

Anhang A

Der Photolumineszenz-Messplatz

Der in dieser Arbeit verwendete Messaufbau zur Photolumineszenzspektroskopie wird detailliert in [145] beschrieben. In dieser Arbeit wurde die 514,5 nm Laserlinie eines Argon-Ionenlasers der Firma Coherent (Typ: Innova 90) verwendet. Die Variation der Anregungsleistungsdichte im Bereich von $0,1 \text{ mW/cm}^2$ bis 100 W/cm^2 erfolgte durch Graufilter bekannter Transparenz.

Der in vertikaler Richtung justierbare Probenhalter befand sich in einem Helium-Durchflusskryostaten der Firma Oxford. Die Temperaturregelung erfolgte computergesteuert im Bereich zwischen 5 und 300 K.

Das von der Probe emittierte Lumineszenzlicht wurde durch ein optisches Linsensystem auf den Eintrittspalt eines Doppelmonochromators (Spex 1680) mit 0,22 m Brennweite abgebildet. Für den in dieser Arbeit untersuchten Messbereich zwischen 700 und 1200 nm wurde eine Gitter mit 600 Strichen/mm und einer Blazewellenlänge von 1000 nm verwendet. Die lineare reziproke Dispersion des Monochromators betrug $3,6 \text{ nm/mm}$. Mit einer Spaltbreite von 0,5 mm konnte so eine Auflösung von 2 nm erreicht werden.

Die Detektion des spektral zerlegten Lichtes erfolgte mit einem stickstoffgekühlten Photomultiplier (Hamamatsu R3236). Die weitere Signalverarbeitung erfolgte mittels Lock-In-Technik.

Die Steuerung des Messablaufs sowie die Aufzeichnung der Messdaten erfolgte über Labview-Programmrountinen. Jedes aufgenommene Spektrum wurde anschließend mit der aus Kalibriermessungen bekannten spektralen Empfindlichkeit der Messapparatur korrigiert.

Anhang B

Messungen zur Leitfähigkeit

Der große optoelektronische Unterschied zwischen Ein- und Zwei-Stufen Proben zeigt sich insbesondere in der Leitfähigkeit. Generell beobachtet man nach dem Ausheizschritt einen Anstieg in der Dunkel- und Photoleitfähigkeit der Probe um 2 bis 3 Größenordnungen. Abbildung B.1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit einer CVD-CuGaSe₂-Dünnschicht vor (links) und nach dem zweiten Prozessschritt (rechts).

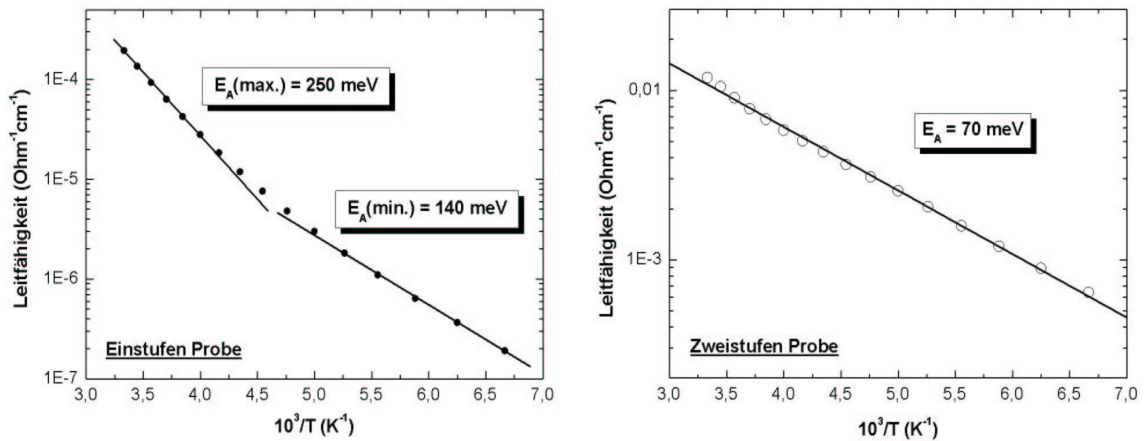


Abbildung B.1: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von CVD-CuGaSe₂-Dünnschichten nach dem ersten Prozessschritt (geschlossene Kreise, links) und nach dem zweiten Prozessschritt (offene Kreise, rechts). Die Geraden entsprechen Anpassungen an die linearen Bereiche der experimentellen Daten. Weiterhin sind die über Gleichung B.1 bestimmten Aktivierungsenergien E_A in den Graphen angegeben.

Die Daten sind in der Van-der-Pauw Geometrie [146] zur Messung der Leitfähigkeit bestimmt worden. Details zum Hall-Messplatz finden sich in [37]. Die thermische Aktivierungsenergie der Dunkelleitfähigkeit lässt sich in der Arrhenius-Darstellung in Abbildung B.1 als Steigung einer linearen Kurvenanpassung über Gleichung B.1 bestimmen.

$$\sigma_d = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (\text{B.1})$$

wobei σ_d die Dunkelleitfähigkeit, σ_0 eine Konstante, E_A die thermische Aktivierungsenergie der Dunkelleitfähigkeit, k die Boltzmannkonstante und T die Proben temperatur ist. Für Ein-Stufen Proben ergibt sich nach Abbildung B.1 keine konstante Aktivierungsenergie im untersuchten Temperaturbereich. Die bestimmte maximale ($E_A = 250$ meV) und minimale Aktivierungsenergie ($E_A = 140$ meV) liegen deutlich über der für die Zwei-Stufen Probe bestimmten annähernd konstanten Aktivierungsenergie ($E_A = 70$ meV). Gleichung B.1 gilt allerdings nur näherungsweise für einkristallines, schwach dotiertes Material mit dominierender Bandleitung im untersuchten Temperaturbereich. Vernachlässigt wird in der Kurvenanpassung insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit μ der Ladungsträger. Diese lässt sich aus gleichzeitiger Messung von Hall-Spannung und Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur gewinnen [37].

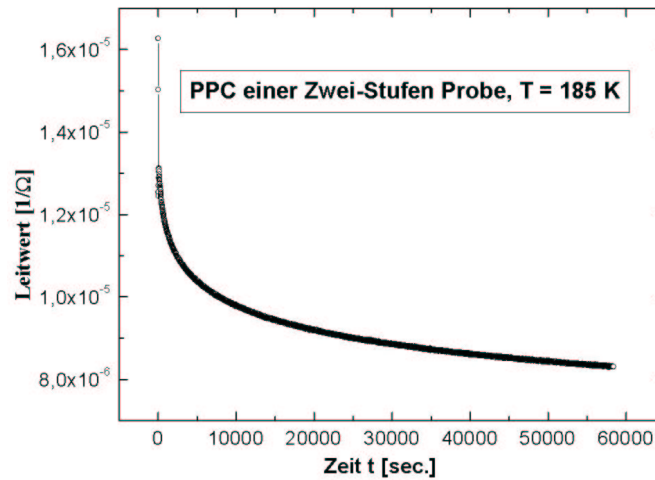


Abbildung B.2: Für CVD-CuGaSe₂ typische Zeitabhängigkeit des Leitwerts. Die Probe wurde zunächst über einen Zeitraum von 30 min. beleuchtet. Der erste Messpunkt bei $t = 0$ sec. gibt daher den gesättigten Leitwert unter Beleuchtung wieder.

Der Effekt der persistenten Photoleitung (PPC) macht stabile elektrische Messungen, wie sie zur Datenaufnahme während einer Hall-Messung nötig sind, nahezu unmöglich. Chalkopyrite [147], insbesondere CuGaSe₂ [148], zeigen Veränderungen in ihrer Dunkelleitfähigkeit nach Beleuchtung auf Zeitskalen von mehreren Stunden. Abbildung B.2 zeigt diesen Effekt am Beispiel einer Ga-reichen Zwei-Stufen Probe. Der Leitwert dieser Probe verändert sich auch nach Stunden der Lagerung in völliger Dunkelheit noch deutlich. Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit präparierte und charakterisierte Ein- und Zwei-Stufen Proben zeigten keine ausreichend stabilen Leitwerte zur weiteren Charakterisierung der Proben mittels Hall-Effekt.

Anhang C

Ergänzende XPS-Messungen

XPS-Übersichtsspektrum einer Luft-kontaminierten Proben

Abbildung C.1 zeigt XPS-Übersichtsspektren einer über einen Monat an Luft gelagerten CuGaSe₂-Dünnschicht vor (unten) bzw. nach dem Sputtern der Probe über 15 min. mit 50 eV Argon-Ionen. Alle Linien im Spektrum sind entsprechend ihrer Elementzugehörigkeit sowie ihres Übergangscharakters gekennzeichnet. Neben Linien der Elemente Cu, Ga und Selen finden sich auch Emissionslinien der Elemente Jod, Natrium, Sauerstoff und Kohlenstoff. Dabei handelt es sich allerdings um Oberflächenverunreinigungen, wie der Intensitätsverlust dieser Linien nach der Sputterbehandlung der Probe zeigt.

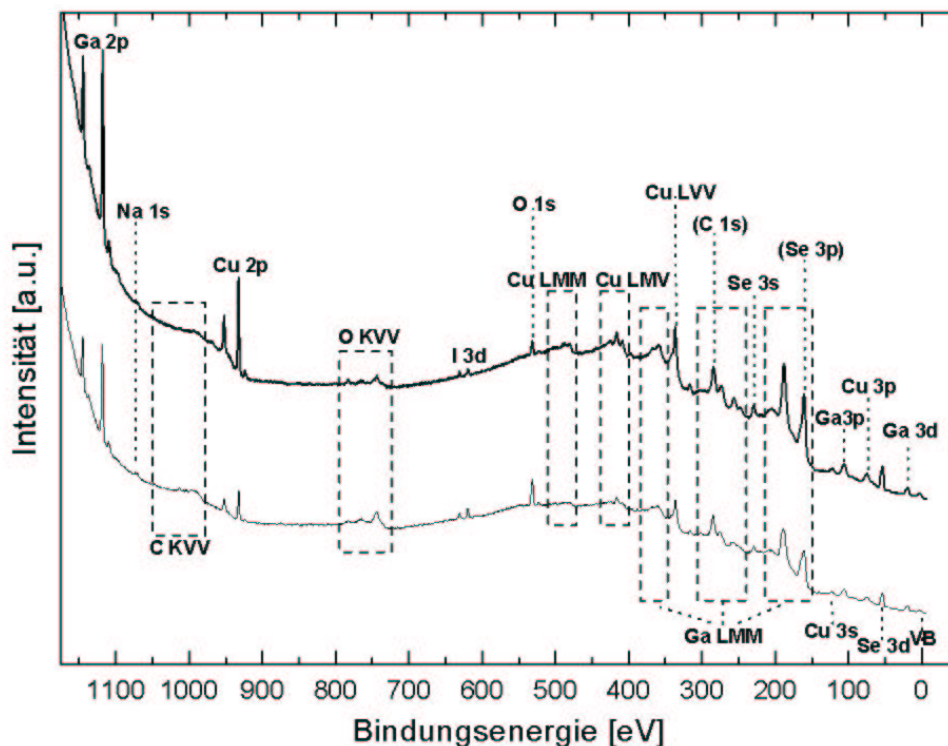


Abbildung C.1: XPS-Übersichtsspektren, unten: unbehandelte Probe, etwa einen Monat an Luft gelagert; oben: Probe nach 15 min. sputtern mit 50 eV Argon-Ionen und einem Probenstrom von ca. 70 nA.

XPS-Detailspektren der Se 3d- und Ga 3d_{5/2}-Emissionslinie

In Abbildung C.2 sind die Detailspektren der Se 3d- (links) und Ga 3d_{5/2}-Emissionslinie (rechts) für Ein- (geschlossene Kreissymbole) und Zwei-Stufen CuGaSe₂-Dünnschichten (offene Kreissymbole) dargestellt. Die Detailspektren sind um einen in erster Näherung linearen, von Sekundärelektronen dominierten Untergrund korrigiert.

Aus den Intensitätsmaxima ergibt sich die Bindungsenergie des Ga 3d_{5/2}-Niveaus zu $E_B(\text{Ga}3d_{5/2}) = 19,3$ eV für die Ein-Stufen Probe bzw. $E_B(\text{Ga}3d_{5/2}) = 19,4$ eV für die Zwei-Stufen Probe sowie die Bindungsenergie des Se 3d-Spin-Bahn-Dubletts zu $E_B(\text{Se}3d) = 54,1$ eV für die Ein-Stufen Probe bzw. $E_B(\text{Se}3d) = 54,0$ eV für die Zwei-Stufen Probe.

In Korrelation zur Intensitätszunahme der Ga 2p_{3/2}-Emissionslinie zeigen beide Emissionslinien eine Intensitätszunahme nach der zweiten Prozessstufe.

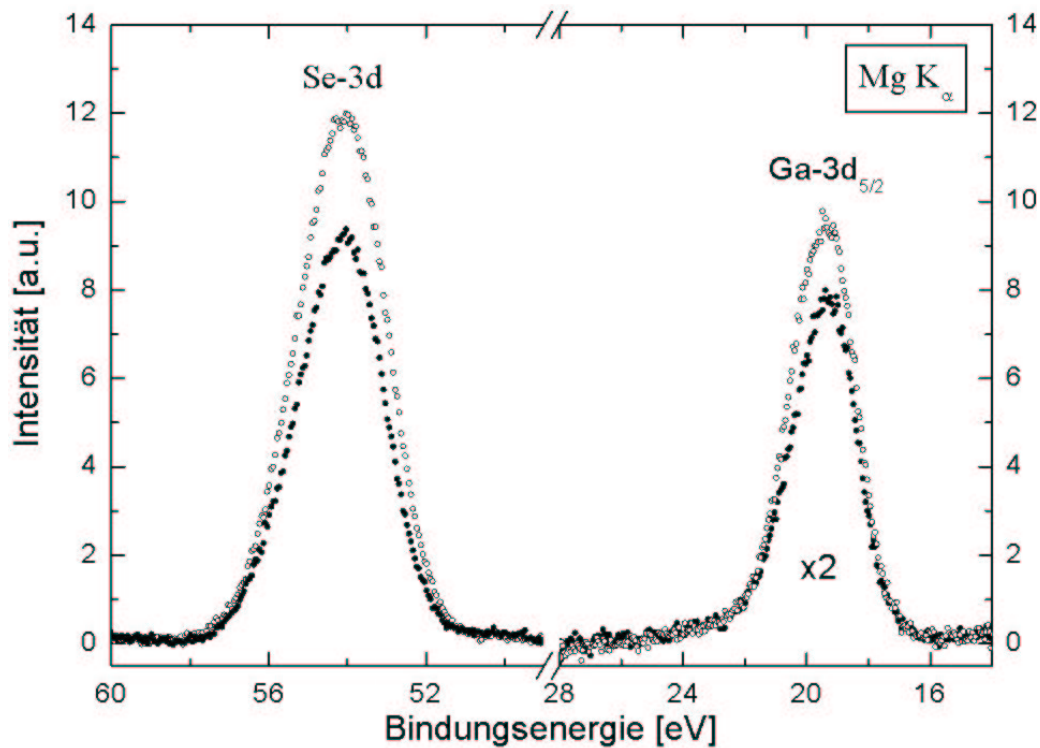


Abbildung C.2: XPS-Detailspektrum der Se 3d- (links) und Ga 3d_{5/2}-Emissionslinie (rechts) für Ein- (geschlossene Kreissymbole) und Zwei-Stufen CuGaSe₂-Dünnschichten (offene Kreissymbole).

Rumpfniveau Bindungsenergien in Cu(In,Ga)Se₂-Verbindungen

In Tabelle C.1 sind die aus den Auswertungen der Detailspektren bestimmten Rumpfniveau-Bindungsenergien der Ein- und Zwei-Stufen CuGaSe₂-Dünnschicht angegeben. Darunter finden sich die Rumpfniveau-Bindungsenergien einer über einen Monat an Luft gelagerten Sauerstoff- (O) und Kohlenstoff- (C) kontaminierten CVD-CuGaSe₂-Dünnschicht.

Im weiteren sind mehrere experimentelle Literaturwerte, am *Cu(In,Ga)Se₂*-System bestimmt, zusammengetragen. Abschließend finden sich Literaturwerte von Rumpfniveau-Bindungsenergien für molekulares I₂ sowie zu den für diese Arbeit interessanten Verbindungen CuI [149], NaI [125] und GaI₃ [137].

Tabelle C.1: Zusammenstellung der experimentell an Ein- und Zwei-Stufen sowie an einer O- und C-kontaminierten CuGaSe₂-Dünnschichten bestimmten Bindungsenergien (in [eV], relativ zu E_F) sowie Literaturwerte zu Rumpfniveau-Bindungsenergien von für diese Arbeit interessanten Verbindungen.

	<i>Cu2p_{3/2}</i>	<i>Ga2p_{3/2}</i>	<i>Ga3d_{5/2}</i>	<i>Se3d</i>	Na 1s	<i>I3d_{5/2}</i>
Ein-Stufen Probe	932,2	1117,6	19,3	54,1	1072,3	619,5
Zwei-Stufen Probe	932,2	1117,8	19,4	54,0	1072,3	619,5
O,C kontam. Probe	932,3	1118,4	19,9	54,4		619,5
CIGS-[136]	932,4	1117,8	19,7	54,1		
CIGS-[134]			≈ 20	54,4	1072,3	
CIGS-[128]	932,3	1117,8		54,6	1072,0	
CIGS-[132]				54,3	1072,3	
GaI₃-[137]		1119,8	21,5			
CuI-[149]	932,4					619,6
NaI-[125]					1072,5	618,5
I₂-[130]						619,5

Anhang D

Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bezeichnung
AAS	Atom Absorptions-Spektroskopie
BB	Band-Band Rekombination
BX	Gebundenes Exziton (engl.: Bound Exiton)
CBM	Leitungsbandminimum (engl.: Conduction Band Minimum)
CPM	(engl.: Constant Photocurrent Method)
CVD	Chemische Gasphasendeposition (engl.: Chemical Vapour Deposition)
CVT	Chemischer Gasphasentransport (engl.: Chemical Vapour Transport)
CPIP	(engl.: Combined Photoelectron And Inverse Photoelectron Spektroskopie)
DAP	Donator-Akzeptor-Paar
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: Energy Dispersive X-Ray Analysis)
FB	Band-Defekt-Rekombination (engl.: Free-to-Bound Transition)
FX	Freies Exziton
KCN	Kaliumcyanidlösung
MBE	Molekular Strahl Epitaxie (engl.: Molecular Beam Epitaxy)
MOCVD	Metall Organische Gasphasendeposition (engl.: Metal Organic Chemical Vapour Deposition)
PDS	Photothermische Deflektionsspektroskopie
PE	Übergangsenergie (engl.: Peak Energy)

Abkürzung	Bezeichnung
PL	Photolumineszenz
PPC	Persistente Photoleitfähigkeit (engl.: Persistent Photoconductivity)
PVD	Physikalische Gasphasendeposition (engl.: Physical Vapour Deposition)
RFA	Röntgen Fluoreszenz Analyse
SEM	Raster Elektronenmikroskopie (engl.: Scanning Electron Microscopy)
VBM	Valenzbandmaximum
XPS	(engl.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

Konstante	Wert	Einheit	Bezeichnung
e, q	$1.602 \cdot 10^{-19}$	As	Elementarladung
ϵ_0	$8.854 \cdot 10^{-12}$	$\text{As}(\text{Vm})^{-1}$	Dielektrizitätskonstante
m_0	$9.11 \cdot 10^{-31}$	kg	Elektronenmasse
h	$6.626 \cdot 10^{-34}$	J s^{-1}	Plank'sche Konstante
k	$1.381 \cdot 10^{-23}$	J K^{-1}	Boltzmannkonstante
c	$2,9979 \cdot 10^8$	m/s	Lichtgeschwindigkeit

Symbol	Einheit	Bezeichnung
a	1	Kristallachse
a	[m]	Bohrradius
α	$[\text{m}^{-1}]$	Absorptionskoeffizient
A	$[\text{m}^2]$	Fläche
$A_{1,2,3}$		Akzeptor 1, 2, 3
$D_{1,2}$		Donator 1, 2
c	1	Kristallachse, z-Richtung
d	[m]	Abstand, Dicke
D^0		Neutraler Donator
D^-		e^- besetzter Donator
ΔH	[eV]	Enthalpie
ΔH_{298}	[eV]	Standardenthalpie
Δ_{CF}	[eV]	Kristallfeldaufspaltung
Δ_{S0}	[eV]	Spin-Bahn-Wechselwirkung
ϵ_r		Relative Dielektrizitätszahl
ϵ_c	[meV]	Abriß Phononenenergie

Symbol	Einheit	Bezeichnung
E_B	[eV]	Bindungsenergie von Elektronen relativ zum Fermi-niveau
E_A	[eV]	Ionisierungsenergie eines Akzeptors
E_C	[eV]	Leitungsbandminimum
E_D	[eV]	Ionisierungsenergie eines Donators
E_F	[eV]	Fermi-Energie
E_G	[eV]	Bandlücke
E_V	[eV]	Valenzbandmaximum
η	[%]	Wirkungsgrad
F	[m ⁻²]	Photonenfluss
I	[A]	Stromstärke
I_{ph}	[A/cm ²]	Photostrom
λ	[m]	Wellenlänge
λ	[m]	mittlere freie Weglänge
m	[kg]	Masse
m_e	[kg]	effektive Elektronenmasse
m_h	[kg]	effektive Lochmasse
μ	[m ² /(Vs)]	Beweglichkeit
μ_e	[m ² /Vs]	Beweglichkeit der Elektronen im Leitungsband
μ_h	[m ² /Vs]	Beweglichkeit der Löcher im Valenzband
ν	[s ⁻¹]	Frequenz
N_A	[m ⁻³]	Dichte der Akzeptoren
N_C	[m ⁻³]	Effektive Zustandsdichte im Leitungsband
N_D	[m ⁻³]	Dichte der Donatoren
N_V	[m ⁻³]	Effektive Zustandsdichte im Valenzband
R	[m ⁻³ s ⁻¹]	Rekombinationsrate
σ	[(Ωm) ⁻¹]	Spezifische Leitfähigkeit
σ_{ph}	[(Ωm) ⁻¹]	Photo-Leitfähigkeit
σ_d	[(Ωm) ⁻¹]	Dunkel-Leitfähigkeit
G	[J]	freie Gibbs Energie
C_p	[kJkg ⁻¹ K ⁻¹]	spez. Wärmekapazität
p	[bar]	Druck
n, n_i	[mol]	Stoffmenge
n_e	m ⁻³	freie Elektronenkonzentration
n_h	m ⁻³	freie Löcherkonzentration
Φ	eV	Austrittsarbeit
E_f	eV	Energie des Endzustandes
E_i	eV	Energie des Anfangszustandes
$Q_{1,2,3,4,5}$	[ml/min]	Reaktorflüsse
T	[K]	absolute Temperatur
Θ_D	[K]	Debye Temperatur
$\tau_{rec}^{n,h}$	[s]	Lebensdauer der Elektronen bzw. Löcher
V	[V]	Spannung
Ξ	[K]	Einstein Temperatur

