

Teil VI

Photoelektronenspektroskopie

Das vorangegangene Kapitel 5 schloss mit einer Modellentwicklung zur Defektverteilung in CVD-CuGaSe₂-Dünnschichten. Dieses beinhaltet insbesondere die Ausbildung einer Defektphase im oberflächennahen Bereich der Dünnschichten. Ziel der hier folgende Studie ist es, die chemische und elektronische Struktur dieser oberflächennahen Defektphase in CVD-CuGaSe₂ Schichten anhand einer detaillierten Oberflächenanalyse mit der Methode der (inversen) Photoelektronenspektroskopie näher zu charakterisieren.

Das Kapitel gliedert sich wie folgt:

- Im ersten Abschnitt wird in das Prinzip der Photoelektronen- und inversen Photoelektronenspektroskopie eingeführt.
- Im zweiten Abschnitt werden mit der Methode der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl.: **X-ray Photoemission Spectroscopy, XPS**) gewonnene experimentelle Daten zur chemischen Zusammensetzung der oberflächennahen Schichtregion sowie mit der Methode der kombinierten Photoelektronen- und inversen Photoelektronenspektroskopie (engl.: **Combined Photoelectron and Inverse Photoelectron Spectroscopy, CPIP**) bestimmte Daten zur Bandlücke der oberflächennahen Schichtregion im Rahmen des Modells der Defektverteilung in CVD-CuGaSe₂-Dünnschichten (Kapitel 5.3.) diskutiert.

6.1 Prinzip der Photoelektronenspektroskopie

Zur experimentellen Bestimmung der elektronischen Struktur eines Festkörpers lässt sich der 1905 von Albert Einstein [119] (Nobelpreis 1921) quantenmechanisch gedeutete photoelektrische Effekt ausnutzen. Dabei wird die Probe mit Licht einer bestimmten Frequenz bestrahlt, was beim Überschreiten einer Grenzfrequenz zur Emission von Elektronen führen kann. Im quantenmechanischen Modell trifft ein Photon die Probe mit einer gewissen Energie $h\nu$. Dort regt es ein Elektron durch Übertragung seiner gesamten Energie in einen höheren energetischen Zustand an. In Abhängigkeit von der Bindungsenergie E_b des Elektrons und der Austrittsarbeit Φ der Probe kann dieses Elektron mit einem resultierenden Überschuss an kinetischer Energie E_{kin} die Probe verlassen und mit einem Energieanalysator detektiert werden. Dabei gilt:

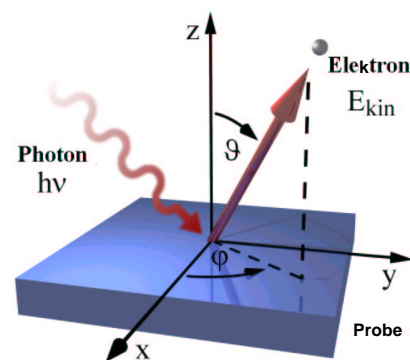


Abbildung 6.37: Geometrie und Messgrößen der winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie; Bild aus [118].

$$E_{kin} = h\nu - \Phi - E_b. \quad (6.76)$$

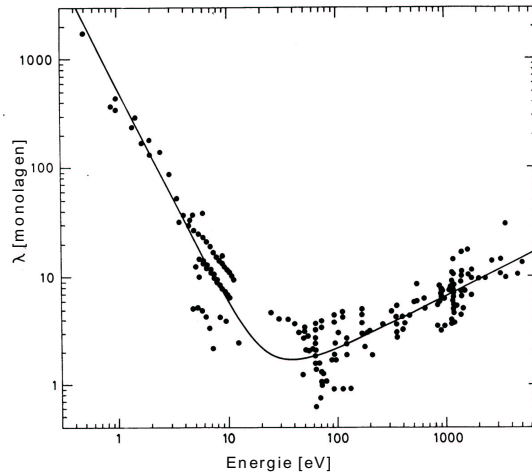


Abbildung 6.38: *Universelle Kurve der Austrittstiefe von Photoelektronen (aus [120, 121]) in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie.*

Einen genaueren Einblick in die physikalischen Vorgänge während des Photoemissionsprozesses gewährt das sehr anschauliche Drei-Stufen-Modell [122]. Dieses zerlegt den vollständig kohärenten quantenmechanischen Prozess in drei einfachere und nichtkohärente Einzelprozesse:

1. **Photoabsorption:** Im Festkörper wird ein Elektron durch ein einfallendes Photon aus dem Anfangszustand $|\Psi_i\rangle$ in den Endzustand $|\Psi_f\rangle$ oberhalb des Vakuumniveaus E_{vac} angeregt. In der zeitabhängigen Störungstheorie erhält man die Wahrscheinlichkeit für diesen Übergang als Fermi's Goldene Regel:

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | H_w | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu). \quad (6.77)$$

Hier ist H_w der Störoperator in der Dipolnäherung zur Beschreibung der Kopplung des elektromagnetischen Feldes an das Elektron. Die Deltafunktion sichert die Energieerhaltung.

Neben der Energieerhaltung gilt natürlich auch die Impulserhaltung, in Gleichung 6.77 im Matrixelement enthalten:

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G} + \vec{k}_{photon}. \quad (6.78)$$

Dabei bezeichnen \vec{k}_f und \vec{k}_i die Wellenvektoren vor und nach der Anregung. \vec{G} stellt einen reziproken Gittervektor dar, \vec{k}_{photon} bezeichnet den vergleichsweise kleinen, in der Regel vernachlässigbaren Photonenimpuls.

2. **Propagation:** Im zweiten Schritt wird das angeregte Elektron durch den Festkörper zur Oberfläche transportiert. Dabei kann es zu inelastischen Streuprozessen kommen, welche die mittlere freie Weglänge λ der zu detektierenden Elektronen einschränken. Aus diesem Grund können ausschließlich Photoelektronen aus

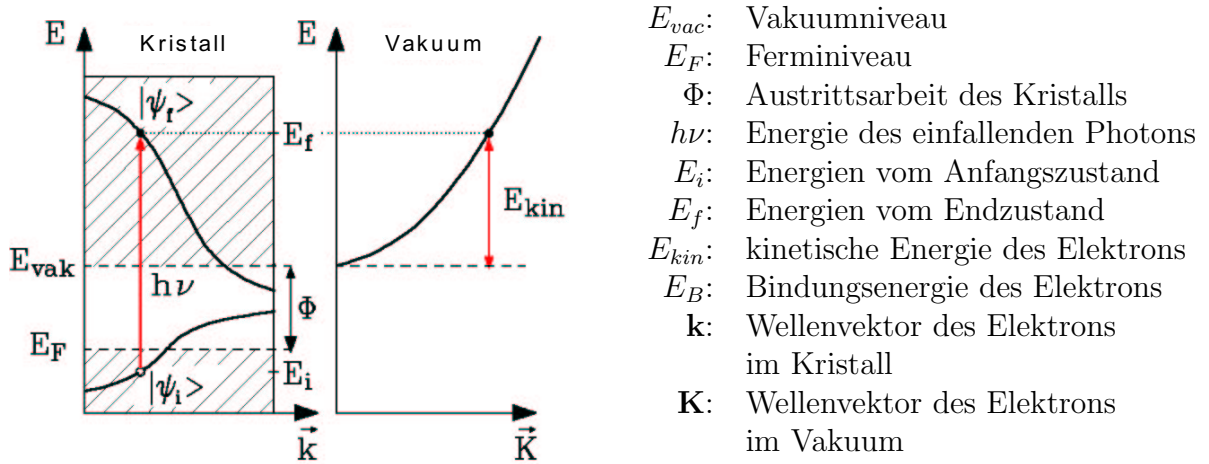


Abbildung 6.39: Elektronisches Übergangsschema des Photoemissionsprozesses. Nach photoinduzierter Anregung eines Elektrons aus dem Zustand $|\Psi_i\rangle$ in den Zustand $|\Psi_f\rangle$ kann dieses den Kristall mit der kinetischen Energie E_{kin} verlassen.

den oberflächennahen Atomlagen den Kristall verlassen. Eine Abschätzung der Informationstiefe von Photoelektronen zeigt Abb. 6.38.

3. **Durchtritt:** Schließlich gelangt das Elektron mit der durch Gleichung 6.76 gegebenen kinetischen Energie E_{kin} durch die Oberfläche des Festkörpers nach außen (Abb.6.39 rechts). Im Vakuum gilt dann die Dispersionsrelation freier Elektronen:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2m_e} \quad (6.79)$$

Bei der Brechung an der Oberfläche bleibt nur die parallele Komponente des Wellenvektors erhalten ($\vec{K}_{f\parallel} = \vec{k}_{f\parallel}$).

Geht man nun von Endzuständen in der Form freier Elektronenparabeln aus (vgl. Abb. 6.39 rechts), so findet man für die Parallelkomponente des Wellenvektors folgende Gleichung:

$$\vec{k}_{f\parallel}^a = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin} \sin\vartheta} \begin{pmatrix} \cos\varphi \\ \sin\varphi \end{pmatrix}. \quad (6.80)$$

Aus den experimentell zugänglichen Größen kinetische Energie E_{kin} , Polarwinkel ϑ und Azimutalwinkel φ (siehe Abbildung 6.1) lässt sich also die zugehörige Parallelkomponente des Wellenvektors \mathbf{k} errechnen. Da die senkrechte Komponente des Wellenvektors beim Durchtritt durch die Kristalloberfläche nicht erhalten bleibt, werden für die Endzustände freie Elektronenparabeln angenommen, die um ein sogenanntes „inneres“ Kristallpotential V_0 verschoben sind. Die entsprechende Beziehung lautet:

$$\vec{k}_{f\perp}^a = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin} + e|V_0|}. \quad (6.81)$$

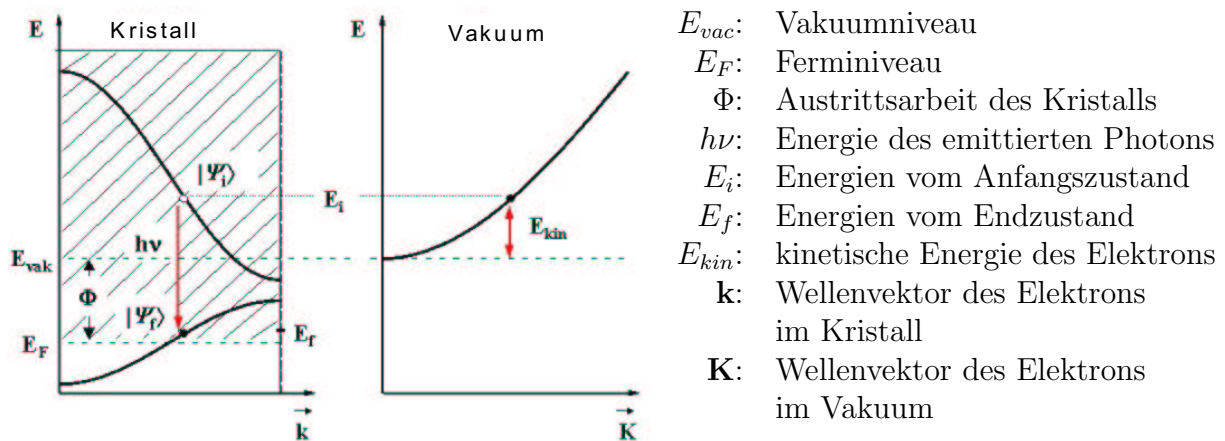


Abbildung 6.40: Elektronisches Übergangsschema des inversen Photoemissionsprozesses. Die durch die Relaxation eines absorbierten Elektrons aus dem Zustand $|\Psi_i\rangle$ in den Zustand $|\Psi_f\rangle$ frei werdende Energie wird als Photon der kinetischen Energie E_{kin} emittiert.

Über diese beiden fundamentalen Gleichungen (6.80 und 6.81) lassen sich aus der energetischen Lage der Emissionslinien in den gemessenen Photoemissionsspektren sehr einfach detaillierte Informationen über die elektronische Struktur des Kristalls gewinnen. Verwendet man dabei Photonen aus dem UV-Bereich, werden durch diesen direkten Photoemissionsprozess die Valenzbänder eines Kristalls spektroskopierbar.

Das Prinzip der inversen Photoelektronenspektroskopie stellt die zeitliche Umkehr des obigen Prozesses dar [123]. Dazu wird die Probe mit Elektronen bestimmter Energie E_{kin} unter wohldefinierten Einstrahlwinkeln ϑ und φ bestrahlt. In analoger Betrachtung zum Drei-Stufen-Modell des Photoemissionsprozesses [124] koppeln diese zunächst in unbesetzte Zustände $|\Psi_i\rangle$ oberhalb des Vakuum-Niveaus ein und durchdringen die Probenoberfläche (Eintritt in den Kristall). Während des Transportes des Elektrons durch den Kristall ist wiederum Energieverlust durch inelastische Streuung möglich. An einem Ort \mathbf{r} kann es schließlich zum Übergang vom Zustand $|\Psi_i\rangle$ in einen energetisch niedrigeren Zustand $|\Psi_f\rangle$ oberhalb von E_F kommen. Die Energie $h\nu$ der dabei emittierten Photonen kann dann detektiert werden. Die Emissionslinien im so gewonnenen Photonenpektrum erzeugen folglich ein Bild der unbesetzten Bandstruktur.

6.1.1 Rumpfelektronenspektroskopie

Bei ausreichend hoher Anregungsenergie im Röntgenbereich können auch Rumpfelektronen am Photoemissionsprozess teilnehmen. In Analogie zu der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Valenzbandemission werden diese bei der XPS-Methode direkt in Zustände oberhalb des Vakuumniveaus angehoben und schließlich energieaufgelöst detektiert (siehe Abb. 6.41). Nach [125] ist die nach Gleichung 6.76 errechnete Bindungsenergie dabei elementspezifisch. Die genaue energetische Position sowie die Profilform der Linien im Photoemissionsspektrum wird aber von der Oxidationsstufe des jeweiligen Elements beeinflusst. Mit Hilfe von XPS kann daher auch die chemi-

sche Umgebung von Atomen eines Elementes untersucht werden. Neben der direkten Photoemission sind aber auch Mehrteilchenprozesse möglich, welche weitergehende Informationen über die elektronischen Zusammenhänge der zu untersuchenden Substanz liefern können. Abbildung 6.41 zeigt die möglichen Übergänge.

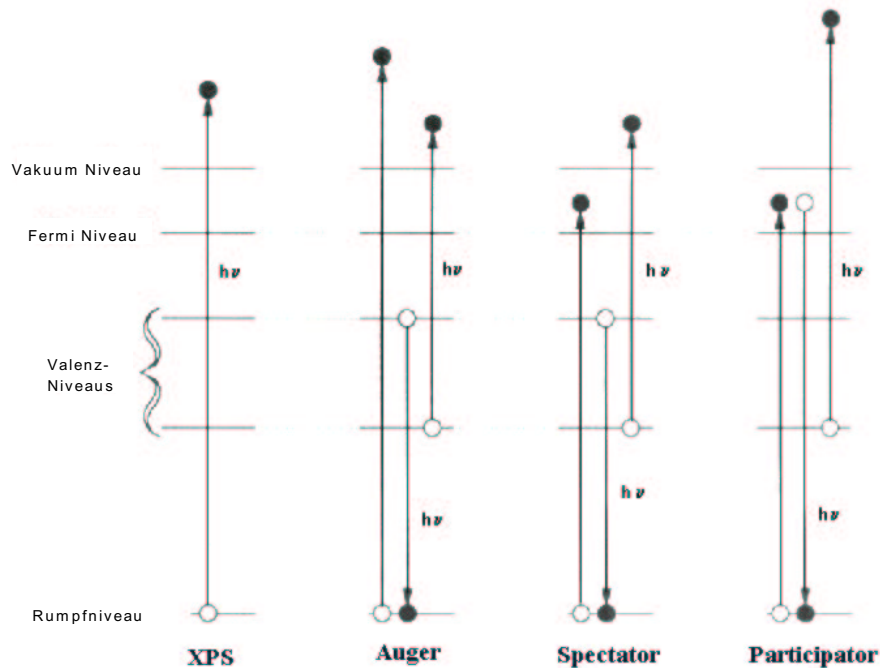


Abbildung 6.41: Mögliche elektronische Übergänge nach erfolgter Anregung eines Rumpfelektrons durch Röntgenstrahlung.

Beim sog. Auger-Prozess wird durch die Emission eines Photoelektrons das entstandene Rumpfloch durch ein Elektron aus einer höheren Schale (z.B. aus einem Valenzniveau) wieder aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie wird auf ein weiteres Elektron einer höheren Schale übertragen, das dann emittiert wird. Beim Spektator-Prozess koppelt das angeregte Rumpfelektron im Kristall in einen unbesetzten Zustand unterhalb E_{vac} ein. Das zurückbleibende Rumpfloch kann dann wiederum mit einem Elektron aus einer höheren Schale rekombinieren, so dass ein drittes Elektron den Kristall verlassen und detektiert werden kann. Im letzten dargestellten Fall rekombiniert das angeregte Elektron selber mit dem Rumpfloch. Auch in diesem sogenannten Partizipator-Prozess verlässt ein Elektron aus einer höheren Schale den Kristall.

Aus der Lage und Form der Linie eines Rumpfniveaus lassen sich Informationen über den Bindungscharakter eines Elements gewinnen. Dazu muss die Linienform jedoch zunächst aus der Faltung von natürlicher Intensitätsverteilung (Lorentzkurve) und der Spektrometerfunktion (Gausskurve) angepasst werden. Ausschlaggebende Faktoren sind dabei die natürliche Linienbreite der Anregungslinie und das Auflösungsvermögen des Spektrometers. I. Kojima [126] hat dazu folgende vereinfachte Linienform zur Anpassung an die experimentell bestimmte Intensitätsverteilung vorgeschlagen:

$$I(E) = I_0 \left[\left(1 + \frac{4M(E - E_B)^2}{\Gamma^2} \right) \exp \left(\frac{4(1 - M)\ln(2)(E - E_B)^2}{\Gamma^2} \right) \right]^{-1} \quad (6.82)$$

mit der Gesamtintensität I_0 , der Bindungsenergie E_B und der Halbwertsbreite Γ der Linie sowie dem Gauss-Lorentz-Verhältnis M . Vor der Linienanpassung ist zunächst noch der Sekundärelektronenuntergrund abzuziehen.

Aus dem relativen Vergleich von XPS-Linienintensitäten lassen sich auch Aussagen zur Schichtzusammensetzung treffen. Die gemessene Linienintensität I einer XPS-Emissionslinie ist dabei proportional zum Integral von Gleichung 6.77 über alle Anfangs- und Endzustände, definiert als Wirkungsquerschnitt ($Z; a; h$). Hier steht Z für ein bestimmtes Element, a für eine bestimmte Linie und h für die gewählte Anregungsenergie. Desweiteren ist I proportional zur Konzentration $\rho(Z)$ des betrachteten Elements.

Da nicht alle detektierten Photoelektronen aus der obersten Atomlage des Festkörpers kommen, sondern auch nichtgestreute Elektronen aus tieferen Lagen des Festkörpers detektiert werden, ist zudem die inelastische mittlere freie Weglänge (siehe Abb. 6.38) der Photoelektronen im Festkörper zu beachten. Für Photoelektronen der Energie $E_{kin} > 100$ eV ist diese Proportionalität näherungsweise mit $\sqrt{E_{kin}}$ gegeben. Schließlich hängt die Intensität der Emissionslinie noch von der Transmissionsfunktion $T(E_{kin})$ des Analysators ab. Damit ergibt sich die Linienintensität zu:

$$I \propto (Z; a; h) \rho(Z) T(E_{kin}) \sqrt{E_{kin}} \quad (6.83)$$

Nach [127] ist die Transmissionsfunktion des in dieser Studie verwendeten Analysators näherungsweise mit $T(E_{kin}) = 1/\sqrt{E_{kin}}$ gegeben, so dass sich Gleichung 6.83 zu

$$I \propto (Z; a; h)\rho(Z) \quad (6.84)$$

vereinfacht.

6.2 Photoelektronenspektroskopie an CVD-CuGaSe₂

In diesem Abschnitt erfolgt eine detaillierte Analyse der Oberflächenchemie, Zusammensetzung und elektronischen Struktur von einstufig und zweistufig prozessierten CuGaSe₂ Dünnschichten (Tabelle 3.2 und 3.3) mittels XPS und CPIP. Die Ergebnisse werden im Rahmen der Modelle zur Defektchemie (Abschnitte 2.4 und 4.5) sowie zur Zwei-Schicht Defektverteilung (Abschnitt 5.3.) diskutiert.

6.2.1 Messaufbau

In der zur Analyse verwendeten UHV-Messkammer bestand ein Basisdruck von 1 bis 5×10^{-10} mbar. Eine auf die Kammermitte ausgerichtete Heliumgasentladungslampe stellte die zur Bestimmung der elektronischen Struktur im Valenzbandbereich benötigte Photonenenergie im UV-Bereich von 21,22 eV (HeI) und 40,2 eV (HeII) zur Verfügung. Des Weiteren ist eine mit Magnesium- bzw. Aluminiumanoden betriebene Röntgenröhre in die Kammer integriert. Sie lieferte Anregungsenergien von $h\nu = 1253,6$ eV ($\text{Mg}_{K\alpha 1,2}$) und $h\nu = 1486,6$ eV ($\text{Al}_{K\alpha 1,2}$) für Rumpfniveauntersuchungen. Zur Detektion der Photoelektronen stand ein Halbkugel-Analysator mit drei Channeltrons zur Verfügung. Für die inverse Photoelektronenspektroskopie ist das System weiterhin mit einer Elektronenkanone mit BaO-Kathode und Geiger-Müller-Zählrohr mit einem CaF-Fenster zur Detektion von Photonen im Energiebereich $h\nu < 10$ eV ausgerüstet. Während der Messungen befand sich die Probe in einer Probenschublade des in Kammermitte positionierten Manipulators. Weitere anlagenspezifische Details finden sich in [127].

Um eine Oberflächenkontamination der CuGaSe₂-Proben weitestgehend zu unterdrücken, erfolgte der Proben transfer von der Präparationskammer zur UHV Messkammer in einer mit 1 bar Argon Gas (Reinheit 99,98 %) gefüllten Transportkammer. Prinzipiell lassen sich Oberflächen auch durch Sputterabtrag der Luft-kontaminierten oberen Schichten reinigen. Für Chalkopyrit-Oberflächen ist diese Methode allerdings nicht geeignet, da der Effekt des selektiven Sputterns einzelner Elemente bei komplexen Kompositionen wie der Chalkopyritoberfläche zur Modifizierung der Struktur und Zusammensetzung der Oberfläche führt. Insbesondere bei den Cu-III-VI₂-Verbindungen wie CuGaSe₂ wird bevorzugt Kupfer abgetragen und es kommt sehr schnell zur Ausbildung metallischer Ga-Cluster auf der Chalkopyrit Oberfläche [128, 129]. Eine Analyse der reinen CuGaSe₂-Oberfläche ist nach einer solchen Behandlung nicht mehr gewährleistet.

6.2.2 XPS an CVD-CuGaSe₂-Dünnschichten

Wie einführend erklärt, liefert die Analyse der Rumpfniveaus mit XPS Informationen zur chemischen Elementzusammensetzung und zu den Bindungsverhältnissen der Elemente in der oberflächennahen Schicht.

Abbildung 6.42 zeigt XPS-Übersichtsspektren einer einstufig (oberes Spektrum) und einer zweistufig prozessierten (unteres Spektrum) CuGaSe₂-Dünnschicht. Zur Anregung der Rumpfelektronen wurde Mg K_α-Strahlung gewählt. Die Identifizierung der Strukturen im Übersichtsspektrum erfolgte nach [125].

In den dargestellten Übersichtsspektren sind keine Verunreinigungen der Probeflächen mit Sauerstoff oder Kohlenstoff festzustellen. Damit liegen die entsprechenden Flächenkonzentrationen der Elemente Sauerstoff und Kohlenstoff maximal im Bereich der Nachweisgrenze der XPS-Messung (ca. 0,2 Monolagen). Zum Vergleich sind im Anhang C u.a. XPS-Übersichtsspektren von an Luft gelagerten CuGaSe₂-Dünnschichten dargestellt.

Die dominierenden Strukturen in den XPS-Spektren aus Abbildung 6.42 können

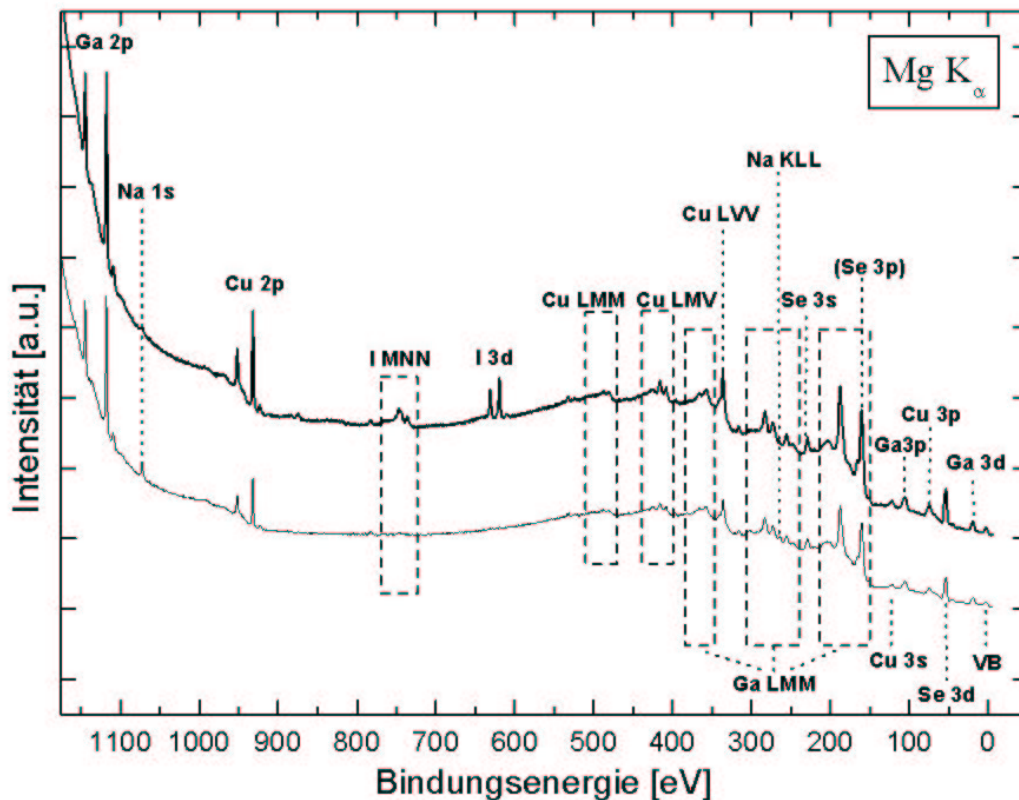


Abbildung 6.42: $Mg K\alpha$ XPS-Übersichtsspektren einer Ein-Stufen Probe (oben) und einer Zwei-Stufen Probe (unten).

Photoelektronen- und Auger-Emissionslinien der Elemente Cu, Ga und Se zugeordnet werden. Weiterhin finden sich Photoelektronen- und Auger-Emissionslinien von Natrium und Jod. Die Bezeichnung der Auger-Linien, z.B. KLL, spezifiziert die am Auger-Prozess beteiligten Zustandsschalen entsprechend Abbildung 6.41.

Für folgende Rumpfniveaus wurden XPS-Detailspektren aufgenommen: I 3d, Cu $2p_{3/2}$, Ga $2p_{3/2}$, Ga $3d_{5/2}$ und Se 3d. Alle XPS-Messungen erfolgten bei 50 eV Passenergie. Die Energieauflösung dieser Messungen beträgt damit $\pm 0,1$ eV [118]. Die Spektren der dominanten I 3d-, Cu $2p_{3/2}$ - und Ga $2p_{3/2}$ -Emissionslinien werden im weiteren detailliert diskutiert, die die Auswertung ergänzenden Spektren der Ga $3d_{5/2}$ - und Se 3d-Emissionslinien finden sich in Anhang C.

In Abbildung 6.43 sind die Detailspektren der I $3d_{5/2}$ - und der I $3d_{3/2}$ -Linie dargestellt. Das Spektrum aus geschlossenen Kreissymbolen (oben) gibt die Messung an der einstufig prozessierten $CuGaSe_2$ -Dünnschicht, das aus offenen Kreissymbolen (unten) die Messung an der zweistufig prozessierten $CuGaSe_2$ -Dünnschicht wieder. Die Detailspektren sind um einen in erster Näherung linearen, von Sekundärelektronen dominierten Untergrund korrigiert. Die gemessenen Spektren der hier betrachteten Rumpfniveaus lassen sich mit zwei Gauss-Lorentz-Profilen nach Gleichung 6.82 anpassen, wie am Beispiel des Spektrums der Ein-Stufen Probe (oben, geschlossene Kurven) gezeigt ist. Das Gauss-Lorentz-Verhältnis M aus Gleichung 6.82 beträgt 0,6.

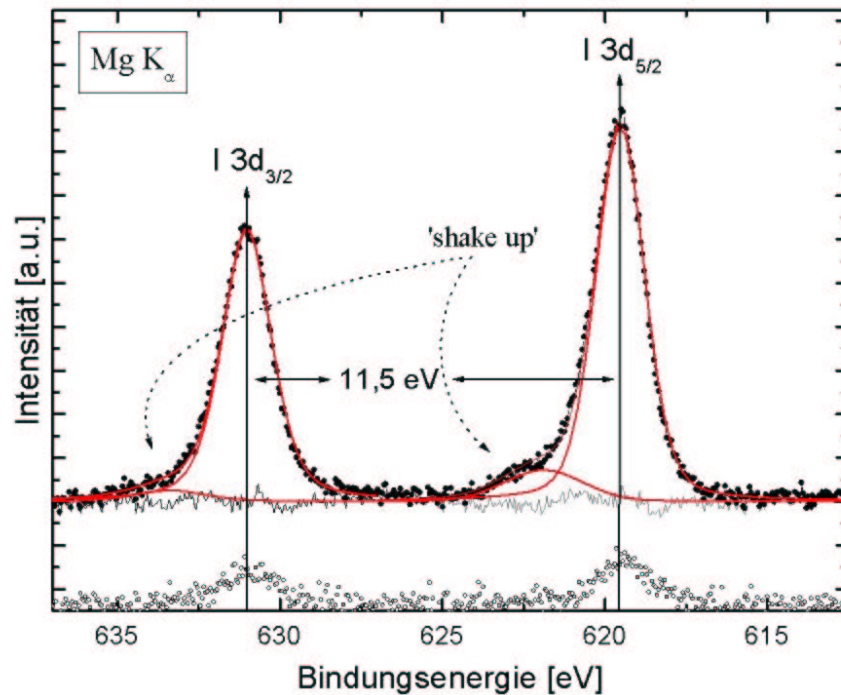


Abbildung 6.43: Detailspektrum der $I\ 3d_{5/2}$ - und $I\ 3d_{3/2}$ -Linie für Ein- (geschlossene Kreissymbole, oben) und Zwei-Stufen CuGaSe_2 -Dünnschichten (offene Kreissymbole, unten). Die geschlossene Kurve zeigt eine Kurvenanpassung des oberen Spektrums nach Gleichung 6.82. Ebenfalls dargestellt ist hier die Differenz zwischen Mess- und angepasster Kurve.

Auf beiden Proben findet sich die Bindungsenergie der dominanten $I\ 3d_{5/2}$ -Emissionslinie bei $E_B(I3d_{5/2}) = 619,5\ \text{eV}$, dem Literaturwert für molekulares I_2 [130]. Die Bindungsenergie der $I\ 3d_{3/2}$ -Emissionslinie ist exakt um den Literaturwert von $11,5\ \text{eV}$ zu tieferen Bindungsenergien verschoben [125]. Aus den Gauss-Lorentz-Anpassungskurven des Spektrums der Ein-Stufen Probe wird eine zweite Struktur, eine 'engl.: shake-up' Emissionslinie, ersichtlich. Diese findet sich um $2,4\ \text{eV}$ zu höheren Bindungsenergien verschoben. 'Shake-up'-Emissionslinien im XPS-Spektrum entstehen, wenn das photoionisierte Ion nicht in seinen Grund- sondern in einen angeregten Zustand übergeht. Die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons ist in diesem Fall um die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand des Ions reduziert. Im XPS-Spektrum zeigt sich dieser Effekt durch eine Emissionslinie bei einer um diese Energiedifferenz zu höheren Energien verschobenen Bindungsenergie.

Desweiteren ist aus dem Vergleich der Spektren von Ein- und Zwei-Stufen Probe ersichtlich, dass die auf der Ein-Stufen Probe gemessenen $I\ 3d_{3/2}$ - und $I\ 3d_{5/2}$ -Emissionslinien nach der zweiten Prozessstufe deutlich an Intensität verlieren. Der Nachweis von Jod auf der Schichtoberfläche ist, da es als ein Transportträgergas in der ersten Stufe des CVD-Prozesses (siehe Abschnitt 3.2 und 3.3.) genutzt wird, zunächst nicht verwunderlich. Andererseits lässt sich das ebenfalls im Prozess verwendete zweite Transportträgergas, Chlor, mit XPS nicht nachweisen.

In [15] konnte im Rahmen eines XPS-Sputterexperimentes gezeigt werden, dass Jod nur auf der Oberfläche der Schichten nachweisbar ist, nicht im Volumen.

Na-I Bindungen werden aufgrund der großen Abweichung der I $3d_{5/2}$ -Linie vom Literaturwert für NaI [125], $E_B(I3d_{5/2}) = 618,5$ eV, sowie aufgrund der geringen Intensität der Na 1s Emissionslinie im Spektrum beider Proben (siehe Abb. 6.42) ausgeschlossen.

Einschub: Die gemessenen intensitäts-armen Emissionen des Na 1s bei $E_B(Na1s) = 1072,3$ eV finden sich sowohl auf einstufig als auch auf zweistufig prozessierten CVD-CuGaSe₂-Dünnschichten. Die Beobachtung von Natrium-Emissionen ist ein typisches Ergebnis einer XPS-Messung an auf Natrium-haltigem Standard-Fensterglas abgeschiedenen Chalkopyrit-Dünnschichten aus den unterschiedlichsten Abscheide-Prozessen [128, 131, 132, 133, 134, 135]. Entsprechend vielfältig sind die Interpretationen der elektrochemischen Natur und Rolle von Natrium auf der Oberfläche von Chalkopyrit-Dünnschichten. Für genauere Informationen sei wertungslos auf die genannte Literatur verwiesen.

Die gemessene Bindungsenergie der I 3d-Rumpfniveaus suggeriert das Vorhandensein von adsorbiertem Jod (mit $E_B(I3d_{5/2}) = 619,5$ eV [130]). Nach Sander und Mitarbeitern [130] desorbiert Jod unter UHV-Bedingungen jedoch schon ab einer Temperatur von 200 K von der Chalkopyrit Oberfläche.

Metall-Jod Verbindungen auf der Oberfläche sind der Diskussion des chemischen Massentransports sowie der thermochemischen Analyse der Reaktionskinetiken auf der Substratseite in Kapitel 3.2. zufolge eine mögliche Erklärung für die Beobachtung der I 3d-Emissionslinien. Dies wird im folgenden anhand der Detailspektren der Ga $2p_{3/2}$ - und der Cu $2p_{3/2}$ -Linie diskutiert.

In Abbildung 6.44 sind die jeweiligen Detailspektren der Ga $2p_{3/2}$ - und der Cu $2p_{3/2}$ -Linie dargestellt. Das Spektrum aus geschlossenen Kreissymbolen gibt die Messung an der einstufig prozessierten CuGaSe₂-Dünnschicht, das aus offenen Kreissymbolen die Messung an der zweistufig prozessierten CuGaSe₂-Dünnschicht wieder. Die Detailspektren sind um einen linearen Untergrund korrigiert. Die Linienpositionen der hier betrachteten Rumpfniveaus wurden durch eine einfache Anpassung des jeweiligen Spektrums nach Gleichung 6.82 (mit $M = 0,6$) bestimmt. Dies ist am Beispiel der jeweils intensitäts-reicheren Ga $2p_{3/2}$ - bzw. Cu $2p_{3/2}$ -Linie gezeigt (durchgezogene Kurven).

Der Einfluss der zweiten Prozesstufe, das Ausheizen in Ga- und Se-reicher Atmosphäre zeigt sich deutlich in der Änderung der Intensitäten der Linien vor und nach der zweiten Prozesstufe. Während die Ga $2p_{3/2}$ -Linie erwartungsgemäss an Intensität zunimmt, nimmt die Cu $2p_{3/2}$ Linie an Intensität ab.

Sowohl für die Ein- als auch für die Zwei-Stufen Probe wird die Cu $2p_{3/2}$ -Linie bei einer Bindungsenergie von $E_B(Cu2p_{3/2}) = 932,2$ eV gemessen. Die Ga $2p_{3/2}$ -Linie hingegen verschiebt leicht von $E_B(Ga2p_{3/2}) = 1117,6$ eV für die Ein-Stufen Probe zu $E_B(Ga2p_{3/2}) = 1117,8$ eV für die Zwei-Stufen Probe. Die bestimmten Werte der Bindungsenergien beider Emissionslinien sind typisch für Chalkopyritverbindungen [136, 128]. Eine Übersicht zu Literaturdaten experimentell mit XPS bestimmter Rumpfniveau-Bindungsenergien von Cu, Ga und Se in Chalkopyrit-Verbindungen gibt Tabelle C.1 in Anhang C

Die Cu $2p_{3/2}$ -Linie zeigt keine zusätzliche Struktur oder Verbreiterung. Sie lässt sich gut durch ein einfaches Gauss-Lorentz-Profil nach Gleichung 6.82 anpassen. Die Ga

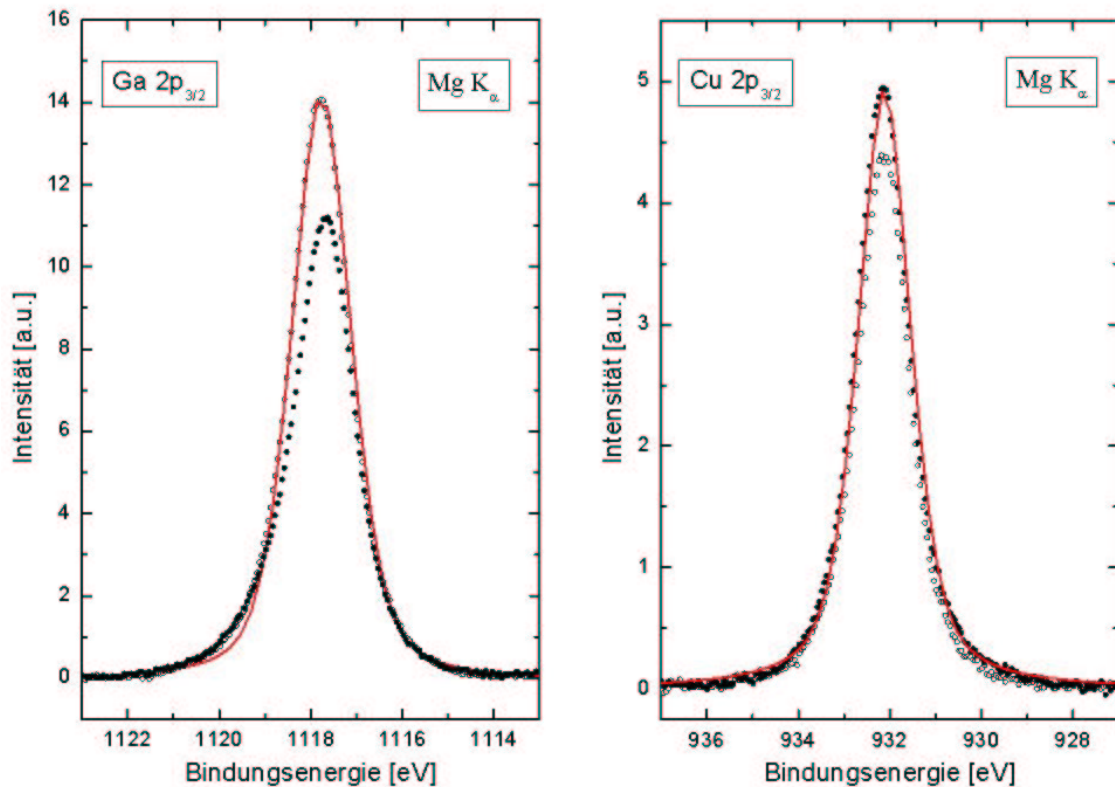


Abbildung 6.44: Detailspektrum der Ga $2p_{3/2}$ - (links) und Cu $2p_{3/2}$ -Linie (rechts) für ein- (geschlossene Punkte) und zweistufig prozessiertes CuGaSe₂ (offene Punkte). Die geschlossene Kurve zeigt eine Kurvenanpassung nach Gleichung 6.82.

$2p_{3/2}$ -Linie zeigt im Falle der Ein-Stufen Probe eine leichte Asymmetrie zu größeren Bindungsenergien hin und lässt sich nicht vollständig über Gleichung 6.82 reproduzieren. Für das Spektrum der Zwei-Stufen Probe gelingt diese Anpassung der Ga $2p_{3/2}$ -Linie besser.

Zu XPS-Messungen der Ga $2p_{3/2}$ -Linie in GaI₃-Verbindungen findet sich in der Literatur [137] eine Bindungsenergie von $E_B = 1119,8$ eV. Bei dieser Energie deutet sich im Ga $2p_{3/2}$ -Spektrum in Abb. 6.44 eine Schulterstruktur an. Insbesondere die Energiedifferenz zwischen dieser Schulterstruktur und der dominanten Ga $2p_{3/2}$ -Emission von 2,2 eV (Ein-Stufen Probe) liegt dabei im Bereich der Energiedifferenz zwischen gemessener Linienlage der I 3d-Hauptemission und der I 3d-*'shake-up'*-Emission.

Die Ergebnisse zur Analyse der I 3d- und Ga $2p_{3/2}$ -Emissionslinien zusammengefasst, müssen Ga-I Bindungen auf der Oberfläche der Ein-Stufen Probe angenommen werden. Ob es sich dabei um einfache Ga-I Moleküle, die während des Abkühlens der Probe nach Prozessende auf der Chalkopyritoberfläche adsorbiert sind, handelt, oder ob es sich um Komplexe Cu-(Ga-I)-Se-Verbindungen handelt, ist im Rahmen dieser Messungen nicht eindeutig zu entschlüsseln.

Der Nachweis von Ga-I Bindungen auf der Chalkopyrit Oberfläche der einstufig prozessierten CuGaSe₂-Dünnschicht bestätigt alle bisherigen Analysen und Ergebnisse die-

ser Arbeit zur Defektchemie und Reaktionskinetik während des ersten Prozessschrittes. Entsprechend sollte nach dem zweiten Prozessschritt, welcher ohne weitere Iod-Zufuhr auskommt, siehe Kapitel 3.3., weniger Jod auf der Probe zu finden sein. Genau diesen Trend zeigen die XPS-Messungen. Somit unterstützen die XPS-Ergebnisse die in Abschnitt 4.5 diskutierte Modell-Vorstellung zur Entstehung von Gallium Vakanzen während des ersten Prozessschrittes gemäß der Reaktionsgleichung 4.43.

Die Komposition - das [Ga]:[Cu]:[Se]-Verhältnis - der oberflächennahen Schicht lässt sich über Gleichung 6.84 aus den Flächenintegralen unter den einzelnen Linien berechnen. Wesentliche Fehlerquellen sind hier die nur näherungsweise bekannten Funktionen Transmission $T(E_{kin})$ und inelastische mittlere freie Weglänge $\lambda(E_{kin})$ der Elektronen. Daher werden im folgenden nur relative quantitative Angaben zur Komposition der oberflächennahen Schicht gegeben, welche für diese Analyse allerdings völlig ausreichend sind. Um den Fehler aus der nur sehr grob angenäherten Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen zu minimieren, wurden die Intensitäten benachbarter Emissionslinien - $I(\text{Cu } 2p)/I(\text{Ga } 2p)$ und $I(\text{Ga } 3p)/I(\text{Se } 3d)$ (Abb. C.2 in Anhang C) - relativ zueinander betrachtet. Zur Auswertung sind die benötigten Wirkungsquerschnitte (Z;a;h) der betrachteten Übergänge aus [138] entnommen. Der relative Fehler in den so bestimmten relativen Kompositionsdaten liegt bei $\pm 20\%$. In Tabelle 6.11 sind die aus der Auswertung der Flächenintegrale unter den einzelnen Linien ermittelten Elementkonzentrationen der oberflächennahen Schicht der einstufig prozessierten sowie der zweistufig prozessierten CuGaSe₂-Dünnschicht relativ zur Kupferkonzentration ($[Cu] = 1, 0$) angegeben.

Ebenfalls in Tabelle 6.11 angegeben sind die integrativ mit der Methode der **Röntgen Fluoreszenz Analyse (RFA)** bestimmten Elementkonzentrationen der gesamten Schicht.

Tabelle 6.11: *Relative Komposition der oberflächennahen Schichtregion (aus XPS-Daten) im Vergleich zur integrative Schichtkomposition, bestimmt mittels RFA. Alle Daten sind relativ zur Kupfer-Konzentration mit $[Cu] = 1, 0$ angegeben.*

		[Cu]	[Ga]	[Se]			[Cu]	[Ga]	[Se]
Ein-Stufen Probe	XPS:	1,0	2,2	4,0	RFA:	1,0	1,0	2,0	
Zwei-Stufen Probe	XPS:	1,0	2,9	5,4	RFA:	1,0	1,1	2,1	

Die Analyse der Volumenkomposition mit RFA ergibt für die Ein-Stufen Probe ein nahezu stoichiometrisches $[Cu] : [Ga] : 1/2 [Se]$ -Verhältnis, für die Zwei-Stufen Probe ein nur geringfügig Cu-verarmtes Verhältnis. Hingegen ist die Komposition der oberflächennahen Schicht, bestimmt mit XPS, in beiden Fällen deutlich an Kupfer verarmt.

Einschub: Sämtliche in dieser Arbeit mit XPS untersuchten Proben (auch Luftkontaminierte) wurden im Hinblick auf ihre oberflächennahe Schicht-Zusammensetzung ausgewertet. Es zeigte sich, dass insbesondere die Komposition zweistufig prozessierter Proben mit einer statistischen Schwankungsbreite von $\pm 30\%$ um den stöchiometrischen Wert einer 1:3:5 ODC-Phase schwankt.

Die Beobachtung einer Cu-verarmten Chalkopyritoberfläche ist aus der Literatur hinreichend bekannt [134, 128, 132, 139]. Insbesondere die bestimmte Komposition der oberflächennahen Region der Zwei-Stufen Probe deutet dabei auf die Bildung einer 1:3:5-Defektphase hin. Wie in Abschnitt 2.3 eingeführt, tendieren Chalkopyrite bei starkem Abweichen von der idealen Stöchiometrie (1:1:2) zur Bildung periodisch im Gitter verteilter neutraler Defektkomplexe. Im Falle des Cu-verarmten CuGaSe₂ handelt es sich um den Defektkomplex ($2V_{Cu} + Ga_{Cu}$). Die Periodizität der Defektverteilung führt dann zur Bildung einer stabilen Defektphase des Chalkopyriten.

Solche ODC-Phasen konnten jedoch bis heute als sekundäre Defektphasen nicht eindeutig in Chalkopyrit-Dünnschichten nachgewiesen werden. Auch durch alle im Rahmen dieser Arbeit erfolgten strukturellen Analysen konnten die Existenz derartiger Defektphasen in den Schichten nicht einwandfrei bestätigt werden. Oberflächensensitive Strukturuntersuchungen an PVD-prozessierten Cu(In_{1-x},Ga_x)Se₂-Dünnschichten deuten für diese Chalkopyrit-Verbindungen auf einen $[Cu]/([In]+[Ga])$ -Gradienten hin, welcher sich bis zu 50 nm tief in das Volumen der Schicht erstrecken kann [140].

6.2.3 CPIP-Spektroskopie an CVD-CuGaSe₂

Aufgrund der beobachteten Kompositionsvariationen im oberflächennahen Bereich in der Größe einiger Atomprozent können Veränderungen der Bandstruktur in diesem Bereich nicht ausgeschlossen werden. Dies ist die Motivation der im folgenden Abschnitt vorgestellten Analyse der Bandkanten der oberflächennahen Schicht mittels kombinierter Photoelektronen- und inverser Photoelektronen-Spektroskopie.

Wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, erlaubt die UHV Kammer neben Photoelektronen- auch inverse Photoelektronenspektroskopie-Untersuchungen an einer Probe in derselben Apparatur. Aufgrund des thermischen und elektronischen Gleichgewichtes aller Komponenten kann die Fermienergie E_F bei beiden Spektroskopien als Konstante betrachtet und somit zur Eichung der Energieachse verwendet werden (Details siehe [127]). Folglich lassen sich Photoelektronenemissions- und inverse Photoelektronenemissionsspektren auf einer gemeinsamen Energieachse als CPIP-Spektren darstellen [141]. Da diese sowohl die besetzte als auch die unbesetzte Zustandsdichte beinhalten, lässt sich aus diesen sehr einfach die fundamentale Bandlücke der oberflächennahen Schicht eines Halbleiters bestimmen. CPIP-Spektren von ein- und zweistufig gewachsenen CuGaSe₂-Schichten sind in Abb. 6.45 dargestellt.

Zur Bestimmung der Bandlücke E_G wird an den führenden Bereich der Kante in beiden Spektren eine Gerade angepasst, deren Schnittpunkt mit dem linear angenäherten Untergrundsignal die jeweilige Position des Valenzbandmaximums (VBM) sowie des Leitungsbandminimums (LBM) angibt (lineare Extrapolation). Für verschiedene Halbleitermaterialien [142, 143] konnte eine relativ gute Übereinstimmung zwischen der so bestimmten Bandlücke dieser Materialien und der optisch bestimmten Bandlücke nachgewiesen werden.

Die Polykristallinität der hier untersuchten CuGaSe₂-Dünnschichten - siehe dazu Abb. 3.8 - erleichtert diese Analyse, da durch die eher zufällige Orientierung der Kristallite die k -parallel Abhängigkeit (entsprechend Gleichung 6.80) der Übergänge nicht

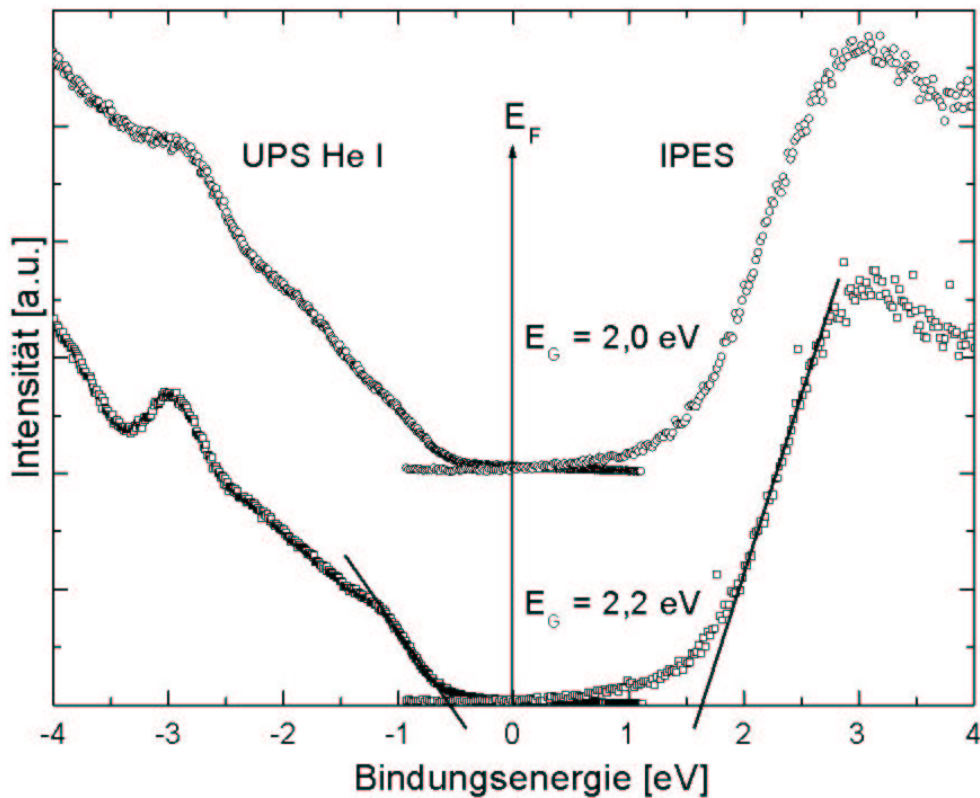


Abbildung 6.45: CPIP-Spektren der Bandkanten von einstufig (unten) und zweistufig (oben) gewachsenen polykristallinen CuGaSe_2 -Schichten. Ebenfalls angegeben sind die bestimmten Bandlücken E_G der Probenoberflächen.

mehr auflösbar ist. Die Messung erfolgt bei beliebiger Probenausrichtung zum Detektor integrativ über alle Winkel in Abbildung 6.1 und damit auch über alle Werte für k -parallel. Die mit k -senkrecht korrelierte Abhängigkeit der Übergänge von der Anregungsenergie (Gleichung 6.81) bleibt jedoch bestehen.

So wurde in [144] am Beispiel von ZnSe eine Verschiebung des VBM von -0.3 meV mit steigender Anregungsenergie beobachtet. In dieser Arbeit konnte für die zwei zur Verfügung stehenden UV-Anregungsenergien, HeI = $21,22 \text{ eV}$ und HeII = $42,02 \text{ eV}$, keine Verschiebung des VBM mit der Anregungsenergie beobachtet werden.

Die energetische Weite der Bandlücke setzt sich schließlich additiv aus den beiden Werten E_{VBM} und E_{LBM} zusammen. Für die einstufig gewachsene Schicht ergeben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} E_{VBM} &= 0,60 (\pm 0,05) \text{ eV} \\ E_{LBM} &= 1,60 (\pm 0,10) \text{ eV} \\ E_{GAP} &= 2,20 (\pm 0,15) \text{ eV} \end{aligned}$$

Für die zweistufig gewachsene Schicht ergeben sich die folgenden etwas geringeren Werte:

$$\begin{aligned}
 E_{VBM} &= 0,50 (\pm 0,05) \text{ eV} \\
 E_{LBM} &= 1,50 (\pm 0,10) \text{ eV} \\
 E_{GAP} &= 2,00 (\pm 0,15) \text{ eV}
 \end{aligned}$$

Es zeigt sich, in Analogie zu Untersuchungen von CuInSe₂-Oberflächen [129], dass die mittels CPIP ermittelte Bandlücke der oberflächennahen Schichtregion der im Rahmen dieser Arbeit mit dem offenen CVD-Verfahren präparierten CuGaSe₂-Dünnschichten im Vergleich zur optischen Bandlücke der Schichten (siehe Kapitel 5.2.) um ca. 400-500 meV aufgeweitet ist.

Im Falle des CuInSe₂ und des Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ (mit $x \leq 0,3$) [129, 127, 139] führt diese Bandlückenaufweitung zu einer Invertierung der oberflächennahen Schicht bzgl. ihrer Dotierung. Während im Volumen dieser Chalkopyrite p-Leitung nachgewiesen wurde, konnte anhand der Lagen der Bandkanten relativ zum Fermi-niveau n-Leitung in der oberflächennahen Schicht nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu reicht die Bandlückenaufweitung im Falle des hier untersuchten CuGaSe₂ nicht aus, um eine Invertierung in der oberflächennahen Schicht zu erzeugen.

Dieses steht wiederum im Einklang mit den theoretischen Vorgaben zu den Grenzen der Dotierbarkeit von CuGaSe₂ durch Selbstkompensationseffekte, siehe dazu Kapitel 2.4. Auf der Basis von Gleichung 2.2 konnte eine theoretische obere Grenzenergie für die Lage des Fermi Niveaus relativ zum Valenzbandmaximum ($E_F = 680 \text{ meV}$) berechnet werden, bei deren Überschreiten die Bildungsenthalpie des Punktdefektes V_{Cu} (dominanter Akzeptor in intrinsisch dotiertem CuGaSe₂) negativ wird, dieser sich folglich 'spontan' bildet. Für die beiden oben vorgestellten Messungen zur Bandlückenaufweitung im oberflächennahen Bereich von CuGaSe₂-Dünnschichten ist die Energiedifferenz zwischen dem Fermi-niveau und dem Valenzbandmaximum kleiner als diese Grenzenergie und damit im Rahmen der theoretischen Voraussage.

Abschließend wird auf den beobachteten Unterschied in der Größe der Bandlücke der oberflächennahen Schichtregion zwischen der Ein- und der Zwei-Stufen CuGaSe₂-Dünnschicht eingegangen.

Im Rahmen der Diskussion zur Bandlückenaufweitung als Resultat einer zunehmenden Kupfer-Verarmung ist dieser Unterschied nicht zu erklären. Die oberflächennahe Schichtregion der Zwei-Stufen Probe ist Kupfer-ärmer als die der Ein-Stufen Probe (siehe Tabelle 6.11). Sie weist hingegen die kleinere Bandlücke ($E_G = 2,0 \pm 0,15 \text{ eV}$) auf.

Die in Abschnitt 6.2.2. aufgestellte Hypothese der Bildung einer Cu-(Ga-I)-Se-Festphase im oberflächennahen Bereich der einstufig prozessierten CuGaSe₂-Dünnschicht ist eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung. Gestützt wird diese These insbesondere durch die beobachtete 'shake up'-Bandlücke im I 3d_{5/2}-Spektrum in Abb. 6.43, welche sich aus der Differenz zwischen der 'shake up'-Emissionslinie des angeregten Ions und der dominanten I 3d_{5/2}-Emissionslinie des Ions im Grundzustand zu etwa 2,4 eV ergibt. Dieser Wert ist vergleichbar mit der gemessenen Bandlücke dieser Probe von $(2,2 \pm 0,15) \text{ eV}$ und kann als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband verstanden werden.

Daraus folgt, dass die mit CPIP bestimmte Bandlücke der oberflächennahen Schichtregion der Ein-Stufen CuGaSe₂-Dünnschicht einer Cu-(Ga-I)-Se-Festphase zugeschrieben

werden muss. Da die Differenz der bestimmten Bandlücken der Ein- und der Zwei-Stufen Probe mit 0,2 eV im Bereich des Fehlers der CPIP-Messung liegt, bleibt die Interpretation dieser Daten letztlich jedoch offen.

6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 6

- Die mit XPS gemessenen Jod-Konzentrationen und der Bindungscharakter sowie die Beobachtung von (Ga-I)-Bindungen im oberflächennahen Bereich einstufig prozessierter CuGaSe_2 -Dünnschichten belegen das in Kapitel 4.5. diskutierte Modell zur Bildung tiefer Defekte in CVD- CuGaSe_2 aus dem Ein-Stufen Prozess.
- CVD-gewachsene CuGaSe_2 -Dünnschichten weisen (unabhängig vom Prozess) eine Kupfer-verarmte Schichtkomposition im oberflächennahen Bereich auf.
- CPIP-Messungen zeigen eine gegenüber der optischen Bandlücke der Dünnschichten (unabhängig vom Prozess) um über 400 meV aufgeweitete Bandlücke der oberflächennahen Schichtregion.
- Alle mittels (inverser) Photoelektronenspektroskopie gewonnene Daten zur Komposition und elektronischen Struktur der oberflächennahen Schicht belegen sehr anschaulich das in Kapitel 5.3. aufgestellte Modell einer Zwei-Schicht Defektverteilung in CVD- CuGaSe_2 -Dünnschichten. Dies gilt sowohl für ein- als auch für zweistufig prozessierte CuGaSe_2 -Dünnschichten.