123, 1972.
- [146] G. Schoen *Surf. Sci.*, vol. 35, p. 96, 1973.
- [147] B. Strohmeier, D. Leyden, R. Field, and D. Hercules *J. Catal.*, vol. 94, p. 514, 1985.

-
- [148] M. Firsov, I. Nefedov, H. Langfelderova, and M. Serator *Zh. Neorg. Khimii*, vol. 33, p. 2015, 1988.
- [149] V. Bhide, S. Salkalachen, A. Rastogi, C. Rao, and M.S.Hedge *J. Phys. D*, vol. 14, p. 1647, 1981.
- [150] D. Brion *Appl. Surf. Sci.*, vol. 5, p. 133, 1980.
- [151] K. Laajalehto, I. Kartio, and P. Nowak *Appl. Surf. Sci.*, vol. 81, pp. 11–15, 1994.
- [152] V. Nefedov, Y. Salyn, P. Solozhenkin, and G. Pulatov *Surf. Interface Anal.*, vol. 2, p. 171, 1980.
- [153] Y. Ohno, A. Mineo, and I. Matsubara *Phys. Rev. B*, vol. 40, p. 10262, 1989.
- [154] V. Pralong, D. Souza, K. Leung, and L. Nazar *Electrochemistry Communications*, vol. 4, pp. 516–520, 2002.
- [155] B. Strohmeier and D. Hercules *J. Catal.*, vol. 86, p. 266, 1984.
- [156] D. Langer and C. Vesely *Phys. Rev. B*, vol. 2, p. 4885, 1970.
- [157] J. Haber, J. Stoch, and L. Ungier *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 9, p. 459, 1976.
- [158] C. Battistoni, J. Dormann, D. Fiorani, and S. Viticoli *Solid State Commun.*, vol. 39, p. 581, 1981.
- [159] *XPS-Spektrum eines Lithium-Zink-Phosphat-Referenzfilms (Target-Material)*.
- [160] U. Elrod, M. Lux-Steiner, M. Oberfell, and E. Bucher *Appl. Phys. B*, vol. 43, p. 197, 1987.
- [161] V. Nefedov, Y. Salyn, E. Domashevskaya, Y. Ugai, and V. Terekhov *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 6, p. 231, 1975.
- [162] R. Franke, T. Chasse, P. Streubel, and A. Meisel *J. Electron Spectrosc. Relat.*, vol. 56, p. 381, 1991.
- [163] E. Fluck and D. Weber *Z. naturforsch. B*, vol. 29, p. 603, 1974.
- [164] R. Gresch, W. Mueller-Warmuth, and H. Dutz *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 34, p. 127, 1979.
- [165] R. Nishitani, H. Iwasaki, Y. Mizokawa, and S. Nakamura *Jpn. J. App. Phys.*, vol. 17, p. 321, 1978.
- [166] V. Nefedov, D. Gati, B. Dzhurinskii, N. Sergushin, and Y. Salyn *Zh. Neorg. Khimii*, vol. 20, p. 2307, 1975.
- [167] C. W. Kamienski, D. McDonald, M. Shark, and J.R.Papcun *Lithium and lithium compounds, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc.*, 2004.

- [168] K. Kuriyama and F. Nakamura *Phys. Rev. B*, vol. 36, p. 4439, 1987.
- [169] T. Meyer *Dissertation im Fachbereich der Physik der Universität Oldenburg*, 1999.
- [170] M. Faur, D. Jayne, M. Goradia, and C. Goradia *Surf. Interface Anal.*, vol. 15, p. 641, 1990.
- [171] D. Clark, T. Fok, G. Roberts, and R. Sykes *Thin Solid Films*, vol. 70, p. 261, 1980.
- [172] R. Bacewicz and T. F. Ciszek *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, p. 1150, 1988.
- [173] F. Erfurth *Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der Bayerischen JuliusMaximiliansUniversität Würzburg*, 2010.
- [174] L. Weinhardt *Dissertation zur Erlangung des Naturwissenschaftlichen Doktorgrades der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg*, 2005.
- [175] M. Bär, J. Reichardt, I. Sieber, A. Grimm, I. Kötschau, I. Lauermann, S. Sokoll, M. C. Lux-Steiner, and C.-H. Fischer *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 023710, 2006.
- [176] G. Deroubaix and P. Marcus *Surf. Interface Anal.*, vol. 18, p. 39, 1992.
- [177] B. Coppa, C. Fulton, P. Hertlieb, R. Davis, B. Rodriguez, B. Shields, and R. Nemanich *J. Appl. Phys.*, vol. 95, p. 5856, 2004.
- [178] L. Weinhardt, M. Bär, H.-J. Muffler, C.-H. Fischer, M. Lux-Steiner, T. Niesen, F. Karg, T. Gleim, C. Heske, and E. Umbach *Thin Solid Films*, vol. 431-432, pp. 272–276, 2003.
- [179] C. H. Fischer, M. Bär, T. Glatzel, I. Lauermann, and M. Lux-Steiner *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, p. 14711485, 2006.
- [180] I. Nefedov *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 25, p. 29, 1982.
- [181] X.-R. Yu, F. Liu, Z.-Y. Wang, and Y. Chen *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 50, p. 159, 1990.
- [182] A. Buckley, H. Wouenterlood, and R. Woods *Hydrometallurgy*, vol. 22, p. 39, 1989.
- [183] A. Nasar and M. Shamsuddin *Thermochim. Acta*, vol. 205, pp. 157–169, 1992.
- [184] H. Kou, J. Wang, Y. Pan, and J. Guo *Material Chemistry and Physics*, vol. 99, pp. 325–328, 2006.
- [185] J. M. Wu and Y.-R. Chen *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 2235–2243, 2011.
- [186] F. Säuberlich, J. Fritsche, R. Hunger, and A. Klein *Thin Solid Films*, vol. 431-432, p. 378381, 2003.
- [187] K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Springer-Verlag, 2008.
- [188] H. Wriedt *Boll. Alloy Phase Diagrams*, vol. 8, p. 166, 1987.
- [189] J. Corneille, J.-W. He, and D. Goodman *Surface Science*, vol. 506, pp. 228–234, 2002.

-
- [190] R. Sharma and Y. Chang *J. Phase Equilibria*, vol. 17, pp. 148–261, 1996.
- [191] A. Addamiano and M. Aven *J. Appl. Phys.*, vol. 31, pp. 36–39, 1960.
- [192] W. W. Piper, D. T. F. Marple, and P. D. Johnson *Phys. Rev.*, vol. 110, pp. 323–326, 1958.
- [193] E. Lenduay and M. Fock *J. of Mat. Sci.*, vol. 4, p. 747, 1969.
- [194] Y. Zhao, Y. Zhang, G. C. H. H. Zhu, and J. Q. Xiao *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126 (22), pp. 6874–6875, 2004.
- [195] J.-Q. Sun, X.-P. Shen, K.-M. Chen, Q. Liu, and W. Liu *Solid State Communications*, vol. 147, pp. 501–504, 2008.
- [196] G. E. Engel and R. J. Needs *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 2, p. 367, 1990.
- [197] P. Smith and J. Martin *Phys. Lett.*, vol. 19, p. 541, 1965.
- [198] T. Bither, R. Bouchard, W. Cloud, P. Donohue, and W. Siemons *Inorg. Chemie*, vol. 7, p. 2208, 1968.
- [199] J. Aswegen and H. Verleger *Naturwissenschaften*, vol. 47, p. 131, 1060.
- [200] R. Reeber and G. Powell *J. Appl. Phys.*, vol. 38, p. 1931, 1967.
- [201] J. E. Jaffe and A. C. Hess *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 7903, 1993.
- [202] W. Bragg and J. Darbyshire *Trans. Faraday Soc.*, vol. 28, p. 522, 1932.
- [203] A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, and H. Kumano *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, p. 550, 2000.
- [204] C. Bates, W. White, and R. Roy *Science*, vol. 137, p. 993, 1962.
- [205] J. L. Gray *ADEPT/F Vers. 1.0, IEEE Trans. Electron Dev.*, vol. 36, p. 906, 1989.
- [206] S. Locmelis, C. Brünig, M. Binnewies, A. Börger, K. Becker, T. Homann, and T. Bredow *J. Mater. Sci.*, vol. 42, p. 19651971, 2007.
- [207] D. Williams and C. Carter *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science, part 1 to 4, Springer Science and Business Media, New York*, 2009.
- [208] L. Wang and Y. Fu *Sample Preparation for Transmission Electron Microscopy using a Focused Ion Beam, Ion Beams in Nanoscience and Technology Springer Verlag, Berlin Heidelberg*, 2009.
- [209] *Gatan Digital Micrograph, siehe: www.gatan.com.*
- [210] L. Vegard *Zeitschrift für Physik*, vol. 5, p. 17, 1921.
- [211] C. Kittel *Festkörperphysik, Introduction to Solid State Physics. John Wiley and Sons, Inc, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 6th ed.*, 1986.

- [212] S. Siebentritt, N. Papathanasiou, J. Albert, and M. C. Lux-Steiner *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 151919, 2006.
- [213] B. Warren *X-ray diffraction*, Dover Publications, Mineola, 1990.
- [214] A. Guinier *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, Dover Publications, New York, p. ISBN: 0486680118, 1994.
- [215] D. Koningsberger and R. Prins *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley-Interscience, p. ISBN: 0471875473, 1988.
- [216] J. Just *Struktur-Untersuchungen von Absorbermaterialien für die Photovoltaik, Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal Fachbereich C Physik*, 2011.
- [217] A. Thompson, I. Lindau, D. Attwood, Y. Liu, E. Gullikson, and H. Winick *X-ray Data Booklet*, 2009.
- [218] M. Newville *J. Synchrotron. Radiat.*, vol. 8, p. 322324, 2001.
- [219] D. Sayers, E. Stern, and F. Lytle *Phys. Rev. Lett.*, vol. 27, p. 1204, 1971.
- [220] J. Rehr, J. Leon, S. Zabinsky, and R. Alberts *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 113, p. 5153, 1991.
- [221] C. Persson, C. P.-Björkman, J. Malmström, T. Törndahl, and M. Edoff *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 146403, 2006.
- [222] J. Brehm, M. Winterer, and H. Hahn *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 064311, 2006.
- [223] C. Corrado, Y. Jiang, F. Oba, M. Kozina, F. Bridges, and J. Zhang *J. Phys. Chem.*, vol. 113, pp. 3830–3839, 2009.
- [224] H. Kuwamoto *Journal of Material Science Letters*, vol. 4, pp. 940–942, 1985.
- [225] B. Teo *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis, Inorganic Chemistry Concepts, Bd. 9. Springer Verlag, New York*, 1986.
- [226] W. Göpel, R. Bauer, and G. Hansson *Surface Science*, vol. 99, pp. 138–158, 1980.
- [227] C. S. Wang and B. M. Klein *Phys. Rev. B*, vol. 24, p. 3393, 1981.
- [228] S. Ves, U. Schwarz, N. E. Christensen, K. Syassen, and M. Cardona *Phys. Rev. B*, vol. 42, p. 9113, 1990.
- [229] K. Park, D. Ma, and K. Kim *Thin Solid Films*, vol. 305, pp. 201–209, 1997.
- [230] A. Zunger and S. Wei *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 8958, 1988.
- [231] J. Jaffe, R. Pandey, and A. Kunz *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 52, pp. 155–160, 1991.
- [232] T. Bergstresser and M. Cohen *Physical Review*, vol. 164, p. 1069, 1967.
- [233] M. Cardona and G. Harbeke *Physical Review*, vol. 137, p. 1467, 1965.

-
- [234] B. Carlson, K. Leschkies, E. Aydil, and X.-Y. Zhu *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, p. 84198423, 2008.
- [235] J. E. Bernard and A. Zunger *Phys. Rev. B*, vol. 34, p. 5992, 1986.
- [236] J. L. Pankove *Optical processes in semiconductors, Dover Publications, Inc New York, USA*, vol. 1, 1975.
- [237] X. Zhang, Z. Chen, Y. Qi, Y. Feng, L. Zhao, L. Qi, M. Ma, R. Liu, and W. Wang *Phys. Rev.*, vol. 92, p. 1324, 1953.
- [238] D. Drabold, Y. Cai, and M. Zhang *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 045201, 2011.
- [239] J. Khoshman and M. Kordesch *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 7393–7399, 2007.
- [240] P. Schröer, P. Krüger, and J. Pollmann *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 6971, 1993.
- [241] X. Zhang, Z. Chen, Y. Qi, Y. Feng, L. Zhao, L. Qi, M. Ma, R. Liu, and W. Wang *Chin. Phys. Lett.*, vol. 24, p. 1032, 2007.
- [242] W. Ranke *Solid State Communications*, vol. 19, p. 685688, 1976.
- [243] S. Bloom and I. Oldenburger *Phys. Stat. sol.*, vol. 58, p. 561, 1973.
- [244] H.-Q. Xie, Y. Zeng, W.-Q. Huang, L. Peng, P. Peng, and T.-H. Wang *International Journal of the Physical Sciences*, vol. 5, pp. 2672–2678, 2010.
- [245] L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. I. Kowalczyk, and D. A. Shirley *Phys. Rev. B*, vol. 9, p. 600, 1974.
- [246] J. Yeh and I. Lindau *atomic data and nuclear tables*, vol. 32/1, p. 6, 1985.
- [247] D. C. Look and J. W. Hemsky *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, p. 2552, 1999.
- [248] D. Look, J. Hemsky, and J. Szelove *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, p. 2552, 1999.
- [249] P. Brovetto, V. Maxia, and C. Toni *Il Nuovo Cimento*, vol. LXIX B, N. 2, p. 219, 1970.
- [250] E. Bacaksiz, O. Görür, M. Tomakin, E. Yanmaz, and M. Altunbas *Materials Letters*, vol. 61, p. 52395242, 2007.
- [251] C. Platzer-Björkman, T. Törndahl, D. Abou-Ras, J. Malmström, J. Kessler, and L. Stolt *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 044506, 2006.
- [252] Y. Brada *Phys. Rev. B.*, vol. 39, pp. 7645–7652, 1989.
- [253] H. Kinto, M. Yagi, K. Tanigashira, T. Yamada, H. Uchiki, and S. Lida *Journal of Crystal Growth*, vol. 117, p. 348352, 1992.
- [254] U. Rau *et al.*, *J. of Appl. Physics*, vol. 86, p. 497, 1999.
- [255] H. Raebiger, S. Lany, and A. Zunger *Phs. Rev. B*, vol. 76, p. 045209, 2007.

- [256] W. Shafarman, R. Klenk, and B. McCandless *J. of Appl. Physics*, vol. 79, p. 7324, 1996.
- [257] J. Bowron, S. Damaskinos, and A. Dixon *Solar Cells*, vol. 31, pp. 159–169, 1991.
- [258] T. Gadzhiev, A. Babaev, R. Gadzhieva, D. Magomedova, and P. Khokhlachev *Inorganic Materials*, vol. 44, p. 1295, 2008.
- [259] S. Siebentritt¹, M. Igalson, C. Persson, and S. Lany *Progress in Photovoltaics*, DOI: 10.1002/pip.936, 2010.
- [260] C. Persson, Y.-J. Zhao, S. Lany, and A. Zunger *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 035211, 2005.
- [261] K. Wasa and S. Hayakawa *Handbook of Sputter Deposition Technology*, Noyes Publications, 1992.
- [262] S. D. Ekpe and S. K. Dew *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. A 21, pp. 476–483, 2003.
- [263] T. P. Drüsedau, M. Lohmann, and B. Garke *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, pp. 2728–2732, 1998.
- [264] J. H. Keller and R. G. Simmons *Journal of Research and Development*, vol. 23, pp. 24–32, 1979.
- [265] P. J. Martin *J. of Mater. Sci.*, vol. 21, pp. 1–25, 1986.
- [266] A. Palmero, H. Rudolph, and F. H. P. M. Habraken *J. Appl. Phys.*, vol. 101, p. 083307, 2007.
- [267] P. D. Davidse and L. I. Maissel *J. Appl. Phys.*, vol. 37, pp. 574–579, 1966.
- [268] S. S. Naghavi *Dissertation am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität Mainz*, 2010.
- [269] S. B. Trickey *ADVANCES IN QUANTUM CHEMISTRY, Quantum Theory Project, Departments of Physics and Chemistry University of Florida, Gainesville, Florida*, vol. 21, pp. ISBN 0–12–034821–7, 1990.
- [270] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. Marques *A Primer in Density Functional Theory, v. 620*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [271] W. Kohn and L. J. Sham *Phys. Rev.*, vol. 140, p. A1133A1138, 1965.
- [272] *schematische Zeichnung von Susan Schorr*, 2011.
- [273] D. Briggs and M. Seah *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 1990.
- [274] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, and K. Bomben *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Minnesota, USA*, 1992.
- [275] G. Smith *Surface Analysis by Electron Spectroscopy - Measurement and Application. Updates in Applied Physics and Electrical Technology*, Plenum Press, New York and London, 1994.

-
- [276] H. Hertz *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 267, pp. 983–1000, 1887.
- [277] F. Schwabl *Quantenmechanik (QM I), 6. Auflage, Springer Verlag*, vol. ISBN 3-540-43106-3, 2002.
- [278] S. Tanuma, C. Powell, and D. Penn *Surface and Interface Analysis*, vol. 11, pp. 577–589, 1988.
- [279] S. Tanuma, C. Powell, and D. Penn *Surface and Interface Analysis*, vol. 17, pp. 911–926, 1991.
- [280] S. Tougaard *QUASES IMFP TPP2M: IMFP calculation by the TPP2M formula*. <http://www.quases.com>.
- [281] S. Tanuma, C. Powell, and D. Penn *Surface and Interface Analysis*, vol. 21, pp. 165–176, 1993.
- [282] R. Tschöke *Private Mitteilung*.
- [283] I. Band, Y. Kharitonov, and M. Trzhaskovskaya *Atomic Data Nuclear Data Tables*, vol. 23, p. 443, 1979.
- [284] D. Eich, K. Ortner, U. Groh, Z. H. Chen, C. R. Becker, G. Landwehr, and R. F. und E. Umbach *Phys. Stat. Sol.*, vol. 173, p. 261267, 1999.
- [285] T. Gleim, L. Weinhardt, T. Schmidt, R. Fink, C. Heske, E. Umbach, P. Grabs, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, B. Richter, and A. F. und H. P. Steinrück *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, p. 38133815, 2002.
- [286] M. Faur, M. Faur, D. Jayne, M. Goradia, and C. Goradia *Surf. Interface Anal.*, vol. 15, p. 641, 1990.
- [287] D. Cahen, P. Ireland, L. Kazmerski, and F. Thiel *J. Appl. Phys.*, vol. 57, p. 4761, 1985.
- [288] E. Laine, M. Tamminen, R. Makela, and M. Pessa *J. Mater. Sci.*, vol. 18, p. 295, 1983.
- [289] G. McGuire, K. S. G, and T. Carlson *Inorg. Chem.*, vol. 12, p. 2451, 1973.
- [290] J. Ghijsen, L. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, and G. Sawatzky *Phys. Rev. B*, vol. 38, p. 11322, 1988.
- [291] J. Mielczarski and E. Minni *Surf. Interface Anal.*, vol. 6, p. 221, 1984.