## Elektroreflexion an CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen im Hinblick auf die Optimierung der Prozeßparameter bei der Absorber-Herstellung

von Dipl.-Phys. Ralf Henninger aus München

Vom Fachbereich 4 (Physik) der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades *Doktor der Naturwissenschaften* genehmigte Dissertation

> Berlin 2000 D 83

### Promotionsausschuß

Vorsitzender: Prof. Dr. P. Zimmermann

- 1. Berichter: Prof. Dr. C. Thomsen
- 2. Berichter: Prof. Dr. I. Broser
- 3. Berichter: Prof. Dr. D. Bräunig (HMI)

Tag der Abgabe: 12. Oktober 2000

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 23. November 2000

### Zusammenfassung

Mit einem neuen sequentiellen Verfahren wurden CuInS<sub>2</sub>-Dünnfilme für die Solarzellen-Anwendung hergestellt. Die Qualität dieser Schichten und damit der Solarzellenwirkungsgrad hängen von den Prozeßparametern des sequentiellen Prozesses ab. Elektroreflexion wurde als Meßverfahren zur Charakterisierung der fertigen Solarzellen eingesetzt. Dieses Verfahren ist geeignet um optische Eigenschaften, wie die Bandlückenenergie, zu bestimmen und Fremdphasen in der Nähe des pn-Überganges sowie Defekte im Halbleiter nachzuweisen. In Elektroreflexionsmessungen an den hergestellten Dünnfilmsolarzellen zeigte sich deutlich eine Abhängigkeit des Schichtwachstums von den Prozeßparametern Kupfer-Indium-Verhältnis und Sulfurisierungstemperatur. Aus Korrelation der Elektroreflexionsergebnisse mit Photolumineszenz-, der Röntgenbeugungs- und Quantenausbeutemessungen wurde ein Modell zur Schichtbildung von CuInS<sub>2</sub> abgeleitet. Solarzellen aus optimierten CuInS<sub>2</sub>-Schichten lieferten einen bestätigten Wirkungsgrad von 12,5% bezogen auf die aktive Solarzellenfläche. Dies ist der höchste Wirkungsgrad, der für diesen Typ von Solarzelle bisher erreicht wurde.

### Abstract

CulnS<sub>2</sub> thin film solar cells were prepared by a new sequential process. The quality of these layers and the conversion efficiency of the solar cells depends on the process parameters of the sequential process. Electroreflectance measurements are used to characterize these solar cells. This method is suitable to measure optical properties like band gap energy and to detect secondary phases in the vicinity of the heterojunction and defects in the semiconductor. Electroreflectance measurements of the thin film solar cells shows clearly a dependence of film growth from the process parameters copper to indium ratio and sulfurization temperature. From the correlation of electroreflectance results with photoluminescence, X-ray-diffraction and external quantum efficiency measurements a model of film growth was derived. Solar cells made from optimized CulnS<sub>2</sub> films reach an active area efficiency of 12,5 %. This is the best efficiency reported so far for this type of solar cell.

Für Claudia, Annalena und Amelie

# Inhaltsverzeichnis

1.	. Einleitung	1
2.	. Chalkopyritsystem	3
	2.1 Kristallstruktur	
	2.2 Bandstruktur	7
2	Probanharstallung	11
э.		11
	3.1 Absorbernerstellung im sequentiellen Prozeis	
	3.1.1 Magnetron-Sputtern	
	3.1.2 Probenvorbereitung	
	3.1.3 Sputtern	
	3.1.4 Sulfurisierung	23
	3.2 Solarzellen	26
	3.2.1 Abscheidung der Fensterschichten und Kontaktierung	
	3.2.2 Module	28
4	Flektroreflexion	31
т.	4.1. Dielektrische Euptrien	21
	4.1 Dielektinsche Funktion	ا دی. دد
	4.1.1 Elektromagnetische weiten in Materie	ےدعد
	4.1.2 Kramers-Kromy-Relationen	
	4.1.4 Kritische Punkte der Bandstruktur.	
	4.2 Elektroreflexion in der Kleinfeld-Näherung	41
	4.2.1 Dritte Ableitungsform	41
	4.2.2 Generalisierte Form	48
	4.3. Strukturen in der Elektroreflexion unterhalb der Bandlücke	50
	4.3.1 Elektroabsorption von Band-Band-Übergängen	50
	4.3.2 Elektroreflexion von gebundenen Zuständen	
	4.3.3 Elektroabsorption von Defekten	
5.	. ER/PR an CuInS₂ und Diskussion	57
	5.1 Versuchsaufbau	57
	5.1.1 Elektrischer Meßaufbau	57
	5.1.2 Optischer Meßaufbau	60
	5.2 Band-Band-Übergänge	
	5.2.1 Valenzbandaufspaltung.	
	5.2.2 Interferenzeffekte	68
	5.3 Defektübergänge	77
	5.3.1 Messungen bei Raumtemperatur	77
	5.3.2 Messungen bei tiefen Temperaturen	81

5.4 Variation der Prozeßparameter	86
5.4.1 Phasendiagramme von Kupfer- und Indiumsulfid	86
5.4.2 Variation des Kupfer-Indium-Verhältnisses	92
5.4.3 Variation der Sulfurisierungstemperatur.	103

### 6. Zusammenfassung

7. Anhang	111
7.1 Daten zum CulnS <sub>2</sub>	111
7.2 Material-Daten	113
7.3 Farbtafel (CIE-Modell)	115
7.4 Geräteliste (siehe Abschnitt 5.1)	116
7.5 Anpassungsparameter	117
7.6 REM-Bilder zur Prozeßvariation	119
7.7 JCPDS XRD-Spektren	120
7.8 Quantenausbeute	121
7.9 Formelzeichen	122
7.10 Abkürzungsverzeichnis	125

### 8. Literaturverzeichnis

# 1. Einleitung

Die Stromerzeugung aus Solarzellen spielt trotz der Verknappung fossiler Brennstoffe und schwindender Akzeptanz von Atomenergie zur Deckung des Weltenergiebedarfs noch keine Rolle, da die zur Verfügung stehenden Materialien und photovoltaischen Systeme im Kostenvergleich zu anderen Energieträgern um den Faktor 3 ... 5 teuerer sind [Wett 97]. Die Kosten werden angeglichen durch größere Modulwirkungsgrade, größere Stückzahlen und einen höheren Automatisierungsgrad bei der Herstellung von Solarzellen und Modulen. Zur Zeit läßt sich keine Abschätzung darüber machen, welche Technologie und welches Material dies ermöglichen wird. Unter Kostengesichtspunkten spielt ein möglichst geringer Material-verbrauch eine große Rolle, der mit der Dünnfilmtechnik realisierbar wird.

Dünnfilmsolarzellen aus amorphem Silizium (a-Si), CdTe oder CuInSe<sub>2</sub> mit Schichtdicken von 1 ... 3 µm zeichnen sich gegenüber 300 µm dicken kristallinen Silizium-Solarzellen durch eine deutliche Materialersparnis aus, zumal die Sägeverluste, die bei der Herstellung von Silizium-Wafern aus einkristallinem Material entstehen, bei Dünnfilmtechniken entfallen. Das wird durch die hohen Absorptionskoeffizienten dieser Halbleiter ermöglicht. Dünnfilmtechniken sind hier einsetzbar. Die Abscheidung von Dünnfilmen erfolgt bei geringen Temperaturen (kleiner 600 °C), so daß preisgünstige Trägermaterialien wie Glas und flexible Metallfolien zum Einsatz kommen können. Ein weiterer Vorteil der Dünnfilmtechnik ist die Möglichkeit, eine Serienverschaltung zu Modulen schon während der Solarzellen-Herstellung auf großen Flächen vorzunehmen.

CuInSe<sub>2</sub>-Dünnfilmsolarzellen werden bereits als Meterware bei Siemens Solar Industries (SSI) in den USA in Pilotanlagen produziert. Der bestätigte Wirkungsgrad dieser Module von 11,1 % bei einer aktiven Fläche von 3665 cm<sup>2</sup> und einer Leistungsabgabe von 40 W wurde auf der Industrieausstellung der zweiten Weltkonferenz in Wien veröffentlicht [Siem 98]. Ein stabiler Wirkungsgrad von 9 % über 5 Jahre [http://www.siemenssolar.com] wurde bereits von der ersten Generation dieser Module erreicht. Die neueren Generationen zeigen die gleiche Stabilität. Diese Module aus CuInSe<sub>2</sub> werden unter dem Markennamen SolarMax<sup>®</sup> als 5 W und 10 W Modul vertrieben. CdTe-Module werden u.a. von BP-Solar [http://www.bpsolar.com] und Antec [http://www.antec.de] entwickelt und vertrieben.

Eine weitere Zielsetzung aktueller Forschung ist, Solarzellen-Materialien zu verwenden, bei denen Cd und Se durch Stoffe ersetzt sind, die weniger Umweltrisiken mit sich bringen, und die höhere Wirkungsgrade als stabilisierte 8 % von a-Si-Solarzellen liefern. Ein vielversprechendes Material ist der ternäre Verbindungshalbleiter CuInS<sub>2</sub>. Mit einer Bandlücke von 1,5 eV ist auch eine höhere Ausgangsspannung der Module als bei CuInSe<sub>2</sub> und a-Si zu erwarten. Die im Rahmen dieser Arbeit von kleineren Laborzellen erreichte Leerlaufspannung von 721 mV liegt noch unter der von Materialien mit ähnlicher Bandlücke. Mit einkristallinem GaAs, das eine Bandlücke von 1.42 eV besitzt, werden Leerlaufspannungen von etwa 1 V erzielt. Und auch mit polykristallinem CdTe, das eine Bandlücke von 1.45 eV besitzt, werden bei einer Zellenfläche von 10 cm<sup>2</sup> Wirkungsgrade bis 10,5 % bei Leerlaufspannungen von etwa 780 mV und mehr erzielt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung von  $\text{CuInS}_2$ -Dünnfilmen mit einem neuen sequentiellen Prozeß, der mit hohen Abscheideraten arbeitet und der leicht skalierbar ist, sowie die Charakterisierung der Absorber in der fertigen Solarzelle im Hinblick auf die Optimierung der Prozeßparameter bei der Herstellung.

Im sequentiellen Prozeß werden zunächst Kupfer und Indium auf metallisiertem Glas mittels Magnetron-Sputtern abgeschieden. Anschließend wird der sogenannte Metall-Precursor in elementarem Schwefeldampf zu CuInS<sub>2</sub> umgesetzt. In dem Herstellungsprozeß werden weder toxische Gase noch umweltbelastende Schwermetalle eingesetzt. Zur Qualitätskontrolle der CuInS<sub>2</sub>-Filme in den fertigen Solarzellen wird das Meßverfahren der Elektroreflexion (ER) eingeführt. Die Meßmethode bietet die Möglichkeit an den Solarzellen (ZnO/Buffer/CuInS<sub>2</sub>/Mo/Glas) zerstörungsfrei die Bandlücke von der CuInS<sub>2</sub>-Schicht zu bestimmen sowie eine Aussage über Defekte, Fremdphasen und Kristallinität zu machen. Die Optimierung der Solarzellen-Eigenschaften, wie z.B. des Wirkungsgrades und der Leerlaufspannung, wird durch die Variation der Prozeßparameter bei der CuInS2-Abscheidung realisiert. Alle anderen Prozeßschritte zur Herstellung der Solarzellen bleiben unverändert. Da es beim Abscheiden der Einzelschichten (Molybdän, CuInS<sub>2</sub> etc.) zu einer Wechselwirkung kommen kann, z.B. durch mechanische Spannungen, führt eine Einzelprozeßoptimierung der auf unbeschichtetem Glassubstrat abgeschiedenen CuInS<sub>2</sub>-Schicht nicht zum Erfolg. Beispielsweise erlaubt der Solarzellen-Rückkontakt aus zweischichtigem Molybdän als Haftvermittler ein Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor-Schichten bis zu 1,8, bei dem die höchsten Wirkungsgrade erzielt werden. Dagegen haften CuInS<sub>2</sub>-Schichten aus Precursorn mit einem Kupfer-Indium-Verhältnis größer als 1,2 auf Glas ohne Metallisierung nicht und könnten bei einer Betrachtung der Einzelschichten nicht berücksichtigt werden. Insbesondere für eine neue Prozeßtechnik sind deshalb Charakterisierungsmethoden wie ER von Vorteil, die von den Einzelschichten der funktionsfähigen Solarzelle Informationen liefern, so daß die Schichteigenschaften direkt in Hinblick auf die Zielgrößen, wie Solarzellenwirkungsgrad und Quantenausbeute, untersucht werden können. Das ist auch in Hinblick auf Alterungsexperimente wichtig. Die vorgestellte Interpretation der ER-Spektren kann auf vergleichbare Dünnfilmsolarzellen übertragen werden.

Nach der Beschreibung der Kristall- und Bandstruktur des ternären Verbindungshalbleiters CuInS<sub>2</sub> in Kapitel 2, wird in Kapitel 3 die Probenherstellung von CuInS<sub>2</sub>-Dünnfilmen im sequentiellen Prozeß vorgestellt. Kapitel 4 behandelt die Grundlagen der ER und geht auf die unterschiedlichen Erklärungsmodelle für Strukturen in ER-Spektren unterhalb der Bandlücke ein. In Kapitel 5 wird zunächst der verwendete Meßaufbau der ER beschrieben. Anschließend werden die gemessenen ER-Spektren analysiert und der Einfluß der Prozeßparameter auf die Schichtqualität bestimmt. Aus der Korrelation mit anderen Meßverfahren, wie z.B. Photolumineszenz und Quantenausbeute, werden Rückschlüsse auf Defekte gezogen und für definierte Prozeßbedingungen ein Schichtmodell abgeleitet. Mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse schließt diese Arbeit ab.

# 2. Chalkopyritsystem

In diesem Kapitel wird im ersten Abschnitt die Kristallstruktur von  $\text{CuInS}_2$  beschrieben und in Vorbereitung auf Abschnitt 5.4 die tetragonale Verzerrung des Kristallgitters erläutert. Im zweiten Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur und der Aufspaltung des Valenzbandes beschrieben.

## 2.1 Kristallstruktur

CuInS<sub>2</sub> (Roquesit) gehört zu den Chalkopyriten. Die Gruppe dieser ternären Verbindungen ist nach dem Mineral Kupferkies (Chalkopyrit), CuFeS<sub>2</sub>, benannt. Die Kristallstruktur der Chalkopyrite leitet sich aus der Struktur der Zinkblende bzw. der Diamantstruktur ab.



**Abb. 2.1:** Ableitung der Chalkopyrite aus den Elementkristallen der IV. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente. Die Hauptgruppen sind in Fett- und die Nebengruppen in Kursivdruck dargestellt.

**Abb. 2.1** zeigt diese Verwandtschaft der Chalkopyrite. Im linken Teil der Abbildung sind die zu den Elementkristallen der IV. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente verwandten binären und ternären Verbindungen zusammengestellt. Im rechten Teil sind die Namen der Hauptvertreter der Elementverbindungen angegeben. Die Kristallstruktur der Elementkristalle der IV. Hauptgruppe (z.B. Silizium, Germanium) wird nach der tetragonalen Modifikation des Kohlenstoffs Diamantstruktur genannt. Die Struktur der binären Verbindungen (zweite Zeile in Abb. 2.1) wird Sphaleritstruktur und die der ternären Verbindungen (dritte Zeile in Abb. 2.1) Chalkopyritstruktur genannt. Die Verbindungen der Zusammensetzung II-IV-V<sub>2</sub> und I-III-VI<sub>2</sub> werden Chalkopyrite genannt. Beim Übergang von den Elementkristallen zu den binären und weiter zu den ternären Verbindungen der angegebenen Stöchiometrie wird jeweils ein Element gegen zwei Elemente getauscht, die gemittelt die gleiche Anzahl von Valenzelektronen aufweisen (mit eckigen Klammern angedeutet). Die Hauptgruppenelemente werden durch fette römische Ziffern, die Nebengruppenelemente durch kursive römische Ziffern dargestellt.

Die Struktur aller in Abb. 2.1 genannten Verbindungen läßt sich aus der Diamantstruktur ableiten. Die Gitterplätze in der Diamantstruktur sind zum Beispiel beim Sphalerit statt mit Kohlenstoffatomen mit den zwei Atomsorten Zn (II) und S (VI) und beim Chalkopyrit mit Cu (I), Fe (III) und S (VI) besetzt.

Die Diamantstruktur besteht aus zwei kubisch-flächenzentrierten Gittern [Kopi 89], wobei das eine gegenüber dem anderen um eine viertel Raumdiagonale verschoben ist. Die Elementarzelle ist die eines kubisch-flächenzentrierten Gitters mit vier zusätzlichen Atomen von den benachbarten Elementarzellen des verschobenen Untergitters. Ein Atom im Diamantgitter geht vier Bindungen zu den gleichen Nachbaratomen ein. Aufgrund der sp<sup>3</sup>-Hybridisierung der zwei Elektronen des s-Orbitals und der zwei Elektronen des p-Orbitals ergibt sich eine Tetraederstruktur.

Die Sphaleritstruktur der binären Verbindungen ergibt sich aus der Diamantstruktur, indem die eine Atomsorte in den Zentren der Tetraeder angeordnet wird. Die III-V- und II-VI-Verbindungen weisen diese Struktur auf. Der Hauptvertreter der III-V- und II-VI-Verbindungen ist das Zinksulfid in der Zinkblenden-Modifikation (Sphalerit). Die Kristallstruktur dieser Verbindungen wird Sphaleritstruktur genannt. Im Mittel haben die Atome der III-V- und II-VI-Verbindungen wie die Elemente der IV. Hauptgruppe 4 Valenz-elektronen.

Zu den Verbindungen der Chalkopyrite gehören die Verbindungen vom Typ II-IV-V<sub>2</sub> und I-III-VI<sub>2</sub>. Die Verbindungen der Chalkopyrite ergeben sich aus den genannten binären Verbindungen, indem die Elemente der III. Hauptgruppe durch Elemente der II. Nebengruppe und IV. Hauptgruppe (linker Zweig in Abb. 2.1) bzw. die Elemente der II. Nebengruppe durch Elemente der I. Nebengruppe und III. Hauptgruppe (rechter Zweig in Abb. 2.1) ersetzt werden. Die mittlere Anzahl der Valenzelektronen der durch Klammern zusammengefaßten Elemente entspricht der Anzahl der Valenzelektronen der jeweiligen Elemente darüber. Die III-V- und II-VI-Verbindungen werden deshalb *binäre analoge Verbindungen* der Chalkopyrite II-IV-V<sub>2</sub> bzw. I-III-VI<sub>2</sub> genannt. Die Anionen der Gruppe V bzw. VI sitzen bei den Chalkopyriten im Zentrum der Tetraeder und gehen Bindungen mit je 2 der Kationen der Gruppen II und IV bzw. I und III ein [Kauf 95]. Die binären analogen Verbindungen zu CuInS<sub>2</sub> sind ZnS und CdS.

Bei den Elementkristallen und den binären Verbindungen sind die Gitterkonstanten gleich groß: a = b = c. Bei den ternären Verbindungen dagegen sind die Anionen im Zentrum der Tetraeder von zwei verschiedenen Metall-Kationen umgeben. Daraus ergibt sich für CuInS<sub>2</sub>, daß die Ecken der Elementarzelle in **Abb. 2.2** mit Kupferatomen und die Ecken des gepunkteten Linienzuges mit Indiumatomen besetzt sind. Die tetragonale Unterstruktur ist nicht dargestellt. Die Elementarzelle der ternären Verbindungen ist deshalb doppelt so groß als die der binären Verbindungen. Das wird in Abb. 2.2 dadurch angedeutet, daß die Gitterkonstante c in *z*-Richtung doppelt so groß ist als die Gitterkonstanten *a* in *x*-Richtung bzw. *b* in *y*-Richtung. Zur Bestimmung der Kristallstruktur wird Röntgenbeugung (XRD) eingesetzt. Jeder Beugungsreflex im XRD-Spektrum wird von einer Netzebenenschar erzeugt.

Die Netzebenen des Kristalls werden durch die Schnittpunkte mit den Kristallachsen definiert. Die Achsenabschnitte stehen immer im Verhältnis ganzer Zahlen zueinander und

werden in Einheiten der jeweiligen Gitterkonstanten a, b und c angegeben. Die dem Nullpunkt der Elementarzelle am nächsten gelegene Netzebene schneidet die Achsen x, y und z bei a/h, b/k und c/l, wobei h, k, l teilerfremde ganze Zahlen sind. Die Kennzeichnung der Netzebenen erfolgt üblicherweise mit Hilfe der sogenannten Millerschen Indizes h, k, l. Die Millerschen Indizes legen die Netzebenenschar fest, deren Netzebenenabstand der Abstand der bezeichneten Ebene zum Nullpunkt ist. Der Reflex im XRD-Spektrum an dieser Netzebenenschar wird ebenso mit (h k l) bezeichnet.



**Abb. 2.2**: Schema der Elementarzelle von  $\text{CuInS}_2$  ( $\gamma$ -Phase, Roquesit) [Kauf 95] mit den Netzebenen (200), (004) und (112).

In Abb. 2.2 ist das Netzebenenpaar (200)/(004) angegeben. Wenn die Gitterkonstante c = 2a beträgt, weisen diese beiden Netzebenen denselben Abstand zum Ursprung auf. Im XRD-Spektrum liegen dann die entsprechenden Beugungsreflexe von (200) und (004) übereinander, genauso wie die der Netzebenen (200) und (002) des Sphalerits (c = a).

Bei den Chalkopyriten gilt  $c \neq 2a$  und die Reflexe der Netzebenen (200) und (004) unterscheiden sich in ihrem Netzebenenabstand gering. In der Röntgenbeugung sind deshalb zwei Linien (200) und (004) aufzulösen. Der Grund dafür liegt in den unterschiedlichen Bindungen zwischen den Anionen und den Metall-Kationen. Die unterschiedlichen Radien und Ladungen von den Kationen bewirken zwei typische Abweichungen von der Sphalerit-Struktur:

1. Das Verhältnis von c/a: Für die meisten Chalkopyrite gilt c/a < 2. Für Roquesit (c/a = 2,017) wird die Einheitszelle in z-Richtung dagegen gespreizt (tetragonale Verzerrung: 2 - c/a < 0). Eine weitere Ausnahme ist CuInSe<sub>2</sub>.

#### 6 2. Chalkopyritsystem

2. Die Anionen der Chalkopyrite sind relativ zu den Positionen der Zink-Anionen in der Zinkblendenstruktur verschoben (Anion-Verschiebung: x - 1/4 > 0, wobei x = 1/4 für die Sphaleritstruktur gilt; als Ausnahme gilt auch hier CuInS<sub>2</sub> und CuInSe<sub>2</sub> mit x < 1/4). Die Anion-Verschiebung wirkt sich genauso in y-Richtung aus. Die Projektion der Schwefelatome auf die x-y-Ebene zeigt ein Quadrat, das durch die Anion-Verschiebung um seinen Mittelpunkt gedreht wird [Kauf 95]. Die XRD-Reflexe der betroffenen Netzebenen sind deshalb durch die Anion-Verschiebung leicht verändert (Intensität).

Wenn die Metall-Kationen vollständig ungeordnet wären, ginge die Chalkopyritstruktur wieder in eine Sphaleritstruktur über. Am Beispiel des Roquesits müßte dann in der Röntgenbeugung der Reflex der (112) Netzebene sich um den Winkelbetrag  $\Delta 2\vartheta = 0,089^{\circ}$  verschieben [Sche 95]. Außerdem würden die Netzebenpaare (004)/(200), (204)/(220) und (116)/(312) mit dicht beieinander liegenden Netzebenenabständen keine Aufspaltung mehr zeigen.



**Abb. 2.3**: Anordnung eines Drehkristallspektrometers. Die Probe wird zusätzlich um ihre Flächennormale (FN) gedreht, um eine bessere Statistik zu erhalten.

Die XRD-Spektren im Abschnitt 5.4 werden mit einem Drehkristallspektrometer aufgenommen. Als Röntgenquelle wird eine Kupferkathode (Cu-K<sub> $\alpha$ </sub>-Doppellinie: Cu-K<sub> $\alpha$ 1</sub> = 0,15409 nm, Cu-K<sub> $\alpha$ 2</sub> = 0,15447 nm) eingesetzt. Die Linienaufspaltung durch die Cu-K<sub> $\alpha$ </sub>-Doppellinie ist gegen die tetragonale Linienaufspaltung zu vernachlässigen und eine entsprechende Entfaltung wird für die Übersichtsspektren in Kapitel 5 nicht vorgenommen. Die Geometrie des Spektrometers ist in **Abb. 2.3** wiedergegeben. Aus der Braggschen Bedingung [Heri 89] (Gl. 2.1) folgt dann der Zusammenhang zwischen dem Winkel 2 $\vartheta$ , unter dem der Röntgenreflex gemessen wird, und dem Netzebenenabstand *d*:

$$n\lambda = 2d\sin\vartheta,\tag{2.1}$$

wobei  $\lambda$  Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung,

- *n* Vielfaches der Wellenlänge ( $n\lambda$  = Wegunterschied der interferierenden Strahlen),
- d Netzebenenabstand,
- $\vartheta$  Winkel zwischen Probenoberfläche und Röntgenreflex (Detektor),
- $2\vartheta$  Winkel zwischen Strahlachse und Röntgenreflex (Detektor) angibt.

## 2.2 Bandstruktur

Wesentliche Daten der Bandstruktur, wie z.B. die Bandlücke und die Spin-Bahn-Aufspaltung (Spin-Orbit-Splitting)  $\Delta_{so}$  des Valenzbandes, lassen sich für die II-IV-V<sub>2</sub>-Chalkopyrite direkt von den binären analogen Verbindungen ableiten (Abschnitt 2.1). Für Chalkopyrite, deren Metall-Kationen aus zwei verschiedenen Perioden stammen und deshalb zwei binäre Analoge besitzen, wird zwischen zwei Werten für Bandlücke und Spin-Bahn-Aufspaltung gemittelt. Für die I-III-VI<sub>2</sub>-Verbindungen stimmt diese Näherung wegen des größeren Einflusses der d-Elektronen nicht mehr. Die Bandlücke ist deshalb im Mittel um 1,6 eV kleiner als die der binären Verbindungen. Trotzdem lassen sich auch bei diesen Chalkopyriten Phänomene, wie die Valenzbandaufspaltung, qualitativ von den verwandten binären Verbindungen ableiten.

Die in Abschnitt 2.1 beschriebene Abweichung der Chalkopyrit-Gitterkonstanten (tetragonalen Verzerrung) von den entsprechenden Sphalerit-Gitterkonstanten im Kristall der binären analogen Verbindungen führt zu einer Asymmetrie der Potentialverteilung im Kristall (x-Richtung im Vergleich zur z-Richtung). Während die vier Bindungen in den Tetraedern bei der Sphaleritstruktur identisch sind, unterscheiden sich bei den Chalkopyriten die Bindungen der zwei unterschiedlichen Metalliganden mit dem zentralen Anion. Diese Asymmetrie des Kristallpotentials in x-, y- und z-Richtung führt zu dem Kristallfeld  $\Delta_{cf}$ . Das Kristallfeld führt zu einer einfachen Aufspaltung (siehe Abb. 2.4, mitte) des dreifach entarteten obersten Valenzbandes (p-Elektronen) der entsprechenden Sphaleritstruktur (siehe Abb. 2.4, links). Die Auswahlregeln für polarisiertes Licht für die optischen Übergänge zum Leitungsband resultieren aus der räumlichen Asymmetrie des Kristallpotentials.



**Abb. 2.4:** Optische Übergänge bei Chalkopyriten nach [Kauf 95]; die für die Übergänge notwendigen Polarisationsrichtungen sind relativ zur z-Richtung des Kristalls angegeben.

Die Aufspaltung des Valenzbandes durch das Kristallfeld wird dabei für die meisten Chalkopyrite mit einem einfachen Ansatz gut beschrieben (Quasi-Kubisches-Modell) [Kauf 95]:

 $\Delta_{cf} = \frac{3}{2}b(2-\frac{c}{a}),$ 

mit

- b Deformationspotential, das nötig ist, um die Gitterkonstante  $c_{\text{binär}}$  des binären Analogs auf den entsprechenden Wert c/2 der ternären Verbindung zu stauchen bzw. zu strecken (b = -1,3 für II-IV-V<sub>2</sub> und  $b \approx -1,0$  für I-III-VI<sub>2</sub>-Verbindungen, vgl. [Shay 75]), und
- a, c Gitterkonstanten des ternären Halbleiters.

Mit den Gitterkonstanten a = 0,5523 nm und c = 1,1141 nm nach dem JCPDS-Datensatz 27-159 [JCPD 94] ergibt sich für CuInS<sub>2</sub> eine geringe Streckung der Einheitszelle (c/a = 2,017). Neben CuInSe<sub>2</sub> nimmt CuInS<sub>2</sub> damit eine Sonderstellung im Vergleich zu den anderen I-III-VI<sub>2</sub>- und II-IV-V<sub>2</sub>-Verbindungen ein, deren Einheitszellen gestaucht sind. Modulationsspektroskopisch kann diese Aufspaltung im Kristallfeld (Gl. 2.2) nicht aufgelöst werden und wird mit < 5 meV angegeben [Shay 75].

Die Spin-Bahn-Kopplung ist für die Aufhebung der verbleibenden zweifachen Aufspaltung des Valenzbandes verantwortlich (siehe Abb. 2.4, **rechts**). Die Übergänge von diesen aufgespaltenen Bändern zu dem Leitungsband werden optisch durch Licht gleicher Polarisationsrichtung angeregt. Während für die II-IV-V<sub>2</sub>-Verbindungen die Spin-Bahn-Aufspaltung sehr gut mit den Werten der binären Analogen übereinstimmt, muß für die I-III-VI<sub>2</sub>-Verbindungen der Einfluß der d-Elektronen mit einbezogen werden:

$$\Delta_{SO} = X\Delta_p + (1 - X)\Delta_d, \qquad (2.3)$$

(2.2)

mit

- $\Delta_n$  Spin-Bahn-Aufspaltung des binären Analogs,
- $\Delta_d$  für den Festkörper korrigierter Wert der Spin-Bahn-Aufspaltung (d-Elektronen), (Cu: -0,13 eV, Ag: -0,28 eV),
- X Maß für den Anteil der p- bzw. der d-Elektronen am oberen Valenzband.

Die Wechselwirkung der d-Elektronen mit den energetisch höheren p-Elektronen wird bei den I-III-VI<sub>2</sub>-Verbindungen für die Reduktion der Bandlücke und die Verringerung der Spin-Bahn-Aufspaltung relativ zu den binären analogen Verbindungen verantwortlich gemacht [Kauf 95]. Für die ternären Sulfide kommt es wegen der Abstoßung gleicher Energieniveaus unterschiedlicher Bänder sogar zu einer negativen Spin-Bahn-Aufspaltung. Im Experiment wird für diese Sulfide keine Spin-Bahn-Aufspaltung und nur für CuInS<sub>2</sub> mit dem größten Anteil der d-Elektronen am Valenzband eine geringe negative Spin-Bahn-Aufspaltung gemessen.

Die Werte der Bandlücken, Spin-Bahn- und Kristallfeldaufspaltung für die II-IV-V<sub>2</sub>- und I-III-VI<sub>2</sub>-Verbindungen werden in [Kauf 95] und [Shay 75] zusammengestellt. Die Meßwerte stammen aus Elektro- (ER) und Photoreflexionsmessungen (PR) an Einkristallen. Für CuInS<sub>2</sub> wird die Spin-Bahn-Aufspaltung erst bei tiefen Temperaturen spektral auflösbar und liegt im Bereich von 20 meV [Hsu 90a] bis 55 meV [Hsu 88] (siehe **Abb. 2.5** und Abschnitt 7.1).

Nach der Herstellung mit der Travelling-Heater-Methode sind die einkristallinen CuInS<sub>2</sub>-Proben intrinsisch n-leitend. Erst nach einer Temperung in Schwefelatmosphäre bei 750 °C werden die Proben p-leitend, was auf eine zusätzliche Erzeugung von akzeptorischen zurückgeführt Kupfer-Leerstellen wird. Die **PR-Spektren** an Proben beider Leitfähigkeitstypen zeigen gleichen Verlauf und gleiche Energie der Bandlücke. Der einzige Unterschied besteht in der deutlichen Ausprägung eines Plateaus überhalb einer Energie von 1,57 eV bei den p-leitenden Proben bei tiefen Temperaturen. Auf dieses Plateau wird in den Arbeiten von Hsu et al. nicht eingegangen. Im Abschnitt 5.3.2 wird dieser Effekt eingehend untersucht und als Maß für zusätzliche Defekte herangezogen.



**Abb. 2.5:** PR an einkristallinem  $\text{CuInS}_2$  in Abhängigkeit der Probentemperatur [Hsu 90a] (siehe Abschnitt 7.1). Nach der Herstellung mit der Travelling-Heater-Methode sind die Proben (a) n-leitend und (b) nach einer zusätzlichen Schwefeltemperung p-leitend. Für die Messungen bei 10 K sind die Nullinien als gepunktete Striche eingezeichnet.

## 3. Probenherstellung

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird ein neuer Prozeß zur Herstellung von dünnen  $CuInS_2$ -Schichten für die Photovoltaik vorgestellt. Dieser Prozeß wird im folgenden als sequentieller Prozeß bezeichnet, da die  $CuInS_2$ -Schichten in zwei Einzelschritten hergestellt werden, die nacheinander ausgeführt werden.

Im zweiten Abschnitt wird die Herstellung von Solarzellen auf der Basis dieser  $CuInS_2$ -Schichten beschrieben. Abschließend wird die Strukturierung der Schichten für die Herstellung von Solarzellen-Modulen dargestellt.

## 3.1 Absorberherstellung im sequentiellen Prozeß

Der Teil einer Solarzelle, in dem das einfallende Licht absorbiert wird und die Elektronen-Loch-Paare entstehen, die in der Raumladungszone getrennt werden, wird seiner Funktion nach als Absorber bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit wird als Absorber  $\text{CuInS}_2$ verwendet. Wegen seines hohen Absorptionskoeffizienten von  $10^5$  cm<sup>-1</sup> ist bereits eine Schichtdicke von 2 ... 3 µm ausreichend, um das einfallende Licht vollständig zu absorbieren. Für den ersten Teilschritt der Absorberherstellung kommt deshalb als Abscheidungsverfahren eine Dünnfilmtechnik zum Einsatz, für die Erfahrungen aus der Produktion anderer Herstellungsbereiche zur Beschichtung großer Flächen vorliegen: die Sputtertechnik.

Der für die CuInS<sub>2</sub>-Abscheidung entwickelte Prozeß wird in Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Die Reihenfolge der Prozeßschritte wird darin durch die horizontalen Pfeile symbolisiert. Als Substrat wird mit Molybdän beschichtetes Floatglas (Natron-Kalk-Glas) verwendet. Mittels Sputtern wird in einem ersten Schritt (a) Kupfer und Indium abgeschieden. Im zweiten Schritt (b) wird der sogenannte Kupfer-Indium-Precursor bei Temperaturen im Bereich von 500 ... 550 °C mit elementarem Schwefel chemisch zu CuInS<sub>2</sub> umgesetzt. Während des Umsetzungsprozesses schwimmt auf der Oberfläche des Precursors die Fremdphase CuS (respektive Cu<sub>2</sub>S, siehe Abschnitt 5.4.1) auf, das vergleichbar mit einem Flußmittel die Formierung des CuInS<sub>2</sub> darunter begünstigt.

In den folgenden Abschnitten werden die Teilschritte des sequentiellen Prozesses detaillierter beschrieben. Im ersten Abschnitt wird die verwendete Magnetron-Sputtertechnik behandelt. Im zweiten Abschnitt wird die Wahl des Substrates und die Aufbringung des Rückkontaktes dargestellt. Der dritte Abschnitt geht auf den ersten Schritt des sequentiellen Prozesse ein: die Abscheidung des Precursors aus Kupfer und Indium. Abschließend wird im vierten Abschnitt der zweite Schritt des sequentiellen Prozesses, das Sulfurisieren, vorgestellt.



**Abb. 3.1:** (a) Erster Schritt des sequentiellen Prozesses: Abscheidung von Kupfer und Indium mittels Sputtertechnik auf dem mit Molybdän beschichteten Floatglas-Substrat, (b) Zweiter Schritt: Sulfurisierung des Kupfer-Indium-Precursors in elementarem Schwefeldampf bei Temperaturen von 500 ... 550 °C zu CuInS<sub>2</sub> und Bildung einer CuS-Fremdphase an der Oberfläche.

### 3.1.1 Magnetron-Sputtern

In diesem Abschnitt wird die Magnetron-Sputtertechnik behandelt und der Zusammenhang zwischen den Sputterparametern und der Schichtverspannung aufgezeigt. Im anschließenden Abschnitt 3.1.2 wird diese Abhängigkeit für die Abscheidung des Rückkontaktes aus Molybdän gezielt ausgenutzt.

In **Abb. 3.2** ist das in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Sputtersystem schematisch dargestellt. In Vorbereitung auf den Abschnitt 3.1.2 bezieht sich das Bild auf die Abscheidung des Solarzellen-Rückkontaktes aus Molybdän. In der gleichen Hochvakuumkammer befinden sich auch die baugleichen Sputterplätze zur Abscheidung der Precursor-Schichten, auf die im Abschnitt 3.1.3 eingegangen wird.

Das zu deponierende Material liegt als Scheibe, das sogenannte Target, mit einem der Substratgröße angepaßten Durchmesser von 200 mm vor. Die Substrate werden automatisch direkt über dem Target positioniert. Für den einfachen Probentransport zwischen den Prozeßschritten werden die Substrate vor dem Einschleusen in das Vakuumsystem manuell in einen Substrathalter eingesetzt. In dem Substrathalter sind Vertiefungen eingefräst, um ein Verrutschen der Substrate während des Probentransportes in der Vakuumanlage zu verhindern. Der Substrathalter wird mit einem Roboterarm in eine von sechs Aussparungen eines Rondells (nicht eingezeichnet) abgesetzt. Der Konus auf dem Außenumfang des Substrathalters (unterer Teil des Halters) sorgt dafür, daß der Substrathalter sich selbst im Rondell justiert. Das Rondell kann gedreht werden, um die Substrate definiert über die entsprechende Sputterquelle zu bewegen. Der Abstand zwischen den Substraten und den Targets beträgt dadurch konstant 80 mm. Das Vakuum in der Sputterkammer wird mit einem

13

nahezu ölfreien Pumpensystem (Turbopumpe + Membranpumpe) erzeugt, um möglichst wenig Restgas in die Schichten einzubauen.

Die Bezeichnung Target für das Quellenmaterial bezeichnet bereits das physikalische Prinzip des Sputterns, das auch Kathodenzerstäubung genannt wird. Ionisierte Edelgasatome werden in einem elektrischen Feld auf das Target beschleunigt und schlagen beim Aufprall aus dem Target Kluster heraus, die sich dann auf dem Substrat darüber als dünner Film abscheiden. Die Geschwindigkeit, mit der die Kluster auf das Substrat treffen, wird durch die Auslösearbeit aus dem Target und der kinetischen Energie der Argonionen bestimmt. Die Differenzenergie zwischen der eingetragenen Energie und der Auslösearbeit erwärmt das Target, so daß für konstante Sputterbedingungen eine Wasserkühlung des Targets (nicht dargestellt) und eine Einsputterzeit erforderlich sind.



**Abb. 3.2:** Schematische Darstellung der Magnetron-Sputterdeposition in einer Hochvakuumkammer. Das magnetische Feld der Permanentmagnete (unterhalb des Targets) erhöht die Plasmadichte lokal über dem Target und führt zur Ausbildung eines Plasmaringes. Im Bereich des Plasmaringes werden höhere Sputterraten erzielt als beim herkömmlichen Sputtern ohne Magnetfeld.

Zur Erzeugung der Edelgasionen wird die Pumpenleistung durch Verkleinerung des Pumpenquerschnittes mit einer Drehklappe (Butterfly-Ventil) reduziert (nicht dargestellt). Durch ein flußgesteuertes Gasventil wird eine definierte Edelgasatmosphäre im Bereich von  $10^{-2} \dots 10^{-4}$  mbar eingestellt. Das Zünden des Plasmas über dem Target erfolgt durch die im Gasraum vorhandenen freien Elektronen. Die Elektronen werden im elektrischen Feld beschleunigt und ionisieren Argonatome. Das Magnetfeld zwischen zwei konzentrisch angeordneten Ringen aus Permanentmagneten (außen: Südpole oben, innen: Nordpole oben) unter dem Target zwingt die Elektronen auf konzentrische Bahnen. In diesem Bereich wird das Plasma dichter, ein Plasmaring entsteht.

Eine genauere Betrachtung der Plasmazone zeigt **Abb. 3.3**. Darin zeigen die Teilbilder (a), (b) und (c) schematische Ansichten und (d) und (e) numerische Simulationen der Trajektorien der Elektronen und der Argonionen. In Teilabbildung (a) ist der Querschnitt der runden Targetscheibe dargestellt. Überhalb des Targets ist um die gestrichelte Symmetrieachse der Plasmaring dargestellt. Unterhalb des Targets sind der äußere und innere Ring von Permanentmagneten zu sehen, in denen die einzelnen Magnete jeweils gleich orientiert sind, so daß sich die Hauptkomponente des Magnetfeldes zwischen den Ringen parallel zur Targetoberfläche einstellt und radial zum äußeren Rand des Targets zeigt, wie in Teilabbildung (c) deutlich wird. Außerhalb der Plasmazone fällt diese Magnetfeldkomponente schnell ab. In Teilabbildung (b) ist schematisch die Bahn eines Elektrons gezeigt und darunter auf der Targetoberfläche ist die kreisförmige Einschlagslinie der längs der Elektronenbahn erzeugten Argonionen angedeutet.

Die numerisch simulierten Elektronenbahnen sind in den Teilabbildungen (d) und (e) wiedergegeben, wobei in der Teilabbildung (e) zusätzlich die für ein Argonion berechnete Bahn dargestellt ist. Für die Simulation wurde das Programm SIMION [Dahl 88] verwendet. Die eingesetzten Randbedingungen sind das Potential des Targets (-373 V, siehe Tab. 3.2) und ein leitfähiges Substrat (Erdpotential) im Abstand von 80 mm darüber. Die Anzahl der Netzpunkte für die Berechnung des Potentials beträgt 1600 zwischen dem Target und dem Substrat sowie 200 in Bewegungsrichtung des Elektrons. Außerdem wird für die Simulation vereinfacht eine zwischen Target und Substrat homogene Flußdichte  $\overline{B}$  parallel zur Targetoberfläche angenommen, statt der gegebenen radialsymmetrischen Geometrie im Experiment. Als Betrag der magnetische Flußdichte  $\vec{B}$  wird der maximale Wert von 0,043 T nach Herstellerangaben [Arde 95] verwendet. Der Abstand zwischen den Punkten des Rechengitters in den Teilabbildungen (d) und (e) entspricht 0,05 mm. Die durchgezogenen Linien in Teilabbildung (e) sind Äquipotentiallinien mit Abstand. 1 V Die Anfangsgeschwindigkeiten wurden für beide Teilchen gleich 0 eV gesetzt.

Die Teilabbildung (d) verdeutlicht in dem Schnitt senkrecht zur Ausbreitungsrichtung, daß das Elektron durch das elektrische Feld vom Substrat weg beschleunigt (y -Achse) und von der Lorentzkraft auf dieselbe Äquipotentiallinie zurückgeführt wird. Das Elektron oszilliert zwischen dem oberen und unteren Umkehrpunkt. Die Teilabbildung (e) verdeutlicht in dem Schnitt längs der Ausbreitungsrichtung, daß das Elektron aufgrund der Lorentzkraft eine Geschwindigkeitskomponente in x-Richtung erfährt und auf eine Bahn parallel zur Targetoberfläche zwingt, die aus einer Reihe von Halbbögen besteht. Der Betrag der Geschwindigkeit  $\vec{v}(t)$  ist an den unteren Umkehrpunkten gleich Null, was neben den wirkenden Kräften ebenfalls numerisch berechnet wird. Bei erneuter Beschleunigung im elektrischen Feld wird das Elektron wieder durch die Lorentzkraft auf eine gekrümmte Bahn gezwungen. Längs der Elektronenbahnen werden Argonionen erzeugt. Die Argonionen reagieren auf die Lorentzkraft wegen ihrer im Verhältnis zu den Elektronen großen Masse kaum  $(m_{(Ar^+)}/m_e \approx 1836)$  und werden im elektrischen Feld direkt zum Target hin beschleunigt, wie exemplarisch für ein einfach ionisiertes Argonion in der Simulation gezeigt ist (Startpunkt nahe der simulierten Elektronenbahn). Daraus resultiert unter Berücksichtigung der Zylindersymmetrie im Experiment die Ausbildung eines Plasmaringes in dem Bereich der größten magnetischen Flußdichte und eine ungleichmäßige Abtragung

des Targetmaterials. Das ist in Abbildung (a) als Erosionsgraben, der sich nach einer materialabhängigen Brenndauer ausbildet, unterhalb des Plasmaringes angedeutet.



**Abb. 3.3:** Magnetron-Sputtern: (a) Querschnitt des Targets und der ringförmigen Plasmazone überhalb des Targets. Von den gekrümmten Magnetfeldlinien zwischen Nordund Südpol des inneren und äußeren Ringes aus Permanentmagneten ist nur die Hauptkomponente  $\vec{B}$  (parallele zur Targetoberfläche) dargestellt, die zum Targetrand und zur Targetmitte hin schnell abfällt. Unterhalb des Plasmaringes ist schematisch der Erosionsgraben im Target dargestellt. (b) Räumliche Ansicht einer Elektronenbahn im Plasmaring (schematisch), (c) Aufsicht auf das Target, (d) Simulation einer Elektronenbahn im Plasmaring: Ansicht in der Ebene senkrecht zur Bewegungsrichtung  $\vec{x}$ ,  $\vec{B} \parallel \vec{z}$ , (e) Simulation einer Elektronenbahn und einer Argonionen-Bahn: Ansicht in der Ausbreitungs-ebene des Elektrons,  $\vec{B} \perp (\vec{x}, \vec{y})$ .

Infolge des inhomogen über dem Target brennenden Plasmas ist ein Mindestabstand zwischen Substrat und Target erforderlich, um eine homogene Filmabscheidung zu gewährleisten. Aufgrund der geschlossenen Elektronenbahnen und der lokal erzielten hohen Plasmadichte ist die Effizienz des Magnetron-Sputterns größer als im Falle ohne Magnetfeld. Eine effizientere Ausnutzung des Targetmaterials kann mit einer bewegten Plasmazone erzielt werden, was durch ein zusätzliches magnetisches Wechselfeld erzielt wird [Kulk 93]. Auch für Linientargets wird eine geschlossene Plasmazone erzeugt; sie hat die Form eines extrem langgezogenen Ovales. Kreiselemente an den Enden sorgen dafür, daß die Elektronenbahnen geschlossenen sind. Diese Linientargets werden industriell für die großflächige Beschichtung von Fenstergläsern eingesetzt.

In **Abb. 3.4** wird der Abscheidevorgang auf dem Substrat schematisch dargestellt. Abweichend von der bisherigen Darstellung der tatsächlich verwendeten Geometrie (sputter up) ist in diesem Bild der Übersichtlichkeit halber die Bewegungsrichtung der ausgelösten Targetteilchen von oben nach unten gerichtet. Für ein kompaktes Wachstum der Schichten sind die Parameter geringer Argondruck bei hoher Sputterleistung zu wählen. Die Spannung zwischen dem Molybdän-Target und dem Substrat bestimmt dabei den mittlere Energieeintrag durch die Argonionen in das Target und damit die Geschwindigkeit der ausgelösten Molybdän-Teilchen (Kluster). Der Druck des Sputtergases bestimmt andererseits die Streuung der ausgelösten Targetteilchen auf dem Weg zum Substrat und die Zahl der erzeugten Ionen.

Als Kenngröße des Sputterprozesses wird meist die Sputterleistung angegeben, also das Produkt aus Spannung zwischen Target und Substrat und dem Strom durch den Plasmaraum. Die Sputterleistung erhöht sich also 1. durch eine höhere Beschleunigungsspannung, weil erstens die Spannung wächst und zweitens mit der Spannung auch exponentiell der Strom ansteigt, da jedes erzeugte freie Elektron mit der höheren Energieaufnahme im elektrischen Feld wiederum mehr Elektronen durch Ionisation vom Sputtergas freisetzt. 2. Bei gleicher Spannung erhöht sich die Sputterleistung durch einen höheren Argondruck, denn mit der Dichte des Sputtergases steigt auch die Dichte der ionisierten Argonatome und der Elektronen und damit die Stromdichte im Plasma. In beiden Fällen steigt die Abscheiderate mit der Sputterleistung an.

In Abb. 3.4 (a) sind das Wachstum (oben) und die Schichtverspannung (unten) für die Sputterbedingung geringe Sputterleistung bei gleichzeitig hohem Sputtergasdruck schematisch dargestellt. Bei geringer Sputterleistung werden die Targetteilchen von Argonionen geringer Energie aus dem Target ausgelöst und besitzen deshalb eine geringe Geschwindigkeit. Bei hohem Druck ist die freie Weglänge der Targetteilchen gering und die Teilchen werden auf dem Weg zum Substrat stark gestreut. Bei diesen Sputterbedingungen erfolgt das Schichtwachstum in Säulen, die einen Abstand zueinander aufweisen. Der Grund dafür besteht darin, daß die Teilchen im Mittel unter einem Winkel einfallen und es beim Wachstum zu Abschattungseffekten kommt. Die erhabenen Stellen wachsen schneller. In Kontakt mit der Luftatmosphäre nach dem Sputtern belegen sich die Oberflächen der Säulen mit Absorbaten. Aufgrund von Adhäsionskräften ziehen sich die Säulen gegenseitig an und die Schicht steht unter Zugspannung. Die Menge des absorbierten Gases kann als Maß für die Rauhigkeit gemessen werden [Hino 93].

Da die Haftung der einzelnen Säulen auf dem Substrat sehr gut ist, hält der Film insgesamt auch sehr gut. Infolge der Schichtverspannung kann sich das Substrat konkav wölben, was in der unteren Abbildung durch die dicke, gestrichelte Linie angedeutet ist.

In Abb. 3.4 (b) sind Wachstum (oben) und Schichtverspannung (unten) für die Sputterbedingung hohe Leistung bei gleichzeitig geringem Sputtergasdruck schematisch dargestellt. Aufgrund geringer Streuung treffen die Teilchen fast senkrecht auf das Substrat, was zu einem kompakten Säulenwachstum führt. Die anfliegenden Teilchen können sich auch zwischen zwei benachbarten Keimen auf dem Substrat ablagern. Die aus dem Target ausgelösten Teilchen erreichen jedoch den bereits abgeschiedenen Film mit hoher Geschwindigkeit und dringen noch in die Kornoberflächen ein und bewirken schon während des Wachstums durch Versetzungen Druckspannung innerhalb der Säulen [Thor 84]. Insgesamt steht die Schicht unter Druckspannung; die Haftung auf dem Substrat ist gering, weil auch an den Grenzflächen der Säulen zum Substrat Scherkräfte auftreten.



**Abb. 3.4:** Vergleich des für das Sputtern typischen kolumnaren Schichtwachstums und der Schichtverspannung für unterschiedliche Sputterparameter: (a) Hoher Argon-Druck und geringe Sputterleistung. Oben: Die aus dem Target ausgelösten Teilchen haben eine geringe Geschwindigkeit (kurzer dicker Pfeil) und werden stark gestreut. Unten: Anziehung der Säulenoberflächen durch Absorbate bewirkt eine Zugverspannung der Schicht. (b) Geringer Argon-Druck und hohe Sputterleistung. Oben: Hohe Geschwindigkeit (langer dicker Pfeil) der Teilchen bei geringer Streuung im Argongas. Unten: Dichtgepackte Säulen bewirkten Druckverspannung der Schicht und angedeutete konvexe Verbiegung des Substrates.

Der Übergang von Zugspannung zu Druckspannung erfolgt durch die Erhöhung der Spannung zwischen Substrat und Target sowie der Verringerung des Sputtergasdruckes,

wenn die Säulen beginnen dicht an dicht zu wachsen. Die Haftung der Schicht auf dem Substrat wird im Druckspannungsbereich zunehmend schlechter [Scof 94]. Ein verallgemeinertes Wachstumsmodell für die Sputterabscheidung wird in [Bale 90] dargestellt.

Die in Abbildung 3.4 qualitativ gezeigte Morphologie hat auf die Leitfähigkeit der Schicht senkrecht zu den Säulen großen Einfluß. Die Säulen der bei hohem Druck und geringer Leistung gewachsenen Schicht (a) berühren sich nicht auf ganzer Länge. Der Strom in der Schichtebene ist stark durch diese geringe Kontaktfläche zwischen den Säulen begrenzt. Die kompakte Schicht, bei geringem Sputtergasdruck und hoher Leistung hergestellt (b), zeigt dagegen deutlich höhere Leitfähigkeit, da die Säulen eine große gegenseitige Kontaktfläche aufweisen. Diese Schichten erzielen Leitfähigkeiten im Bereich von einkristallinen Schichten (vgl. Tab. 3.2).

### 3.1.2 Probenvorbereitung

In diesem Abschnitt wird die Abscheidung des Molybdän-Rückkontaktes behandelt. Zu Beginn wird kurz auf die Wahl und die Reinigung des Glassubstrates eingegangen. Das Ziel bei der Abscheidung des Rückkontaktes sind gute Leitfähigkeit und gute Haftung auf dem Substrat bei hohen Abscheideraten.

Die Wahl des Substrates wird im wesentlichen von folgenden Kriterien bestimmt:

1. Mechanisch und chemisch stabil bei Prozeßtemperaturen von 500 ... 550 °C in Schwefelgas während des Schwefelungsprozesses (siehe Abschnitt 3.1.4), 2. auch für größere Flächen mechanisch stabil, so daß die Abscheidetechnik skalierbar ist und 3. preisgünstig. Diese Kriterien erfüllt einfaches Fensterglas. Verwendet wird 2 mm starkes Natron-Kalk-Glas der Firma Berliner Glas, das im Floatglas-Verfahren hergestellt wird. Die Herstellerangaben zur Glaszusammensetzung sind in Gewichtsprozenten ausgedrückt: 72 % SiO<sub>2</sub>, 13 % Na<sub>2</sub>O, CaO 8 % und MgO 4 %. Natron-Kalk-Glas wird wegen der einfachen Zusammensetzung auch Normalglas genannt. Der Erweichungspunkt liegt bei etwa 600 °C. Beim Floatglas-Verfahren erstarrt die Glasschmelze auf der Oberfläche einer Zinn-Metallschmelze. Bedingt durch den Herstellungsprozeß sind diese Substrate einseitig mit Zinn verunreinigt. Mit Hilfe einer UV-Lampe wird im UV-B Licht die grünlich lumineszierende zinnhaltige Glasseite bestimmt. Die Abscheidung der Schichten erfolgt auf der Gegenseite, der sogenannten Brandseite. Die Schichthaftung gesputterter Metall-Schichten und der fertigen Schichtfolge Molybdän/CuInS2 erweist sich auf der Brandseite als besser. Außerdem wird Diffusion von Zinn durch das Molybdän in die Folgeschichten verhindert.

Die Substratreingung erfolgt mit einem Industrie-Waschautomat des Typs Professional IR 6000 der Firma Miele. Dabei wird ein kommerzielles Waschprogramm 801 der Firma Miele mit Kalkentferner Neodisher BU und Intensivreiniger Neodisher Alka 240 und Aquadestwasser (5 M $\Omega$ ·cm) eingesetzt. Am Ende des Waschprozesses steht eine Heißlufttrocknung mit gefilterter Raumluft.

Für den Rückkontakt können nur Materialien Verwendung finden, die sich mit keinem der Elemente des sequentiellen Prozesses bei Temperaturen bis 600 °C chemisch verbinden oder

Mischphasen bilden. Molybdän bildet keine Legierungen mit den Precursormaterialien Kupfer und Indium [Mass 90]. Zudem ist Molybdän gegenüber Schwefel sehr reaktionsarm (nur geringe Bildung von MoS<sub>2</sub>, eine Schichtgitterverbindung). Der hohe Schmelzpunkt von 2610 °C macht Molybdän zu einem reaktionsarmen Stoff, der mit Sputtertechnik aber noch gut abzuscheiden ist. Thermische Deposition wird mit Elektronenstrahlverdampfen möglich, ist aber für große Flächenbelegung ein zu aufwendiges Verfahren. Als Rückkontakt ist Molybdän im Bereich der Chalkogenitabscheidung deshalb eines der wenigen Metalle, die in Frage kommen. In der Literatur sind neben Molybdän [Menn 95; Raud 91; Scof 94] auch elektrolytisch auf einer Chrom-Haftschicht abgeschiedenes Nickel, Nickel/Molybdän [Ghos 95] und gesputtertes Molybdän mit 30% Kupferanteil [Rama 95; Yang 93] als Rückkontakt und gleichzeitig als Substrat für CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen verwendet werden, die durch Sulfurisierung der Kupfer-Indium-Precursor in H<sub>2</sub>S-Gas hergestellt werden [Ogaw 94]. Im Vergleich zu einschichtigem gut leitendem Molybdän wird hierbei von guter Haftung der Zellen auf dem Substrat berichtet.

Sputteranordnung		Target unten, Substrat oben
Sputtergas		Argon (4N7 bzw. 99,997%)
Target-Substrat-Abstand	/mm	80
Targetdurchmesser, -dicke	/mm	200, 12 bzw. 200, 6
Anregungsmoden		DC oder RF (13,56 Mhz)
Substratpotential		Erdpotential
Substrattemperatur	∕°C	nicht geregelt, < 100
Basisdruck	/mbar	≤ 1·10 <sup>-7</sup>
Pumpenleistung bei geöffneter	/(l/s)	500
Drosselklappe		
Kammervolumen	/1	90

**Tab. 3.1: Oben**: Technische Daten der verwendeten Sputterquellen. **Unten**: Technische Daten der Vakuumtechnik.

Für den in dieser Arbeit vorgestellten sequentiellen Prozeß wird eine sehr gute Haftung des gesputterten, gut leitfähigen Molybdän-Rückkontaktes auf dem Glassubstrat durch eine Molybdän-Haftschicht realisiert. Für die Deposition des Rückkontaktes wie auch der Kupfer-Indium-Schichten (siehe Abschnitt 3.1.3) wurden baugleiche Sputterquellen verwendet. Die technischen Daten der Sputtertechnik und der Vakuumtechnik sind in der **Tab. 3.1** zusammengestellt. Die Probenhalterung erfolgt, wie in Abb. 3.2 schematisch gezeigt, in einem Tragring mit der Wachstumsseite nach unten. Die Substrate sind beim Abscheideprozeß über den Targets angeordnet, der Fluß des abgeputterten Materials ist also nach oben gerichtet (sputter up). Aus dem im folgenden genannten Grund wird diese Anordnung für den sequentiellen Prozeß gewählt. Die Verdampfung des Schwefels ist von unten nach oben durch eine Düse am einfachsten zu realisieren. Wenn die Quellen für den

Sputterprozeß und die Sulfurisierung gleich orientiert sind, können die Proben im Substrathaltern einfach von einer Probenkammer in die andere transportiert werden, ohne daß sie gewendet werden müssen. Im Bereich der Sputterquellen ergeben sich durch diese Geometrie aber auch Probleme.

Das jeweils gesputterte Metall scheidet sich auch auf den Blenden ab, die vor das Substrat geschwenkt werden können, z.B. um das Target nach einer Standzeit von Oxiden etc. freizusputtern. Genauso wird auf der in Abb. 3.2 dargestellten Abschirmung Material abgeschieden. Insbesondere spröde Materialien wie Molybdän weisen unter genannten Sputterbedingungen (siehe Abb. 3.4) schlechte Hafteigenschaften auf und lösen sich ab einer gewissen Schichtdicke von Blenden und Abschirmung als Flocken ab und können auf das Target fallen. Diese Flocken können Kurzschlüsse zwischen Target und Abschirmung verursachen oder das Target verunreinigen. Als eine recht dauerhafte Lösung wird die Abschirmung innen mit feinmaschigem Edelstahlnetz ausgekleidet. Von der großen, verwinkelten Oberfläche löst sich Molybdän nicht ab. Die Sputterblenden müssen regelmäßig von den deponierten Metallfilmen mit Glasperlenstrahlen gereinigt werden.

Im Abschnitt 3.1.1 wurden die Schichteigenschaften Verspannung, Haftung auf dem Substrat, Wachstumsraten und Leitfähigkeit qualitativ für extreme Bereiche der Sputterparameter dargestellt. Im Ergebnis ist bei hoher Sputterleistung und geringem Sputterdruck die Wachstumsrate und die Leitfähigkeit am höchsten, aber die Schichthaftung ist infolge großer Druckverspannung schlecht. Deshalb wird speziell für die Anforderungen des sequentiellen Prozesses ein zweischichtiger Rückkontakt aus Molybdän abgeschieden.

Molybdän-Abscheidung		Haftschicht (1)	Kontaktschicht (2)
Argon-Druck	/mbar	2.10-2	4·10 <sup>-3</sup>
DC Sputterleistung	/W	615 (nom. 600)	1119 (nom. 1200)
Targetpotential	/V	-314	-373
Strom	/A	1,96	3,0
Dauer	/s	120	540
Rate	/(nm/min)	50	105
Reinheit des Targets		5N	5N
Targetdurchmesser, -dicke /mm		200, 6	
$\rho_{\text{bulk}}$ ( $\rho$ von einkristallinem /( $\Omega \cdot \text{cm}$ )		5,47·10 <sup>-6</sup> (Firma Flucca)	
Molybdän)			
$ ho$ der Schicht / $ ho_{ m bulk}$		9 bis 11	2 bis 4
Schichthaftung auf Glas		sehr gut	Tape-Test nicht bestanden

**Tab. 3.2:** Oben: Prozeßparameter der Sputterabscheidung des Molybdän-Rückseitenkontaktes. Unten: Schichteigenschaften (bei 298 K)

Im oberen Teil der **Tab. 3.2** sind die Parameter der Sputterdeposition für die untere dünne Haftschicht und die dicke gut leitende Molybdän-Schicht zusammengestellt. Im unteren Teil der Tabelle werden die dazugehörigen Schichteigenschaften genannt.

Die Schichthaftung wird qualitativ mit dem "Tape-Test" bestimmt. Dazu wird ein Klebestreifen (Tesa 5013, Breite 19 mm von Beiersdorf) mit einer Gummiwalze auf den abgeschiedenen Film gerollt und senkrecht zu Schichtfläche wieder abgezogen. Werden mehr als 95 % der Schicht durch das Klebeband von dem Substrat abgelöst, so wird der Test als nicht bestanden eingestuft und eine weitere Prozessierung erfolgt nicht.

Abb. 3.5 zeigt in Teilabbildung (b) eine Rasterelektronenaufnahme der Haftschicht des gesputterten Rückkontaktes in der Bruchkante. Teilabbildung (a) zeigt schematisch die Schichtstrukturen aus dieser Rasterelektronenaufnahme. Die hohe Detailauflösung wurde mit einer Feldemissionskathode erzielt. Das Glassubstrat erscheint als dunkler Streifen unten, da im Vergleich zu Molybdän wenig Sekundärelektronen ausgelöst werden. Darüber ist die etwa 100 nm dicke Haftschicht zu sehen, deren Korngröße unterhalb des Auflösungsvermögens liegt. Der deutliche Abstand der Säulen wird erst bei dickeren Schichten deutlicher [Hino 93]. Direkt auf dem Glassubstrat sind die Wachstumskeime noch klein und ungeordnet. Darüber ist die leitfähige Schicht gewachsen, die fast die gesamte Dicke des Rückkontaktes von 1 µm ausmacht. Deutlich sind die dicht an dicht gewachsenen Säulen mit einem Durchmesser von etwa 60 nm aufgelöst. Die dunklen vertikalen Linien sind dabei die Korngrenzen, also reine Topographiekontraste.



**Abb. 3.5:** Detailausschnitt des zweischichtigen gesputterten Rückkontaktes aus Molybdän: (a) Schema der Schichtfolge auf dem Glassubstrat: 1. Kontaktschicht: 1  $\mu$ m dicke Schicht guter Leitfähigkeit mit geringer Haftung auf Glas. Sputterparameter: Geringer Argon-Druck und hohe Sputterleistung. 2. Haftschicht: Dünne, gut haftende Schicht geringer Leitfähigkeit. Sputterparameter: Hoher Argon-Druck und geringe Sputterleistung. (b) Rasterelektronenaufnahme des zweischichtigen Rückkontaktes; 100 000fache Vergrößerung (Fotobezeichnung HEMO749).

Das Säulenwachstum ist gleichbedeutend mit einem texturierten Wachstum. Texturierte Molybdän-Filme zeigen in Röntgenbeugungs-Spektren (XRD-Spektren) im Vergleich zu Pulverproben, in denen alle Kristallorientierungen zum XRD-Spektrum beitragen, aufgrund der gleichgerichteten Kristallorientierung der Molybdän-Säulen einige XRD-Reflexe nicht. Im Abschnitt 7.7 in Abb. 7.3 ist das XRD-Spektrum einer Molybdän-Pulverprobe nach JCPDS (42-1120) dargestellt, das bei 40,5° den (110)-Reflex und bei 58,6° den (200) Reflex zeigt. In Abschnitt 5.4 (z.B. Abb. 5.21) sind XRD-Spektren von CuInS<sub>2</sub> auf mit Molybdän beschichtetem Glas gezeigt. Darin ist der Reflex bei 40,5° eindeutig dem (110)-Reflex des Molybdäns zuzuordnen. Das Fehlen des (200) XRD-Reflexes läßt auf texturiertes Molybdän schließen.

### 3.1.3 Sputtern

In diesem Abschnitt wird kurz die Abscheidung der Precursor-Schichten Kupfer und Indium beschrieben und darauf eingegangen, welche Schichtenfolgen von Kupfer- und Indiumschichten für den Standardprozeß verwendet werden.

In der für den Sputterprozeß verwendeten Vakuumkammer stehen vier Sputterquellen zur Verfügung. Die Substrathalter werden in ein Rondell mit sechs Positionen darüber angeordnet. Durch Drehen des Rondells kann jede Substratposition über jedes der vier Sputterquellen gedreht werden. Die Kupfer- und Indiumquelle sind auf gegenüberliegenden Positionen, Molybdän und Aluminium auf den anderen beiden Positionen für das Sputtern der Rück- und Frontkontakte angeordnet.

Im einfachsten Falle werden das Kupfer und das Indium als einzelne Schichten nacheinander auf dem abgeschieden **Substrat** (stationäres Abscheiden von Zweifachschichten), indem der Substrathalter erst über die Kupfer- und dann über die Indium-Sputterquelle gedreht wird. Als erste Schicht wird immer Kupfer abgeschieden, da diese Schicht eine sehr glatte Oberfläche ausbildet. Die Indium-Schicht weist eine langestreckte tropfenförmige Struktur im 2 bis 4 µm Abstand auf, die in der Literatur als Peanutstruktur bezeichnet wird [Albi 91; Roy 92]. Die Peanutstruktur bildet sich sowohl bei der Deposition mit thermischer Verdampfung als auch bei der Sputterabscheidung aus, wenn das Substrat nicht gekühlt wird und während des Sputterprozesses Temperaturen bis 60 °C erreicht werden (Temperaturmessung mit Thermoklebepunkten).

Das Rondell kann auch mit gleichbleibender Geschwindigkeit gedreht werden, während die Kupfer- und Indiumquelle gleichzeitig betrieben werden. Auf diese Weise werden Precursor hergestellt, die aus 1000 Kupfer- und 1000 Indium-Schichten bestehen, die abwechselnd übereinander abgeschieden werden und je eine Dicke von ca. 0,6 nm aufweisen. Für die Abscheidung in diesem Modus ist der Sputtergasdruck identisch und die Leistungen entsprechend der Raten anzupassen, um in Summe ein bestimmtes Massenverhältnis von Kupfer zu Indium einzustellen. Wegen der geringeren Verweilzeit der Substrate über den Quellen relativ zu den Transportzeiten zwischen den Quellen sind die effektiven Abscheideraten hier wesentlich geringer als beim stationären Abscheiden von Zweifachschichten.

Vielfachschichten zeigen schon vor einer Temperung die stabile Mischphase  $Cu_{11}In_9$ . Nach einer Temperung bei 145 °C für 30 min zeigen Cu/In, Cu/In/Cu und Vielfachschichten in XRD-Spektren gleichermaßen  $Cu_{11}In_9$  als Hauptbestandteil [Klae 97a]. Nach der Sulfurisierung (Abschnitt 3.1.4) und KCN-Ätzen zeigen getemperte wie ungetemperte Schichten gleiche XRD-Spektren der CuInS<sub>2</sub>-Schichten und gleiche Solarzellen-Eigenschaften.

Precursor-Abscheidung		Kupfer	Indium
Argon-Druck	/mbar	1.10-3	1.10-3
DC Sputterleistung	/W	nom. 600	nom. 600
Dauer	/s	261	189
Abscheiderate	/(nm/min)	122	174
Reinheit des Targets		5N	5N
Targetdurchmesser, -dicke	/mm	200, 12	200, 6
$\rho_{\text{bulk}}$ ( $\rho$ des einkristallinen Metalls)	$/(\Omega \cdot cm)$	$1,71 \cdot 10^{-6}$	8,37.10-6
Dichte	$/(mol/cm^3)$	7,09	15,73
Atomares Kupfer-Indium-		1,8/1	
Verhältnis des Precursors			
Schichthaftung auf Glas		Tape-Test nicht	sehr gut
		bestanden	

**Tab. 3.3:** Prozeßparameter für Sputterabscheidung der Precursor-Schichten aus einer Inund einer Cu-Schicht (oben) und Schichteigenschaften (bei 298 K) (unten).

Für den Standardprozeß werden stationär erst Kupfer und dann Indium als Einzelschicht abgeschieden. In **Tab. 3.3** sind die Prozeßparameter für die Sputterabscheidung der Precursor mit einem atomaren Verhältnis von Kupfer zu Indium von 1,8 angegeben. Für eine Variation des Kupfer-Indium-Verhältnisses wird die Dicke der Kupfer-Schicht durch Variation der Sputterzeit eingestellt, siehe Abschnitt 5.4.2. Das atomare Verhältnis der Schichten wird aus Wägung (Fehler geringer als 1 % des Schichtgewichtes) bestimmt, unter der Annahme, daß Adsorbate keinen Einfluß auf die Messung zeigen.

### 3.1.4 Sulfurisierung

In diesem Abschnitt wird der zweite Schritt des sequentiellen Prozesses dargestellt: die chemische Umsetzung der Kupfer-Indium-Schichten. In einer abschließenden Tabelle werden die Prozeßparameter zusammengestellt.

**Abb. 3.6** zeigt schematisch den Aufbau der Prozeßkammer für die Sulfurisierung. Im oberen Teil befindet sich der indirekte Strahlungsheizer für die Substrate und im unteren Teil die Schwefel-Verdampfer-Quelle. Der Substrathalter wird mit einem automatischen

#### 24 3. Probenherstellung

Roboterarm mit halbrunder Gabel über eine getrennt Kammer in die Vakuumkammer für den Schwefelungsprozeß transportiert. Dazu wird der Substrathalter ca. 35 mm unterhalb des Heizers in einem Rondell mit vier Positionen abgelegt. Durch Drehen des Rondells kann die Probe aus der Heizzone entfernt werden und ein weiterer Substrathalter unter den Heizer bewegt werden.

Der Heizer besteht aus einem stromdurchflossenen Graphitmäander und einer runden Graphitplatte darunter. Die Wärmestrahlung heizt die Graphitplatte, die rotglühend homogen den Substrathalter und die Substrate von oben ebenfalls über Wärmestrahlung auf 500 ... 600 °C erwärmt. Zur Regelung des Heizers wird ein Eurotherm-Regler und ein Ni/CrNi/Ni-Thermoelement eingesetzt, das die Temperatur dicht über dem Probenhalter durch Absorption der Wärmestrahlung mißt. Der Vergleich zwischen der mit dem Thermoelement ergibt Abweichungen < 40 °C. Der Platinwiderstand wird hierzu mit einer Feder auf ein molybdänbeschichtetes Substrat geklemmt. Die Aufheizrampe beträgt ca. 80 K/min.



**Abb. 3.6:** Schematischer Aufbau der Schwefelkammer. Von oben nach unten: Indirekter Strahlungsheizer, Probenhalter und Schwefelverdampfer.

Zur Erzeugung des Vakuums wird ein ölfreies Pumpensystem aus Turbomolekularpumpe und Membranpumpe eingesetzt. Zum Schutz des Pumpensystems wird der gasförmige Schwefel mit einer Kühlfalle vor den Pumpen ausgefroren. Als Kühlmittel dient flüssiger Stickstoff, der die Kühlfalle auf -200 ... -130 °C abkühlt.

Der speziell entwickelte Schwefelverdampfer besteht aus einem inneren Bereich, dem Schwefelreservoir, der durch einen Heizleiter auf 180 °C geheizt und nach oben durch eine Düse abgeschlossen wird. Der Abstand zwischen der Düse und den Substraten beträgt 300 mm, bei einer maximalen Probenfläche von 100 mm x 100 mm. Die Düse ist eingeschraubt und die Schrauböffnung ist gleichzeitig die Öffnung zum Befüllen des Reservoirs. Eine Ummantelung ermöglicht die Kühlung mit Luft. Nach dem Schwefelungsprozeß kann der Kammerdruck innerhalb von 30 min wieder auf einen Hintergrunddruck von 5·10<sup>-5</sup> mbar gesenkt werden, um das Ausschleusen der Tragringe, ohne Kontamination der benachbarten Kammern zu ermöglichen.

Der Schwefelprozeß läuft in den folgenden Schritten ab: Der Schwefelverdampfer wird auf 180 °C geheizt, so daß ein Schwefelgasdruck von  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar erreicht wird (**Tab. 3.4**). Die Proben werden dann über der Schwefelquelle mit dem Rückseitenheizer in ca. 7 min auf 500 °C erwärmt und für 60 min bei dieser Temperatur gehalten. Für die in Abschnitt 5.4.2 untersuchten Proben mit Variation des Kupfer-Indium-Verhältnisses werden diese Schwefelungsparameter verwendet. Für die Proben im Abschnitt 5.4.3 mit einem festen Kupfer-Indium-Verhältnis von 1,2 werden die Schwefelungstemperatur und die Dauer variiert.

Kammerdruck	/mbar	$5 \cdot 10^{-4}$
Heizraten	/(K/min)	80 bis 90
Substrattemperatur	/°C	450 550 ±20
Dauer der	/min	15 bis 60
Sulfurisierung		
Reinheit des Schwefels		5N

Tab. 3.4: Prozeßparameter des Schwefelungsprozesses

## 3.2 Solarzellen

Im diesem Abschnitt werden die technologischen Schritte zur Fertigstellung der  $CuInS_2$ -Solarzellen beschrieben. Im ersten Abschnitt wird die Abscheidung der Fensterschichten behandelt und beschrieben wie die Proben für temperaturabhängige Messungen kontaktiert werden. Der zweiten Abschnitt stellt die Serienverschaltung eines Dünnfilmmodules vor.

### 3.2.1 Abscheidung der Fensterschichten und Kontaktierung

Bei der Abscheidung der CuInS<sub>2</sub>-Schichten im sequentiellen Prozeß bildet sich an der Oberfläche eine CuS-Fremdphase in Form von einzelnen Kristallen aus. Je größer das Kupfer-Indium-Verhältnis des Precursors ist, desto dichter liegen die CuS-Kristalle und wachsen zusammen. Diese Fremdphasenabscheidung an der Oberfläche ist von anderen Herstellungsverfahren für CuInS<sub>2</sub> bekannt (Koverdampfen [Sche 94a]; reaktives Anlassen von Kupfer-Indium-Precursorn [Dzio 94b]). Die CuS-Kristalle verleihen den sulfurisierten Schichten eine blaue Farbe. Unter dem Lichtmikroskop sind die blauen Kristallite deutlich von dem grauen CuInS<sub>2</sub> darunter zu trennen (vgl. Wachstumsmodelle im Abschnitt 5.4.1). Diese Fremdphase ist ein entarteter Halbleiter und besitzt eine hohe Leitfähigkeit [Alt 97a]. Um auf dem p-leitenden CuInS<sub>2</sub> einen n-leitenden Heterokontakt aufzubauen, muß die CuS-Fremdphase weggeätzt werden. Zum selektiven Ätzen bewährt sich Kaliumcyanid (KCN), das als starker Komplexbildner in vielen Bereichen der Industrie eingesetzt wird [Hofm 73].



**Abb. 3.7**: Schematische Darstellung der Prozeßschritte zur Herstellung der ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen nach der CuInS<sub>2</sub>-Abscheidung: (a) KCN-Ätzbad zum selektiven Entfernen der CuS-Fremdphase, (b) Abscheidung der CdS-Buffer-Schicht im chemischen Bad und (c) Sputterabscheidung von ZnO.

In Abb. 3.7 sind die Prozeßschritte nach der Sulfurisierung der Kupfer-Indium-Precursor bis zur Solarzelle schematisch dargestellt. In Teilabbildung (a) wird die CuS-Fremdphase in 10 %tiger KCN-Lösung in 3 min vollständig weggeätzt, was durch Röntgenbeugung (XRD) und Messung der atomaren Zusammensetzung (Energy Dispersive X-Ray Analysis bzw. Röntgenlumineszenzspektroskopie, EDX) bestätigt wird (siehe Abschnitt 5.4). Die Proben werden dann mit destilliertem Wasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet. In Teilabbildung (**b**) wird n-leitendes CdS (Dotierung ca.  $1 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>) in einem chemischen Bad auf dem CuInS<sub>2</sub> abgeschieden. Der Abscheideprozeß ist in [Webe 98] und Verweisen darin eingehend beschrieben. Zudem wird darin ein weiterer naßchemische Schritt (Oxidation) vor der CdS-Abscheidung vorgestellt, der zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung der Solarzellen führt. Als Absorber werden unter anderem auch CuInS<sub>2</sub>-Filme aus dem sequentiellen Prozeß verwendet. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurde diese oxidative Behandlung nicht eingesetzt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an Querschnittspräparationen von fertigen CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen aus dem vorgestellten Prozeß zeigt die innere Struktur der CdS-Schicht. Die CdS-Schicht setzt sich aus einkristallinen Körnern verschiedener Orientierung zusammen. Die Bereiche zwischen den Körnern können nicht aufgelöst werden. Die Korngröße der CdS-Kristallite kann mit Hilfe des deutlich aufgelösten Gitterabstandes des CuInS<sub>2</sub> bestimmt werden. Die CdS-Korngröße beträgt zwischen 8 ... 13 nm bei einer Schichtdicke von 30 ... 50 nm. Ein epitakitsches Aufwachsen des CdS-Films auf dem CuInS<sub>2</sub> kann nicht gezeigt werden. Ein wesentlicher Grund dafür sind Schwierigkeiten bei der Ausdünnung des TEM-Präparats. Die Schwierigkeiten bei dieser Präparation besteht in den unterschiedlichen Abtragungsraten von Mo/Glas, CuInS<sub>2</sub> und ZnO im Plasmaätzprozeß. Die Möglichkeiten der chemischen Bad-Abscheidung werden in [Furl 97] gezeigt. In der Arbeit wird das epitaktische Abscheiden von CdS mit chemischer Bad-Abscheidung auf einkristallinem CuInSe<sub>2</sub> (Abscheidung mit Molecular Beam Epitaxy, MBE) mit TEM-Messungen nachgewiesen. Ein Anätzen der einkristallinen CuInSe<sub>2</sub>-Filmen wird hier als wichtig für das epitaktische Wachstum des CdS-Films aus dem chemischen Bad herausgestellt. Andere Abscheideverfahren wie z.B. reaktives Magnetron-Sputtern von CdS werden auch an sequentiell hergestellten CuInS<sub>2</sub> erprobt [Gawa 98], genauso wie alternative Materialien wie ZnSe [Enna 98].

Im Vergleich zum CdS zeigen die besten  $\text{CuInS}_2$ -Filme aus dem sequentiellen Prozeß Korndurchmesser von 2 ... 3 µm, die ebenfalls aus den TEM-Messungen bestimmt wurden. Bei der Interpretation der TEM-Aufnahmen wird die Zuordnung der Netzebenenabstände von Arbeiten an epitaktisch abgeschiedenem CuInS<sub>2</sub> [Hahn 98; Su 98] auf die polykristallinen CuInS<sub>2</sub>-Schichten aus dem sequentiellen Prozeß übertragen. Die Arbeiten stellen vor, daß in epitaktischen Filmen neben der Chalkopyritstruktur auch eine Phase existiert, bei der die Kupfer- und Indiumatome in CuAu-Ordnung vorliegen. In der CuAu-Ordnung sind die Tetragons genauso wie in der idealen Chalkopyritstruktur [Kauf 95] von 2 Cu- und 2 In-Atomen umgeben, zwei Plätze sind darin aber vertauscht. Die CuAu-Ordnung wird im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet.

In Teilabbildung (c) ist die Sputterabscheidung des ZnO dargestellt. Die Abscheidung erfolgt in zwei Teilschritten: 1. ca. 100 nm intrinsisches ZnO und 2. 400 nm mit Al bzw. Ga dotiertes ZnO [Muff 99]. Für einige Proben wird das ZnO mit einer kleineren Quelle abgeschieden. Bei dieser Abscheidung ergibt sich ein Dickengradient, der elektrisch keinen Einfluß zeigt, jedoch zu verschiedener Interferenz führt. Zur Analyse der ER-Spektren wird dieser Gradient genutzt (siehe Abschnitt 5.2.2).

#### 28 3. Probenherstellung

In einem weiteren Sputterschritt werden die Frontkontakte (Fingerstruktur) auf dem ZnO abgeschieden. Durch eine Schattenmaske werden dabei zunächst wenige nm Ni und dann ca. 500 nm Aluminium aufgebracht. Das Nickel dient dabei als Oxidationssperre für das Aluminium. Um die Zellen mit einer Größe von 0,5 x 10 mm<sup>2</sup> zu vereinzeln, wird mit einem Skalpell ein Schnitt um die Zelle gelegt. Dabei wird längs des Schnittes das Schichtpaket ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub> bis zum Molybdän durchtrennt. Auf diese Weise entstehen auf dem Probenstreifen einzelne Solarzellen einer definierten Größe und Kurzschlüsse im Randbereich werden abgetrennt. Der Molybdän-Rückkontakt wird als Kontaktfläche mit dem Skalpell freigekratzt. Für die Strom-Spannungs-Kennlinien der Zellen werden dann mit Kontaktnadeln die Frontkontakte und Rückkontakte kontaktiert.

Für temperaturabhängige ER-Messungen wird die Probe in einen Keramikhalter geklebt. Dazu wird die Probe mit Thermoleitpaste an den Keramikhalter thermisch verbunden und mit Zweikompontenkleber fixiert. Auf den Aluminium-Frontkontakt und das freigekratzte Molybdän werden einzelne Drähte aus verzinnter Kupferlitze mit Zwei-Komponenten-Silberepoxidharz-Kleber [Plan 98] geklebt. Das Auftragen der Klebepunkte und das Positionieren erfolgt unter dem Mikroskop. Die Drähte werden nach einstündigem Aushärten bei 50 °C an die vergoldeten Kontaktstifte des Keramikhalters gelötet, die mit kleinen Steckkontakten im Kryostat kontaktiert werden können.

In [Klae 98b] werden die elektrischen Parameter der besten im sequentiellen Prozeß hergestellten Solarzelle vorgestellt (**Tab. 3.5**). Die Zellen wurden kontaktiert wie in diesem Abschnitt weiter oben beschrieben.

I <sub>sc</sub>	10,37 mA
$j_{sc}$	$21,42 \text{ mA/cm}^2$
	728 mV
FF	70,9 %
$\eta$ (Gesamtfläche der Solarzelle)	11,1 %
$\eta$ (aktive Fläche)	12,5 %

**Tab. 3.5:** Beim Frauenhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE) gemessene Solarzellen-Parameter der besten im vorgestellten sequentiellen Prozeß hergestellten Solarzelle.

### 3.2.2 Module

Der Vorteil der Dünnfilmtechnik ist die Skalierbarkeit des Prozesses. Um eine Unterteilung und Serienverschaltung der Schichten zu Modulen zu erhalten, wird eine vergleichbare Strukturierung wie bei amorphen Silizium-Solarzellen (Forschungszentrum Jülich GmbH (KFA), CdTe-Solarzellen (Antec GmbH) bzw. CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen (Siemens Solar Industries) angewendet.


**Abb. 3.8**: Schema des Querschnittes eines  $\text{CuInS}_2$ -Dünnfilm-Modules. Das ZnO einer Zelle reicht bis auf den Molybdän-Rückkontakt der nächsten Zelle. Die Prozeßfolge beinhaltet drei Strukturierungen nach den folgenden Abscheidungen: Mo, CuInS<sub>2</sub> und ZnO.  $I_{\text{Ph}}$  deutet schematisch den Strompfad des Photostromes an. 1.-3. bezeichnet die Positionen der vorgenommenen Strukturierungen.

In **Abb. 3.8** ist der Querschnitt durch ein derartiges Dünnfilm-Modul [Klae 98] gezeigt. Die Schichtenfolge Natron-Kalk-Glas(Substrat)/CuInS<sub>2</sub>/CdS/ZnO ist die gleiche wie die der in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Solarzellen. Die Strukturierungsschritte gliedern sich im wesentlichen in drei Abschnitte: 1. Photolithographisches Strukturieren des Molybdän-Rückkontaktes, 2. photolithographisches Strukturieren und selektives Ätzen der Kupfer-Indium-Precursor vor dem Sulfurisieren und 3. mechanisches Ritzen nach der CdS- und ZnO-Abscheidung. Die dabei entstehenden überlappenden einzelnen Zellen sind in Serie geschaltet. Der Strompfad für den Photostrom  $I_{Ph}$  ist in Abb. 3.8 schematisch durch einen Pfeil dargestellt. Genaugenommen befindet sich CdS auch auf der Kontaktfläche zwischen ZnO und Molybdän, weil das Molybdän in diesen Bereichen vor der ganzflächigen CdS-Abscheidung offenliegt. Der Serienwiderstand der Module ist in dieser Prozeßfolge noch zu verbessern. In anderen Prozessen, die bereits in Pilotanlagen eingesetzt werden, wird der Absorberfilm erst nach der CdS-Abscheidung mechanisch strukturiert (Siemens-Solar, [Siem 98]).

# 4. Elektroreflexion

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für das Meßverfahren der Elektroreflexion (ER) dargestellt. Auf die Photoreflexion (PR), die auch als kontaktlose ER bezeichnet wird, können diese Grundlagen direkt übertragen werden. In beiden Meßverfahren wird die Translationssymmetrie des Kristalls durch ein elektrisches Feld gebrochen.

Im ersten Abschnitt wird die komplexe dielektrische Funktion für Interband-Übergänge von Halbleitern in verallgemeinerter Form beschrieben. Im zweiten Abschnitt wird die ER in der Kleinfeld-Näherung als Ergebnis der Störungstheorie behandelt. Abschließend werden im dritten Abschnitt die Mechanismen beschrieben, die in ER-Spektren Strukturen unterhalb der Bandlücke hervorrufen.

## 4.1 Dielektrische Funktion

Die optischen Eigenschaften, wie das Reflexions- bzw. Absorptionsvermögen eines Halbleiters, werden durch die dielektrische Funktion beschrieben. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kommt es zur Änderung der optischen Eigenschaften, die z.B. als ER-Signal gemessen werden kann. Die Ergebnisse aus ER werden zur Kontrolle von Bandstrukturberechnungen herangezogen. Insbesondere für komplexere Verbindungen wie CuInS<sub>2</sub> sind die berechneten Bandabstände zu klein [Jaff 83] und müssen bis heute durch Meßwerte korrigiert werden.

In Abschnitt 4.1.1 wird ausgehend von den Maxwell-Gleichungen die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit dem Halbleiter dargestellt. Im Ergebnis wird der Übergang von der statischen Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  der Maxwell-Gleichungen zu der frequenzabhängigen komplexen dielektrischen Funktion  $\tilde{\varepsilon}$  vollzogen. Der Real- und Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion sind durch den gemessenen Brechungsindex und das Absorptionsvermögen bestimmt.

In Abschnitt 4.1.2 werden die Kramers-Kronig-Relationen für die komplexe dielektrische Funktion kurz dargestellt. Mit ihnen kann aus dem Realteil der Imaginärteil der dielektrischen Funktion berechnet werden und umgekehrt.

Die Abschnitte 4.1.3 und 4.1.4 behandeln den Zusammenhang zwischen der Energieabhängigkeit bzw. dem Frequenzverlauf der dielektrischen Funktion und der Bandstruktur eines Halbleiters.

#### 4.1.1 Elektromagnetische Wellen in Materie

Aus den Maxwell-Gleichungen und den Materialgleichungen lassen sich die Wellengleichungen zur Beschreibung elektromagnetischer Wellen in Materie herleiten, die sogenannten Telegrafengleichungen [Gert 95]. Das Ausbreitungsmedium sei homogen, isotrop und wird beschrieben durch lineare Materialgleichungen mit den skalaren Materialparametern: Relative Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$ , Permeabilität  $\mu$  und Leitfähigkeit  $\sigma$ . Für das elektrische Feld lautet die Wellengleichung, betrachtet für die *x*-Komponente (identisch für *y*- und *z*-Komponente wegen Isotropie des Materials):

$$\frac{\partial^2}{\partial^2 x} E_x = \mu \mu_0 \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial^2 t} E_x + \mu \mu_0 \sigma \frac{\partial}{\partial t} E_x, \qquad (4.1)$$

wobei eine Dämpfung proportional zur Leitfähigkeit  $\sigma$  des Materials angenommen wird. Die Dämpfung der elektromagnetischen Welle durch freie Ladungsträger wird in Abschnitt 4.1.3 auf die Dämpfung (Absorption) durch gebundene Ladungsträger (Interband-Übergänge) verallgemeinert. Diese Verallgemeinerung wird möglich, weil freie und gebundene Ladungsträger sich im Grenzfall hochfrequenter Wechselfelder (Licht) ähnlich verhalten [Gert 95]. Wird die Leitfähigkeit  $\sigma$  als verallgemeinerte Dämpfungsgröße aufgefaßt, gelten die Gleichungen in diesem Abschnitt genauso für die Beschreibung von Lichtabsorption in intrinsischen nichtleitenden Halbleitern.

Aus dem Vergleich der Differentialgleichung (4.1) ohne Dämpfungsterm ( $\sigma = 0$ ) mit der allgemeinen Form der d'Alembert-Wellengleichung [Gold 91]:

$$\frac{\partial^2}{\partial^2 x} y(x,t) = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial^2 t} y(x,t), \qquad (4.2)$$

ergibt sich für die Ausbreitungsgeschwindigkeit v der elektromagnetischen Welle im Medium zu

$$c_M := \frac{1}{\sqrt{\mu\mu_0\varepsilon\varepsilon_0}}.\tag{4.3}$$

Im Vakuum ( $\mu = \varepsilon = 1$ ) folgt für den Wert die Lichtgeschwindigkeit *c* aus der Gleichung (4.3) zu

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}.\tag{4.4}$$

Der Brechungsindex *n* für elektromagnetische Wellen ergibt sich als Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum *c* zu der Lichtgeschwindigkeit in Materie  $c_M$ :

$$n = \frac{c}{c_M}.$$
(4.5)

Die Permeabilität  $\mu$  bewegt sich für diamagnetische Stoffe im Bereich 0,9998 bis 0,9999, sie schwächen das magnetische Feld wenig. Für paramagnetische Stoffe bewegt sich die Permeabilität im Bereich von 1,0000 bis 1,0040, sie stärken das magnetische Feld gering [Kuch 95]. Da im folgenden keine ferromagnetischen Stoffe betrachtet werden, kann zur Vereinfachung die Permeabilität  $\mu$  gleich eins gesetzt werden.

Als Lösungsansatz für die Wellengleichung (4.1) wird eine in x-Richtung fortschreitende ebene Welle der Kreisfrequenz  $\omega$  gewählt:

$$E_x(x,t) = E_{x0} \exp(i(\tilde{k} \cdot x - \omega t)), \qquad (4.6)$$

ähnlich dem Falle ohne Dämpfung. In der Gleichung (4.6) bezeichnet  $E_{x0}$  die Amplitude der ebenen Welle und  $\tilde{k}$  die x-Komponente des Ausbreitungsvektors (nicht indiziert wegen der Isotropie des Materials), der in dieser Verallgemeinerung eine komplexe Größe darstellt.

Das Einsetzen der Gleichung (4.6) in die Wellengleichung (4.1) und die Vereinfachung der Permeabilität  $\mu = 1$  führen zu dem Zusammenhang

$$\tilde{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} (\varepsilon + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}), \qquad (4.7)$$

wobei mit Hilfe der Gleichungen (4.3) und (4.4) der Faktor  $\omega^2/c^2$  ausgeklammert wird. Der Ausbreitungsvektor  $\tilde{k}$  der ebenen Welle ist wegen des Dämpfungsgliedes eine komplexe Größe und führt zur Definition einer komplexen dielektrischen Funktion  $\tilde{\varepsilon}$ 

$$\tilde{\varepsilon} = (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2), \tag{4.8}$$

wobei für den Realteil  $\varepsilon_1$  und den Imaginärteil  $\varepsilon_2$  folgendes gilt:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon \tag{4.9}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}.\tag{4.10}$$

Die Dispersionsrelation, also der Zusammenhang zwischen der Kreisfrequenz  $\omega$  der Welle und dem Ausbreitungsvektor  $\tilde{k}$ , ergibt sich dann nach Einsetzen von Gleichung (4.8) in Gleichung (4.7) und durch das Ziehen der Wurzel auf beiden Seiten der Gleichung zu:

$$\tilde{k} = -\frac{\omega}{c}\sqrt{\tilde{\varepsilon}}.$$
(4.11)

Analog zum Fall ohne Dämpfung wird ein Brechungsindex  $\tilde{n}$  definiert, der hier jedoch wie  $\tilde{\varepsilon}$  komplex ist:

#### 34 4. Elektroreflexion

mit  
wobei  
$$\begin{array}{l} \tilde{n} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}}, \qquad (4.12)\\ \tilde{n} = n_1 + in_2, \qquad (4.13)\\ n_1 := n(\omega)\\ n_2 := \kappa(\omega). \end{array}$$

In Gleichung (4.13) ist der Realteil  $n_1$  der bekannte Brechungsindex n aus Gleichung (4.5), der das Verhältnis der Ausbreitungsgeschwindigkeit im Medium relativ zur Ausbreitungsgeschwindigkeit im Vakuum angibt. Der Imaginärteil  $n_2$  wird Extinktionskoeffizient  $\kappa$  genannt.

Analog ergibt sich durch Quadrieren beider Seiten der Gleichung (4.12) und unter Berücksichtigung der Rechenregeln für komplexe Zahlen für den Zusammenhang zwischen dem Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion und dem komplexen Brechungsindex n:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= n^2 - \kappa^2 \\ \varepsilon_2 &= 2n\kappa \,. \end{aligned} \tag{4.14}$$

Die physikalische Bedeutung des Extinktionskoeffizienten  $\kappa$  wird anschaulich, wenn der komplexe Ausbreitungsvektor  $\tilde{k}$  in dem ebenen Wellenansatz (Gleichung (4.6)) durch den komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}$  ausgedrückt wird. Der Zusammenhang zwischen  $\tilde{k}$  und  $\tilde{n}$  ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung (4.12) in Gleichung (4.11):

$$\tilde{k} = -\frac{\omega}{c}\tilde{n}.$$
(4.15)

Das Einsetzen von Gleichung (4.15) und Gleichung (4.13) in den ebenen Wellenansatz (4.6) ergibt dann die Form einer exponentiell abklingenden ebenen, harmonischen Welle. Der Extinktionskoeffizient  $\kappa$  beschreibt hierin das materialspezifische Abklingen der elektromagnetischen Welle im Ausbreitungsmedium:

$$E_x = E_{0x} \exp(i\frac{\omega}{c}nx - i\omega t) \cdot \exp(-\frac{\omega}{c}\kappa x).$$
(4.16)

Analoge Gleichungen gelten für die zwei anderen Raumrichtungen.

Aus dem Extinktionskoeffizienten  $\kappa$  leiten sich bekannte optische Größen, wie Absorptionskoeffizient  $\alpha$  und Eindringtiefe  $d_{\alpha}$  ab, auf die im folgenden eingegangen wird.

Experimentell wird mit einem Halbleiter-Detektor die Intensität der elektromagnetischen Welle gemessen. Die Intensität *I* wird dabei als die Energiestromdichte (Poynting-Vektor) der elektromagnetischen Welle definiert und ist damit proportional zum Quadrat des elektrischen Feldstärkeanteils  $|\vec{E}|$ :

$$I = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\mu \mu_0}} |\vec{E}|^2.$$
(4.17)

Durch das Einsetzen von Gleichung (4.16) in Gleichung (4.17) folgt also, daß die Intensität I nach einer Weglänge x innerhalb des Ausbreitungsmediums um den Faktor

$$\exp(-2\frac{\omega}{c}\kappa x) \tag{4.18}$$

abgeklungen ist, wobei

$$\alpha(\omega) \coloneqq 2\frac{\omega}{c}\kappa. \tag{4.19}$$

Diese Abklingkonstante  $\alpha$  für die Intensität der Welle wird Absorptionskoeffizient des Mediums genannt.

Bei optischen Medien läßt sich der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  mit Transmissionsmessungen bestimmen. Dabei wird Licht der Intensität I(0) auf die Probe der Dicke d gestrahlt und die Intensität I(d) des Lichtes hinter der Probe gemessen. Durch Einsetzen der Gleichung (4.16) in (4.17) erhält man bei gegebener Probendicke d die Beziehung

$$I(d) = I(0) \cdot \exp(-\alpha d), \tag{4.20}$$

aus der dann mit der eingestrahlten Intensität I(0) der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  bestimmt werden kann. Der Einfluß von Vielfachreflexionen auf das Transmissions- und Reflexionsspektrum wird z.B. in [Kort 69] näher beschrieben und in Abschnitt 4.3.1 für Elektroabsorptionsmessungen berücksichtigt.

Die Eindringtiefe  $d_{\alpha}$ 

$$d_{\alpha} := \frac{1}{\alpha} \stackrel{(4.19)}{=} \frac{c}{2\omega\kappa} = \frac{\lambda}{4\pi\kappa}$$
(4.21)

wird als die Probendicke definiert, nach der die Intensität der Welle auf den Wert 1/e abgeklungen ist.

Zu Beginn dieses Abschnittes wurde angenommen, daß das Medium isotrop sei. Für kubische Kristalle trifft dies zu. Für Kristalle geringerer Symmetrie hängt die Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Welle von der Ausbreitungsrichtung im Kristall ab und die dielektrische Funktion wird zu einer tensoriellen Größe. Solche Kristalle zeigen einerseits Doppelbrechung und andererseits den Effekt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit von Interband-Übergängen von der Orientierung der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes relativ zu den Kristallachsen abhängt (vgl. Abschnitt 2.2).

#### 4.1.2 Kramers-Kronig-Relationen

Die Kramers-Kronig-Relationen stellen einen allgemeinen Satz aus der Funktionentheorie dar. Sie beschreiben die Verknüpfung von Real- und Imaginärteil einer komplexen Größe, die einen linearen Zusammenhang zwischen zwei Amplituden beschreibt. Für die dielektrische Funktion, die eine lineare Beziehung zwischen dem elektrischen Feldvektor  $\vec{E}$  und der dielektrischen Verschiebung  $\vec{D}$  im Festkörper beschreibt, sind die Kramers-Kronig-Relationen gültig. Eine Voraussetzung der Relationen ist, daß die Funktion im Unendlichen verschwindet [Ibac 90].

Der Beweis des Satzes wird mit der Funktionentheorie (komplexe Analysis) und speziell dem Cauchy-Integralsatz geführt [Bere 90]. Die Kramers-Kronig-Relationen erlauben z.B. die Berechnung des Realteils der dielektrischen Funktion aus dem Imaginärteil, wenn dieser über den gesamten Frequenzbereich bekannt ist. Analog gilt für den komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}$ , daß sich der Brechungsindex  $n(\omega)$  (Dispersion) aus dem Extinktionskoeffizienten  $\kappa(\omega)$  (Absorption) berechnen läßt und umgekehrt. Im Experiment kann die Messung jedoch nicht über den gesamten Frequenz- bzw. Wellenlängenbereich des einfallenden Lichtes ausgeführt werden, so daß die Meßgrößen physikalisch sinnvoll zu extrapolieren sind.

Für den Real- bzw. Imaginärteil der dielektrischen Funktion gilt dann folgender allgemeiner Zusammenhang [Sera 72]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega'$$
(4.22)

$$\varepsilon_{2}(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{1}(\omega')}{(\omega')^{2} - \omega^{2}} d\omega'.$$
(4.23)

Aus den Gleichungen (4.22) und (4.23) folgt also unter Berücksichtigung der Verknüpfung der komplexen dielektrischen Funktion mit dem komplexen Brechungsindex, daß es ohne Absorption keine Dispersion gibt und umgekehrt. Die Auswertung von Reflexionsmessungen mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relationen ist z.B. in [Jezi 81] gezeigt.

#### 4.1.3 Imaginärteil der dielektrischen Funktion

In diesem Abschnitt wird auf den Zusammenhang zwischen der Bandstruktur eines Halbleiters und dem Imaginärteil  $\varepsilon_2$  der komplexen dielektrischen Funktion eingegangen. Mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relationen läßt sich der Realteil  $\varepsilon_1$  der dielektrischen Funktion dann aus  $\varepsilon_2$  berechnen.

Die Ellipsometermessung ist eine spezialisierte Reflexionsmessung, die mit Hilfe von empfindlicher Meßtechnik und von mathematischen Auswerteprogrammen eine genaue Bestimmung von Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion über den gemessenen Frequenzbereich ermöglicht. Derartige Messungen zeigen bei Anregung mit Energien größer als der Bandlückenenergie weitere Strukturen, die zu optischen Übergängen zwischen den Energiebändern der Dielektrika gehören (kritische Punkte der Bandstruktur, siehe Abschnitt 4.1.4). Insbesondere für Halbleiter sind Angaben über höherenergetische Übergänge für das Verständnis der Bandverläufe wichtig. Für Bandstrukturberechnungen sind experimentelle Daten zur Prüfung und Verfeinerung der Ansätze unerläßlich [Harb 72]. Mit Hilfe des Meßverfahrens der ER (siehe Abschnitt 4.2) werden Spektren gemessen, deren Kurvenverlauf proportional zu der dritten Ableitung der dielektrischen Funktion ist, so daß eine viel empfindlichere und daher genauere Bestimmung der kritischen Punkte als mit Ellipsometrie möglich wird.

Im folgenden soll mit den in Abschnitt 4.1.1 aufgezeigten Zusammenhängen zwischen  $\varepsilon_2$  und der Absorption elektromagnetischer Strahlung in Hinblick auf Band-Band-Übergänge vertieft werden.

Die Absorption von elektromagnetischen Wellen in einem dielektrischen Medium, z.B. in einem Halbleiter, wird durch den experimentell gewonnenen Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ beschrieben. Auf theoretischem Wege kann andererseits die Energie, die im Festkörper pro Volumeneinheit absorbiert wird, durch die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_{vc}$ zwischen den Energiebändern v und c multipliziert mit der Energie des einfallenden Lichtes  $\hbar\omega$  ausgedrückt werden [Sera 72]. Pro Volumeneinheit wird dann die Energie

$$E_{Verlust} = \hbar\omega \sum_{\rm v,c} W_{\rm vc} \tag{4.24}$$

absorbiert. Aus den Maxwell-Gleichungen bzw. der Wellengleichung folgt für ein leitfähiges Medium, daß die elektromagnetische Welle pro Volumeneinheit folgende Energie verliert [Gert 95]:

$$E_{Verlust} = \frac{1}{2} \sigma E_0^2. \tag{4.25}$$

Da sich freie und gebundene Elektronen bei den hohen Frequenzen der elektromagnetischen Strahlung ähnlich verhalten, folgt aus der Gleichsetzung der rechten Seiten der Gleichungen (4.24) und (4.25) die Verknüpfung der Leitfähigkeit  $\sigma$  (Dämpfung der elektromagnetischen Welle) mit den Übergangswahrscheinlichkeiten der Interband-Übergänge:

$$\sigma = \frac{2\hbar\omega \sum_{\rm v,c} W_{\rm v,c}}{E_0^{2}},$$
(4.26)

deren Relation zu  $\varepsilon_2$  durch Gleichung (4.10) gegeben ist.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_{vc}$  pro Volumeneinheit ergibt sich aus Fermis Goldener Regel (zeitabhängige Störungsrechnung). Als Zustandsfunktionen für die Elektronen werden Bloch-Wellenzustände eingesetzt (siehe z.B. [Yu 96], mit Angabe der Größen im CGS-Einheiten System). Für den Imaginärteil der dielektrischen Funktion ergibt sich dann ([Ibac 90], im SI-Einheiten-System)

#### 38 4. Elektroreflexion

$$\varepsilon_{2}(\omega) = \frac{\pi}{\varepsilon_{0}} \frac{e^{2}}{\left(m_{e}\omega\right)^{2}} \frac{1}{\left(2\pi\right)^{3}} \sum_{v,c,\bar{k}} \left|\left\langle v, \bar{k}\right| \beta \left|c, \bar{k}\right\rangle\right|^{2} \delta(E_{c} - E_{v} - \hbar\omega), \qquad (4.27)$$

wobei  $\rho$  der Impulsoperator des einfallenden Lichtes und  $\langle v, \vec{k} |$  bzw.  $|c, \vec{k} \rangle$  die Blochzustände sind, die den Anfangszustand bzw. den Endzustand durch Angabe des Bandes und des  $\vec{k}$ -Vektors charakterisieren.  $E_v$  steht z.B. für den Bandverlauf des voll besetzten Valenzbandes und  $E_c$  für den Bandverlauf des leeren Leitungsbandes in der Brillouin-Zone, die das Volumen von  $1/(2\pi)^3$  besitzt. Das Impulsmatrixelement  $\langle v, \vec{k} | \rho | c, \vec{k} \rangle$  berücksichtigt den Impulserhaltungssatz ( $\vec{k} = \vec{k}_v = \vec{k}_c$ ), d.h. die Quasiimpulse des Anfangs- und Endzustandes sind gleich, da der Quasiimpuls des Lichtes gegen die der Kristallelektronen zu vernachlässigen ist) und die  $\delta$ -Funktion berücksichtigt den Energieerhaltungssatz. Die Summe über alle Bänder v und c und alle Quasiimpulse  $\vec{k}$  in Gleichung (4.27) führt zum Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\varepsilon_2(\omega)$ .

Die Punkte in der Brillouin-Zone, an denen große Beiträge des Integrales auftreten, werden kritische Punkte oder Van Hove-Singularitäten genannt und werden im folgenden Abschnitt dargestellt. Die kritischen Punkte verursachen die schwachen Strukturen im Verlauf von  $\varepsilon_2$ . Erst mit entsprechend empfindlichen Meßmethoden, wie der ER, sind diese Strukturen aufzulösen und die Energie der zugeordneten Interband-Übergänge genau zu bestimmen.

#### 4.1.4 Kritische Punkte der Bandstruktur

In diesem Abschnitt wird die allgemeine Form der dielektrischen Funktion in eine speziellere bzw. vereinfachte Form überführt, die nur den Bereich der Interband-Übergänge (kritischen Punkte) beschreibt. Für die spätere Auswertung der ER-Meßspektren in Abschnitt 4.2 sind nur diese Bereiche in der dielektrischen Funktion interessant.

Mit den Kramers-Kronig-Relationen und unter Einbeziehung einer Lorentz-Verbreiterung der Übergänge (Verbreiterungsparameter  $\Gamma$ ) ergibt sich aus dem Imaginärteil  $\varepsilon_2$  der dielektrischen Funktion aus Gleichung (4.27) [Aspn 80] (CGS-System) die gesamte dielektrische Funktion  $\varepsilon$ :

$$\tilde{\varepsilon}(\hbar\omega,\Gamma) = 1 + \frac{e^2\hbar^2}{\pi m_e^2 E^2} \int_{B.Z.} \left| \vec{e} P_{cv}(\vec{k}) \right|^2 \cdot \left[ \frac{1}{E_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega - i\Gamma} + \frac{1}{E_{cv}(\vec{k}) + \hbar\omega + i\Gamma} \right] d^3k, \quad (4.28)$$

wobei

 $|\vec{e}P_{cv}(k)|$  der Betrag des Impulsmatrixelement bei gegebener Polarisationsrichtung des

einfallenden Lichtes, die mit dem Einheitsrichtungsvektor  $\vec{e}$  definiert ist,

 $E_{cv}$  die Abkürzung für den Energieabstand der betrachteten Bänder ist:  $E_{cv} = E_c - E_v$ ,

 $\hbar\omega$  die Energie des einfallenden Lichtes ( $E = \hbar\omega$ ) und

 $\vec{k}$  den Quasiimpuls der Elektronen in der Brillouin-Zone bezeichnet.

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich unter Vernachlässigung des zweiten Summanden von Gleichung (4.28), einem nicht resonanten Term zur Beschreibung im niederenergetischen Bereich. Die Form der Verbreiterung (Lorentz- bzw. Gaußverbreiterung) der dielektrischen Funktion wird in [Garl 88] diskutiert. Danach liegt bei defektreichen Materialien eine Lorentzverbreiterung der dielektrischen Funktion vor, wie in Gleichung (4.28) dargestellt.

Die Umformung des Volumenintegrales über die Brillouin-Zone in ein Flächenintegral über eine Fläche konstanter Energiedifferenz  $E_{cv} = \text{konst}$  führt zu der Form der "kombinierten Zustandsdichte" (Gleichung (4.29) rechte Seite):

$$\int_{BZ} d^{3}k \to \int_{E_{cv} = \hbar\omega} \frac{df}{\nabla_{k} E_{cv}}.$$
(4.29)

Damit setzt sich die dielektrische Funktion  $\tilde{\varepsilon}$  aus zwei wesentlichen Teilen zusammen, dem Matrixelement und der kombinierten Zustandsdichte. Die Zustandsdichte liefert große Werte für Energien  $E_{cv} = \hbar \omega$ , bei denen die Differenz aus den Energieflächen bei ein und demselben *k*-Wert flach verläuft, also

$$\nabla_k E_{\rm cv} = 0 \tag{4.30}$$

gilt und der Integrand in Gleichung (4.29) singulär wird. Die *k*-Werte, für die die Gleichung (4.30) gilt, werden Van Hove-Singularitäten bzw. kritische Punkte genannt. In der Bandstruktur nimmt das Integral in Gleichung (4.28) an den kritischen Punkten große Werte an. Der Faktor  $1/E^2$  vor dem Integral in Gleichung (4.28) ist dagegen zu vernachlässigen [Sera 72]. Die kritischen Punkte verursachen die markanten jedoch schwachen Strukturen im Verlauf von  $\varepsilon_2(\omega)$ .

Die dielektrische Funktion kann nun lokal um diese kritischen Punkte mit Hilfe der parabolischen Band-Näherung entwickelt werden:

$$E_{\rm cv}(k) = E_g + \frac{1}{2}\hbar^2 (k_x^2 / \mu_{xx} + k_y^2 / \mu_{yy} + k_z^2 / \mu_{zz}).$$
(4.31)

Der lineare Term der Taylorentwicklung (Gleichung (4.31)) muß wegen  $\nabla_k E_{cv}(k) = 0$  am kritischen Punkt gleich Null sein und fällt daher weg. Die Hauptdiagonalelemente  $\mu_{xx}$ ,  $\mu_{yy}$  und  $\mu_{zz}$  des Massentensors  $\mu_{cv}$  [Ibac 90] werden dabei definiert als

$$\mu_{xx}^{-1} = (1/\hbar^2) \frac{\partial^2}{\partial k_x \partial k_x} E_{cv}(k), \qquad (4.32)$$

und analog für die Elemente  $\mu_{yy}$  und  $\mu_{zz}$ . Das Matrixelement  $P_{cv}(k)$  ist in der Nähe des kritischen Punktes in guter Näherung konstant und kann in Gleichung (4.28) vor das Integral gezogen werden.

Die kritischen Punkte werden klassifiziert nach der Anzahl der endlichen Komponenten des effektiven Massetensors. Nimmt die effektive Masse in allen Richtungen im k-Raum endliche Werte an, so nennt man den kritischen Punkt einen dreidimensionalen kritischen Punkt. Wird die effektive Masse in einer k-Richtung unendlich, weil die Bänder in dieser Richtung parallel verlaufen und  $E_{cv}$  eine Konstante ist, so spricht man von einem zweidimensionalen kritischen Punkt. Eine unendliche kritische Masse heißt dabei, daß die Elektronen in dieser Richtung nicht lokalisiert sind. Der Kurvenverlauf des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz  $\omega$ unterscheidet sich dann noch durch die Vorzeichen der endlichen Komponenten des effektiven Massetensors. Dabei bedeutet ein negatives Vorzeichen in der parabolischen Bandnäherung, daß das untere Energieband durch eine sich nach unten öffnende Parabel und das obere Band durch eine sich nach oben öffnende Parabel beschrieben werden kann. Den Typ des kritischen Punktes nennt man Maximum, wenn alle Vorzeichen negativ sind, Sattelpunkt, für gemischte Vorzeichen und Minimum, wenn alle Vorzeichen positiv sind [Yu 96]. An der Bandlücke des CuInS<sub>2</sub> liegt ein dreidimensionaler kritische Punkt vom Typ Minimum vor.

Die dielektrische Funktion  $\tilde{\varepsilon}$  kann nach Ausführung der Integration über die Brillouin-Zone in Gleichung (4.28) in der Nähe des kritischen Punktes mit der Übergangsenergie  $E_{krit} = E_{cv}$  näherungsweise als Funktion der Energie *E* des einfallenden Lichtes und dem probenspezifischen Verbreiterungsfaktor  $\Gamma$  beschrieben werden [Aspn 80]:

$$\tilde{\varepsilon}_{krit}(E,\Gamma) = A\Gamma^{-n}e^{i\theta}(E - E_{krit} + i\Gamma)^n, \qquad (4.33)$$

darin bedeuten

A Amplitudenfaktor,

 $\theta$  Phasenfaktor,

*E* Energie des einfallenden Lichtes,

 $\Gamma$  Verbreiterungsparameter und

Ekrit kritischer Punkt oder auch Van Hove-Singularität der kombinierten Zustandsdichte,

#### wobei

n = 0.5 einem dreidimensionalen kritischen Punkt

- n = 0 einem zweidimensionalen kritischen Punkt (rein formal, für n = 0 ist der Logarithmus der Klammer zu berechnen) und
- n = -0.5 einem eindimensionalen kritischen Punkt entspricht und
- n = -1 für Exzitonen zu setzen ist (gedämpfter harmonischer Oszillator bzw. Lorentzlinie).

41

### 4.2 Elektroreflexion in der Kleinfeld-Näherung

Im folgenden wird der Einfluß eines zusätzlichen statischen elektrischen Feldes auf die dielektrische Funktion und die sich daraus ergebende Änderung des Reflexionsvermögens dargestellt. Es zeigt sich, daß diese Änderung des Reflexionsvermögens in der Nähe eines kritischen Punktes besonders ausgeprägt ist. Die Meßmethode zur Detektion dieser Änderung wird Elektroreflexion (ER) genannt. Im ersten Abschnitt wird das ER-Spektrum eines defektfreien Halbleiters (Band-Band-Übergang) durch die dritte Ableitung der dielektrischen Funktion nach der Energie (Third Derivative Lineshape, TDL) beschrieben und die Kurvenform des ER-Signals dargestellt. Im zweiten Abschnitt werden Korrekturterme zur Beschreibung der ER von defektreichen Materialien vorgestellt.

#### 4.2.1 Dritte Ableitungsform

Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes wird die Translationssymmetrie des Kristalls in Feldrichtung aufgehoben, weil die Elektronen bzw. Löcher in der vom Feld vorgegebenen Richtung beschleunigt werden. Dagegen bleibt die Translationssymmetrie des Kristalls bei anderen Modulationsverfahren wie der Piezo- und Thermoreflexion erhalten. Denn das Kristallpotential wird bei diesen Meßverfahren durch mechanischen Druck bzw. Temperatur gestaucht oder gestreckt, bleibt aber in der gestörten Richtung invariant unter Translation. Die Messung der Änderung der optischen Eigenschaften durch eine äußere Störung wird allgemein Modulationsspektroskopie genannt. In diesem Abschnitt soll speziell der Einfluß eines elektrischen Feldes auf das Reflexionsvermögen dargestellt werden.

Bei der Modulation eines internen Feldes, z.B. bei Schottky-Kontakten oder auch Heterokontakten von Solarzellen, wird von ER gesprochen. Bei der Feldmodulation an einem Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt spricht man von Elektrolyt-Elektroreflexion (EER). Genauso kann mit lateralen Kontakten auf der Oberfläche der Halbleiterprobe das Volumen zwischen den Kontakten (homogenes Feld, wenn die Schichtdicke klein gegen den Kontaktabstand ist) einem elektrischen Wechselfeld ausgesetzt werden. Auch hier wird von ER gesprochen. Mit Lock-In-Technik wird dann jeweils der Einfluß des elektrischen Feldes auf das Reflexionsvermögen gemessen.

Mit Hilfe der Störungsrechnung 1. Ordnung ergibt sich, daß die ER durch die dritte Ableitung der ungestörten dielektrischen Funktion (TDL, Third Derivative Lineshape) beschrieben werden kann, d.h. Gleichung (4.34) ergibt sich als dritte Ableitung der Gleichung (4.33) [Aspn 73]:

$$\Delta R / R = \operatorname{Re}(Ce^{i\theta}(E - E_{krit} + i\Gamma)^{-m}), \qquad (4.34)$$

darin bedeuten

- *R* Reflexionsvermögen der Probe,
- $\Delta R$  Änderung des Reflexionsvermögens infolge eines statischen elektrischen Feldes,
- *C* Amplitudenfaktor,
- $\theta$  Phasenfaktor,
- *E* Energie des einfallenden Lichtes,
- Ekrit kritischer Punkt oder auch Van Hove-Singularität der kombinierten Zustandsdichte,
- $\Gamma$  Verbreiterungsparameter und
- Re Realteil des komplexen Ausdruckes in Klammern.

Eine Kurzherleitung der Gleichung (4.34) wird in [Poll 94] angegeben. Die Störungstheorie ist jedoch nur in der sogenannten Kleinfeld-Näherung anwendbar. Die Störung muß dazu klein gegen die Systemparameter sein. Das bedeutet, die Energie, die die freien Elektronen im elektrischen Feld aufnehmen, muß sehr viel kleiner als der Bandabstand des Halbleiters sein, bzw. die Energiezunahme im Feld muß kleiner sein als der Verbreiterungsparameter  $\Gamma$ , der die Streuung der Elektronen im Kristall berücksichtigt.

Durch das dreimalige Ableiten der Gleichung (4.33) folgt für den Exponenten m: m = 2,5 für einen dreidimensionalen kritischen Punkt, m = 3 für einen zweidimensionalen kritischen Punkt (dreifache Ableitung vom Logarithmus) und m = 3,5 für einen eindimensionalen kritischen Punkt. Exzitonen dagegen zeigen im Modulationsspektrum eine erste Ableitungsform (First Derivative Lineshape, FDL) [Aspn 73], genauso wie Thermo- oder Piezoreflexion an kritischen Punkten. In der Gleichung (4.34) ist dann m = 2 zur Beschreibung eines Exzitons einzusetzen. Das elektrische Modulationsfeld wirkt auf den energetischen Abstand des Elektrons und des Loches eines Exzitons und erzeugt in der ER eine erste Ableitungsform der dielektrischen Funktion (Lorentzlinie, siehe Gl. 4.33). In gleicher Weise ändert ein Temperaturpuls bzw. mechanische Verspannung bei Thermo- bzw. Piezoreflexion direkt den Bandabstand an den kritischen Punkten des Halbleiters und führt im Modulationsspektrum als Differenz der optischen Eigenschaft bei periodischem Ein- und Ausschalten der Störung zu der ersten Ableitungsform. Der Index m berechnet sich durch die erste Ableitung der ungestörten dielektrischen Funktion des betrachteten kritischen Punktes. **Abb. 4.1 (a)** zeigt schematisch den Einfluß der äußeren Störung auf den Halbleiter.

Bei ER dagegen werden Elektronenübergänge durch den im elektrischen Feld aufgenommenen Impuls und durch die übertragene Energie schon unterhalb der Bandlückenenergie möglich. Bei etwas höheren Photonenenergien wird entsprechend der Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten von den Steigungen der Bänder die Wechselwirkung der Photonen mit den Elektronen etwas geringer, woraus sich anschaulich die dritte Ableitungsform ergibt [Aspn 73], siehe Abb. 4.1 (b).



**Abb. 4.1:** Schematische Darstellung des Einflusses einer äußeren Störung auf den Bandverlauf und den Imaginärteil  $\varepsilon_2$  der dielektrischen Funktion für zwei verschiedene Modulationsverfahren [Aspn 73]. (a) Piezoreflexion: Einfluß einer mechanischen Verspannung. (b) Elektroreflexion: Einfluß eines elektrischen Feldes.

Links: Im Bandverlauf sind exemplarisch in der Nähe des kritischen Punktes Elektronenübergänge eingezeichnet. Rechts: Darstellung des  $\varepsilon_2$ -Verlaufs für einen dreidimensionalen kritischen Punkt ohne äußere Störung, mit äußerer Störung und der Differenz der Kurven ((a) FDL, (b) TDL).

Der Realteil in Gleichung (4.34) lautet in trigonometrischen Funktionen ausgedrückt:

$$\frac{\Delta R}{R}(E) = C \frac{\cos(m\phi(E) - \theta)}{\left(\left(E - E_{krit}\right)^2 + \Gamma^2\right)^{m/2}},$$
(4.35)

wobei

$$\phi(E) = \arctan(\frac{\Gamma}{E - E_{krit}}) + \pi \operatorname{H}(E_{krit} - E), \qquad (4.36)$$

mit der Heaviside-Stufenfunktion H, die die Sprungstelle der Arctan-Funktion bei  $E = E_{krit}$  abfängt, so daß der Winkels  $\phi$  stetig zwischen 0° und 180° als Funktion der Energie *E* des einfallenden Lichtes variiert (siehe Abb. 4.2).

Der Winkel  $\phi$  in den Gleichungen (4.35) und (4.36) bezeichnet den Winkel zwischen dem Realteil ( $E - E_{krit}$ ) und dem Imaginärteil  $\Gamma$  des komplexen Ausdrucks in der Klammer in Gleichung (4.34). In **Abb. 4.2** ist exemplarisch für fünf verschiedene Winkel die komplexe Zahl ( $E - E_{krit} + i\Gamma$ ) als Zeiger dargestellt. Der Winkel  $\phi$  ist dabei im mathematisch positivem Sinne angegeben. Für ( $E - E_{krit}$ ) > 0 nimmt  $\phi$  Werte im Bereich [0,  $\pi/2$ ] und für ( $E - E_{krit}$ ) < 0 Werte im Bereich [ $\pi/2$ ,  $\pi$ ] an. Wenn  $E = E_{krit}$  gilt, beträgt der Winkel  $\phi$  gerade  $\pi/2$ .



**Abb. 4.2:** Darstellung von  $(E - E_{krit} + i\Gamma)$  in der komplexen Ebene. Der Winkel  $\phi$  wird vom komplexen Zeiger und der reellen Achse eingeschlossen und im mathematisch positiven Sinne abgetragen. Der Verbreiterungsfaktor  $\Gamma$  ist dabei eine konstante probenabhängige Größe.

Da das Argument  $\Gamma/(E - E_{krit})$  des arctan in Gleichung (4.36) bei der Energie  $E = E_{krit}$  des kritischen Überganges eine Polstelle mit Vorzeichenwechsel hat, springt der Funktionswert des arctan bei der Annäherung an die Polstelle von  $+\pi/2$  (für  $E \rightarrow E_{krit}$  mit  $E - E_{krit} > 0$ ) auf  $-\pi/2$  (für  $E \rightarrow E_{krit}$  mit  $E - E_{krit} < 0$ ). Damit der Winkel  $\phi(E)$  eine stetige Funktion über dem Definitionsbereich von E ist (Meßbereich um  $E_{krit}$  herum) und einen geeigneten Wertebereich von  $[0, \pi]$  erhält, muß der Wertebereich der arctan-Funktion für den Bereich  $E - E_{krit} < 0$  stetig an den Wertebereich  $[0, \pi/2]$  für  $E - E_{krit} > 0$  angeschlossen werden. Dies wird erzielt, indem für  $E - E_{krit} < 0$  die Funktion arctan( $\Gamma/(E - E_{krit})$ ) übergeht in die Funktion  $\phi(E) = \arctan(\Gamma/(E - E_{krit})) + \pi$ . Für  $\phi$  gilt dann für  $E - E_{krit} < 0$ : arctan( $-\infty$ ) +  $\pi = \pi/2$ , wenn  $E = E_{krit}$  und arctan(-0) +  $\pi = \pi$ , wenn  $|E - E_{krit}| \gg \Gamma$ . Dies wird durch den Summanden  $\pi$ ·H in Gleichung (4.36) erzielt. In [Aspn 73] wird  $\phi$  im mathematisch negativen Sinne, also im Uhrzeigersinn angeben. Das hat für die Anpassung von gemessenen Spektren keinerlei Auswirkung. Lediglich die Werte des freien Fitparameters  $\theta$  unterscheiden sich.

Der Winkel  $\phi$  steht in Gleichung (4.35) im Argument der cos-Funktion. Der Wertebereich von  $\phi(E)$  [0,  $\pi$ ] wird durch den Faktor *m* vergrößert und durch den Phasenwinkel  $\theta$ verschoben. Dadurch, daß der Nenner in Gleichung (4.35) für Energien nahe der des kritischen Punktes  $E_{krit}$  am kleinsten ist, wird die cos-Funktion bei  $E_{krit}$  hier stark und für höhere und kleinere Energien dagegen schwach gewichtet. Für  $\Delta R/R$  ergibt sich deshalb eine Linienform, die stark auf den Bereich in der direkten Nähe der Energie  $E_{krit}$  des kritischen Punktes begrenzt ist. Bei gleichem Energieintervall  $[E_1, \dots, E_{krit}, \dots, E_2]$  um den kritischen Punkt  $(E_{krit})$  gilt: Je größer der Parameter m,

- desto größer ist der Wertebereich, den das Argument des cos in Gleichung (4.35) überstreicht ([0, π] -> [0, m · π]), d.h. desto ausgeprägter treten Nebenextrema auf und
- 2. desto stärker wird der zentrale Bereich des ER-Spektrums relativ zu den Randbereichen gewichtet.

Die ER-Linienformen eines drei-, zwei- und eindimensionalen kritischen Punktes bzw. eines Exzitons (FDL) unterscheiden sich nur durch den Parameter m in Gleichung (4.35). Die Linienformen von ER-Spektren von einkristallinem CuInS<sub>2</sub> werden in der Literatur unterschiedlich diskutiert. Während in [Hsu 93] ER-Spektren in einem Temperaturbereich zwischen 10 K und 300 K mit Linienformen von dreidimensionalen kritischen Punkten angepaßt werden, werden in anderen Untersuchungen [Ange 94] ER-Spektren in einem Temperaturbereich von 80 K bis 220 K mit FDL angepaßt und Exzitonen zugeordnet. PR-Spektren unter Flachbandbedingungen bei 300 K werden von Exzitonen dominiert [Hsu 90b]. In Hinblick auf diese Diskussion soll ein Vergleich gerechneter Spektren die Abhängigkeit der Linienform vom Parameter  $\pi$  von 40 meV experimentell für CuInS<sub>2</sub> bei 300 K gefundene Werte eingesetzt (vgl. Abschnitt 7.1 sowie Kapitel 5.2).



**Abb. 4.3:** Vergleich zwischen den nach Gleichung (4.35) berechneten ER-Spektren mit  $E_{krit} = 1,52 \text{ eV}$  (Pfeil) für (**a**) einen dreidimensionalen kritischen Punkt (TDL):  $\underline{m} = 2,5$ ,  $C = 2,5 \cdot 10^{-8}$ ,  $\theta = 7/4\pi$ ,  $\Gamma = 0,040 \text{ eV}$  und (**b**) ein Exziton (FDL):  $\underline{m} = 2$ ,  $C = 1,3 \cdot 10^{-7}$ ,  $\theta = 3/2\pi$ ,  $\Gamma = 0,040 \text{ eV}$ . (**c**) zeigt eine an (a) angepaßte Kurve für ein Exziton:  $\underline{m} = 2$ ,  $C = 7,4 \cdot 10^{-8}$ ,  $\theta = 3/2\pi$ ,  $\Gamma = 0,030 \text{ eV}$ . Als freie Anpassungsparameter wurden C und  $\Gamma$  verwendet. Für eine gleiche Verbreiterung der Kurvenform muß für Exzitonen ein kleinerer Verbreiterungsfaktor  $\Gamma$  gewählt werden.

In der Abb. 4.3 zeigt der Graph (a) die gerechnete Linienform eines dreidimensionalen kritischen Punktes (durchgezogene Linie). Der Graph (b) zeigt die Linienform eines Exzitons bei gleicher Energie  $E_{krit}$  und gleichem Verbreiterungsparameter  $\Gamma$  (gepunktete Linie). Damit der Graph (b) zum besseren Vergleich der Halbwertsbreiten in den Extrema dieselben Amplituden wie Graph (a) aufweist, ist der Amplitudenfaktor C entsprechend vergrößert worden. Ausgehend von Gleichung (4.35) vergrößert sich mit größerem Exponenten m die Amplitude des Spektrums  $\Delta R/R$  bei sonst gleichen Parametern C,  $\theta$  und  $\Gamma$ , weil auf der rechten Seite der Gleichung (4.33) im Nenner der Zahlenwert der Basis kleiner als 1 ist. Für den Vergleich der Halbwertsbreiten in Abb. 4.3 ist der Ampitudenfaktor C der Exzitonenlinie deshalb entsprechend größer als die des dreidimensionalen kritischen Punktes.

Die Kurve (c) in Abb. 4.3 zeigt eine Anpassung der TDL des dreidimensionalen Uberganges mit der Linienform für ein Exziton (gestrichelte Linie). Als Anpassungsparameter dienen der Amplitudenfaktor C und der Verbreiterungsparameter  $\Gamma$ . Im Ergebnis muß der Verbreiterungsparameter  $\Gamma$  im Vergleich zur TDL des dreidimensionalen Überganges um 25 % reduziert werden, um eine vergleichbare Verbreiterung des Spektrums zu erhalten. ER-Spektren von Exzitonen wird also bei sonst gleicher Kurvenform wie dem Spektrum eines dreidimensionalen kritischen Punktes ein geringerer Verbreiterungsfaktor und ein größerer Amplitudenfaktor zugeordnet. Bei tiefen Temperaturen zeigen **ER-Spektren** deutlich geringere Halbwertsbreiten. Der Verbreiterungsparameter  $\Gamma$  für Exzitonen wird dann sogar kleiner als 10 meV bestimmt [Ange 94].

Abb. 4.4 zeigt den Einfluß des Phasenwinkels  $\theta$  auf die Symmetrie der ER-Kurvenform eines dreidimensionalen kritischen Punktes (m = 2,5). Diese Symmetrie ist im wesentlichen durch die Symmetrie der cos-Funktion in Gleichung (4.35) gegeben, deren Argument  $2,5 \cdot \phi$ um den Winkel  $\theta$  verschoben ist. Als Beispiel ist in Abb. 4.4 (**c**) noch einmal der Graph aus Abbildung 4.3 (a) gezeigt. Dieser Graph ist punktsymmetrisch zu seinem Nulldurchgang bei der Energie  $E_{krit}$  des kritischen Punktes. Bei der Energie  $E_{krit}$  beträgt  $\phi$  nach Abb. 4.2 immer  $\pi/2$ . Das Argument ( $2,5 \cdot \phi - \theta$ ) der cos-Funktion in Gleichung (4.35) ergibt für  $\theta = 7/4\pi$ den Wert  $-\pi/2$ . Die cos-Funktion hat dann also bei  $\theta = 7/4\pi$  eine Nullstelle, genauso wie der Graph (c) in Abb. 4.4. Durch den schon beschriebenen Einfluß des Nenners sind nur die benachbarten Extrema der cos-Funktion in der ER sichtbar.

In Abb. 4.4 (a) ist der Phasenwinkel  $\theta$  gerade so gewählt, daß der Wert der cos-Funktion in Gleichung (4.35) bei der Energie  $E_{krit}$  des kritischen Punktes von 1,52 eV ein absolutes Maximum ergibt. Das Spektrum der ER ist dann gerade spiegelsymmetrisch zur Parallelen der Ordinatenachse durch die Energie  $E_{krit}$  (in der Abbildung die linke der gepunkteten Hilfslinien bei  $E = E_{krit} = 1,52$  eV). Das Spektrum (a) wird an der Abszisse gespiegelt, indem der Phasenwinkel  $\theta$  um  $\pi$  vergrößert wird, siehe Abb. 4.4 (e). Mit dieser Systematik lassen sich alle Symmetrien der ER für  $0 \le \theta \le 2\pi$  erschließen.



**Abb. 4.4:** TDL-Linienform der ER eines dreidimensionalen kritischen Punktes für verschiedene Phasenwinkel  $\theta$ : (a) 5/4 $\pi$ , (b) 6/4 $\pi$ , (c) 7/4 $\pi$ , (d) 2 $\pi$ , (e) 1/4 $\pi$ . Für alle Graphen gilt: m = 2,5,  $E_{krit} = 1,52$  eV,  $\Gamma = 0,040$  eV. Die Pfeile markieren die relativen Minima, auf die die Graphen für diese Abbildung normiert sind.

Das ER-Spektrum einer Dünnfilmsolarzelle besteht typischerweise aus einer Überlagerung von TDL-Kurven mit dominanten Elektroabsorptionsstrukturen unterhalb der Bandlücke, die in Abschnitt 4.3 behandelt werden. In Hinblick darauf sind die TDL-Kurven in Abb. 4.4 auf das höherenergetische Minimum normiert. Diese mit Pfeilen gekennzeichneten Minima sind in den Meßspektren nicht überlagert und sind einzige feste Randbedingung für eine Anpassung mit TDL-Funktionen. Der Teil der angepaßten ER-Spektren links von den Pfeilen ist dagegen meist von Elektroabsorptionsstrukturen mit größerer Amplitude verdeckt. Für die Bestimmung der Bandlücke ergibt sich entsprechend dem Unterschied von Graph (a) und (e) eine Unsicherheit von 50 meV. Um diese Unsicherheit in der Bestimmung der Übergangsenergie zu verringern, wird im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren angewendet, mit dem das EA-Signal unterdrückt werden kann (siehe Abschnitt 5.2).

Der freie Fitparameter  $\theta$ , der im wesentlichen die Symmetrie der TDL bestimmt, hat physikalische Bedeutung. Als bestimmende Faktoren für  $\theta$  werden die Stärke des elektrischen Modulationsfeldes bzw. Inhomogentiät der Raumladungszone [Aspn 73], Symmetrie des kritischen Punktes [Harb 72] sowie Interferenz an transparenten Deckschichten [Huan 89; Klip 86; Zhen 88] beschrieben. Als dominanter Einfluß auf die Symmetrie der ER-Spektren wird in Abschnitt 5.2 Interferenz an den transparenten Fensterschichten ZnO und CdS der Dünnfilmsolarzellen herausgestellt.

#### 4.2.2 Generalisierte Form

Bei defektreichen und piezoelektrisch aktiven Proben (nicht zentrosymmetrische Einheitszelle) werden insbesondere die Randbereiche des ER-Spektrums eines kritischen Punktes durch die dritte Ableitungsform TDL nicht ausreichend beschrieben [Hsu 90b]. Raccah et al. erweitert in seiner Arbeit die übliche Beschreibung eines kritischen Punktes in der Kleinfeld-Näherung (Abschnitt 4.2.1) um zwei Terme, die z.B. den Einfluß von Defekten auf die Form des ER-Spektrums beschreiben [Racc 84]. Das ER-Spektrum eines kritischen Punktes wird darin als Überlagerung einer dritten, zweiten und ersten Ableitung der ungestörten dielektrischen Funktion beschrieben.

Diese erweiterte Funktion zur Anpassung von ER-Spektren wird GFF (Generalized Funktional Form) genannt und ist in Gleichung (4.37) für einen dreidimesionalen kritischen Punkt (m = 2,5) gezeigt. Der erste Summand  $L_{TDL}(E, m)$  mit m = 2,5 in den eckigen Klammern auf der rechten Seite der Gleichung beschreibt die bereits vorgestellte dritte Third Derivative Lineshape) Ableitungsform (TDL, zur Beschreibung eines dreidimensionalen kritischen Punktes in der Kleinfeld-Näherung (siehe Abschnitt 4.2.1, Gleichung (4.35)). Der zweite Summand enthält eine zweite Ableitungsform  $L_{SDI}(E, 3/2)$ (SDL, Second Derivative Lineshape) und beschreibt die Polarisation von Defekten. Der dritte Summand enthält eine erste Ableitungsform  $L_{FDL}(E, 1/2)$  (FDL, First Derivative Lineshape) und beschreibt den Effekt der Elektrostriktion. Den drei Anteilen der GFF-Funktion (TDL, FDL und SDL) liegen dieselben Werte für  $E_{krit}$ ,  $\phi$  und  $\Gamma$  in Gleichung (4.35) zugrunde (hier abgekürzt als  $L_{TDL}$ ,  $L_{SDL}$  und  $L_{FDL}$ . Sie unterscheiden sich nur in den Werten für m.

$$L(E) \propto C \left[ L_{TDL} \left( E, \frac{5}{2} \right) - 4\Delta\sigma^2 L_{SDL} \left( E, \frac{3}{2} \right) - 4\Delta E_{krit} L_{FDL} \left( E, \frac{1}{2} \right) \right]$$
  

$$\Leftrightarrow L(E) = C_3 L_{TDL} \left( E, \frac{5}{2} \right) - C_2 L_{SDL} \left( E, \frac{3}{2} \right) - C_1 L_{FDL} \left( E, \frac{1}{2} \right), \qquad (4.37)$$

wobei durch das elektrische Feld verursachte Faktoren sind:

 $\Delta \sigma^2$  Änderung der Kristallpotentialabweichung durch Defekte infolge Polarisation,

 $\Delta E_{\text{krit}}$  Änderung der Übergangsenergie des kritischen Punktes infolge piezoelektrischer Verspannung sowie Elektrostriktion von Defekten und  $C_1$  bis  $C_3$  vereinfachte Faktoren für den Anpassungalgorithmus.

Eine Einschränkung der dritten ableitungsähnlichen Form der ER in der Kleinfeld-Näherung wurde im Abschnitt 4.2.1 bereits genannt. Die Beschreibung galt ohne weitere Korrekturen nur für zentrosymmetrische Kristalle. Das elektrische Feld kann bei Kristallen mit polarer Achse zusätzlich Piezoreflexion erzeugen, indem es in Feldrichtung den Gitterabstand beeinflußt [Gert 95]. Mit dem Gitterabstand ändert sich auch der Bandabstand. Die Linienform der Piezoreflexion ist deshalb eine erste Ableitungsform [Poll 94], siehe Abb. 4.1. Die experimentell mit GFF gefundenen Werte für  $\Delta E_{krit}$  betragen  $\leq 1 \text{ meV}$  und für  $\Delta \sigma^2 \leq 100 \text{ meV}$ .

#### Elektrostriktion

Die Elektrostriktion oder der piezoelektrische Effekt sind besonders ausgeprägt bei nichtzentrosymmetrischen Kristallen. Ein äußeres elektrisches Feld bewirkt dabei eine Deformation des Kristallgitters durch die gegenseitige Anziehung von in Feldrichtung hintereinanderliegenden Dipolen. Im Falle einer mechanischen Krafteinwirkung ist die relative Deformation proportional zum erzeugten elektrischen Piezofeld  $\vec{E}$  [Berg 92]. Ein Kristall ohne polare Achse kann keine Elektrostriktion linear zu  $\vec{E}$  zeigen, weil hier keine Dipole vorhanden sind, die vom Feld angenähert oder entfernt werden können (Streckung, Dehnung). Eine Proportionalität zum äußeren Feldvektor bedeutet, daß sich mit der Umkehrung des Feldes auch das Vorzeichen der Elektrostriktion ändern muß, also statt Streckung Dehnung auftritt bzw. umgekehrt . Eine Elektrostriktion proportional zum Quadrat der äußeren Feldstärke setzt direkt bei den Kristallbausteinen an und ist sehr viel kleiner als bei linearer Abhängigkeit. Der Einfluß der Deformation des Kristallgitters auf die Modulationsspektren beruht darauf, daß mit der Gitterperiodizität sich auch die Bandlücke bzw. die Energie anderer Interband-Übergänge verändert. Für die ER muß daher ein Term einer ersten Ableitungsform berücksichtigt werden. Bei Elektrostriktion von Defekten kann eine lineare und eine quadratische Abhängigkeit vom äußeren Feld auftreten.

#### Polarisation von Defekten

Ein weiterer Term zu der TDL ist wegen der Polarisation von Defekten notwendig. Statistisch verteilte Defekte ändern das periodische Kristallpotential im Mittel um die Größe  $\sigma$ und ändern damit auch die dielektrische Funktion des Halbleiters [Luke 70]. Lukes et al. berechnen in Ihrer Arbeit außerdem den Einfluß der Dotierung auf den Absorptionskoeffizienten. Mit steigender Konzentration der dotierenden Stoffe wächst die Abweichung vom Kristallpotential  $\sigma$ . Als Folge wird der spektrale Verlauf (entsprechend die Frequenzabhängigkeit) Absorptionskoeffizienten des  $\alpha(\omega)$ flacher. Berechnete Absorptionsspektren zu p-GaAs mit Dotierungskonzentrationen zwischen 3,3·10<sup>17</sup> bis  $1,0\cdot10^{19}$  cm<sup>-3</sup> zeigen dies deutlich. Die Rechnungen zeigen, daß eine p-GaAs Probe mit einer Dotierungskonzentration von  $3.3 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> 80 meV unterhalb der Bandlücke einen Absorptionskoeffizient von 3 cm<sup>-1</sup> aufweist. Der Absorptionskoeffizient einer p-GaAs Probe mit einer Dotierungskonzentration von  $1,0.10^{19}$  cm<sup>-3</sup> dagegen beträgt 80 meV unterhalb der Bandlücke 4200 cm<sup>-1</sup>. Experimentelle Werte bestätigen diese Rechnungen [Hill 63].

In [Luke 70] wird die Änderung des Absorptionsvermögens unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feld berechnet (Franz-Keldysh-Effekt). Raccah et al. [Racc 84] leitet daraus die von  $\sigma$  abhängige Änderung des Reflexionsvermögens unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes ab (dritter Summand in der eckigen Klammer auf der rechten Seite der Gleichung (4.37)).

# 4.3 Strukturen in der Elektroreflexion unterhalb der Bandlücke

In diesem Abschnitt werden die drei Mechanismen beschrieben, die für Strukturen unterhalb der Bandlücke verantwortlich sind. Im ersten Abschnitt wird Elektroabsorption (EA) von Band-Band-Übergängen behandelt. Im zweiten Abschnitt wird die ER von Defekten und Exzitonen dargestellt (FDL, First Derivative Lineshape) und im letzten Abschnitt wird die EA von Defekten beschrieben.

#### 4.3.1 Elektroabsorption von Band-Band-Übergängen

In diesem Abschnitt wird der Einfluß einer Feldmodulation in einem Halbleiter auf das transmittierte Licht beschrieben, der als Elektroabsorption bezeichnet wird. Die im folgenden dargestellten Arbeiten wurden wegen der einfachen Probenpräparation an Elektrolyt-Halbleiterkontakten durchgeführt. Die folgenden Zusammenhänge lassen sich auch auf die Heteroübergänge von ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen anwenden.

Wie in Abschnitt 4.2 dargestellt, wird die komplexe dielektrische Funktion durch ein elektrisches Feld verändert. Um die Absorption bzw. Reflexion von Licht beim Durchtritt durch einen Halbleiter mit eingebautem Feld richtig zu beschreiben, ist es notwendig, den Feldverlauf in der Raumladungszone zu kennen. Der Feldverlauf ist bei gegebener Dotierung des Halbleiters und dessen statischer dielektrischen Konstante  $\varepsilon$  durch die Poisson-Gleichung gegeben. Die Berechnung erfolgt für dotierte Halbleiter numerisch (z.B. Runge-Kutta-Verfahren, Schichtsystem [Gobr 71]). Die Änderung der komplexen dielektrischen Funktion durch ein elektrisches Feld bewirkt eine entsprechende Änderung des komplexen Brechungsindexes. Die Differenz zwischen dem komplexen Brechungsindex mit und ohne elektrisches Feld  $\vec{E}$  ergibt sich zu:

$$\Delta \tilde{n}(\omega, |\vec{E}|) = \tilde{n}(\omega, |\vec{E}|) - \tilde{n}(\omega, 0).$$
(4.38)

Der Verlauf der Feldstärke in der Raumladungszone des Elektrolyt-Halbleiterüberganges bewirkt längs der Raumladungszone einen Gradienten im komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}$  des Halbleiters. Das Reflexionsvermögen eines Halbleiters im elektrischen Feld kann, wie der Feldverlauf, numerisch gelöst werden, indem die Raumladungszone in diskrete Schichten aufgeteilt wird. Innerhalb dieser Schichten wird die Feldstärke als konstant angenommen, so daß zur nächsten Schicht ein Sprung in der Feldstärke entsteht. An diesen inneren Grenzflächen wird Reflexion auftreten und beim Durchgang durch die Schichten Absorption, entsprechend der Feldabhängigkeit des Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindexes  $\tilde{n}$ . Ein isotroper Halbleiter wird somit durch den Feldverlauf im Bereich der Raumladungszone zu einem optisch anisotropen Medium.

Zur Berechnung des ER-Spektrums wird der allgemeine Formalismus von Aspnes verwendet [Aspn 67]. Als Ergebnis für einen dreidimensionalen kritischen Punkt wird die Änderung des komplexen Brechungsindexes mit der elektrischen Feldstärke  $E_x$  in x-Richtung (gegeben durch die Flächennormale) angegeben [Behn 87]:

$$\Delta n(\omega, E_x(x)) = \frac{n(\omega)\Delta\varepsilon_1(\omega, E_x) + \kappa(\omega)\Delta\varepsilon_2(\omega, E_x) - i[n(\omega)\Delta\varepsilon_2(\omega, E_x) - \kappa(\omega)\Delta\varepsilon_1(\omega, E_x)]}{2(n^2(\omega) + \kappa^2(\omega))}.$$
 (4.39)

Darin sind *n* der Brechungsindex und  $\kappa$  der Extinktionskoeffizient des Halbleiters, also materialspezifische Größen, die von der Kreisfrequenz  $\omega$  bzw. der Energie des einfallenden Lichtes abhängen. Die Größen  $\Delta \varepsilon_1$  und  $\Delta \varepsilon_2$  sind die materialunabhängigen Änderungen der dielektrischen Funktion durch das elektrische Feld (hängen lediglich von der Symmetrie des kritischen Punktes ab) und *i* die imaginäre Einheit. Der Feldverlauf  $E_x(x)$  in der Raumladungszone ist durch die Poisson-Gleichung bestimmt.

In der Arbeit von Gobrecht et al. [Gobr 71] wird berücksichtigt, daß das durch die obersten Schichten transmittierte Licht durch den Anteil  $\Delta \varepsilon_2$  moduliert (EA) und durch Absorption geschwächt wird, bevor es an der nächsten Schicht reflektiert wird. Nicht berücksichtigt wurde der Effekt der Rückseitenreflexion (BSR, Back-Surface Reflection). Dieser Effekt berücksichtigt, daß das transmittierte Licht, also auch der modulierte Anteil (EA), an der Rückseite der Probe reflektiert wird. Dieser Anteil ist bei geringen Schichtdicken nicht zu vernachlässigen, insbesondere wenn die Rückseite durch Metallisierung verspiegelt ist.

In der Diskussion um Strukturen unterhalb der Bandlücke in der ER wird in der Arbeit von Behn und Röppischer [Behn 87] erstmals quantitativ der Effekt von Rückseitenreflexion beschrieben. Das zusätzliche Maximum unterhalb der Bandlücke wird mit EA des Band-Band-Überganges erklärt. Die Rechnungen basieren auf Gobrecht et al. [Gobr 71] und sind um den Teil erweitert, der in deren Betrachtungen als Transmission verlorengeht. Von Behn und Röppischer wird zusätzlich berücksichtigt, daß die modulierte Transmission an der Rückseite der Probe reflektiert wird und zusammen mit dem ER-Signal an der Oberfläche detektiert werden kann. Die Überlagerung der ER und der EA wird als inkohärent angenommen, Interferenzeffekte zwischen diesen Anteilen werden somit nicht berücksichtigt. Das Reflexionssignal der Probe setzt sich dann durch Superposition der feldabhängigen Reflexion und Transmission folgendermaßen zusammen:

$$R(\omega, |\vec{E}|) = |\vec{r}_0(\omega, |\vec{E}|)|^2 + S |t_0(\omega, |\vec{E}|)|^4 \cdot \exp(-2\alpha(\omega)d).$$
(4.40)

Der Feldverlauf in der Raumladungszone ist dabei durch den Betrag der Oberflächenfeldstärke  $|\vec{E}|$ , die statische dielektrische Konstante  $\varepsilon$  des Halbleiters und die Poisson-Gleichung bestimmt. In dieser Gleichung (4.40) ist  $\vec{r}_0$  die elektrische Feldstärke des an dem gesamten Schichtsystem reflektierten Lichtes bzw.  $|\vec{r}_0|^2$  die reflektierte Intensität. Der zweite Summand gibt die vom Schichtsystem transmittierte Intensität an. Die durch die Raumladungszone transmittierte Intensität tritt als quadratischer Faktor auf, weil infolge der Rückseitenreflexion die Modulation der Transmission durch die Raumladungszone zweimal berücksichtigt werden muß. Die Absorption im feldfreien Raum wird durch den Exponentialterm berücksichtigt. Der Exponentialterm tritt dabei auch quadratisch auf, weil das Licht, das von der Rückseite reflektiert wird, ein zweites Mal den feldfreien Raum

#### 52 4. Elektroreflexion

durchläuft. *S* berücksichtigt qualitativ die Rauhigkeit der Probenrückseite und damit die gerichtete Reflektivität ( $0 \le S \le 1$ ). Bei einer Rechteckmodulation der Oberflächenfeldstärke zwischen  $E_{x1}$  und  $E_{x2}$  erhält man das ER-Signal:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(\omega, E_{x2}) - R(\omega, E_{x1})}{\frac{1}{2} \left[ R(\omega, E_{x2}) + R(\omega, E_{x1}) \right]}.$$
(4.41)

Dabei wurde die Änderung des Reflexionsvermögens auf das zeitliche Mittel der Reflexion R normiert. Die Änderung des Reflexionsvermögens ist direkt gegeben durch Differenz der Reflexion bei den Oberflächenfeldstärken  $E_{x1}$  und  $E_{x2}$  entsprechend der anliegenden Spannungen  $U_{\rm DC}$  + Scheitelspannung  $(U_{\rm AC})$  und  $U_{\rm DC}$  - Scheitelspannung  $(U_{\rm AC})$ . In  $R(\omega, |\vec{E}|)$ ist nach Gleichung (4.40) der Effekt der Rückseitenreflexion bereits enthalten.

Als Ergebnis werden von Behn und Röppischer ER-Spektren an Elektrolyt-GaAs-Kontakten präsentiert, die in Abhängigkeit einer Vorspannung unterhalb der Struktur eines Band-Band-Überganges eine aufgelöste zusätzliche Struktur zeigen. Markant ist die steil abnehmende Flanke zur Bandlückenenergie hin und eine flach auslaufende Flanke zu kleineren Energien. Der experimentelle Beweis der Rückseitenreflexion als Ursache für diese Struktur unterhalb der Bandlücke wird durch eine besondere Probenpräparation geführt, die auch in anderen Veröffentlichungen angewendet wird [Fisc 73]. Die Rückseitenreflexion der modulierten Transmission (EA) wird durch mechanisches Aufrauhen mittels Sandstrahlen der Probenrückseite ausgeschaltet. Die Kurvenform des ER-Signales des Band-Band-Überganges bleibt unverändert. Nur die Struktur unterhalb der Bandlücke verschwindet. Das experimentelle Ergebnis ist identisch mit der Simulation des ER-Spektrums ohne Berücksichtigung der Rückseitenreflexion.

Der Einfluß der Bias-Spannung kann ebenfalls gut durch das Modell wiedergeben werden. Die Tiefe der Raumladungszone wird größer mit einer Vorspannung in Sperrichtung. Entsprechend steigt das Signal der EA.

#### 4.3.2 Elektroreflexion von gebundenen Zuständen

Bei Thermo- und Piezoreflexion bricht die äußere Störung die Translationssymmetrie des Systems nicht, das Spektrum weist eine einfachere Linienform als das der ER auf. Hier wird durch die Störparameter Temperatur bzw. Druck direkt die Energie des kritischen Punktes moduliert; die Form der dielektrischen Funktion bleibt erhalten und wird lediglich verschoben. Das führt zu einer Linienform, die proportional zur ersten Ableitung der ungestörten dielektrischen Funktion ist (FDL-Spektrenform, siehe Abb. 4.1 (a)).

Genauso verhält es sich bei der ER von lokalisierten Zuständen wie gebundenen Exzitonen, Defekten oder Zuständen in Quanten-Wells [Poll 88; Tobe 90], siehe auch Diskussionsbeitrag im Anhang von [Aspn 73]. Die Elektronen bzw. Löcher können in diesem Fall nicht beschleunigt werden und die Störung erhält die Translationssymmetrie; das elektrische Feld ändert lediglich deren energetischen Abstand (Stark-Effekt). In einigen Veröffentlichungen werden daher ER-Strukturen unterhalb der Bandlücke mit FDL-

Funktionen angepaßt (vgl. Abschnitt 4.2.1). In [Toya 98] werden mit FDL-Funktionen donatorische und akzeptorische Zustände in CdTe identifiziert. Übergänge zwischen den Bändern und Donatoren bzw. Akzeptoren können wie Exzitonen behandelt werden, wobei den donatorischen bzw. akzeptorischen Zuständen eine unendliche effektive Masse zugeordnet wird [Yu 96]. Die ER von Akzeptor-Donator-Übergängen ist danach genauso wie die ER von Exzitonen zu beschreiben. Die FDL-Funktion hat die Form wie in Abschnitt 4.2.1 Gleichung (4.34) gezeigt, mit m = 2. In diesem Modell ist kein Einfluß von Rückseitenreflexion auf die Spektrenform zu erwarten, im Unterschied zu EA von Band-Übergängen (Abschnitt 4.3.1). Dieser Effekt wird im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

#### 4.3.3 Elektroabsorption von Defekten

Mit der Einführung der Modulationsspektroskopie wurde von defektkorrelierten Strukturen unterhalb der Bandlücke berichtet [Card 66]. Glembocki et al. [Glem 84] hat systematisch Untersuchungen an n- und p-leitendem GaAs bzw. GaAlAs durchgeführt, um Strukturen in Elektrolyt-ER-Spektren (EER) unterhalb der Bandlücke mit Defekten zu korrelieren. Das von Glembocki et al. vorgestellte Modell soll im folgenden erläutert werden.

Das experimentelle Ergebnis von Glembocki et al. ist, daß in EER nur dann Strukturen unterhalb der Bandlücke auftreten, wenn akzeptorische Zustände vorhanden sind. Diese Zustände können mit Photolumineszenz (PL) nachgewiesen und identifiziert werden. Eine gezielte Dotierung von GaAs zeigt, daß die Strukturen in der ER unterhalb der Bandlücke mit der Konzentration der Akzeptoren in dem Material korreliert sind. Das wurde für n- wie für p-leitendes Material gefunden [Brie 90; Card 66; Glem 84]. Untersuchungen von Brierley et. al. zeigen, daß eine Akzeptorkonzentration bis ca.  $1 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> in PR als EA-Struktur unterhalb der Bandlücke nachgewiesen werden kann.

In der Tab. 4.1 werden aus [Glem 84] die aus PL- und EER-Messungen gewonnenen Daten zusammengefaßt. Die untersuchten Proben sind in zwei Gruppen zusammengestellt. In der ersten Gruppe (oben) sind die Ergebnisse der Untersuchungen an GaAs-Wafern (Dicke von 300 µm) zusammengestellt. Die zweite Gruppe (unten) zeigt die Ergebnisse von epitaktischen Proben, die auf einem in der ersten Gruppe untersuchten Substrat aufgewachsen wurden. PL-Messungen an Probe B. bei 4,2 K zeigen eine Donator-Akzeptor- und eine Leitungsband-Akzeptor-Rekombination. Der Akzeptor wird mit einer Germaniumverunreinigung (Ge) erklärt, die herstellungsbedingt ist (vgl. [Sze 81]). Mit der Tiefe 35 meV des Akzeptors und 6 meV des Donators ergibt sich ein Donator-Akzeptor-Übergang 41 meV unterhalb der Bandlücke. EER liefert ebenfalls eine Struktur 41 meV unterhalb der Bandlücke von GaAs von 1,42 eV. Mit der Näherung, daß der energetische Akzeptor-Niveaus (Donator-Niveaus) Abstand der von der Valenzbandkante (Leitungsbandkante) temperaturunabhängig ist, zeigt die EER-Messung denselben Donator-Akzeptor-Übergang wie die PL-Messung an. Probe A. zeigt in der PL keine akzeptorischen Zustände. An dieser Probe ist auch in dem EER-Spektrum keine Struktur unterhalb der Bandlücke zu beobachten.

Mit Metallorganischer-Gasphasenepitaxie (MOCVD) wird GaAlAs (undotiert, schwach pleitend) einer Dicke von 12 µm auf Si-dotiertem GaAs deponiert. Als Precursorgase werden Trimethylgallium und Trimethylaluminium und eine Arsen-Quelle verwendet. Bei bekannten Wachstumsparametern (kleine Wachtumstemperatur, etc.) wird definiert Kohlenstoff aus den Precursorgasen als Akzeptor in die epitaktischen Schichten eingebaut. Im Ergebnis ist in der PL deutlich ein C-Akzeptor bei 22 meV unterhalb der Bandlücke von GaAlAs zu beobachten. Im EER-Spektrum ist bei 25 meV unterhalb der Bandlücke von GaAlAs eine schwache Struktur zu sehen. Bei positivem Bias vergrößert sich diese Struktur und ist klar aufzulösen.

Im Vergleich zeigt eine mit Molekularstrahl-Epitaxie (MBE) abgeschiedene schwach pleitende GaAlAs-Schicht (undotiert) in der PL nur eine sehr schwache Emission des C-Akzeptors. Es ist von MBE-Proben bekannt, daß kaum C-Verunreinigungen eingebaut werden. In dem EER-Messsungen ist keine Struktur unterhalb der Bandlücke zu beobachten, unabhängig von der Vorspannung.

Probe	Leitungstyp	Akzeptor	PL	EA-Peak
A. GaAs	n-Typ (Si) 1·10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>	-	-	-
B. GaAs	n-Typ (Sn) $3.10^{17}$ cm <sup>-3</sup>	Ge	х	Х
MOCVD- GaAlAs auf Substrat A.	schwach p	С	Х	X
MBE-GaAlAs auf Substrat A.	schwach p	С	schwach	-

**Tab. 4.1**: Vergleichende PL-, EER-Messungen. Verglichen werden GaAs- bzw. GaAlAs-Proben mit hoher und geringer Konzentration von akzeptorischen Zuständen. Proben mit einer deutlichen Konzentration von akzeptorischen Zuständen zeigen auch im EER-Spektrum Strukturen unterhalb der Bandlücke.

**Abb. 4.5** zeigt das Modell für die EA von Defekten. Das Modell resultiert im wesentlichen aus der Spannungsabhängigkeit der EA-Strukturen in den EER-Spektren. Mit angelegter positiver Vorspannung (Sperrichtung) verbiegen sich die Bänder des n-Halbleiters (II.) im Kontakt zum Elektrolyten (I.) nach oben. Die Akzeptoren A sind im Falle des n-Halbleiters Verunreinigungen. Das einfallende Licht hebt die Elektronen aus dem Akzeptor-Niveau in das Leitungsband (1.), wo sie schnell abtransportiert werden und nicht mehr mit dem ionisierten Akzeptor rekombinieren können (2.). Dadurch wird innerhalb der Raumladungszone PL unterbunden ("*PL-toten Zone*", [Garu 83]). Eine Anregung der Elektronen in Donator-Niveaus mit nachfolgender Anregung in das Leitungsband kann ebenso auftreten. Die freien Elektronen nehmen im elektrischen Feld Energie auf und können

durch Stöße Elektronen aus dem Valenzband in die Akzeptoren heben, die dann wieder für Absorptionsprozesse zur Verfügung stehen (3.). Bei zusätzlicher Modulationsspannung wird der Photostrom moduliert. Mit der Stromänderung wird die Besetzung der Akzeptorzustände in der Raumladungszone verändert und entsprechend eine Änderung der Absorption (EA) bewirkt. Die energetische Position des EA-Signales hängt dabei von der Bandlücke des Halbleiters und der energetischen Lage des Akzeptor- und Donator-Niveaus ab. Dieses Modell von Glembocki et al. wird wegen der strominduzierten Stoßprozesse Impact-Ionisation-Modell genannt, in Anlehnung an die Impact Ionisation bei hohen Feldstärken, bei denen Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben werden und dadurch ein Durchbruch im Halbleiter bewirkt wird.



Abb. 4.5: Modell der EA durch Defekte nach [Glem 84].

Im Rahmen dieser Arbeit wird für die behandelten ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Solarzelle auch ein vereinfachtes Modell herangezogen, was qualitativ die EA von Akzeptor-Donator-Übergängen bei geringer Lichtintensität beschreibt. Der Ansatz dieses Modells ist, daß mit der Weite der Raumladungszone des Heteroüberganges zwischen ZnO/CdS und CuInS2 die Absorption durch Akzeptor-Donator-Übergänge variiert und entsprechend bei angelegter Sperrspannung mit einer überlagerten Wechselspannung ein EA-Signal entsteht. In der Raumladungzone sind p- (CuInS<sub>2</sub>) und n-Halbleiter (ZnO/CdS) verarmt. Im Bereich des pleitenden CuInS<sub>2</sub> sind also die Akzeptoren ionisiert, das bedeutet die Akzeptoren sind vollständig mit Elektronen besetzt. Die intrinsischen donatorischen Zustände im CuInS<sub>2</sub>, die einen Teil der p-Leitfähigkeit kompensieren, sind ebenso ionisiert und nicht mit Elektronen besetzt. Innerhalb der Raumladungszone können also verstärkt Übergänge zwischen Akzeptoren und Donatoren stattfinden. Mit größerer Sperrspannung wird die Raumladungszonenweite größer und die Absorption durch Akzeptor-Donator-Übergänge steigt an. Mit Lock-In-Meßtechnik wird dann diese Änderung des Absorptionsvermögens bei der Energie des Akzeptor-Donator-Überganges als EA-Signal gemessen.

# 5. ER/PR an CulnS<sub>2</sub> und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Elektro- (ER) und Photoreflexion (PR) an Dünnfilmsolarzellen aus dem sequentiellen Prozeß vorgestellt und mit den Ergebnissen aus Photolumineszenz (PL), Quantenausbeute (quantum efficiency, QE) und Röntgenbeugung (XRD) sowie Rasterelektronenmikroskopie (REM) korreliert.

Im ersten Abschnitt wird der verwendete Meßaufbau für Elektro- und Phototreflexion beschrieben. Der zweite und der dritte Abschnitt analysieren die Strukturen der ER-Spektren an CuInS<sub>2</sub>-Dünnfilmsolarzellen, wobei der zweite Abschnitt den Bereich der Bandlücke und der dritte Abschnitt die Strukturen unterhalb der Bandlücke behandeln. Abschließend wird im vierten Abschnitt der Einfluß der Herstellungsparameter des sequentiellen Prozesses auf die ER-Spektren untersucht und mit einem Modell zur Schichtbildung und zum Schichtaufbau beschrieben und diskutiert.

## 5.1 Versuchsaufbau

In diesem Abschnitt wird der für die ER und PR verwendete Meßaufbau vorgestellt. Die Beschreibung gliedert sich in eine schematische Darstellung des elektrischen Aufbaus für die ER und eine Darstellung des verwendeten optischen Aufbaus für PR und ER. Nähere Angaben zu den eingesetzten Geräten und Komponenten sind im Anhang im Abschnitt 7.4 zusammengestellt.

#### 5.1.1 Elektrischer Meßaufbau

Nachfolgend wird auf das Prinzip und den elektrischen Aufbau eines ER-Meßplatzes eingegangen.

Abb. 5.1 (a) zeigt schematisch den verwendeten Meßaufbau. Das Licht aus einem Monochromator der Wellenlänge  $\lambda$  und der Intensität  $I_0$  wird unter dem Winkel  $\varphi_1$  auf die Probe P (ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>/Mo/Glas-Solarzelle) gestrahlt. An den Grenzflächen der Fensterschichten ZnO und CdS, die transparent sind, wird das Licht gebrochen (Abb. 5.1 (b), siehe auch Abschnitt 5.2.2). Nach der Reflexion an der Grenzfläche zwischen CdS und CuInS<sub>2</sub> treten weitere Reflexionsverluste an den darüberliegenden Grenzflächen auf. Von der eingestrahlten Intensität  $I_0$  erreicht der Anteil  $R \cdot I_0$ , der von der Reflexion an der für die ER-Messungen interessierenden Grenzfläche zwischen CdS und CuInS<sub>2</sub> herrührt, den Detektor D. Das an den darüberliegen Schichten reflektierte Licht weist wie  $R \cdot I_0$  für den begrenzten Bereich der ER-Messung in guter Näherung die gleiche spektrale Verteilung des Monochromatorlichtes auf, so daß  $R \cdot I_0$  bis auf einen konstanten Faktor mit dem Reflexionsspektrum der gesamten Solarzelle übereinstimmt. Das gesamte

reflektierte Licht  $Faktor \cdot R \cdot I_0$  wird dann mit dem Silizium-Detektor D, der die spektralen Empfindlichkeit  $S(\lambda)$  aufweist, detektiert. In dem Schema in Abbildung 5.1 wird dieser Faktor zur besseren Übersicht nicht berücksichtigt und im letzten Teil dieses Abschnittes abgeschätzt.



**Abb. 5.1:** (a) Schematischer Aufbau eines ER-Meßplatzes: D Detektor, P Probe  $(ZnO/CdS/CuInS_2/Mo/Glas)$ , PG Pulsgenerator,  $f_M$  Modulationsfrequenz, (b) schematischer Strahlengang in der Probe zur Erläuterung der Gleichung (5.1).

Zwischen den Kontaktnadeln N auf dem ZnO-Frontkontakt und dem Molybdän-Rückkontakt der Solarzelle wird mit einem Pulsgenerator PG eine Rechteckspannung  $U_{AC}$  angelegt. Der Molybdän-Rückkontakt wird dazu mit einem Skalpell freigekratzt, dargestellt durch die gezackte Linie der Probenflanke. Die Rechteckspannung verschmälert und verbreitert die Weite der Raumladungszone, die sich wegen der höheren Dotierung des CdS hauptsächlich ins CuInS<sub>2</sub> erstreckt. Damit ändert sich die elektrische Feldstärke im Bereich der Raumladungszone im CuInS<sub>2</sub> und damit das Reflexionsvermögen des CdS/CuInS<sub>2</sub>-Heteroüberganges (Abschnitt 4.2). Die Rechteckspannung  $U_{AC}$  der Frequenz  $f_M$  bewirkt dadurch die Änderung  $\Delta R \cdot I_0$  des Reflexionssignales mit derselben Modulationsfrequenz  $f_M$ .

Der Detektor besteht aus einer Silizium-Diode und einem direkt nachgeschalteten Vorverstärker. Der Verstärker besitzt zwei Ausgänge, einen AC-Ausgang für Signalfrequenzen bis 1 kHz ( $\Delta R \cdot I_0$ ) und einem DC-Ausgang ( $R \cdot I_0$ ). Das AC-Signal wird mit Lock-In-Technik und das DC-Signal mit einem Voltmeter gemessen. Im Computer wird der Quotient dieser Signale gebildet. Die spektrale Empfindlichkeit des Detektorkopfes  $S_D(\lambda)$  und die spektrale Verteilung des Monochromatorlichtes  $I_0(\lambda)$  heben sich durch die Quotientenbildung auf. Das normierte Signal  $\Delta R/R$  ist damit unabhängig von der spektralen Charakteristik des Detektors und dem Emissionsspektrum des Monochromators und wird im folgenden als ER-Signal bezeichnet.

Für ideale Grenzflächen soll nun die an der zu untersuchenden Grenzfläche CdS/CuInS<sub>2</sub> reflektierte Intensität zu der an der Solarzellen-Oberfläche reflektierten Intensität ins Verhältnis gesetzt werden. Das Reflexionssignal  $R \cdot I_0$  (Abb. 5.1 (b)) ist der schon beschriebene Lichtanteil des von dem an der Grenzfläche CdS/CuInS<sub>2</sub> reflektierten Lichts, der den Detektor erreicht. Darin sind die Reflexionsverluste an der CdS/ZnO-Grenzfläche und an der ZnO/Luft-Grenzfläche berücksichtigt. Gleichung (5.1) gibt den Reflexionsgrad der CdS/CuInS<sub>2</sub>-Grenzfläche bezogen auf die einfallende Intensität  $I_0$  an:

$$R = (1 - R_{Luft/ZnO})^{2} \cdot (1 - R_{ZnO/CdS})^{2} \cdot R_{CdS/CuInS_{2}}.$$
(5.1)

In der Gleichung (5.1) beschreibt der erste Term in Klammern den Transmissionsgrad durch das ZnO. Im für die ER-Messungen an den  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen typischen Wellenlängenbereich von 700 ... 1100 nm (1,77 ... 1,23 eV) sind die Fensterschichten CdS und ZnO transparent und der Transmissionsanteil ergibt sich aus der Differenz von 100 % des auf die jeweilige Grenzfläche einfallenden Lichtes und dem Reflexionsverlust an der Solarzellen-Oberfläche (1 -  $R_{\text{Luft/ZnO}}$ ). Der zweite Term in Klammern beschreibt den Transmissionsgrad durch das CdS. Beide Klammerterme werden quadriert, um die Reflexionsverluste an denselben Grenzflächen nach der Reflexion an der CdS/CuInS<sub>2</sub>-Grenzfläche zu beschreiben. Der letzte Faktor der Gleichung (5.1) beschreibt den Reflexionsgrad der Grenzfläche zwischen CdS und CuInS<sub>2</sub>.

Bei senkrechtem Einfall ergibt sich aus den Fresnel-Gleichungen [Youn 93] für den Reflexionsgrad an der Grenzfläche zwischen zwei Medien mit den Brechungsindizes  $n_0$  und  $n_1$ :

$$R_{12} = \frac{(n_0 - n_1)^2}{(n_0 + n_1)^2}.$$
(5.2)

Bei einer Wellenlänge von 1000 nm und den Brechungsindizes 1,0 für Luft, 2,0 für ZnO, 2,3 für CdS und 2,7 für CuInS<sub>2</sub> (siehe Abschnitt 7.2) ergibt sich ein Reflexionsgrad von 11 % an der Luft/ZnO-Grenzfläche und 0,5 % an der ZnO/CdS-Grenzfläche. An die CdS/CuInS2-Grenzfläche gelangen also etwa 89 % der eingestrahlten Intensität. An der Grenzfläche zwischen CdS/CuInS2 werden dann nur 0,6 % davon reflektiert und erst nach erneuter Transmission durch das CdS und das ZnO und entsprechenden Reflexionsverlusten vom Detektor gemessen, also etwa 0,5 % der auf die Solarzelle einfallenden Intensität  $I_0$ . Dagegen reflektiert die ZnO/Luft-Grenzfläche etwa 11 % der einfallenden Intensität. Der Gleichanteil des Detektorsignals ist also im wesentlichen die am ZnO reflektierte Intensität. Da das ZnO in guter Näherung im Meßbereich von 700 ... 1100 nm transparent ist, entspricht die spektrale Verteilung des am ZnO reflektierten Lichtes bis auf einen konstanten Faktor, der auch Lichtstreuung berücksichtigt, der spektralen Verteilung des Lichtes, das die Oberfläche des CuInS<sub>2</sub> erreicht und davon reflektiert wird. Das Reflexionssignal vom ZnO kann deshalb für die Normierung des modulierten Anteils  $\Delta R$  herangezogen werden. Bei der Normierung des AC-Signals ( $\Delta R$ ) auf das Gleichsignal (R) kürzt sich dann die spektrale Charakteristik der eingestrahlten Intensität  $I_0$  (Monochromator, Lampenspektrum) und die spektrale Empfindlichkeit des Detektors  $S_D$  heraus. Experimentell ist damit nur ein Detektor zur Messung des ER-Signals  $\Delta R/R$  nötig. Die Amplitude des ER-Signals  $\Delta R/R$  vom CuInS<sub>2</sub> wird etwas zu klein bestimmt, da das R-Signal im wesentlichen vom ZnO herrührt und nicht von der CdS/CuInS<sub>2</sub>-Grenzfläche. Die absolute Intensität des ER-Spektrums soll aber im folgenden nicht weiter berücksichtigt werden, weil nur der relative Verlauf des Spektrums zur Interpretation herangezogen wird.

Der Einfluß von Interferenzeffekten am ZnO auf das ER-Spektrum wird im Abschnitt 5.2 behandelt.

#### 5.1.2 Optischer Meßaufbau

Der optische Aufbau des ER- und PR-Meßplatzes wird in Abb. 5.2 dargestellt. Die Versuchsanordnung im oberen Teil der Abbildung dient für ER-Messungen bei Raumtemperatur und variablem Einfallswinkel (durchgezogener Strahlengang, Detektorposition D). Die Versuchsanordnung im unteren Teil realisiert temperaturabhängige Messungen bei festem Einfallswinkel  $\varphi_1$  von 45° (gepunkteter Strahlengang, Detektorposition D\*). In beiden Anordnungen kann an die Probe P bzw. P\* eine Wechselspannung  $U_{AC}$  angelegt werden (ER) bzw. ein modulierter Laserstrahl eingekoppelt werden (PR).

Die Reflektivität der Probe wird in Abhängigkeit der Wellenlänge gemessen. Als durchstimmbare Lichtquelle dient eine 100 Watt Halogenlampe und ein Prismenmonochromator M. Die Lichtquelle ist in einem Lampengehäuse LG montiert. Darin wird über einen sphärischen Spiegel die Wendel auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. In dem Lampengehäuse ist außerdem eine Quecksilberdampflampe integriert. Die Kalibrierung des Monochromators erfolgt mit den Emissionslinien der Quecksilberdampflampe (siehe Abschnitt 7.4) und einem Helium-Neon-Laser (633 nm).



В	Blende	
D, D*	Silizium-Detektor	
Κ	Kryostat	
L	HeNe-Laser	
L1-L5	bi-konvexe Linsen	
LG	Lampengehäuse	
LS1-LS3	Laserspiegel	
Μ	Monochromator	
aoM	akusto-optischer Modulator	
P, P*	Probeplatz 1 und 2	
S1-S3	Spiegel	

Abb. 5.2: Optischer Meßaufbau für PR und ER.

Eine genauere Überprüfung der Monochromator-Kalibrierung erfolgt mit einem Gittermonochromator eines Photolumineszenz-Meßplatzes. Mit einem Schrittmotor und einer Schrittmotorsteuerung wird der Monochromator über den Meßcomputer ferngesteuert. Nach dem Austrittsspalt wird eine Blende B homogen ausgeleuchtet. Mit den Linsen L1 und L2 wird diese Spaltblende unter dem Einfallswinkel  $\varphi_1$  auf der Probe am Probenort P abgebildet. Das von der Probe in einen Raumwinkel von ca. 10° reflektierte Licht wird unter dem gleich großen Ausfallswinkel mit der Linse L3 auf den Detektor D fokussiert. Die Probe P ist dabei auf einem xyz-positionierbaren Tisch montiert, der zusätzlich um die Proben-Achse gedreht werden kann. Probentisch, Linse L3 und der Detektor D sind auf einer optischen Schiene montiert, der Einfallswinkel gemeinsamen so daß des Monochromatorlichtes auf die Probe P einfach variiert werden kann.

Für Transmissionsmessungen wird die Probe so gedreht, daß das Monochromatorlicht senkrecht zu Probennormalen auftrifft. Der Detektor steht dann in der verlängerten Achse der Linse 1 und 2 hinter der Probe und detektiert das von der Linse 3 gebündelte transmittierte Licht.

Temperaturabhängige Messungen erfolgen in einen Heliumkryostaten, in dem die Probe mit Klemmschrauben auf einem Kühlfinger montiert wird (Probenposition P\*). Das Licht aus dem Monochromator wird dann über einen einsetzbaren Spiegel S1, die Linse L4, den Umlenkspiegel S2 und den sphärischen Spiegel S3 unter 45° in den Kryostaten eingekoppelt. Auf der Probe ist dann die Abbildung der Blende B zu sehen. Durch die Verschiebung des Kryostaten auf einem xy-Tisch und Feinjustage des Spiegels S3 über Stellschrauben wird das Blendenbild auf die zu untersuchende Probenstelle geworfen. Das reflektierte Licht wird dann unter 45° (Öffnungswinkel ca. 15°) von der Linse L5 gesammelt und auf den Detektor (Detektorposition D\*) fokusiertiert. Die Vibrationen durch den Kompressorkolben im Kryostatenkopf (50 Hz bzw. 100 Hz) werden mit dem Lock-In-Verstärker ausgefiltert. Im Probenraum des Kryostaten wird mit einer Vorpumpe (Drehschiebervorpumpe) und einer Turbopumpe ein Druckbereich von 10<sup>-4</sup> ... 10<sup>-6</sup> mbar erreicht. Ein Ölabscheider zwischen den Pumpen vermindert die Diffusion von Pumpenöl in die Probenkammer.

Für PR-Messungen wird der mit einem akusto-optischen-Modulator (aoM) mit der Frequenz  $f_M$  gechoppte Laserstrahl (L) über die Laserspiegel LS1 und LS2 bzw. LS1 und LS3 zusätzlich auf die Probe an der Position P bzw. P\* gelenkt. Das Laserlicht wird mit einem 10 mW Helium-Neon-Laser erzeugt und wird durch einen Filter (10 %) abgeschwächt. Für PR-Messungen wird ein Bandkantenfilter (Type RG8) vor den Detektor eingesetzt, um das Laser-Streulicht zu unterdrücken. Das gechoppte Laserlicht schließt mit der Frequenz  $f_M$  die Solarzelle kurz (Generation eines starken Photostromes) und moduliert dadurch ganz analog zur ER das eingebaute Feld der Solarzelle. Mit dem Detektor (Detektorposition D\* bzw. D) und Lock-In-Technik wird dann die Änderung des Reflexionsvermögens an der inneren Grenzfläche des Heteroüberganges der Solarzellenprobe (ZnO-CdS/CuInS<sub>2</sub>) gemessen.

# 5.2 Band-Band-Übergänge

In diesem Abschnitt wird die Bandlücke von einkristallinem und  $\mu$ -kristallinem CuInS<sub>2</sub> aus dem sequentieller Prozeß mit PR und ER bestimmt. Im ersten Abschnitt wird die Spin-Bahn-Aufspaltung des obersten Valenzbandes mittels Anpassung bestimmt. Im zweiten Abschnitt wird bei Solarzellen der Einfluß von Interferenz auf die Kurvenform der ER untersucht. Der Bereich der ER-Spektren für Energien unterhalb der Bandlücke wird im Abschnitt 5.3 untersucht und zum Teil auf Defekte zurückgeführt.

#### 5.2.1 Valenzbandaufspaltung

In Abschnitt 2.2 wurde die dreifache Aufspaltung des Valenzbandes der Chalkopyrite vorgestellt. Eine Ausnahme bildet  $CuInS_2$ , da es nur eine einfache Aufspaltung des Valenzbandes aufweist, die infolge der Spin-Bahn-Wechselwirkung auftritt. Aufgrund der Verbreiterung der ER-Spektren bei Raumtemperatur (300 K) kann diese Aufspaltung spektroskopisch nicht aufgelöst werden. Die Valenzbandaufspaltung wird bei 300 K erst mit einer numerischer Anpassung nachweisbar.

In der Literatur [Ange 94; Hsu 86; Hsu 88; Hsu 90a; Hsu 93] werden für CuInS<sub>2</sub> bei 300 K zu den zwei Übergangsenergien  $E_0$  und  $E_0 + \Delta_0$  des aufgespaltenen Valenzbandes zum Leitungsband unterschiedliche Angaben gemacht (siehe Abschnitt 7.1). Aus ER und PR bei 300 K werden aus numerischer Anpassung mit einer einzigen Third Derivative Lineshape (TDL, Gleichung (4.35)) für  $E_0$  Werte von 1,529 eV bis 1,535 eV ermittelt. Die TDL mittelt dabei über die zwei Übergänge  $E_0$  und  $E_0 + \Delta_0$  [Hsu 86]. Bei der Anpassung mit zwei TDL-Funktionen wird für den Übergang  $E_0$  ein Werte von 1,521 eV und für den Übergang  $E_0 + \Delta_0$  ein Wert von 1,589 eV ermittelt. Daraus ergibt sich eine Spin-Bahn-Aufspaltung des Valenzbandes von 68 meV [Hsu 88]. Bei der Anpassung mit zwei GFF-Funktionen (Gleichung (4.37)) wird für den Übergang  $E_0$  ein Werte von 1,510 eV und für den Übergang  $E_0 + \Delta_0$  ein Wert von 1,535 eV angegeben. Daraus ergibt sich eine Spin-Bahn-Aufspaltung number 20 met von 1,535 eV angegeben. Daraus ergibt sich eine Spin-Bahn-Aufspaltung übergang  $E_0 + \Delta_0$  ein Wert von 1,535 eV angegeben. Daraus ergibt sich eine Spin-Bahn-Aufspaltung number 20 met von 1,535 eV angegeben. Daraus ergibt sich eine Spin-Bahn-Aufspaltung übergang  $E_0 + \Delta_0$  ein Wert von 1,535 eV angegeben. Daraus ergibt sich eine Spin-Bahn-Aufspaltung

Die Bandbreite der Literaturdaten insbesondere für den höherenergetischeren Übergang läßt sich mit Weiterentwicklung der Fitverfahren erklären und der Tatsache, daß die Übergänge bei 300 K spektroskopisch nicht aufzulösen sind. In PR-Messungen bei 77 K sind diese Übergänge sehr gut aufzulösen und die Energieaufspaltung  $\Delta_0$  ergibt sich aus numerischer Anpassung zu 20 meV [Shay 71], die auch durch neuere Messungen bestätigt werden [Ange 94]. Die angegebenen Verbreiterungsfaktoren  $\Gamma$  liegen bei 300 K zwischen 42 meV und 54 meV, wobei für den Übergang  $E_0 + \Delta_0$  ein etwa 2 meV größerer Verbreiterungsfaktor angegeben wird [Hsu 88]. Bei tiefen Temperaturen werden Verbreiterungsfaktoren für  $E_0$  und  $E_0 + \Delta_0$  von 6 meV bis 13 meV angegeben [Ange 94; Hsu 90a].

In Abb. 5.3 ist ein PR-Spektrum von einkristallinem  $CuInS_2$  (gradient freeze method) dargestellt, das in (a), (b) und (c) mit unterschiedlichen Parametern und Funktionen angepaßt wird. In der Teilabbildung (a1) erfolgt die Anpassung des PR-Meßspektrums mit zwei GFF-Funktionen, von denen nur die TDL-Anteile dargestellt sind.



**Abb. 5.3:** Anpassungen an ein PR-Spektrum einer einkristallinen  $\text{CuInS}_2$ -Probe (300 K), Meßpunkte sind durch Kreise gekennzeichnet. (**a1**) Anpassung mit zwei GFF-Funktionen, wobei von jeder GFF nur die TDL-Anteile dargestellt sind (**a2**) Summe der TDL-Funktionen aus (a1) und zum Vergleich die Summe der zwei vollen GFF-Funktionen, (**b**) Anpassung mit einer einzelnen TDL-Funktion, (**c1**) Anpassung mit zwei TDL-Funktionen, wobei die Energie für den Überganges  $E_0 + \Delta_0$  mit 1,535 eV nach neueren Literaturangaben [Hsu 93] fest vorgeben wird, (**c2**) Summe der TDL-Funktionen aus (c1). Die Anpassungsparameter sind im Abschnitt 7.5 vollständig zusammengestellt.
Die weiteren Anteile der GFF-Funktionen weisen nur eine geringe Amplitude auf und haben auf diese Anpassung nur geringen Einfluß. Die verschiedenen Anteile der GFF-Funktionen sind im Abschnitt 7.5 in Abb. 7.2 dargestellt.

Für die Anpassung werden für alle Anpassungsparameter Startwerte vorgegeben und durch die Anpassungsroutine verfeinert (Minimierung der Standardabweichungen). Die TDL-Funktionen ergeben für die Bandlücke  $E_0 = 1,512 \text{ eV}$  und für den Übergang  $E_0 + \Delta_0 = 1,574 \text{ eV}$ . Die Summe der TDL-Funktionen beschreibt das Meßspektrum sehr gut (**a2**) und zeigt im Vergleich zur Summe der vollen GFF-Funktionen nur einen geringen Unterschied. Die für  $E_0$  und  $E_0 + \Delta_0$  gefundenen Werte geben die Literaturwerte, die bei der Anpassung mit zwei TDL-Funktionen ermittelt wurden, in guter Übereinstimmung wieder [Hsu 88]. Ergänzend zur Anpassungsroutine ist zu sagen, daß die Startwerte der TDL-Funktionen so gewählt sind, daß sie die Form des Meßspektrums im wesentlichen wiedergeben. Die Amplituden der SDL- und FDL-Funktionen werden mit 1·10<sup>-10</sup> sehr gering gewählt, damit sie zu Beginn der Anpassung nur einen geringen Anteil haben.

Die Teilabbildung (**b**) zeigt die Anpassung des Meßspektrums mit nur einer TDL-Funktion mit unzureichendem Ergebnis im Bereich der äußeren Extrema. Die Anpassung liefert eine Übergangsenergie von 1,525 eV.

In den Teilabbildungen (c1) und (c2) ist der Versuch gezeigt, dasselbe Meßspektrum mit neueren Literaturdaten für  $E_0 = 1,510$  eV und  $E_0 + \Delta_0 = 1,535$  eV anzupassen [Hsu 93]. Während dieser Anpassung wird der Wert für die Übergangsenergie der TDL-Funktion des  $E_0 + \Delta_0$ -Überganges konstant gelassen. Die Übergangsenergie des  $E_0$ -Überganges stellt sich dann bei 1,506 eV ein, der nahezu dem Literaturwert von 1,510 eV entspricht. Die resultierenden Verbreiterungsfaktoren sind dabei für beide Übergänge etwa gleich groß und größer als bei den Anpassungen in den Teilabbildungen (a) und (b) (siehe **Tab. 5.1**), bei denen alle Parameter freie Anpassungsparameter sind (Übergangsenergie  $E_{krit}$ , Verbreiterungsfaktor  $\Gamma$ , Phasenwinkel  $\vartheta$ , Amplitude C). Die TDL-Funktionen heben sich durch unterschiedliche Vorzeichen im Überlappbereich auf und passen im Ergebnis die Messung gut an. Bei freier Parameterwahl wird dieses Ergebnis von der Anpassungsroutine nicht erzielt.

Anp	assungsfunktionen	$E_{\rm krit}/{\rm eV}$	$\Gamma$ /meV	С	$\vartheta$ /rad
(a)	TDL1	1,512	38	$1,75 \cdot 10^{-8}$	2,96
	TDL2	1,574	55	$1,15.10^{-8}$	0,21
	GFF1	1,512	38		2,96
	GFF2	1,574	55		0,21
(b)	TDL <sub>einzel</sub>	1,525	42	$2,0.10^{-8}$	3,70
(c)	TDLI	1,506	50	$3,1.10^{-8}$	2,00
	TDLII	1,535	53	3,3.10-8	5,06

Tab. 5.1: Anpassungsparameter zu Abb. 5.3, siehe auch Abschnitt 7.5.

Das Anpassungsverfahren soll im folgenden auf polykristalline CuInS<sub>2</sub>-Filme aus dem sequentiellen Prozeß übertragen werden. Die Korngröße der Schichten beträgt 1 ... 3 µm. Die Proben werden mit KCN von der CuS-Fremdphase befreit. PR kann an den sequentiell hergestellten Proben nicht beobachtet werden. Auch bei zusätzlicher Beladung der Proben mit Ionen durch Korona-Entladung zum Einbau eines Oberflächenfeldes liefert die PR kein Ergebnis. Empfindliche PR-Messungen an dem Heteroübergang CdS/CuInS<sub>2</sub> zeigen ein Signal an der Bandlücke, sind jedoch von Probe zu Probe nicht reproduzierbar intensitätsstark, um vergleichende Messungen auszuführen. Damit ist gezeigt, daß CdS als Heteropartner für das CuInS<sub>2</sub> wirkt und ein Teil des internen Feldes der ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Solarzelle erzeugt. Erst nach der Abscheidung des ZnO ist das eingebaute Feld reproduzierbar groß, so daß ein PR-Signal gut meßbar wird. Die PR-Messungen werden deshalb an ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen durchgeführt. Als einfacheres Modulationsverfahren mit größeren Signalen (≈ Faktor 10) wird ER eingesetzt, um Reihenuntersuchungen durchzuführen. PR und ER liefern die gleichen Meßkurven (siehe Abb. 5.5) und werden im folgenden als gleichwertig behandelt.



**Abb. 5.4:** ER bei 300 K an ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Dünnfilmsolarzellen nominell gleicher Prozeßparameter für das CuInS<sub>2</sub>: Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor 1,2, Sulfurisierungstemperatur 500 °C und -dauer 60 min. Die Proben besitzen unterschiedliche ZnO-Dicken im Bereich von 300 ... 350 nm ((**a**), (**d**) haben die gleiche ZnO-Dicke und zeigen eine violettpurpurne Interferenzfarbe, (**b**) erscheint dunkelgrün und (**c**) blauviolett (vgl. Tab. 5.2)). Probennummern: (**a**) 46-1 (Zelle 1), (**b**) 45-11 (Zelle 4), (**c**) 49-10 (Zelle 7) und (**d**) 40-25c (Zelle 3). Einfallswinkel für alle Messungen: ≈ 10° zur Probennormalen.

**Abb. 5.4** zeigt solche ER-Spektren an einer Reihe von Proben nominell gleicher Herstellungsparameter (Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor: 1,2, Sulfurisierungstemperatur: 500 °C und Sulfurisierungsdauer: 60 min). Die ER-Spektren (**b**) und (**c**) zeigen überhalb von 1,5 eV vergleichbare Strukturen (#3) wie in den an einkristallinem CuInS<sub>2</sub> gemessenen Spektren.

Die Spektren (a) und (d) zeigen in dem Bereich überhalb 1,5 eV ebenfalls die Struktur eines direkten Überganges. Die Spektrenform ist nach Abb. 4.4 um etwa 180° phasenverschoben. Diese Proben wurden mit ZnO anderer Dicke beschichtet. Der Einfluß der ZnO-Dicke auf den Bereich #3 des ER-Spektrums wird in Abschnitt 5.2.2 eingehender untersucht und ist auf Interferenzeffekte zurückzuführen.

Unterhalb der Energie von 1,5 eV zeigen die Spektren zwei verschieden stark ausgeprägte Strukturen, die mit #1 und #2 bezeichnet sind. Auf diese Strukturen geht der Abschnitt 5.3 näher ein. Die unterschiedliche Ausprägung der Peaks #1 und #2 wird auf geringe Abweichungen von den Herstellungsparametern für das CuInS<sub>2</sub> zurückgeführt (Fehlerabschätzung: Sulfurisierungstemperatur  $\pm$  20 °C, Kupfer-Indium-Verhältnis  $\pm$  0,1). Die Untersuchung dieser Peaks in Abhängigkeit der Herstellungsparameter erfolgt in Abschnitt 5.4. Die in Abb. 5.4 dargestellten ER-Spektren legen hier schon die Vermutung nahe, daß die oben genannten Herstellungsparameter keinen stabilen Prozeß gewährleisten, weil bereits geringe Abweichungen von den eingestellten Prozeßparametern einen Effekt im ER-Spektrum zeigen.

Abb. 5.5 zeigt stellvertretend für alle Messungen aus Abb. 5.4 den Vergleich zwischen ER- und PR-Messungen an einer Probe. Abb. 5.5 (a) zeigt die ER-Messung aus Abb. 5.4 (c) und Abb. 5.5 (b) und (c) die PR von derselben Probe. Eine Anpassung der PR-Messung mit zwei TDL-Funktionen ergibt  $E_0 = 1,519$  eV und für  $E_0 + \Delta_0 = 1,567$  eV. Diese Ergebnisse entsprechen den Werten des einkristallinen Materials. Eine Anpassung mit einer einzelnen TDL<sub>einzel</sub> liefert eine Übergangsenergie von 1,535 eV. Bei der einkristallinen Probe in Abb. 5.3 und Werten aus der Literatur [Hsu 86], die durch Anpassung mit nur einer TDL-Funktion erhalten wurden, ergibt sich ebenfalls eine Übergangsenergie von 1,525 eV bis 1,535 eV. Die Ergebnisse der vorgestellten Anpassungen sind zusammenfassend im Abschnitt 7.5 des Anhanges zusammengestellt.

Eine detailliertere Untersuchung des Einflusses von Interferenz am ZnO auf das ER-Spektrum im folgenden Abschnitt bestätigt, daß das niederenergetische Minimum der TDL<sub>1</sub> bei etwa 1,5 eV von der Struktur #2 überlagert wird und keine eindeutige Bestimmung der Übergangsenergie zuläßt. In Hinblick darauf, daß bei 300 K eine Anpassung mit zwei GFF- bzw. TDL-Funktionen aufgrund der Spektrenverbreiterung für den Übergang  $E_0 + \Delta_0$  keine genauen Werte ergibt, werden im folgenden die Spektren mit einer einzelnen TDL angepaßt. Diese liefert insbesondere bei höheren Einfallswinkeln zur Unterdrückung der Strukturen #1 und #2 (siehe z.B. Abb. 5.10) für den Übergang  $E_0$  Werte von 1,52 eV, die den neueren Literaturdaten entsprechen.



**Abb. 5.5:** (a) ER bei 300 K an einer ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Dünnfilmsolarzelle (Messung aus Abb. 5.4 (c), Probe 49-10 (Zelle 7)); (b), (c) PR und Anpassung des Spektrums von derselben Probe. Einfallswinkel der Messungen:  $\approx 10^{\circ}$  zur Probennormalen.

### 5.2.2 Interferenzeffekte

In diesem Abschnitt soll der Einfluß von Interferenzen auf die ER an den Dünnfilmsolarzellen untersucht werden. Dazu wird die Dicke der Zinkoxid(ZnO)-Fensterschicht sowie der Einfallswinkel des Monochromatorlichtes auf diese Proben variiert. Diese Untersuchungen werden exemplarisch für zwei Proben gezeigt, die in der ER den Peak #1 unterhalb der Bandlücke deutlich bzw. nur schwach zeigen (Abb. 5.4 (a) bzw. (c)). Es wird gezeigt, daß die Proben trotz unterschiedlich stark ausgeprägter Peaks #1 und #2 und unterschiedlicher Phasenlage der ER die gleiche Bandlückenenergie aufweisen.

Abb. 5.6 zeigt schematisch und vergrößert den oberen Teil der CuInS<sub>2</sub>-Solarzelle. Als oberste Schicht wird die ZnO-Fensterschicht (n-Typ) dargestellt. Unter der ZnO-Schicht ist

das dünne CdS (n-Typ) als direkter Heteropartner für das CuInS<sub>2</sub> (p-Typ) gezeigt. Die Schichtdicken sind nicht maßstabsgerecht dargestellt (vgl. Abschnitt 3.2.1). Die Brechungsindizes der Schichten nehmen vom ZnO zum CuInS<sub>2</sub> zu (siehe Abschnitt 7.2).

Da das einfallende Licht der Intensität  $I_0$  und der Wellenlänge  $\lambda$  immer vom optisch dünneren ins dichtere Medium gebrochen wird, erfolgt selbst bei ideal glatten Grenzflächen an keiner Grenzfläche Totalreflexion. Die Oberflächenrauhigkeit und Morphologie der sequentiell hergestellten CuInS<sub>2</sub>-Filme wird in Abschnitt 7.6 in Abhängigkeit des Kupfer-Indium-Verhältnisses dargestellt. Die CuInS<sub>2</sub>-Filme zeigen auch bei optimierten Prozeßparametern eine Rauhtiefe im Bereich von 400 nm. Diese begünstigt den Lichtfang (light trapping). Interferenz wird dadurch zwar geschwächt, tritt aber in den Reflexionsspektren deutlich auf.

Die verwendete Lichtquelle ermöglicht im sichtbaren Spektralbereich Interferenzen, da die Kohärenzlänge [Heri 89] einer normalen Halogenlampe ca. 1,5 µm beträgt. Die Dicke des ZnO wird in einem Bereich von 350 nm bis 600 nm variiert (bestimmt aus Rasterelektronenmikroskopaufnahmen an der Bruchkante der Solarzellen, aus Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen sowie Prozeßdaten). Die an der Front- und der Rückseite des ZnO reflektierten Wellenzüge können also noch miteinander interferieren.



**Abb. 5.6:** Schematischer Strahlengang zur Erklärung der Interferenzfarben des ZnO-Frontkontaktes einer ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Dünnfilmsolarzelle (nicht maßstäblich). Die an der Frontseite des ZnO (Punkt A) und an der Grenzfläche CdS/CuInS<sub>2</sub> (Punkt B) reflektierten Lichtstrahlen können interferieren. Wird die Solarzelle periodisch in Durchlaß- und Sperrichtung betrieben, so wird der Lichtstrahl (2.) durch die Änderung der Feldstärke in der Raumladungszone im CuInS<sub>2</sub> entsprechend moduliert (ER).

Der Lichtstrahl mit der Intensität  $I_0$  und der Wellenlänge  $\lambda$  fällt unter dem Winkel  $\varphi_1$  zur Flächennormalen auf das ZnO. Der Strahl wird bei A zum Teil reflektiert und zum großen Teil unter dem Winkel  $\varphi_2$  in das ZnO hinein gebrochen. Für den sichtbaren Wellenlängenbereich 400 nm bis 700 nm ist das ZnO mit einer Bandlücke von  $E_g = 3,35$  eV (entspricht einer Wellenlänge von 370 nm) transparent. Das dünne CdS (20 ... 40 nm) mit

einer Bandlücke von  $E_g = 2,42$  eV dämpft dagegen Wellenlängen unterhalb 512 nm (vgl. Quantenausbeutemessungen in Abb. 5.22). Licht der Wellenlänge von 400 nm wird vom CdS noch zu 30 % ( $\alpha = 10^5$  cm<sup>-1</sup>) transmittiert. Das Licht, das die Grenzfläche zwischen CdS und CuInS<sub>2</sub> erreicht, wird vom CuInS<sub>2</sub> ( $E_g \approx 1,52$  eV, das entspricht einer Wellenlänge von 816 nm) bei B absorbiert und zu einem geringen Teil reflektiert. An dem Heterokontakt zwischen CdS (n-leitend) und CuInS<sub>2</sub> (p-leitend) bildet sich eine Raumladungszone aus, die sich wegen der hohen Dotierung des CdS hauptsächlich ins CuInS<sub>2</sub> erstreckt. Beim Anlegen einer Spannung in Durchlaßrichtung bzw. Sperrichtung der Solarzelle wird die Feldstärke im CuInS<sub>2</sub> minimal bzw. maximal. Das von der CdS/CuInS<sub>2</sub>-Grenzfläche reflektierte Licht erfährt durch diese Feldmodulation eine Modulation seiner Intensität (ER in Abschnitt 4.2). Dieses Licht, das in Abb. 5.6 durch den Lichtstrahl mit der Bezeichnung 2. dargestellt ist, tritt bei C wieder aus dem ZnO aus und kann mit Strahl 1. interferieren. Das reine ER-Signal wird also durch Interferenz beeinflußt.

Die Interferenz der Strahlen 1. und 2. wird von dem optischen Wegunterschied beider Strahlen hervorgerufen. Die Wegdifferenz wird durch die Geometrie und den Brechungsindex (Abschnitt 7.2) des ZnO bestimmt und beträgt  $n \cdot (AB + BC) - AP$ . Ein Interferenzmaximum ergibt sich bei einem optischen Wegunterschied von einem ungeraden Vielfachen der halben Wellenlänge:

$$2d\sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi_1} = (m + \frac{1}{2})\lambda, \qquad (5.4)$$

wobei

- *n* Brechungsindex der Schicht
- $\varphi_1$  Einfallswinkel im optisch dünneren Medium
- *m* Nummer des Interferenzmaximums (0, 1, 2 ...) und
- $\lambda$  einfallende Wellenlänge bedeutet.

Der Ausdruck  $(m + 0,5)\cdot\lambda$  in Gleichung 5.4 gibt die optische Wegdifferenz der interferierenden Strahlen bei einer Schichtdicke *d* an; das Interferenzmaximum wird dann mit *m* bezeichnet.

Bei senkrechtem Einfall des Lichtes erhält man die Bedingung für ein Intererenzmaximum bei der Wellenlänge

$$\lambda_{\max} = \frac{2dn}{m + \frac{1}{2}}.$$
(5.5)

Je geringer die Schichtdicke d ist, desto weiter sind die Interferenzmaxima zu kleineren Wellenlängen verschoben und desto größer ist der Abstand der Maxima.

In **Abb. 5.7** ist ein Reflexionsspektrum einer typischen Schichtenfolge ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub> auf einem Glassubstrat gezeigt. Das Spektrum wurde mit einer Ulbricht-Kugel aufgenommen, um das gesamte in den Halbraum reflektierte Licht zu detektieren. Für Wellenlängen größer als 800 nm steigt die gemessene Reflexion stark an, da CuInS<sub>2</sub> in diesem Spektralbereich transparent wird. Das Licht kann dann den Absorber durchstrahlen und wird an der Rückseite des Absorbers, an der Grenzfläche zum Glas, zum Teil reflektiert. Dieser Effekt kann genutzt werden, um EA an Solarzellen zu messen. EA an Solarzellen wird im Abschnitt 5.3 näher dargestellt.

Für Wellenlängen kleiner als 800 nm wechseln sich deutlich Interferenzminima und Interferenzmaxima in der Reflexion ab. Der geringe Kontrast zwischen Minima und Maxima läßt sich zurückführen auf die nicht gleich große Reflexion an Vorder- und Rückseite der ZnO-Schicht und auf die laterale Inhomogenität der ZnO-Schichtdicke, bedingt durch die Oberflächenrauhigkeit des polykristallinen CuInS<sub>2</sub> mit einer Korngröße im µm-Bereich. Diese Schicht erscheint bei senkrechter Betrachtung grünlich, weil die Maxima m = 4 und m = 2 an den Rändern des sichtbaren Spektralbereichs liegen und das Maximum m = 3 im grünen Spektralbereich liegt, für den das menschliche Auge am empfindlichsten ist. Die Zuordnung der Wellenlängen innerhalb des sichtbaren Spektralbereiches (380 nm bis 780 nm) zum Farbeindruck zeigt der Spektralfarbenzug des CIE-Systems (siehe Abschnitt 7.3) [Küpp 76; Küpp 88].



**Abb. 5.7:** Reflexionsmessung mit einer Ulbricht-Kugel an einer typischen ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Schichtstruktur. Das ZnO der Probe (70-17) schimmert dunkelgrün.

Wird die Schichtdicke reduziert, so rücken alle Maxima aus Abb. 5.7 zu kleineren Wellenlängen, so daß die beiden oberen Maxima (m = 2 und m = 3) dann im roten und blauvioletten Spektralbereich liegen und die Schicht daher violettpurpur erscheint (siehe **Tab. 5.2**, Spalte zum Abschnitt 5.4). Für noch dünnere Schichtdicken rückt das Maximum m = 2 in den grünen Spektralbereich und bei noch dünneren Schichten in den violetten Bereich (siehe Tabelle 5.2, Spalte zur Abb. 5.8), während ein zusätzliches Interferenzmaximum m = 1 aus dem infraroten in den roten Spektralbereich rückt.

	Abb. 5.8			Abschnitt	Abb. 5.7 und
	(e)	(b)	(a)	5.4	Abschnitt 5.4
Probe		49-10		Batch 66 *	70-17, Batch 74
Schichtdicke /nm	< 300	•••	≈350	≈ 450 500	≈ 550
Farbeindruck der Schicht	Violett	Blau- violett	Dunkel- grün	Violettpurpur	Dunkelgrün

**Tab. 5.2:** Interferenzmaxima und die daraus abgeleiteten Interferenzfarben der ZnO-Fensterschicht für verschiedene Schichtdicken. Die Schichtdickenbestimmung erfolgt mit REM-Aufnahmen an der Bruchkante und den Abscheideparametern des ZnO. (\*Ausnahme: Proben 66-4, 66-16, 66-22 erscheinen grün unter lotrechter Beobachtung)

**Abb. 5.8 oben (b)** zeigt das ER-Spektrum aus Abb. 5.4 (c). Die Spektren (a), (b) und (e) zeigen ER-Spektren an verschiedenen Stellen derselben  $\text{CuInS}_2$ -Solarzelle mit abnehmender ZnO-Schichtdicke (Tab. 5.2). Für die Spektren (c) und (d) wird die effektive Schichtdicke durch Variation des Einfallswinkels  $\varphi_1$  auf die Probenstelle (b) vergrößert.

In Abb. 5.8 **unten** sind die Reflexionsspektren derselben Proben dargestellt. Die Lage des Interferenzmaximums oberhalb von 1,5 eV variiert systematisch mit dem Einfallswinkel  $\varphi_1$  bzw. der Schichtdicke des ZnO. Die Spektren sind um die spektrale Empfindlichkeit des Detektors und die spektrale Verteilung des Monochromatorlichtes korrigiert. Diese Korrektur verschiebt dabei die Position der Interferenzmaxima in dem dargestellten Spektralbereich um weniger als 10 nm. Entsprechend der Gleichung (5.5) schiebt das Interferenzmaximum bei etwa 720 nm (b) mit abnehmender Schichtdicke des ZnO zu kleineren Wellenlängen (e) und mit zunehmender Schichtdicke zu größeren Wellenlängen (a). Entsprechend verschiebt sich das Interferenzmaximum von (b) nach (d) mit zunehmendem Einfallswinkel und entsprechend zunehmender effektiver Schichtdicke zu größeren Wellenlängen. Das Grundniveau der Reflektivität nimmt außerdem mit größerem Einfallswinkel zu, entsprechend der Fresnelschen Gleichungen [Youn 93].



**Abb. 5.8:** Einfluß von Interferenz auf die ER-Spektren (Probe 49-10): Variation der Interferenz am ZnO durch Variation des Einfallswinkels  $\varphi_1$  und der Schichtdicke des ZnO. Die Schichtdicke des ZnO wird abscheidungsbedingt von Zelle 5 über 7 nach 8 geringer (vgl. Tab. 5.2). **Oben**: ER-Messungen  $\Delta R/R$  (durchgezogene Linien) und Anpassungen mit einzelnen TDL-Funktionen (gestrichelte Linien); **unten**: dazugehörige auf 1 normierte Reflexionsspektren *R* mit einem Interferenzmaximum oberhalb von 1,5 eV. Als Ergebnis der Anpassung ergibt sich:

- (a) Zelle 5,  $\varphi_1 = 10^\circ$ ,  $E_{krit} = 1,525$  eV, Phasenwinkel  $\theta = 1,4 \pi$ ,
- (**b**) Zelle 7,  $\varphi_1 = 10^\circ$ ,  $E_{krit} = 1,532$  eV,  $\theta = 1,3 \pi$ ,
- (c) Zelle 7,  $\varphi_1 = 50^\circ$ ,  $E_{krit} = 1,525$  eV,  $\theta = 0,4 \pi$ ,
- (**d**) Zelle 7,  $\varphi_1 = 80^\circ$ ,  $E_{krit} = 1,518$  eV,  $\theta = 1,8 \pi$ ,
- (e) Zelle 8,  $\varphi_1 = 10^\circ$ ,  $E_{krit} = 1,533$  eV,  $\theta = 0.9 \ \pi$ .

Die benachbarten Interferenzmaxima im sichtbaren Spektralbereich bestimmen den Farbeindruck der Schichten. Die Farbeindrücke und die mit Rasterelektronenmikroskopie und den Prozeßparametern abgeschätzten Schichtdicken sind für Proben in Tab. 5.2 zusammengestellt. Die ER-Spektren werden mit einer einzelnen TDL<sub>einzel</sub> angepaßt (jeweils gestrichelte Linie in Abb. 5.8 oben). Die Übergangsenergie der TDL-Funktionen liefert dabei einen Wert zwischen den zu erwartenden zwei Übergängen für CuInS<sub>2</sub> und soll den Vergleich der Spektren ermöglichen.

Die Anpassung ergibt, daß die Verschiebung des Interferenzmaximums durch die Variation der Schichtdicke des ZnO mit der Änderung des Phasenwinkels  $\theta$  der TDL-Funktionen korreliert. Das resultierende Signal #3 kann dabei als Faltung des Reflexionsspektrums mit dem ER-Signal des  $E_0$ -Überganges aufgefaßt werden. Die Werte für den Bandübergang  $E_0$  des CuInS<sub>2</sub> aus der Anpassung mit einer einzelnen TDL-Funktion streuen hier infolge der unterschiedlichen Ausprägung des Peaks #2 ((a), (b) und (c)).



**Abb. 5.9:** Anpassung des ER-Spektrums aus Abb. 5.8 (e) (Probe 49-10, Zelle 8) mit TDL-Funktionen (siehe Gleichung (4.35)) für zwei Übergänge  $E_0$  und  $E_0 + \Delta_0$  des CuInS<sub>2</sub>. (a) Darstellung der Messung und den zwei TDL-Funktionen, (b) Darstellung der Messung mit der Summe aus den TDL-Funktionen (siehe auch Abschnitt 7.5).

Bei der Variation des Einfallswinkels wird mit der Vergrößerung der effektiven Schichtdicke bei größerem Einfallswinkel der Phasenwinkel  $\theta$  ebenfalls größer. Der Übergang von einem Einfallswinkel von 10° (b) zu 50° (c) hat zur Folge, daß das ER-Signal (#3) sein Vorzeichen wechselt bzw. an der Abszissenachse gespiegelt wird. Für die Anpassungsfunktion bedeutet dies eine Vergrößerung des Phasenwinkels  $\theta$  von 1,3· $\pi$  auf 2,4· $\pi$ , also eine Phasenverschiebung um  $\approx \pi$  bzw.  $\approx 180^{\circ}$ . Der Vollständigkeit halber sei hier noch einmal erwähnt, daß der Phasenwinkel  $\theta$  im Argument der Cosinus-Funktion in Gleichung (4.35) von 2,4· $\pi$  genauso einem Wert von 0,4· $\pi$  entspricht, wie im Abschnitt 4.2.1, Abb. 4.4 dargestellt wurde.

Die Übergangsenergie  $E_{krit}$  ändert sich bei der Variation der Schichtdicke des ZnO kaum. Mit zunehmendem Einfallswinkel dagegen nimmt die Energie  $E_{krit}$  der TDL<sub>einzel</sub> ab und nähert sich bei 80° (Abb. 5.8 (d)) der Energie des Überganges  $E_0$  von einkristallinem Material bis auf 3 meV an (vgl. Tab. 5.1). Die Struktur #2 unterhalb von 1,5 eV verschwindet bei einem Einfallswinkel von 80° dagegen ganz. Die Verschiebung der Energie  $E_{krit}$  aus der Simulation mit dem Einfallswinkel wird auf das schrittweise Unterdrücken der Struktur #2 zurückgeführt. Die Struktur #2 wird im Abschnitt 5.3 näher dargestellt.

In **Abb. 5.9** erfolgt eine genauere Anpassung des Spektrums aus Abb. 5.8 (e) mit zwei TDL-Funktionen. Das Minimum der TDL<sub>1</sub> wird von dem Peak #2 nur schwach überlagert, und ist deshalb, im Gegensatz zu Abb. 5.5, spektroskopisch aufgelöst. Die Anpassung dieses Spektrums mit zwei TDL-Funktionen in Abb. 5.9 (a) ergibt  $E_0 = 1,523$  eV und  $E_0 + \Delta_0 = 1,565$  eV. Im Rahmen der in der Literatur angegebenen Unsicherheit sind diese Werte identisch mit denen des einkristallinen Materials (Abschnitt 5.2.1). Die Werte aus der Anpassung mit einer einzelnen TDL-Funktion (Abb. 5.8) geben für diese Probe die Bandlückenenergie des CuInS<sub>2</sub> mit einer Unsicherheit von ± 10 meV an.

In Abb. 5.10 ist für das Spektrum aus Abb. 5.4 (a) eine Winkelvariation gezeigt. Bei 80° ergibt sich aus der Anpassung mit einer einzelnen TDL (3) eine Übergangsenergie von 1,511 eV und entspricht damit der gemessenen Energie des Überganges  $E_0$  von einkristallinem CuInS<sub>2</sub> (Tab. 5.1). Dagegen sind die dargestellten Anpassung (1) und (2) des Spektrums bei 10° mit Werten zwischen 1,511 eV und 1,530 eV nur eine Orientierung, weil eine genaue Anpassung infolge der dominanten Peaks #1 und #2 nicht möglich ist. Mit steigendem Einfallswinkel wird in der ER zunächst der Peak #2 deutlich kleiner und bei größeren Winkeln verschwindet auch der Peak #1. Zur Erklärung der Winkelabhängigkeit der Intensitäten der Strukturen #1 und #2 wird der mit dem Einfallswinkel steigende optische Weg im CuInS<sub>2</sub> herangezogen. Die Intensität des transmittierten Lichtes nimmt nach Gleichung (4.20) exponentiell mit der optischen Weglänge d (Probendicke) ab, vorallem wenn die Absorptionskante des CuInS2 durch Defekte, unter Umständen auftretende Fremdphasen und Segregationen sowie Reflexionen an inneren Grenzflächen ausgeschmiert ist. Die Strukturen #1 und #2, die bei Energien unterhalb Bandlückenenergie des CuInS<sub>2</sub> auftreten, werden in den Abschnitten 5.3 und 5.4 auf Elektroabsorption von einem Donator-Akzptor-Paar und auf Elektroabsorption des Bandlückenüberganges zurückgeführt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die direkte Bandlücke von  $CuInS_2$ -Absorberfilmen in Dünnfilmsolarzellen mit dem vorgestellten Meßaufbau mit einer Genauigkeit von  $\pm 10$  meV zu 1,515 eV bestimmt werden kann.



**Abb. 5.10:** ER vs Einfallswinkel  $\varphi_1$ : (a)  $\varphi_1 = 10^\circ$  (Messung aus Abb. 5.4 (a), Probe 46-1); (b)  $\varphi_1 = 50^\circ$ , (c)  $\varphi_1 = 75^\circ$ , (d)  $\varphi_1 = 80^\circ$ . Für (a) sind die Resultate zweier Anpassungen mit einzelnen TDL-Funktionen gezeigt, um die Unsicherheit der Anpassung zu illustrieren ((1), (2)). (d) zeigt das Ergebnis einer eindeutigen Anpassung (3). Die Anpassungsparameter sind in Abschnitt 7.5 zusammengestellt.

# 5.3 Defektübergänge

Ziel dieses Abschnittes ist das Verständnis der Strukturen in der ER und PR an  $CuInS_2$ -Dünnfilmsolarzellen, die unterhalb einer Energie von 1,5 eV, also unterhalb der Bandlücke von  $CuInS_2$ , sehr dominant auftreten. Dieser Abschnitt führt diese Strukturen unterhalb der Bandlücke auf EA (siehe Abschnitt 4.3), also die Modulation des Absorptionsvermögens, zurück. Das Verschwinden dieser Strukturen bei großem Einfallswinkel (Abschnitt 5.2) kann auf den größeren optischen Weg im  $CuInS_2$  zurückgeführt werden. Zum Abschluß wird der energetisch tieferliegende EA-Peak #1 mit Hilfe von Photolumineszenzmessungen (PL) als Akzeptor-Donator-Übergang identifiziert. Eine systematische Abhängigkeit der EA-Strukturen #1 und #2 von den Prozeßparametern wird in Abschnitt 5.4 behandelt. Die Struktur #2 wird darin auf Elektroabsorption des Bandlückenüberganges von  $CuInS_2$ zurückgeführt.

#### 5.3.1 Messungen bei Raumtemperatur

**Abb. 5.11** zeigt schematisch den Strahlengang für eine Reflexionsmessung in einer  $CuInS_2$ -Solarzelle, die ohne Molybdän-Rückkontakt auf Glas abgeschieden wurde. Dies ist aus Gründen der Schichthaftung nur für  $CuInS_2$ -Schichten möglich, die aus Precursorn mit einem Kupfer-Indium-Verhältnis kleiner als 1,0 hergestellt wurden. An solchen Strukturen sind Reflexions- und Transmissionsmessungen möglich. In dieser Abbildung werden Wellenlängen größer als 820 nm betrachtet, der Transparenzbereich des CuInS<sub>2</sub>.



**Abb. 5.11:** Schema der Rückseitenreflexion (3) an Schichtstrukturen ohne Molybdän-Rückkontakt. An diesen Zellstrukturen auf dem Glassubstrat sind Transmissionsmessungen bzw. EA-Messungen möglich (4). Die Modulation der Feldstärke im  $CuInS_2$  am Heterokontakt zu CdS wird wie bei PR durch einen gechoppten Laserstrahl (nicht dargestellt) erzeugt . Zu den Strahlengängen (1) und (2) siehe auch Abb. 5.6.

In Abb. 5.11 wird im Gegensatz zur Abb. 5.6 auch das Licht berücksichtigt, das den  $CuInS_2$ -Dünnfilm durchstrahlen kann und zum Teil von der Grenzfläche zum Glassubstrat wieder reflektiert wird bzw. das Glassubstrat durchstrahlt. Bei den gleichen Prozeßparametern wie in Abschnitt 5.2 (Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor 1,2, 500 °C Sulfurisierungstemperatur und 60 min Sulfurisierungsdauer) sind derartige Vergleichsstrukturen ohne Molybdän möglich. Im Gegensatz dazu haften bei höherem Kupferanteil der Precursor und höherer Sulfurisierungstemperatur, wie in Abschnitt 5.4 beschrieben, die CuInS<sub>2</sub>-Filme nicht mehr auf dem unbeschichteten Glassubstrat bzw. werden beim KCN-Ätzen (siehe Abschnitt 3.2.1) vollständig abgelöst.

Die Strahlengänge (1) und (2) in Abb. 5.11 wurden bereits im Abschnitt 5.2 (Abb. 5.6) behandelt. Die Interferenz dieser Strahlen erklären die Abhängigkeit der ER-Kurvenform des Band-Band-Überganges von der ZnO-Dicke bzw. vom Einfallswinkels  $\varphi_1$ . Außerdem wird ein Teil des einfallenden Lichtes in das CuInS<sub>2</sub> gebrochen. Dieses Licht wird zum Teil an der Glas/CuInS<sub>2</sub>-Grenzfläche reflektiert und vom ZnO wieder transmittiert (3). Dadurch erklärt sich das starke Ansteigen des Reflexionssignales unterhalb der Bandkante, wie es in der Messung mit der integrierenden Kugel an einer Zelle ohne Molybdän-Rückkontakt in Abb. 5.7 gezeigt ist.

In jeder Reflexionsmessung wird also im Energiebereich unterhalb der Bandlücke auch Licht gemessen, das den Absorber der Dicke d bzw. die Weite der Raumladungszone w der Solarzellen zweimal (1. und 2.) durchdrungen hat. Dadurch wird bei der Modulation des internen Feldes durch einen gechoppten Laserstrahl neben ER auch EA meßbar. In Transmission (4) wird als Modulationssignal ausschließlich EA gemessen. Messungen an Solarzellen ohne Rückkontakt bestätigen dies.



**Abb. 5.12:** PR-Spektrum  $\Delta R/R$  und Modulation der Transmission  $\Delta T/T$  der Probe 70-17 (vgl. Reflexionsspektrum in Abb. 5.7).

In **Abb. 5.12** sind zwei Modulationsspektren an einer Solarzelle ohne Rückkontakt gezeigt (ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>/Glas). Der mit  $\Delta R/R$  bezeichnete Graph ist das Ergebnis einer PR-Messung bei einem Einfallswinkel von < 10° zur Probennormalen. Für die Messung der relativen Änderung des Transmissionsvermögens  $\Delta T/T$  mißt der Detektor das Licht in Transmission (Abb. 5.2). Die Amplitude des Wechselsignales  $\Delta T$  in Transmission ist im Bereich des Peaks #1 etwas kleiner als das Signal in Reflexionsanordnung ( $\Delta R$ ) und nach der Normierung auf *T* bzw. *R*, wobei T > R, wird dieser Unterschied noch deutlicher. Der Unterschied der Signalamplituden von  $\Delta T/T$  und  $\Delta R/R$  ist auf die verschiedenen Lichtwege im Versuchsaufbau zurückzuführen.

Im Gegensatz zu den ER-Spektren aus Abschnitt 5.2 (Abb. 5.4) fällt auf, daß der Peak #1 unterhalb der Bandkante deutlich größer als der Peak #2 ist, obwohl nominell dieselben Prozeßparameter verwendet wurden. In einer genaueren Untersuchung der Prozeßparameter in Abschnitt 5.4 zeigt sich, daß gerade bei einer Sulfurisierungstemperatur von 500 °C und einer Sulfurisierungsdauer von 60 min die Peakhöhen von #1 und #2 wechseln. Vor diesem Hintergrund paßt das Spektrum aus Abb. 5.12 gut in die Reihe von Spektren aus Abb. 5.4, in dem die Unterschiede zwischen den Peakhöhen des Peaks #1 und #2 schon auf die Genauigkeit zurückgeführt wurde, mit der die Prozeßparameter eingestellt werden können. Zudem ist bei der Herstellung der Probe 70-17 im Vergleich zu Proben mit Molybdän von abweichenden Prozeßtemperaturen auszugehen.

Das Signal  $\Delta T/T$  sinkt ab der Bandlückenenergie von 1,5 eV zu höheren Energien auf Null ab, weil die Transmission durch das CuInS<sub>2</sub> infolge hoher Absorption Null wird. Im Übergangsbereich zwischen Peak #1 und 1,5 eV liegt als Schulter das Signal #2.

Das Modulationssignal  $\Delta T$  zeigt am Lock-In-Verstärker dieselbe Phasenlage wie das  $\Delta R$ -Signal. Das zeigt, daß beide Signale durch EA in der Raumladungszone entstehen. Wären die Signale #1 und #2 allein Modulationseffekte der Reflektivität, müßte ein positives  $\Delta R$ -Signal mit einem negativen  $\Delta T$ -Signal korrespondieren (R + T + A = 1, wobei R Reflexion, T Transmission und A Absorption bedeuten).

Eine genauere Zuordnung der Phasenlage der Peaks #1 und #2 bei der PR und der ER mit Hilfe eines Speicheroszilloskops ergibt, daß bei der PR mit dem Laserlicht bzw. bei der ER mit Durchlaßspannung, die Absorption in der CuInS<sub>2</sub>-Schicht sinkt. Anders ausgedrückt ohne Laserlicht bei der PR, das heißt bei maximalem internen Feld, und mit Sperrspannung bei der ER ist die Absorption unterhalb der Bandlückenenergie in der CuInS<sub>2</sub>-Schicht maximal. Im folgenden wird das für die ER an einer Probe mit einem ausgeprägten Peak #1 dargestellt. Die Modulationsfrequenzen für ER und PR sind mit 230 Hz so gering, daß Phasenverschiebungen der Signale nicht betrachtet werden müssen.

In Abb. 5.13 sind die Modulationsspannung  $U_{AC}$  (oben) und das Detektorsignal (unten) für drei verschiedenen Vorspannungen (a), (b) und (c) bei der ER-Messung dargestellt. Das ER-Signal ist dabei die Änderung des Detektorsignales bei einer konstanter Wellenlänge von 870 nm durch die Wechselspannung  $U_{AC}$ , spiegelt also die Intensität des Signals #1 wieder. Bei der Probe (66-23) handelt es sich um eine Solarzelle, die mit einer Precursor-Zusammensetzung von 1,1 und einer Sulfurisierungstemperatur von 500 °C etwa den Prozeßparametern der bisher vorgestellten Proben entspricht. Die Sulfurisierungsdauer

beträgt allerdings statt 60 min nur 30 min. Im Ergebnis dominiert bei dieser Probe der EA-Peak #1 das ER-Spektrum, etwas deutlicher als bei der Probe in Abb. 5.12.

Die Modulationsspannung  $U_{AC}$  und das Detektorsignal werden simultan mit dem Speicheroszilloskop aufgezeichnet. Die gestrichelten Linien bedeuten jeweils 0 V gegenüber dem Erdpotential. Ein positiver Spannungspegel bedeutet Durchlaßrichtung für die Solarzelle und negativer Spannungspegel bedeutet Sperrichtung. Die Differenzspannung zwischen positivem und negativem Spannungspegel der Modulationsspannung  $U_{AC}$  beträgt 0,8 V. Für das digitale Auslesen des Detektorsignals wird der AC-Anteil und der DC-Anteil getrennt gespeichert und für die Darstellung des Meßsignales in Abb. 5.13 unten wieder addiert.

Im Falle (a) wird bei einer Spannung von 0 V zwischen ZnO- und Molybdän-Rückkontakt ein Detektorsignal von etwa 2,664 V (Reflexionssignal *R*) bei einer Wellenlänge von 870 nm gemessen. Wird eine Durchlaßspannung von 0,8 V angelegt, steigt das Detektorsignal um 9 mV an, was bei einer Lock-In-Messung zu dem  $\Delta R$ -Signal führt.

Im Falle (**b**) werden zwischen ZnO und Molybdän-Rückkontakt +0,4 V bzw. -0,4 V angelegt. Bei Durchlaßrichtung wird das Reflexionssignal gerade soweit erhöht wie im Falle (a). Das Reflexionssignal geht also oberhalb des Flachbandfalles in Sättigung. In Sperrichtung geht das Reflexionssignal um etwa 9 mV zurück.

Im Falle (c) wird im Wechsel eine Spannung von 0 V und -0,8 V angelegt. Mit der Sperrspannung sinkt das Detektorsignal um etwa 17 mV. Der Einfluß einer Sperrspannung auf das Modulationssignal unterhalb der Bandlücke ist also wesentlich größer als der einer Spannung in Durchlaßrichtung.



**Abb. 5.13:** : Phasenlage und Biasabhängigkeit des Detektorsignales am Lock-In-Verstärker aus Oszilloskopaufnahmen an Probe 66-23. **Oben**:  $U_{AC}$  an der CuInS<sub>2</sub>-Solarzelle gegenüber Erde vs Zeit (Probenkontaktierung siehe Abb. 5.1 (a)). **Unten**: Detektorsignal vs Zeit. (a) Durchlaßrichtung, (c) Sperrichtung.

Aus den Betrachtungen in diesem Abschnitt wurde die Struktur #1 experimentell auf eine Änderung des Transmissionsvermögens (EA) des  $CuInS_2$ -Filmes zurückgeführt. Mit einer Spannung in Sperrichtung an der Solarzelle wird das Transmissionvermögen der  $CuInS_2$ -Absorberschicht geringer. Die gezeigten ER-Spektren werden dagegen für eine bessere Übersichtlichkeit immer mit positvem Vorzeichen des EA-Signal dargestellt.

#### 5.3.2 Messungen bei tiefen Temperaturen

In diesem Abschnitt wird der EA-Peak #1 mit einem Donator-Akzeptor-Übergängen aus PL-Messungen korreliert. Zur Erklärung des EA-Signales werden die in Abschnitt 4.3.3 vorgestellten Modelle herangezogen. Um die Verbindung des EA-Peaks #1 mit einem Donator-Akzeptor-Übergang zu prüfen, wird an derselben Probe bei tiefen Temperaturen ER und PL gemessen. Der EA-Peak #1 dieser Probe ist aufgrund der Herstellungsparameter (Kupfer-Indium-Verhältnis 0,9, Sulfurisierungstemperatur 500 °C und Sulfurisierungsdauer 30 min) besonders ausgeprägt (siehe auch genauere Darstellung der Variation des Precursor-Kupfer-Indium-Verhältnisses im Abschnitt 5.4.2).



**Abb. 5.14:** Vergleichende PL- und ER-Messung an Probe 66-11 mit den Herstellungsparametern: Kupfer-Indium-Verhältnis 0,9, Sulfurisierungstemperatur 500 ℃ und Sulfurisierungsdauer 30 min. **Oben**: PL bei 30 K. **Unten**: ER bei (**a**) 16 K und (**b**) 300 K bei jeweils 45° Einfallswinkel und (**c**) bei 300 K und einem Einfallswinkel von 10°.

In **Abb. 5.14** ist im **oberen Teil** das PL-Spektrum der Probe gezeigt. Das PL-Spektrum weist bei 1,28 eV eine breite Emissionslinie, die noch keinen Defekten eindeutig zugeordnet ist, bei 1,45 eV einen scharfen Donator-Akzeptor-Übergang und bei etwa 1,52 eV eine als Schulter ausgebildet Exzitonenlinie auf [Bins 82b]. Der Donator-Akzeptor-Übergang ist aus Untersuchungen an koverdampften CuInS<sub>2</sub>-Filmen als Übergang zwischen donatorischen Schwefel-Leerstellen (Bindungbsenergie 33 meV) und akzeptorischen Kupfer-Leerstellen (Bindungsenergie 70 meV) bekannt [Töpp 97b].

Der **untere Teil** der Abbildung zeigt drei ER-Messung mit der Ordinatenachse auf der rechten Seite des Graphen. Die Graphen (a) und (b) sind zur besseren Übersicht um jeweils  $2 \cdot 10^{-3}$  nach oben verschoben. Die Messungen (a) und (b) zeigen die ER mit Probenort im Kryostaten und bei einem Einfallswinkel von 45° (siehe Strahlengang in Abb. 5.2). Die Probentemperatur für (a) beträgt 16 K und für (b) 300 K. Der Einfallswinkel für Messung (c) beträgt 10°, die Meßtemperatur liegt bei 300 K.

Messung (a) gegenüber (b) zeigt eine Verschiebung des EA-Peaks #1 um 20 meV zu höheren Energien. Bei 16 K tritt für Energien größer als 1,5 eV ein Plateau auf. Bei  $\approx$ 1,52 eV tritt ein flacher Peak auf. Die energetische Lage dieses Peaks korrespondiert mit dem nicht aufgelösten Exzitonenpeak aus dem PL-Spektrum, kann jedoch nicht weiter analysiert werden, weil er von dem Plateau überlagert wird.

Der EA-Peak #1 liegt mit 1,44 eV nur etwa 10 meV unter dem Donator-Akzeptor-Übergang des PL-Spektrums. Die Verschiebung dieses Peaks von 300 K zu 16 K um 20 meV entspricht der Erhöhung der Bandlücke, wie sie für einkristallines  $CuInS_2$  aus ERund PR-Messungen bestimmt wird [Hsu 88; Hsu 93].

Der ER-Graph (c) im Vergleich zu Graph (b) zeigt für 300 K die Verschiebung des EA-Peaks #1 mit der Variation des Einfallswinkels von  $10^{\circ}$  zu  $45^{\circ}$  um etwa 15 meV zu kleineren Energien, da infolge des exponentiellen Absorptionsgesetzes die rechte Flanke von Peak #1 mit steigendem Einfallswinkel stärker gedämpft wird. Der Graph (c) bei einem Einfallswinkel von  $10^{\circ}$  ist deshalb auch größer und ist zum besseren Vergleich mit dem Faktor 0,5 skaliert. Außerdem wirkt sich hier wieder der Effekt der Interferenz am ZnO auf die Kurvenform des Signals überhalb von 1,5 eV deutlich aus (vgl. Abschnitt 5.2.2).

Unter Berücksichtigung der Peakverschiebung infolge des Einfallswinkels stimmen die gefundenen Energien des Donator-Akzeptor-Überganges aus der PL und dem EA-Peak #1 aus ER gut überein. Eine weitere Bestätigung, daß Peak #1 auf ein Dontator-Akzeptor-Paar zurückzuführen ist, folgt aus Messungen an Proben, die bei optimierten Wachstumsbedingungen eine bessere Kristallinität aufweisen und weniger stark kompensiert sind, d.h. als pleitende Schichten weniger donatorische Zustände enthalten (Abschnitt 5.4).

In Vorgriff auf diese Ergebnisse des Abschnittes 5.4 sei noch erwähnt, daß die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse ebenso für Proben erhalten werden, die bei einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 1,2 und einer Sulfurisierungstemperatur von 450 °C bei 60 min Sulfurisierungsdauer hergestellt werden. Das zweite Ziel der Messungen bei tiefen Temperaturen, eine Aufspaltung des Überganges an der Bandlücke auflösen zu können, und die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke wie in [Hsu 88; Hsu 90b] zu messen, gelingt nicht. Das liegt an dem bei tiefen Temperaturen auftretenden Plateau für Energien des

einfallenden Lichtes größer als 1,5 eV. Dieses Plateau überlagert das ER-Spektrum im Bereich der zu erwartenden ER-Struktur #3. Im folgenden wird dieses Plateau untersucht.



**Abb. 5.15:** ER an Probe 66-11 bei 16 K und einem Einfallswinkel von 45° (vgl. Abb. 5.14): Detektorsignal über der Wellenlänge des einfallenden Lichtes. Gezeigt wird der Einfluß von zwei Bandkantenfiltern auf das Meßspektrum  $\Delta R$ .

In **Abb. 5.15** sind drei ER-Messungen bei 16 K an derselben Probe wie in Abb. 5.14 gezeigt. Aufgetragen sind dabei die Signale  $\Delta R$  über der Wellenlänge des einfallenden Lichtes. Die obere Achse gibt die entsprechende Energie der einfallenden Lichtquanten wieder. Untersucht wird der Einfluß von Bandkantenfiltern auf  $\Delta R$ , die direkt vor dem Detektor eingesetzt werden. Auf die Normierung der Reflexionsänderung  $\Delta R$  auf R wird hier verzichtet, um den Effekt deutlicher zu zeigen.

Die durchgezogene Kurve größter Amplitude zeigt das nicht normierte Signal  $\Delta R$  aus Abb. 5.14 bei 16 K unter einem Einfallswinkel von 45°. Die gestrichelte Kurve zeigt das Signal  $\Delta R$  mit einem RG 850 Bandkantenfilter vor den Detektor unter ansonsten gleichen Bedingungen. Der Filter läßt Wellenlängen kleiner als 850 nm nicht passieren. Trotzdem wird das Detektorsignal unterhalb von 850 nm relativ zum übrigen ER-Spektrum nicht geschwächt.

Erst beim Einsetzen eines RG 1000 Bandkantenfilters, der nur Wellenlängen größer 1000 nm passieren läßt, verschwindet der EA-Peak #1 (fette Kurve). Im ersten Teil dieses Spektrums für den dargestellten Wellenlängenbereich von 700 nm bis 850 nm ist das zu untersuchende Plateau nach wie vor zu messen. Das bedeutet, daß das Detektorsignal bei einer eingestrahlten Wellenlänge kleiner als 850 nm (Bereich des Plateaus) von Licht einer Wellenlänge größer als 1000 nm hervorgerufen wird, denn nur dieses Licht kann den RG 1000 Filter passieren. Die gepunktete Linie, die über die Messung mit dem RG 1000 Filter gelegt ist, gibt zum Vergleich das Spektrum an, daß bei der Faltung der Messung ohne Filter (durchgezogene Kurve) mit der Transmissionskurve des RG 1000 Filters entsteht.

Die Vermutung liegt nahe, daß das Plateau in den ER-Messungen bei tiefen Temperaturen an den CuInS<sub>2</sub>-Dünnfilmsolarzellen durch PL hervorgerufen wird. Denn das Plateau bildet sich bei einer eingestrahlten Energie größer als die Bandlückenenergie ( $\approx 1,5 \text{ eV}$ ) des CuInS<sub>2</sub> aus. Mit dem eingestrahlten Licht werden Elektronen aus dem Valenzband des CuInS<sub>2</sub> in das Leitungsband angeregt und können dann über Störstellen unter Emission von niederenergetischen Lichtquanten rekombinieren. Die Änderung der PL-Intensität durch die Modulationsspannung führt dann zu dem zusätzlichen Plateau im ER-Spektrum. Die Modulationsspannung müßte dann den Bereich des PL-Spektrums für  $\lambda > 1000$  nm in seiner Intensität modulieren können, was aus dem Experiment mit den Bandkantenfiltern abgeleitet werden kann.

Zur Überprüfung dieser These wird die Änderung des PL-Spektrums durch eine Wechselspannung  $U_{AC}$  gemessen. Dazu wird PL mit einem Laser zeitlich konstanter Intensität erzeugt und zusätzlich an die Probe eine Wechselspannung  $U_{AC}$  gelegt. Die Änderung des PL-Signals mit der Wechselspannung wird dann mit Lock-In-Technik gemessen. Die Modulationsspannung  $U_{AC}$  beträgt 0,8 V bei einer Frequenz von 230 Hz, wie bei ER-Messungen, und ist mit einer DC-Bias-Spannung von -0,4 V (Sperrichtung) überlagert. Die Laserintensität für die PL-Messung beträgt ca. 10 mW.

In **Abb. 5.16** sind die Ergebnisse dieser Messung dargestellt. Im **oberen Teil** des Bildes ist die Änderung der PL mit der Wechselspannung in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Das positive PL-Signal entsteht durch den Wechsel einer Sperrspannung von -0,8 V auf 0 V. Zum Vergleich ist im **unteren Teil** noch einmal das PL-Spektrum über der Energie der emittierten Lichtquanten aufgetragen.

Deutlich zu sehen ist, daß der Sperrspannungspuls nur die Intensität der Breitband-Emission mit einem Maximum bei 1,28 eV bzw. 970 nm verkleinert. Mit der Sperrspannung werden die Majoritäten aus der Raumladungszone zurückgedrängt und die Rekombination vermindert.

Daß ein ähnlicher Effekt bei Messungen an intrinsisch n-leitenden einkristallinen Proben in ER an Schottky-Dioden wie auch bei PR [Hsu 88; Tell 71] und auch denselben Proben nach einer zusätzlichen Temperung zur Erzeugung zusätzlicher Kupfer-Leerstellen zur Einstellung einer p-Leitfähigkeit [Hsu 90a] nur sehr viel schwächer auftritt (Abschnitt 2.2, Abb. 2.5), ist ein indirekter Nachweis, daß die sequentiell hergestellten Absorber defektreicher als die einkristallinen Proben sind. Diese Aussage kann jedoch bedingt durch das verwendete Meßverfahren der ER nur für das Volumen der Raumladungszone aufgestellt werden. Die Dotierung der Proben in den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen beträgt 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> [Danz 97]. Gleiche Werte werden für einkristalline Proben angegeben [Hsu 90a]. Daraus kann abgeleitet werden, daß die Proben aus dem sequentiellen Prozeß defektreicher sind.



**Abb. 5.16** PL an Probe 66-11. **Oben:** Mit Lock-In-Technik aufgezeichnete Änderung der PL-Intensität durch das Anlegen einer Wechselspannung ( $U_{AC} = \pm 0,4$  V). Zur Verstärkung des Effektes wird eine konstante Vorspannung in Sperrichtung von -0,4 V angelegt. **Unten:** die PL ohne äußere Spannung zeigt bei ca. 1,28 eV eine Breitbandemission und bei 1,45 eV einen Donator-Akzeptor-Übergang von einer Schwefel- auf eine Kupfer-Leerstelle.

# 5.4 Variation der Prozeßparameter

In diesem Abschnitt werden die Prozeßparameter des sequentiellen Prozesses variiert, um für die Anwendung in der Photovoltaik die Qualität der  $CuInS_2$ -Filme zu optimieren. ER wird hier als Meßmethode zur Prozeßkontrolle eingeführt [Henn 98]. Die gewonnenen Ergebnisse aus ER-Messungen werden mit Ergebnissen aus Quantenausbeutemessungen (QE), Röntgenbeugung (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie Röntgenlumineszenzspektroskopie (EDX) korreliert.

Im ersten Abschnitt werden anhand schematischer Phasendiagramme mögliche Reaktionswege für den sequentiellen Prozeß diskutiert. Im zweiten Abschnitt wird das Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor variiert. Am Ende des zweiten Abschnittes wird ein Modell zum Schichtaufbau der sulfurisierten  $CuInS_2$ -Filme aus den vorgestellten Phasendiagrammen und den experimentellen Ergebnissen abgeleitet. Abschließend wird im dritten Abschnitt die Sulfurisierungstemperatur variiert und die Ergebnisse im Rahmen des vorgestellten Schichtmodells erklärt.

#### 5.4.1 Phasendiagramme von Kupfer- und Indiumsulfid

Grundlage der Prozeßoptimierung sind die Phasendiagramme der am sequentiellen Prozeß beteiligten Stoffe Cu, In, S und deren Verbindungen. Im folgenden wird die Bildung von  $CuInS_2$  über Sulfide erklärt und Temperaturen, bei denen Phasenumwandlungen stattfinden, werden für die Schichtbildung als kritische Randbedingungen diskutiert.

Nach Klaer [Klae 97a] ist das Ergebnis des sequentiellen Prozesses davon unabhängig, welche kristalline Phase des Kupfer-Indium-Precursors überwiegt ( $Cu_{11}In_9$  oder  $CuIn_2$ ). Das erklärt sich bei Aufheizraten von nur 80 °C/min durch die schnelle einheitliche Phasenbildung aus Kupfer (Cu) und Indium (In). Nach dem Phasendiagramm von Kupfer und Indium [Subr 89] ist die Umwandlung von Cu + In in Cu + Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub> + In ab 148 °C vollzogen und die Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub>-Phase bleibt beim Abkühlen stabil. Durch Tempern der Kupfer-Indium-Schichten unterhalb von 148 °C liegt die indiumreiche Phase CuIn<sub>2</sub> vor (vgl. auch [Dzio 94a]). Bei den Aufheizraten des sequentiellen Prozesses von maximal 80 °C/min ist der Übergang zu Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub> bei ca. 150 °C unabhängig von der Ausgangsphase des Precursors vollzogen, bevor die Reaktion mit dem Schwefel einsetzt. Für schnellere RTP-Prozesse (Rapid Thermal Processing) könnte die Ausgangsphase der Precursor jedoch Einfluß auf die weitere Reaktion mit dem Schwefel haben. In den folgenden Betrachtungen soll jedoch näherungsweise von Kupfer und Indium als Ausgangsphasen für die Sulfurisierung ausgegangen werden.

Beim unvollständigem Umsetzen von Cu-In-Precursorn beim reaktiven Anlassen in  $H_2S$ -Gas bei 300 °C und nach dem Abkühlen zeigen sich im XRD-Spektrum neben  $Cu_{11}In_9$  deutliche kristalline Anteile der Metallsulfide  $In_2S_3$  und CuS [Dzio 94b]. Die Reaktion der Precursor läuft also sehr wahrscheinlich über binäre Sulfide zu CuInS<sub>2</sub> ab. Die Stöchiometrie der binären Sulfide, die bei der Sulfurisierungstemperatur vorliegen, wird jedoch mit XRD bei Raumtemperatur (300 K) nicht erfaßt, weil beim Abkühlen Phasenumwandlungen

stattfinden können. Eine genaue Untersuchung der Reaktionswege könnte mit temperaturabhängigem XRD durchgeführt werden.

In **Abb. 5.17** (b) und (c) sind die Phasendiagramme für In und S sowie Cu und S schematisch aus [Göde 85] bzw. [Chak 83] für Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt. Das Phasendiagramm für die Verbindungen Cu<sub>2</sub>S und In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ist in (a) gezeigt. Längs der Geraden zwischen Cu<sub>2</sub>S und In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> im Gibbs'schen Phasendreieck von Cu, In und S (hier nicht dargestellt, siehe z.B. [Sche 93]) tritt das CuInS<sub>2</sub> auf. Für die Reaktion von Cu, In und S zu CuInS<sub>2</sub> wird dieser sogenannte binäre Schnitt in der Literatur am häufigsten angeführt [Bins 80]. Die Phasenbreite von CuInS<sub>2</sub> liegt dabei zwischen 50 % und 52 % des In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Anteils. Für den sequentiellen Prozeß sollen im folgendem in grober Näherung diese Gleichgewichts-Phasendiagramme als gültig und bestimmend angenommen werden. Andere Gleichgewichtslinien im Gibbs'schen Phasendreieck, wie z.B. CuS-InS [Fiec 98], sind Gegenstand aktueller Forschung.

In einem System, in dem Schwefel ständig aus der Gasphase zugeführt wird und die Metalle nur als begrenztes Reservoir vorhanden sind, kann nach einer anfänglichen Oberflächenreaktion des Precursors für die weitere Sulfurisierung von schwefelreichen Verhältnissen ausgegangen werden. Für die Reaktion der Sulfide zu stöchiometrischem CuInS<sub>2</sub> ist nach den Phasendiagrammen (b) und (c) die Temperatur eine wichtige Randbedingung. Denn nur oberhalb von 507 °C liegt im Kupfer-Schwefel-Diagramm das kupferreiche Sulfid Cu<sub>2-8</sub>S (Stöchiometrie näherungsweise gleich der von Cu<sub>2</sub>S) und gleichzeitig das Indiumsulfid In<sub>2.8</sub>S<sub>4</sub> mit einer sehr ähnlichen Zusammensetzung wie In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> vor. Im weiteren Reaktionsverlauf können diese Sulfide nach dem Phasendiagramm (a) vollständig zu CuInS<sub>2</sub> reagieren. Unterhalb von 507 °C dagegen tritt In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nur im schwefelreichen Bereich und Cu<sub>2</sub>S nur im kupferreichen Bereich auf. Da aber beim sequentiellen Prozeß für beide Metalle dieselben Sulfurisierungsbedingungen vorliegen, können bei Temperaturen unterhalb 507 °C In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Cu<sub>2</sub>S nicht gleichzeitig entstehen. Analog gilt, daß InS und CuS bei denselben Sulfurisierungbedingungen nicht gleichzeitig entstehen können, die auch vollständig zu CuInS2 reagieren würden. Die Wahl der sequentiellen Prozeß wird also entscheidend Prozeßparameter im von der Phasenumwandlung von Cu<sub>2-8</sub>S zu CuS bei 507 °C eingeschränkt.

Für die Reaktion eines Precursors der Zusammensetzung Cu:In = 1 bei einem Überangebot von Schwefel und Temperaturen über 507 °C liegen Cu<sub>2-8</sub>S ( $\delta$  nahe 0) und In<sub>2.8</sub>S<sub>4</sub> zu gleichen Teilen vor. Die Sulfide weisen eine Zusammensetzung sehr nahe der von Cu<sub>2</sub>S und In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> auf. Bei diesen Temperaturen kann sich aus den Sulfiden stöchiometrisches CuInS<sub>2</sub> bilden (Phasendiagramm (a)). Geht man davon aus, daß einzelne Sulfidmoleküle zu dem Festkörper CuInS<sub>2</sub> reagieren, so wäre bei Temperaturen unterhalb 507 °C die Bildung eines Chalkopyrits mit einer hohen Konzentration von Kupfer-Leerstellen die Folge, denn bei diesen Temperaturen liegt im schwefelreichen Bereich nur CuS vor. Das überschüssige CuS würde sich als überschüssige Fremdphase ausbilden.



**Abb. 5.17**: Vereinfachte Darstellung der Phasendiagramme von (**a**) dem pseudobinären Schnitt  $In_2S_3$ -Cu<sub>2</sub>S des Cu-In-S-Phasendiagramms mit den Phasen:  $\alpha$  (Cu<sub>2</sub>S,  $\alpha_1$  tetragonal,  $\alpha_2$  hexagonal),  $\gamma$  (CuInS<sub>2</sub> mit einer Phasenbreite von 50 ... 52 %),  $\varepsilon$  (CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> mit einer Löslichkeit für  $In_2S_3$  im Bereich 83 ... 100 %),  $\eta$  ( $In_2S_3$ ,  $\eta_1$  Defekt-Spinell-Überstruktur,  $\eta_2$  Defekt-Spinell) [Bins 80] und CuIn<sub>11</sub>S<sub>17</sub> (bei 92 %  $In_2S_3$ ) [Ohac 77], (**b**) In-S: L flüssiges Indium, Indiumsulfids und S Schwefel [Göde 85] und (**c**) Cu-S: Chalkocite (Cu<sub>2</sub>S), Anilite (Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub>, bis 75 °C stabil), Digenite (Cu<sub>2-\delta</sub>S) mit Index  $\delta$  (0 <  $\delta$  < 0,3), Covellite (CuS) und Schwefel (S, Schmelzpunkt 115°C) [Chak 83].

Bei ausreichend hohen Reaktionstemperaturen (< 507 °C) entscheidet das Kupfer-Indium-Verhältnis des Precursors, ob mehr  $Cu_2S$  oder  $In_2S_3$  gebildet wird und welche Fremdphase neben  $CuInS_2$  auftritt. Nach Abb. 5.17 (a) tritt im indiumreichen Fall die Fremdphase  $CuIn_5S_8$  auf. Im kupferreichen Fall bildet sich als Fremdphase  $Cu_2S$ . Das  $Cu_2S$  sammelt sich an der Oberfläche und ist für den Einbau von Cu und S in das sich bildende  $CuInS_2$  ein begünstigender Faktor [Klae 98b; Sche 94c].

Eine weitere Funktion des Cu<sub>2</sub>S an der Oberfläche könnte sein, den Indiumverlust durch Abdampfen von Indiumsulfid zu verhindern. Beim Sulfurisieren einzelner Indium-Schichten ist dieses Abdampfen bei einer Sulfurisierungstemperatur von 500 °C durch einen gelben Niederschlag am Probenhalter deutlich zu beobachten. Beim Abkühlen wandelt sich das Cu<sub>2</sub>S unter Aufnahme von Schwefel in CuS um. In der Röntgenbeugung bei 300 K kann dann nur CuS als Fremdphase nachgewiesen werden.

Zum Selenid-System gibt es Unterschiede. Prinzipiell sind die Phasendiagramme für die Selenide äquivalent zu denen der Sulfide. Beim Kupfer-Selen-Phasendiagramm [Mass 90] tritt im selenreichen Bereich die Umwandlung in die kupferreiche Phase  $Cu_{2-\delta}Se$  $(0 < \delta < 0,25)$  schon bei 377 °C auf. Diese Phase wird schon bei 523 °C flüssig und kann sehr gut als wachstumsförderndes Flußmittel wirken.  $Cu_{2-\delta}S$  wird dagegen erst ab 813 °C flüssig und kann bei Temperaturen darunter nur als Festkörper reagieren. Ein weiterer Unterschied ist, daß neben dem CuInSe<sub>2</sub> im Phasendiagramm der Selenide Cu<sub>2</sub>Se und In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [Vill 95] im indiumreichen Bereich eine Fremdphase der Stöchiometrie 1 : 2 : 3 (CuIn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) auftritt. Im pseudobinären Schnitt der Sulfide Cu<sub>2</sub>S und In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tritt dagegen die Fremdphase der Stöchiometrie 1 : 5 : 8 (CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>) im indiumreichen Bereich auf.

Die Temperaturmessung der Precursor während der Sulfurisierung erfolgt mit einem edelstahlummantelten Thermoelement (NiCr-Ni), das dicht über dem Probenhalter freitragend angebracht ist. Eine direkte Temperaturmessung der Probenoberfläche mit einem Pyrometer während der Sulfurisierung wäre wegen des sich bei der Umsetzung des metallischen Precursors zum grauen CuInS<sub>2</sub>-Film sich ändernden spektralen Emissionsgrades der Oberfläche zu ungenau [Pros 97]. Zur Kalibrierung der Temperaturmessung dient ein Platinwiderstand (PT100), der auf ein mit Molybdän beschichtetes Substratglas geklemmt wird. Bei Heizrampen von 25 K pro Minute mißt das Thermoelement (NiCr-Ni) weniger als 50 K zu hohe Temperaturen im Vergleich zu den Meßwerten des Platinwiderstandes auf der Probe. Nach ca. 15 min ist die Abweichung geringer. Als weitere Kalibrierung wird innerhalb dieses Fehlers auch die Erweichungstemperatur des Substratglases von 600 °C herangezogen. Für die reproduzierbare Temperatureinstellung für den Sulfurisierungprozeß ist die Messung mit dem Thermoelement ausreichend.

Die Sulfide von Kupfer und Indium haben charakteristische Färbung und sind der Literatur zu den Phasendiagrammen bzw. Lehrbüchern wie [Hofm 73] zu entnehmen. Das CuS (Kupfer(II)-Sulfid) ist demnach blau (blaubleibender Covellit), das Cu<sub>2</sub>S (Kupfer(I)-Sulfid) stahlgrau und das In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> rot bzw. orange. Die In-situ-Beobachtung der Farbe des Precursors während der Sulfurisierung gibt damit einen Hinweis auf die Oberflächenzusammensetzung.

Rampensteigung	Temperatur	Farbe
/(K/min)	l^℃	
80	117	metallisch
(Batch 43)	230	orange
	250	blau
	310	hellgrau
	500	hellgrau
	27	blau
10	130	metallisch
(Batch 34)	150	orange / rot
	170	violett / rot
	180	blau
	185	blau / grau
	250	grau
	280	hellgrau
	420	hellgrau
	460	grau
	500 (für 41 min)	dunkleres Grau
	27	blau
3	88	metallisch
(Batch 34)	143	gelblich
	160	orange
	170	violett / rot
	194	blau / grau
	240	grau
	280	hellgrau
	500 (für 5 min)	grau
	27	blau

**Tab. 5.3**: In-situ-Beobachtung der Precursor-Färbung während der Sulfurisierung und Angabe der Probenfärbung nach dem Abkühlen. Precursor: Kupfer bzw. Indium sind homogen über Schichtdicke verteilt (1000 Kupfer und 1000 Indium-Schichten im Wechsel übereinander); atomares Kupfer-Indium-Verhältnis = 1,2; Substrat ist mit Molybdän beschichtetes Natron-Kalk-Glas.

In **Tab. 5.3** sind für drei verschiedene Aufheizrampen und einem Schwefeldruck von  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar die Temperaturen zusammengestellt, bei denen ein Farbumschlag zu beobachten ist. Die verwendeten Proben sind Cu-In-Precursor, die bei drehendem Probenrondell abgeschieden werden (siehe Abschnitt 3.1.3). Diese Precursorn (als Ergebnis einer ersten Prozeßeinstellung mit dem molaren Kupfer-Indium-Verhältnis von 1,2:1) sind in infolge der

geringen Dicke der 2000 alternierend abgeschiedenen Kupfer- und Indium-Schichten schon bei 300 K gleichmäßig legiert.

Die Temperatur ab der auf einer einzelnen Kupfer-Schicht blaues Kupfersulfid entsteht, beträgt etwa 100 °C. Auf dem Kupfer bildet sich ein matter blauer Film und fällt in kleinen Schuppen (Durchmesser < 0,5 mm) während der Sulfurisierung ab, worunter wieder metallisches Kupfer freigelegt wird, das sich wieder blau färbt. Bei den Cu-In-Precursor-Schichten färbt sich die Oberfläche dagegen in Abhängigkeit der Heizrampen zwischen 150 °C und 230 °C zunächst orange und erst bei Temperaturen von 180 °C bis 250 °C blau. Die Breite der Temperaturbereiche spiegelt die Unsicherheit der Temperaturbestimmung bei hohen Aufheizraten wieder und wird auf die thermische Trägheit des Probenhalters zurückgeführt.

Das Kupfer ist also in der  $CuIn_2$ - bzw. der  $Cu_{11}In_9$ -Phase reaktionsärmer als das elementare Kupfer. Eine in [Dzio 94b] gefundene Trägheit von CuIn gegen die Reaktion mit Schwefel kann mit diesem Experiment also bestätigt werden. Die Farbänderung von hellgrau bei 500 °C nach blau bei 300 K nach dem Abkühlen wird mit der Umwandlung des Chalkocits (Cu<sub>2</sub>S) ähnlichen Digenits (Cu<sub>2-8</sub>S) in Covellit (CuS) unter Schwefelaufnahme erklärt. Um zu verhindern, daß beim Abkühlen dem CuInS<sub>2</sub> Schwefel entzogen wird, bleibt die Schwefelquelle nach dem Abschalten des Probenheizers noch ca. 30 min an.

Die Färbung der Precursor während der Sulfurisierung bestätigt qualitativ den Reaktionsmechanismus von Cu, In und S über die binären Sulfide zu  $CuInS_2$  sowie die Phasenumwandlung des überschüssigen grauen  $Cu_{2-\delta}S$  zu dem blauen CuS beim anschließenden Abkühlen.

Vorteil eines RTP-Prozesses mit Aufheizraten von 50 K/s und mehr könnte sein, daß dann schneller die ideale Prozeßtemperatur von größer als 507 °C erreicht wird und das wachstumsfördernde Kupfersulfid schneller an der Oberfläche gebildet werden kann.

In **Abb. 5.18** sind XRD-Spektren einer CuInS<sub>2</sub>-Schicht aus dem sequentiellen Prozeß gezeigt. Der Graph (**b**) zeigt das XRD-Spektrum der sulfurisierten Probe. Neben den Roquesitreflexen kann deutlich eine CuS-Fremdphase (JCPDS 6-464) (**c**) nachgewiesen werden. Die Sulfurisierungstemperatur des Precursors mit einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 1,2 beträgt 500 °C. Die Dauer der Sulfurisierung beträgt 60 min bei einem mittleren Schwefeldruck von  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar. Nach der Behandlung der sulfurisierten Probe mit Kaliumcyanid (KCN) sind lediglich die Reflexe von der Roquesitphase des CuInS<sub>2</sub> (JCPDS 27-159) zu detektieren (Graph (**a**)). Die Probe verliert durch die KCN-Ätzung seine blaue Färbung und wird grau bis hellgrau, was qualitativ in Verbindung mit den XRD-Messungen zeigt, daß die CuS-Fremdphase nach der Sulfurisierung lediglich an der Oberfläche vorliegt. Das Abscheiden einer CuS-Fremdphase an der Oberfläche ist von koverdampften Schichten bekannt [Sche 95]. Das Auftreten der Reflexpaare (004)/(200), (204)/(220) und (116)/(312) infolge der Elementarzellenvergrößerung (c : a = 2,017) zeigen die sehr gute Kristallinität der CuInS<sub>2</sub>-Kristallite (siehe Abschnitt 2.1).



**Abb. 5.18**: Einfluß des KCN-Ätzens auf das XRD-Spektrum eines sulfurisierten Precursors (Probe 34-25). (a) XRD-Spektrum einer mit KCN geätzten Probe, (b) einer unbehandelten Probe mit CuS-Fremdphase und (c) XRD-Spektrum von CuS nach JCPDS 6-464 [JCPD 94]. Herstellungsparameter: Kupfer-Indium-Verhältnis 1,2, Sulfurisierungstemperatur 500 °C, Sulfurisierungsdauer 60 min und Aufheizrampe 50 K/min.

## 5.4.2 Variation des Kupfer-Indium-Verhältnisses

In diesem Abschnitt wird das Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor-Schichten zwischen 0,8 und 1,8 variiert. Die Kristallinität und Phasenreinheit sowie Morphologie der  $CuInS_2$ -Einzelschichten werden mit Röntgenbeugung (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Zu Solarzellen komplettiert erfolgt die Charakterisierung der Schichten mit ER und Quantenausbeutemessungen (QE). Die Schichtbildung von  $CuInS_2$  im sequentiellen Prozeß wird anhand des pseudobinären Schnitts von  $Cu_2S$  und  $In_2S_3$  erklärt (vgl. Abschnitt 5.4.1). Zum Abschluß wird ein Modell für das Schichtwachstum vorgestellt, das die Abhängigkeit der ER-Messungen und die Abhängigkeit der Strukturdaten der CuInS<sub>2</sub>-Filme von dem Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor erklärt.

Die Variation der Precursor-Zusammensetzung wird durch eine Dickenvariation der Kupfer-Schicht realisiert (siehe Abschnitt 3.1.3). Die Kupfer-Schicht wird dazu als erste Schicht auf dem mit Molybdän beschichteten Glas mit Sputtern abgeschieden. Über die Sputterzeit wird die Schichtdicke des Kupfers eingestellt. Das Indium wird ebenso mit Sputtern als zweite Schicht abgeschieden. Das Indium bildet aufgrund seines geringen Schmelzpunktes (157 °C) und der hohen Beweglichkeit der Indiumatome während der Sputterabscheidung Tropfenstrukturen aus [Adur 96]. Wegen der Oberflächenstruktur der Indium-Schicht konnte die Schichtabscheidung von Kupfer als zweiter Schicht nicht genau kontrolliert werden, weshalb diese Reihenfolge nicht in Betracht kam. Die Dicke der Indium-Schicht wird konstant bei 548 nm gehalten, während die Dicke der Kupfer-Schicht zwischen

236 nm (Atomverhältnis Kupfer zu Indium = 0,8) und 531 nm (Atomverhältnis Kupfer zu Indium = 1,8) variiert wird, siehe auch Tabelle 3.3. (Abschnitt 3.1.3).

In **Abb. 5.19** sind die ER-Spektren an  $CuInS_2$ -Solarzellen von den verschiedenen Precursorn gezeigt. Die Intensität der EA-Struktur #1 nimmt dominant bei kleinerem Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor zu. Bei einem Verhältnis der Metalle von 0,8 ist schließlich nur noch die Struktur #1 zu messen, wobei die Intensität des Signals drastisch abnimmt (Darstellung mit Faktor 5 im Vergleich zu den übrigen Spektren).

Eine Auswertung der ER-Signale #3 aus den ER-Spektren bezüglich der Bandlückenenergie der CuInS<sub>2</sub>-Filme wird erst bei 80° möglich (siehe Abschnitt 5.2.2). Die Ergebnisse der Anpassung dieser Spektren sind in **Tab. 5.4** zusammengestellt. Für alle Kupfer-Indium-Verhältnisse ergibt sich eine Übergangsenergie von 1,51 eV, was dem  $E_0$ -Übergang von einkristallinem CuInS<sub>2</sub> (vgl. Abschnitt 5.2.1) entspricht. Bei der Probe mit einem Kupfer-Indium-Verhältnis des Precursors von 0,8 kann kein ER-Signal der Bandlücke gemessen werden. Die Verbreiterung der Spektren steigt für kleineres Kupfer-Indium-Verhältnis von 35 meV auf 46 meV. Die Solarzellen-Daten zeigen mit abnehmendem Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor eine Abnahme des Wirkungsgrades und der Leerlaufspannung. Der Kurzschlußstrom fällt jedoch erst bei der Probe mit dem Kupfer-Indium-Verhältnis von 0,8 abrupt ab.



**Abb. 5.19**: ER-Spektren an CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen mit Variation der Precursor-Zusammensetzung; der Einfallswinkel  $\varphi_1$  bei den ER-Messungen beträgt 10°. Prozeßparameter: Sulfurisierungstemperatur 500 °C und Sulfurisierungsdauer 60 min. Probenzuordnung siehe Tabelle 5.4.

Precursor	E <sub>krit</sub>	Γ	Wirkungsgrad	Leerlaufspan-	Kurzschluß
Cu/In-Verhältnis			der Solarzelle η	nung $V_{\rm oc}$	-strom $I_{\rm sc}$
(Probennummer)	/eV	/meV	1%	/V	/mA
0,8 (66-4)	-	-	$0,2 \pm 0,04$	$360 \pm 44$	$1,0 \pm 0,2$
0,9 (66-10)	1,506	46	$5,6 \pm 0,1$	606 ± 4	$9,0 \pm 0,1$
1,1 (66-22)	-	-	$5,3 \pm 0,2$	585 ± 12	$9,4 \pm 0,1$
1,2 (66-28)	-	-	$3,9 \pm 0,3$	$524 \pm 24$	$9,0 \pm 0,5$
1,4 (66-40)	1,507	36	$8,9 \pm 0,4$	677 ± 6	$10,0 \pm 0,2$
1,8 (66-46)	1,509	35	$9,3 \pm 0,2$	$690 \pm 4$	$9,7 \pm 0,3$

**Tab. 5.4:** Ergebnisse der Anpassung der ER-Messungen bei einem Einfallswinkel  $\varphi_1$  von 80° an den in Abb. 5.19 vorgestellten Proben. Die angegebenen Leerlaufspannungen und Kurzschlußströme sind Mittelwerte aus den 8-Zellen zu je 0,5 x 1 cm<sup>2</sup> pro Probenstreifen (ohne Ausreißerwerte). Die Solarzellen-Parameter werden bei definierten Bedingungen unter dem Solarsimulator (AM 1,5) bestimmt; die Probentemperatur wird durch den temperierten Probentisch auf 22 °C gehalten.

In **Abb. 5.20** sind zum Vergleich ER-Spektren von Solarzellen gezeigt, bei denen die  $CuInS_2$ -Filme aus gleichen Precursorn wie in Abb. 5.19, aber bei höherer Sulfurisierungstemperatur hergestellt wurden. Die Sulfurisierungstemperatur liegt bei 550 °C. Die Sulfurisierungsdauer beträgt hier als Ergebnis der Prozeßoptimierung nur 30 min, weil die  $CuInS_2$ -Schichten bei längerer Dauer wieder schlechtere Zellen ergaben. Die Solarzellen-Parameter dieser Proben sind in **Tab. 5.5.** zusammengestellt. Bei dem Vergleich der Spektren aus Abb. 5.20 und 5.19 fällt auf, daß in Abb. 5.20 der EA-Peak #1 erst bei einem Kupfer-Indium-Verhältnis unterhalb von 1,2 das Spektrum dominiert. In Abb. 5.19, also bei einer geringeren Sulfurisierungstemperatur von 500 °C, ist der Peak #1 bereits bei einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 1,2 deutlich größer als das EA-Signal #2 und das ER-Signal #3. Die in Abschnitt 5.2.1 in Abb. 5.4 gezeigten ER-Spektren mit den Prozeßparametern Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor 1,2, Sulfurisierungstemperatur 500 °C und -dauer 60 min nehmen bezüglich Intensität und Kurvenform eine Mittelstellung zwischen den in Abb. 5.19 und 5.20 gezeigten Spektren ein.

Als Ergebnis aus den Messungen in Abb. 5.19 und 5.20 kann abgeleitet werden, daß das Schichtwachstum im Bereich von 500 °C und einem Kupfer-Indium-Verhältnis nahe 1,0 empfindlich von dem Prozeßparameter Sulfurisierungstemperatur abhängt. Unterschiede in ER-Spektren von Proben, die bei nominell gleichen Prozeßparametern 500 °C (60 min) und einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 1,0 hergestellt wurden, lassen sich mit geringen Unterschieden in den Aufheizraten, Starttemperaturen und geringer Drift der Toptemperatur erklären. Die Kurvenform der ER-Spektren bei hohem und sehr geringem Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor sind dagegen nahezu unabhängig von der Sulfurisierungstemperatur wird in Abschnitt 5.4.3 genauer dargestellt.



**Abb. 5.20**: ER-Spektren an CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen mit Variation der Precursor-Zusammensetzung. Die Sulfurisierungstemperatur beträgt 550 °C und die Sulfurisierungsdauer 30 min. Probenzuordnung siehe Tabelle 5.5.

Mit dem Ergebnis aus Abschnitt 5.3, daß der Peak #1 im ER-Spektrum mit Akzeptor-Donator-Übergängen von Kupfer- auf Schwefel-Leerstellen korreliert, kann weiter geschlossen werden, daß mit geringerem Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor verstärkt Kupfer- und Schwefel- Leerstellen in den CuInS<sub>2</sub>-Filmen auftreten.

Elektroabsorption des Bandlückenüberganges ist als Dünnfilmeffekt an den untersuchten  $CuInS_2$ -Solarzellen zu erwarten (siehe Abschnitt 4.3.1). Die typische energetische Lage des EA-Signales #2 und das Ergebnis, daß die Intensität des EA-Signales #2 genauso wie die Intensität des ER-Signales der Bandlücke #3 mit der Leerlaufspannung bzw. dem eingebauten Feld in der Solarzelle korreliert, sind ein starkes Indiz dafür, daß das Signal #2 mit Elektroabsorption des Bandlückenüberganges von CuInS<sub>2</sub> erklärt werden kann.

Precursor	Wirkungsgrad	Leerlaufspannung	Kurzschluß-
Cu/In-Verhältnis	der Solarzelle η	$V_{ m oc}$	strom I <sub>sc</sub>
(Probennummer)	1%	/V	/mA
0,9 (66-12)	$6,4 \pm 0,5$	608 ± 10	$9,7 \pm 0,3$
1,2 (66-30)	$8,2 \pm 0,1$	667 ± 2	$9,4 \pm 0,2$
1,4 (66-42)	$8,9 \pm 0,5$	$685 \pm 4$	$9,4 \pm 0,2$
1,8 (66-48)	$9,9 \pm 0,3$	$690 \pm 3$	$10,2 \pm 0,2$

**Tab. 5.5:** Solarzellen-Parameter aus Weißlichtmessungen bei einem AM 1,5 Sonnenspektrum zu den in Abb. 5.20 untersuchten Solarzellen.

Im folgenden werden Kristallinität und Morphologie der  $CuInS_2$ -Schichten in Abhängigkeit des Kupfer-Indium-Verhältnisses der Precursor untersucht. Zum Abschluß dieses Abschnittes werden die Ergebnisse der ER-Messungen und die Strukturdaten in einem Modell für das Schichtwachstum erklärt.

Im Abschnitt 7.6 sind REM-Aufnahmen von CuInS<sub>2</sub>-Schichten aus dem sequentiellen Prozeß zusammengestellt. In der oberen Zeile sind die Bruchkanten der Schichten zu sehen. In der unteren Zeile sind dieselben Schichten unter fast senkrechtem Einfall gezeigt. Die Precursor-Zusammensetzung nimmt von links nach rechts von 0,8 auf 1,8 zu. Die Sulfurisierungsbedingungen betragen standardmäßig 500 °C und 60 min Dauer. Die Sulfurisierungstemperatur für den Precursor der Zusammensetzung 1,8 beträgt 550 °C und die Sulfurisierungsdauer 30 min. Die Schichten werden kompakter und glatter mit steigendem Kupfer-Indium-Verhältnis. Die höhere Sulfuriserungstemperatur bei verkürzter Sulfurisierungsdauer führt dabei zu einer weiteren Verbesserung der Schichtqualität und einem stabileren Prozeßergebnis. Im Rahmen der Prozeßoptimierung liefern die Parameter Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor 1,8, Sulfurisierungstemperatur 550 °C und Sulfurisierungsdauer 30 min die besten Solarzellen. Bei zu geringerem Kupfer-Indium-Verhältnis bildet sich auf der grobkörnigen CuInS<sub>2</sub>-Schicht eine feinkörnigere Struktur aus. Die Körngröße der feinkörnigen Strukturen beträgt nur 0,3 ... 0,6 µm. Während bei Schichten aus Precursorn mit Kupfer-Indium-Verhältnis von 1,2 bis 0,9 die feinkörnige Struktur sich deutlich als Inseln zwischen den größeren CuInS2-Körnern ausbilden, ist bei 0,8 abrupt die ganze Oberfläche mit den feinkörnigen Kristallen bedeckt. In den Bildern der Bruchkante wird deutlich, daß sich bei einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 0,8 auf einer grobkörnigen Unterschicht (ca. 2 µm) eine Schicht der feinen Kristallite ausgebildet hat, die ein Drittel der gesamten Schichtdicke ausmacht (Dicke ca. 1 µm bei einer Gesamtschichdicke von ca. 3 µm). Bei einem Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor von 1,8 sind diese feinen Kristalle nicht zu erkennen (der Übersicht halber zeigt der Bildausschnitt aufgrund des Neigungswinkels von 45° einen größeren Flächenausschnitt). Bei einer Sulfurisierungstemperatur von 550 °C und eine Sulfurisierungsdauer von 30 min verschwinden diese feinkristallinen Strukturen auch bei Schichten der Precursor-Zusammensetzung von 1,2 (siehe auch Abschnitt 5.4.3). Das zeigen die rechten beiden Bilder im Abschnitt 7.6.

EDX-Messungen (**Tab. 5.6**) an sulfurisierten Precursorn nach dem Abätzen der CuS-Fremdphase ergeben, daß erst bei einer Precursor-Zusammensetzung von 0,8 eine signifikante Abweichung von der Stöchiometrie 1:1:2 des CuInS<sub>2</sub> auftritt. Die Abweichung deutet eine indiumreiche Fremdphase an. Aufgrund der geringen Schichtdicke ist die Zusammensetzung dieser Fremdphase nicht genau feststellbar. Das Modell dazu ist, daß der Elektronenstrahl bei der EDX-Messung die Fremdphase (feinkörnige Deckschicht) durchstrahlt und auch Röntgenquanten aus der grobkörnigen CuInS<sub>2</sub>-Schicht darunter liefert. Eine EDX-Messung an einkristallinem CuInS<sub>2</sub> ergibt dagegen die gleiche Zusammensetzung wie von sequentiell hergestellten Schichten mit einer Precursor-Zusammensetzung größer als 0,8.

Precursor			geätzte CuInS <sub>2</sub> -Filme		
Kupfer-Indium-Verhältnis			rel. Zusammensetzung		
(Probennummer)			aus EDX bestimmt		
Atomverhältnis	/Atom-%	Cu:	In:	S	
1,8 (66-45)	64,3 : 35,7	1	0,92	1,85	
1,4 (66-39)	58,3 : 41,7	1	0,94	1,96	
1,2 (66-27)	54,5 : 45,5	1	0,95	1,96	
1,0 (66-15)	50,0 : 50,0	1	0,94	1,94	
0,9 (66-9)	47,4 : 52,6	1	0,96	1,95	
0,8 (66-2)	44,4 : 55,6	1	1,25	2,45	

**Tab. 5.6:** Die mit EDX bestimmte Schichtzusammensetzung (normiert auf die Atom-% des Kupfergehaltes) der sulfurisierten Precursor nach dem KCN-Ätzen für einige ausgewählte Precursor-Zusammensetzungen. Sulfurisierungstemperatur beträgt 500 °C bei einer Sulfurisierungsdauer von 60 min.

In Abb. 5.21 sind Röntgenbeugungsspektren (XRD) von CuInS<sub>2</sub>-Filmen dargestellt. Das Kupfer-Indium-Verhältnis variiert von 1,8 bis 0,8 (Graphen (a) bis (e)) bei einer Sulfurisierungstemperatur von 500 °C und einer Sulfurisierungsdauer von 60 min. Diese CuInS<sub>2</sub>-Filme stammen aus denselben Prozeßläufen wie die zu fertigen Solarzellen prozessierten Schichten, deren ER-Spektren in Abb. 5.19 gezeigt sind, und die daher direkte Vergleichsproben darstellen. Nach der Sulfurisierung werden alle Filme in einem KCN-Ätzbad von der an der Probenoberfläche segregierten CuS-Fremdphase befreit. Für die Precursor mit einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 1,8 zeigt das XRD-Spektrum ausschließlich die Reflexe von einphasigem CuInS<sub>2</sub> (Roquesit). Die schmalen Halbwertsbreiten der Reflexe und das deutliche Auftreten der Reflexpaare (004)/(200), (204)/(220), (116)/(312) und (008)/(400) infolge der tetragonalen Verzerrung der Einheitszelle (siehe Abschnitt 2.1) dieser sequentiell hergestellten Schichten belegen, daß die Kristallinität der Körner dieser Schichten vergleichbar gut ist, wie die von einkristallinen Proben ([Ange 94]) und koverdampften CuInS<sub>2</sub>-Filmen ([Sche 95]). Die Korngröße der sequentiell hergestellten Schichten aus Precursorn mit einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 1,8 ergibt sich aus Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) und Transmissionsmikroskopuntersuchungen (TEM) zu 2 ... 3 µm, was auch von koverdampften Schichten berichtet wird.

Die vorliegenden Schichten sind auf mit Molybdän beschichtetem Glas abgeschieden. Nach dem Pulver-XRD-Spektrum aus JCPDS (42-1120) müßte Molybdän bei 40,5° den (110)-Reflex und bei 58,6° den (200)-Reflex zeigen. Die gezeigten XRD-Spektren zeigen lediglich den (110)-Reflex des Molybdäns. Das Fehlen des (200)-Reflexes, der etwa die Höhe des (204)-Reflexes des CuInS<sub>2</sub> aufweisen müßte, läßt auf Texturierung schließen (vgl. Abschnitt 3.1 (Abb. 3.5)).



**Abb. 5.21**: XRD-Spektren von KCN geätzten  $\text{CuInS}_2$ -Filmen, die aus Precursorn mit unterschiedlichem Kupfer-Indium-Verhältnis: (**a**) 1,8; (**b**) 1,2; (**c**) 1,0; (**d**) 0,9; (**e**) 0,8 hergestellt wurden. Die Graphen (a) bis (e) sind je um 500 counts verschoben. Der Graph (**f**) zeigt das XRD-Spektrum von Indiumsulfid, hergestellt durch Sulfurisierung eines Indium-Precursors; die Kreuze bezeichnen die Literaturdaten von  $\text{In}_2\text{S}_3$  nach JCPDS 25-390 [JCPD 94]. Die Prozeßparameter für alle Proben lauten: Sulfurisierungstemperatur 500 °C, Sulfurisierungsdauer 60 min. Bei 2 $\vartheta$  von 40,5° tritt der (110)-XRD-Reflex des gesputterten Molybdän-Rückkontaktes auf. Probenzuordnung siehe Tabelle 5.7.

Die XRD-Spektren in Abb. 5.21 an diesen Filmen zeigen, daß mit abnehmendem Kupfer-Indium-Verhältnis die Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe gering zunehmen, so daß bei einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 0,8 die dicht benachbarten Peaks der Reflexpaare (004)/(200), (204)/(220), (116)/(312) und (008)/(400) nicht mehr deutlich aufzulösen sind. Die Halbwertsbreite des besonders ausgeprägten einzelnen (112)-Reflexes nimmt von einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 1,8 bis zu einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 0,9 im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht zu. Erst bei 0,8 ist eine Verbreiterung signifikant (**Tab. 5.7**). Die Reflexlage bleibt unverändert. Die Abnahme der Halbwertsbreiten der XRD-Reflexe ist mit einer Abnahme der Kristallinität (Korngröße und Kristallperfektion) der sulfurisierten Schichten zu erklären. Eine konstante Reflexlage bedeutet keine Änderung der tetragonalen Verzerrung. In [Sche 95] wird das ausführlich für koverdampfte Schichten mit einem Gradienten des Kupfer-Indium-Verhältnisses diskutiert.

Das Verschmelzen der Reflexpaare ist damit nicht durch einen Phasenübergang von der Roquesit- zu einer Sphaleritstruktur (siehe Abschnitt 2.1) und einer damit verbundenen Aufhebung der tetragonalen Verzerrung zu erklären, sondern in Verbindung mit REM-Untersuchungen auf eine Abnahme der Kristallinität der Schicht zurückzuführen. Mit dem Verschwinden der tetragonalen Verspannung (Übergang der Roquesit in eine Sphaleritstruktur) wäre auch eine Änderung der Gitterkonstanten c und damit eine Verschiebung des (112)-Reflexes im XRD-Spektrum zu erwarten [Sche 95]; das kann nicht beobachtet werden (vgl. Abschnitt 2.1).

Kupfer-Indium-	Zählrate	2ϑ/°	HWB /°
Verhältnis	(112)	$\pm 0,025^{\circ}$	± 0,025°
(Probennummer)			
1,8 (66-45)	4982	27,9	0,175
1,2 (66-27)	4891	27,9	0,175
1,0 (66-15)	4772	27,875	0,175
0,9 (66-9)	4978	27,9	0,175
0,8 (66-2)	2540	27,9	0,2

**Tab. 5.7**: Beugungswinkel und Halbwertsbreite (HWB) des (112)-Reflexes für sulfurisierte, KCN-geätzte Kupfer-Indium-Precursor bei identischer Meßdauer und Winkelauflösung für verschiedene Kupfer-Indium-Verhälnisse. Meßgeometrie siehe Abb. 2.3.

In Abb. 5.21 (e) ist das XRD-Spektrum der sulfurisierten und KCN geätzten Schicht mit einer Precursor-Zusammensetzung von 0,8 gezeigt. Neben den Peaks des CuInS<sub>2</sub> (Roquesits) treten weitere deutlich aufgelöste Peaks auf. Bei einem Precursor mit dem Kupfer-Indium-Verhältnis von 0,9 sind diese Peaks noch nicht signifikant vorhanden. Eine sorgfältige Analyse der Peakpositionen der zusätzlichen Peaks mit in Frage kommenden Fremdphasen ergibt, daß diese Probe  $In_2S_3$  oder CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> als Fremdphase enthält (siehe auch Abschnitt 7.7). Der Graph Abb. 5.21 (f) zeigt zum Vergleich das XRD-Spektrum einer bei gleichen Sulfurisierungsbedingungen (500 °C, 60 min) umgesetzten Indium-Schicht. Eine

Analyse ergibt sehr gute Übereinstimmung mit  $In_2S_3$  (JCPDS 25-390). Das bestätigt die Annahme aus Abschnitt 5.4.1 qualitativ, daß der Sulfurisierungsprozeß unter schwefelreichen Bedingungen abläuft. Die Fremdphase CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> (JCPDS 24-361) zeigt in Bezug auf die Peakposition und die Intensitätsverteilung ein zu In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fast identisches XRD-Spektrum. Der wesentliche Unterschied beider Spektren ist, daß die Linien von CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> gering zu höheren Beugungswinkeln verschoben sind. Bei einem  $2\vartheta$  -Bereich von  $23 \dots 40^{\circ}$  liegen die Linien von CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> um etwa 0,32° und im Bereich von 45 … 60° um etwa  $0,60^{\circ}$  über denen von In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Alle Reflexe der Fremdphase in Abb. 5.21 (e) liegen zwischen den äquivalenten Linien von In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, für alle Linien jedoch dichter an denen des CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>. In Abb. 5.21 (e) sind deshalb den Peaks der Fremdphase die Bezeichnungen der Reflexe vom CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> zugeordnet. Die Fremdphase wird erst dann mit XRD detektiert, wenn sie einen deutlichen Volumenanteil an der gesamten Probe aufweist, ähnlich wie bei dem Meßverfahren EDX. REM-Aufnahmen (Abschnitt 7.6) legen die Vermutung nahe, daß die Fremdphase von den feinkristallinen Strukturen gebildet wird, zumal diese Strukturen nur bei Proben aus Precursorn mit einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 0,8 einen deutlichen Volumenanteil ausmachen.

Die Schulter bei 26,7° wird durch  $Cu_7S_4$  (Anilite, JCPDS 33-489) erklärt, welches bei 26,6° eine Doppellinie aufweist. Die übrigen Peaks von dieser Fremdphase werden von den XRD-Peaks des CuInS<sub>2</sub> und CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> überdeckt. Eine genauere Betrachtung der Stöchiometrie macht diese kupferreiche Fremdphase auch nötig, um das Kupfer-Indium-Verhältnis von 0,8 des Precursors zu erhalten. Bei einer 1 µm dicken Fremdphase aus  $CuIn_5S_8$  und  $Cu_7S_4$  und einer 2 µm dicken  $CuInS_2$ -Schicht (REM-Untersuchungen) erhält man folgende prozentuale Anteile für einen sulfurisierten Precursor mit einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 0,8 unter der Annahme, daß während der Sulfurisierung kein Verlust von Indium in Form von Indiumsulfiden auftrat und vor dem KCN-Ätzen kein überschüssiges CuS an der Oberfläche vorlag: 60 % CuInS<sub>2</sub>, 30 % CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> und 10 % Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub>. Da die XRD-Spektren von KCN geätzten Proben stammen, wurde das Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> offenbar nicht entfernt. Ein Grund dafür könnte sein, daß es in eingeschlossener Form vorliegt. Diese Fremdphase wird auch für in H<sub>2</sub>S umgesetzte Precursor mit einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 1,0 bei einer Sulfurisierungstemperatur von 600 °C und einer -dauer von 2 Stunden sowie für kupferreiche (1,4) und indiumreiche (0,7) Precursor bei einer Sulfurisierungstemperatur von 400 °C und einer -dauer von 2 Stunden gefunden. Auch hier wird angegeben, daß diese Fremdphase mit KCN nicht entfernt werden konnte, weil sie nicht oberflächlich auftritt [Dzio 94b]. Für koverdampfte Schichten wird derselbe Peak im XRD-Spektrum auch mit In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> erklärt, das einen Peak bei 27.4° aufweist [Sche 95].

Der Peak bei 16,08° tritt unabhängig von dem Kupfer-Indium-Verhältnis nur für Sulfurisierungstemperaturen kleiner 500 °C auf (siehe Abschnitt 5.4.3). Er kann weder CuInS<sub>2</sub>, CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> noch Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> zugeordnet werden und soll wegen seiner geringen Intensität nicht weiter erörtert werden.

In [Nomu 92] wird die Abscheidung von einphasigem  $\mu$ -kristallinem CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> mit Metallorganischer-Gasphasenepitaxie (MOCVD) bei einer Substrattemperatur von 400 °C vorgestellt. Der CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-Film ist n-leitend und aus Absorptionsmessungen wird eine direkte Bandlücke von 1,54 eV bestimmt. Die Kristallitgröße der Filme beträgt etwa 1,5 µm und
zeigen im REM ausgeprägte Kristallflächen. In [Orlo 97] wird für einkristallines  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ eine direkte Bandlücke von 1,51 eV mit Absorptionsmessungen bestimmt. Eine Auswertung der Spektren hinsichtlich einer indirekten Bandlücke ergibt einen Wert von 1,29 eV. Die Ladungsträgerkonzentration der aus der Schmelze hergestellten n-leitenden Kristalle wird mit  $2 \cdot 10^{18} \dots 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  angegeben.

Nach Abb. 5.17 erstreckt sich die Phasenbreite von CuInS<sub>2</sub> in den indiumreichen Bereich. Bei kleinerem Indiumanteil als 50 % bildet sich als Fremdphase Cu<sub>2</sub>S (das beim Abkühlen unter Schwefelaufnahme zu CuS reagiert) und überhalb von 52 % Indiumanteil bildet sich als Fremdphase CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>. Geht man davon aus, daß bei geeigneter Temperaturführung in einem ersten Reaktionsschritt das Indium des Precursors vollständig zu In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und das Kupfer vollständig zu Cu<sub>2</sub>S reagieren, so entspricht das Verhältnis von Kupfersulfid zu Indiumsulfid dem Verhältnis von Kupfer zu Indium des gesputterten Precursors. Bei einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 0,9 liegen dann 52,6 % In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> vor. Nach der Abb. 5.17 (a) entspricht dies der Grenze der Phasenbreite des CuInS<sub>2</sub>. Für höheren Indiumgehalt (Kupfer-Indium-Verhältnis 0,8, das entspricht 44,4 % Kupfer und 55,6 % Indium) ist dann eine deutliche Fremdphasenbildung CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> ( $\varepsilon$ ) zu erwarten, was durch die XRD- und EDX-Messungen klar gezeigt wird. Die Fremdphasenbildung auch bei einem Kupfer-Indium-Verhältnis größer als 0,8 deutet sich in der Oberflächenmorphologie an (REM) und wird am empfindlichsten durch Quantenausbeutemessungen nachgewiesen.



**Abb. 5.22**: Quantenausbeute-(QE)-Spektren von  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen mit Variation der Precursor-Zusammensetzung. Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor mit Probennummern in Klammern: 0,9 (66-12), 1,2 (66-30), 1,4 (66-42), 1,8 (66-48). Sulfurisierungsbedingungen: Sulfurisierungstemperatur 550 °C und Sulfurisierungsdauer 30 min.

In Verbindung mit QE-Messungen an Solarzellen, hergestellt aus den beschriebenen  $\text{CuInS}_2$ -Schichten, bestätigt sich das Modell der Ausbildung einer  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ -Fremdphase an der Oberfläche, wenn das Kupfer-Indium-Verhältnis kleiner als 1,2 ist. In **Abb. 5.22** ist die QE für Solarzellen für vier verschiedene Precursor-Zusammensetzungen als Funktion der Wellenlänge bzw. der Energie aufgetragen. Die Sulfurisierungstemperatur beträgt 550 °C und die Sulfurisierungsdauer 30 min. Bei diesen Parametern werden die besten Wirkungsgrade bei deutlich stabilerem Prozeßergebnis erzielt. Die Proben bei den Herstellungsparametern 500 °C und Sulfurisierungsdauer 60 min zeigen dieselbe Abhängigkeit der QE vom Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor (siehe Anhang 7.8 in Abb. 7.4). Der Einbruch der QE bei etwa 400 nm rührt von der Absorptionskante des ZnO und der Einbruch bei etwa 500 nm von der Absorptionskante des CdS her.

In der Absorptionskante des CuInS<sub>2</sub> bildet sich bei Schichten mit einer Precursor-Zusammensetzung kleiner als 1,2 eine deutliche Schulter aus. Diese Schulter rührt nicht von Interferenzeffekten an den Fensterschichten CdS und ZnO her, was winkelabhängige Spektralmessungen bestätigen. Die zusätzliche Absorption unterhalb der Bandkante des CuInS<sub>2</sub> kann auch hier mit der Bildung einer Oberflächenfremdphase mit einer kleineren Bandlücke als CuInS<sub>2</sub> erklärt werden. Quantenausbeutemessungen an dicken aus Pulver gesinterten CuInS<sub>2</sub>- und CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-Proben bestätigen die kleinere Bandlücke des CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> [Mino 89]. Die mit dem Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor-Schichten kleiner werdende Leerlaufspannung kann ebenfalls mit einer n-leitenden Fremdphase zwischen CuInS<sub>2</sub> und CdS erklärt werden. Mit den typischen Dotierkonzentrationen von CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> aus der Literatur ergibt sich für die Solarzelle CuInS<sub>2</sub>/CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>/CdS/ZnO die qualitative Dotierungsfolge  $p/n^+/n^+/n^+$ . Die Verluste an Leerlaufspannung und Photostrom in Tab. 5.5 werden durch den durch die Fremdphase gestörten Heteroübergang zwischen dem CuInS<sub>2</sub> und dem CdS qualitativ bestätigt. Schultern in den niederenergetischen Flanken der QE als Folge von Fremdphasen werden ebenfalls von anderen Solarzellen-Systemen berichtet (CuInSe<sub>2</sub> [Albe 97b], Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> [Naka 97]), bei denen die Fremdphasen jeweils aber eine größere Bandlücke als der Absorber aufweisen und sehr viel dünner ausgeprägt sind.

Der Grund dafür, daß diese Fremdphase in der ER nicht detektiert wird, obwohl dieses Meßverfahren im besonderen grenzflächensensitiv ist, wird durch die **Abb. 5.23** illustriert. Dargestellt ist schematisch der Querschnitt einer Solarzellen, wobei an der Oberfläche des CuInS<sub>2</sub> die inselförmig gewachsene Fremdphase CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> angedeutet ist. Das chemisch abgeschieden CdS überzieht die Absorberschicht vollständig, so daß in den Bereichen der Fremdphase die Schichtenfolge CuInS<sub>2</sub>/CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>/CdS/ZnO (p/n<sup>+</sup>/n<sup>+</sup>) vorliegt. Für den Bereich ohne Fremdphase (Strahlengang (1)) kann im Bereich von 1,5 eV ein gutes ER-Signal des CuInS<sub>2</sub> gemessen werden.

Das ER-Signal wird durch die Modulation der Raumladungszone, die sich wegen der höheren Dotierung des CdS hauptsächlich ins  $CuInS_2$  erstreckt, erzeugt. Ein ER-Signal vom CdS bei einer Energie um seine Bandlückenenergie von ca. 2,4 eV herum ist daher, und weil das an der Grenzfläche zwischen CdS und  $CuInS_2$  reflektierte Modulationssignal stark im CdS absorbiert wird, nur sehr schwach ausgeprägt und wird im folgenden nicht weiter dargestellt.



**Abb. 5.23**: Schichtmodell für CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen aus sequentiellen Prozeß mit CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-Fremdphase bei Kupfer-Indium-Verhältnissen der Precursor kleiner als 1,2.

Im Bereich einer Fremdphaseninsel (Strahlengang (2)) gelangt Licht mit einer Energie größer als 1,5 eV nicht zur Grenzfläche zwischen  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  (n-Typ) und  $\text{CuInS}_2$  (p-Typ), weil das Licht vorher in der Fremdphase absorbiert wird. Die Bandlücke des  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  liegt etwas unterhalb von  $\text{CuInS}_2$ , was die Schulter in der QE, siehe Abb. 5.22, deutlich zeigt. An dieser Grenzfläche tritt daher kein ER-Signal auf. Eine Feldmodulation an der Grenzfläche zwischen dem CdS und  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  ist aufgrund gleichen Dotierungstyps zu vernachlässigen und vom  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  kann daher kein ER-Signal gemessen werden. In Bereichen der Fremdphase tritt also weder vom  $\text{CuInS}_2$  noch von der Fremdphase selbst ein ER-Signal auf. Das wird in Abb. 5.19 besonders deutlich. Für die Probe mit  $\text{CuInS}_2$  aus einem Precursor mit einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 0,8, also außerhalb der Phasenbreite von  $\text{CuInS}_2$  im indiumreichen Gebiet, kann keine ER der Bandlücke von  $\text{CuInS}_2$  gemessen werden, weil die Oberfläche von  $\text{CuInS}_2$  vollständig mit  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  bedeckt ist. Es kann lediglich noch ein schwaches EA-Signal von dem Donator-Akzeptor-Paar im  $\text{CuInS}_2$ gemessen werden (Strahlengang (3) bzw. (4)).

Im folgenden Abschnitt wird die Abhängigkeit der ER von der Sulfurisierungstemperatur beim sequentiellen Prozeß untersucht und mit demselben Schichtmodell erklärt.

#### 5.4.3 Variation der Sulfurisierungstemperatur

In diesem Abschnitt wird der Einfluß der Sulfurisierungstemperatur auf die Schichtqualität des  $CuInS_2$  aus dem sequentiellen Prozeß bzw. der Einfluß der Sulfurisierungstemperatur auf den Wirkungsgrad der Solarzellen untersucht. Die Abhängigkeit des EA-Signals #1 und #2 im ER-Spektrum von der Sulfurisierungstemperatur sowie das Auftreten einer Fremdphase im XRD-Spektrum bei einer Sulfurisierungstemperatur von 400 °C werden mit dem Schichtmodell aus Abschnitt 5.4.2 erklärt.

Der Ansatz für die Optimierung der Schichtqualität über die Sulfurisierungstemperatur ist die Phasenumwandlung vom CuS zu Cu<sub>2-8</sub>S bei 507 °C (siehe Abschnitt 5.4.1). Das Modell ist, daß bei kleineren Temperaturen als 507 °C der Precursor beim Hochfahren der Temperatur zu In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und CuS reagiert und die Sulfide bei entsprechend hohen Temperaturen zu defektreichem CuInS<sub>2</sub> umgesetzt werden. Die Reaktion findet quasi unter indiumreichen Bedingungen statt, da In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mit CuS reagiert, anstatt mit Cu<sub>2</sub>S. Das überschüssige CuS segregiert an der Probenoberfläche. Bei Temperaturen überhalb von 507 °C dagegen liegen die Sulfide In<sub>2,8</sub>S<sub>4</sub> und Cu<sub>2-8</sub>S vor, deren Zusammensetzungen nahe der idealen Verbindungen In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Cu<sub>2</sub>S liegen. ER-Messungen und XRD-Untersuchungen zeigen, daß bei Sulfurisierungstemperaturen größer 507 °C das CuInS<sub>2</sub> der besten Kristallinität und der geringsten Konzentration an intrinsischen Kupfer-Leerstellen (Akzeptoren) und Schwefel-Leerstellen (Donatoren) entsteht. Der p-Leitungstyp der sequentiell hergestellten CuInS<sub>2</sub>-Schichten zeigt ein Überwiegen der Kupfer-Leerstellen an.

Aus der Schmelze (Travelling-Heater-Methode) hergestellte einkristalline  $CuInS_2$ -Proben weisen dagegen n-Typ auf (z.B. [Jaga 80]). In [Hsu 90a] wird der Leitungstyp in Abhängigkeit von einer zusätzlichen Temperung in Schwefelatmosphäre dargestellt. Durch die Temperung in Schwefelatmosphäre wird ein Übergang von n-Leitungstyp zu p-Leitungstyp gemessen. In einem Modell wird von kompensiertem Material ausgegangen. Die intrinsischen Defektpaare sind akzeptorische Kupfer- und donatorische Schwefel-Leerstellen. Das Tempern in Schwefelatmosphäre führt zu einem Abbau der Schwefel-Leerstellen bei einer gleichzeitigen Schaffung von Kupfer-Leerstellen, was zu einer Umwandlung zu p-Typ CuInS<sub>2</sub> führt (siehe auch Abschnitt 2.2).

Die Abb. 5.24 zeigt die Abhängigkeit der ER-Signale von der Sulfurisierungstemperatur der Precursor. Die Sulfurisierungstemperatur wird zwischen 400 ... 550 °C variiert. Die Meßgraphen sind zur besseren Übersicht um jeweils denselben Wert gegeneinander nach oben verschoben. Mit höherer Sulfurisierungstemperatur fällt die Intensität der EA-Struktur #1 der Akzeptor-Donator-Übergänge auf fast Null ab. Die Intensitäten der EA-Struktur #2 und des ER-Signales #3 steigen dagegen mit größerer Sulfurisierungstemperatur an. Der Übersichtlichkeit halber ist der Graph zu 400 °C (f) unter die Graphen der bei 550 °C sulfurisierten Proben abgebildet, um eine Überschneidung der Graphen (a) und (f) zu vermeiden sowie einen besseren Vergleich zu ermöglichen. Die Intensität des EA Signales #1 ist bei einer Sulfurisierungstemperatur von 450 °C (a) maximal und wird bei 400 °C abgeschwächt. Bei 550 °C ist zusätzlich der Vergleich von einer Sulfurisierungsdauer von 60 min (c) und 30 min (d) gezeigt. Der Wirkungsgrad der Solarzelle und die Leerlaufspannung der Solarzelle wird bei der Sulfurisierungstemperatur der CuInS<sub>2</sub>-Filme von 550 °C maximal, nimmt jedoch für eine längere Sulfurisierungsdauer wieder ab (siehe Tab. 5.8). Entsprechend des größeren eingebauten Feldes steigt die Intensität des ER Signales #3 der Bandlücke von CuInS<sub>2</sub> in Graph (d) im Vergleich zu Graph (a) und (f) stark an und zeigt ausgeprägtere Extrema. Für die gesamte Variation der Sulfurisierungstemperatur zeigt sich diese Tendenz sehr deutlich: Mit höherer Sulfurisierungstemperatur steigt die Leerlaufspannung der Zellen und entsprechend deutlich ausgeprägter wird das ER-Signal #3 und das EA-Signal #2.



**Abb. 5.24**: ER-Spektren an CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen mit Variation der Sulfurisierungstemperatur bei festem Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor von 1,2. Einfallswinkel bei der ER-Messungen:  $\varphi_1 = 10^\circ$ . Angabe der Probenummer in Klammern:

(a) 450 °C, 60 min (74-24), (b) 500 °C, 60 min (74-9), (c) 550 °C, 60 min (74-37),

(d) 550 °C, 30 min (74-40), (e) 550 °C, 30 min,  $\varphi_1 = 60^\circ$  (74-40),

(f) 400 °C, 60 min (74-1), (g) PR an epitaktischem  $CuInS_2$  auf Silizium-Substrat (F13A)

Die Abhängigkeit der Intensität des EA-Signales #2 von der Leerlaufspannung und der energetische Abstand zum ER-Signal #3 deutet auch hier darauf hin, daß es sich um Elektroabsorption des Bandlückenüberganges handelt (siehe Abschnitt 4.3.1).

Die Bestimmung der Bandlückenenergie erfolgt unter großem Einfallswinkel, um den Einfluß der EA-Strukturen zu unterdrücken (Abschnitt 5.2.2). Die in der Tabelle 5.8 dargestellten Werte sind aus ER-Messungen bei einem Einfallswinkel von 60° durch Anpassung mit einer TDL-Funktion ermittelt (siehe gestrichelte Kurven in den Graphen (e) und (g) in Abb. 5.24). Die Abweichung der Bandlückenenergie von 1,51 eV bei einer Sulfurisierungstemperatur von 450 °C auf 1,53 eV bei 550 °C rührt von der noch vorhandenen Überlagerung mit dem EA-Peak #2 her. Erst bei einem Einfallswinkel von 80° ergibt sich ebenfalls eine Bandlückenenergie von 1,51 eV (vgl. Abb. 5.8).

Sulfurisierungs-	E <sub>krit</sub>	Г	Wirkungsgrad	Leerlaufspan-	Kurzschluß-
bedingungen			der Solarzelle η	nung $V_{\rm oc}$	strom I <sub>sc</sub>
(Probennummer)	/eV	/meV	/%	/V	/mA
400 °C, 60 min (74-1)	-	-	$0,9 \pm 0,1$	242 ± 17	$5,9 \pm 0,3$
450 °C, 60 min (74-24)	1,510	61	$5,8 \pm 0,4$	609 ± 8	$9,3 \pm 0,1$
500 °C, 60 min (74-9)	1,516	47	$7,7 \pm 0,5$	656 ± 9	9,6 ± 0,1
550 °C, 30 min (74-40)	1,523	41	$8,6 \pm 0,5$	698 ± 4	$9,0 \pm 0,4$
550 °C, 60 min (74-37)	1,525	44	$6,0 \pm 0,1$	653 ± 2	$9,9 \pm 0,2$
epi-CuInS <sub>2</sub> (F13A)	1,529	39	-	-	-

**Tab. 5.8:** Ergebnisse der Anpassung der ER-Messungen bei einem Einfallswinkel  $\varphi_1$  von 60° an den in Abb. 5.24 vermessenen Proben. Die angegebenen Leerlaufspannungen und Kurzschlußströme sind Mittelwerte aus den 8-Zellen zu je 0,5 x 1 cm<sup>2</sup> pro Probenstreifen (ohne Ausreißerwerte). Die Anpassung für Probe F13A erfolgte an dem PR-Spektrum (10°).

Der unterste Graph (g) in Abb. 5.24 zeigt eine PR-Messung an epitaktischem  $CuInS_2$  (MBE) auf Silizium-Substrat ohne Fensterschichten ZnO und CdS als oberste Schichten. Die Phasenlage des PR-Signales der Bandlücke unterscheidet sich von den ER-Messungen an den Solarzellen aus dem sequentiellen Prozeß wegen des fehlenden Interferenzeffektes an den Fensterschichten ZnO und CdS (siehe Abschnitt 5.2.2). Die Schichtdicke des epi-CuInS<sub>2</sub> beträgt etwa 3 µm, wie die der sequentiell hergestellten CuInS<sub>2</sub>-Schichten. Der Einfallswinkel des Lichtstrahls zu der Flächennormalen ist kleiner als 10° für ER- und PR-Messungen. Die PR wird jeweils bei einer Laserwellenlänge von 633 nm und einer Leistung von 1 mW gemessen. Da PR prinzipiell kleinere Signale als ER liefert, ist der Graph (g) in Abb. 5.24 auf das 10fache vergrößert dargestellt. Die epi-CuInS<sub>2</sub>-Schicht zeigt aufgrund der hohen Kristallperfektion und des prinzipiell anderen Wachstumsverfahrens eine sehr glatte Morphologie. Die PR zeigt nur das Signal von der Bandlücke #3 und keine EA-Strukturen.

Das Fehlen der EA-Signale bei der epi-CuInS<sub>2</sub>-Schicht ist auf die geringere Reflexion an der Probenrückseite (Grenzfläche zwischen CuInS<sub>2</sub> und Silizium im Gegensatz zu der Grenzfläche zwischen CuInS<sub>2</sub> und Molybdän bei den Solarzellen) und zum anderen auf die bessere Kristallinität des epitaktischen CuInS<sub>2</sub> zurückzuführen. Die geringe Defektdichte gerade an der Oberfläche der epi-CuInS<sub>2</sub>-Schicht drückt sich auch darin aus, daß die Oberflächenbandverbiegung durch das gechoppte Laserlicht moduliert werden kann und zu einem sehr scharfen PR-Signal des Bandlückenüberganges führt. Im Gegensatz dazu ist PR an den CuInS<sub>2</sub>-Filmen aus dem sequentiellen Prozeß nur zu messen, wenn die Heteropartner CdS und ZnO aufgebracht sind und ein entsprechend großes modulierbares eingebautes Feld am pn-Übergang erzeugen. Das Wachstum der epi-CuInS<sub>2</sub>-Schicht wird in [Hung 96; Su 98] beschrieben.



**Abb. 5.25**: XRD-Spektren geätzter  $\text{CuInS}_2$ -Filme, hergestellt aus Precursorn mit einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 1,2 und bei verschiedenen Sulfurisierungstemperaturen und verschiedenen Prozeßzeiten, Probennummern sind in Klammern angegeben: (**a**) 550 °C, 30 min (74-41), (**b**) 500 °C, 60 min (74-30), (**c**) 450 °C, 60 min (74-25), (**d**) 400 °C, 60 min (74-2). Zum Vergleich: (**e**) XRD-Spektrum von CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> nach JCPDS 24-361 [JCPD 94].

**Abb. 5.25** (a) bis (d) zeigt die XRD-Spektren der  $\text{CuInS}_2$ -Proben, die mit den in Abb. 5.24 zusammen hergestellt, aber nicht zu fertigen Solarzellen weiter prozessiert wurden. Wie bei abnehmendem Kupfer-Indium-Verhältnis sinkt die Kristallinität mit abnehmender Sulfurisierungstemperatur. Die XRD-Reflex-Paare (z.B. (116) und (312)) werden deshalb bei geringer Sulfuriserungstemperatur nicht mehr aufgelöst. Bei einer Sulfurisierungstemperatur von 400 °C treten zusätzliche Reflexe einer Fremdphase auf. Die Peak-Positionen sind identisch mit denen der CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-Fremdphase bei der Variation des Kupfer-Indium-Verhältnisses (Abb. 5.21). In Abb. 5.25 (e) ist das JCPDS XRD-Spektrum von CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> dargestellt. REM-Aufnahmen zeigen mit abnehmender Sulfurisierungstemperatur wie bei der Kupfer-Indium-Variation eine feinkörnige Struktur an der Oberfläche der Probe. Diese feinkörnige Struktur tritt ebenso bei einer Sulfurisierungstemperatur von

500 °C und Sulfurisierungsdauer von 60 min auf, jedoch mit geringerer Flächendeckung. Bei einer Sulfurisierungstemperatur von 550 °C und 30 min verschwindet sie dagegen vollständig (Abschnitt 7.6).

Die QE-Messungen in Abb. 5.26 zeigen mit abnehmender Sulfurisierungstemperatur eine Schulter in der Absorptionskante des  $CuInS_2$ , analog zu den QE-Messungen an Proben mit abnehmendem Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor. Die Bildung der Schulter korreliert deutlich mit der Bildung der feinkörnigen Struktur bei Sulfurisierungstemperaturen unterhalb von 500 °C, die mit Rasterelektronenmikroskopuntersuchungen gefunden werden.

Der Vergleich von ER-Messungen an Proben aus gleichen Prozeßläufen bei einer Sulfurisierungstemperatur von 500 °C und einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 1,2 ergibt eine deutliche Streuung der Intensitätsverteilung unterhalb der Bandlücke. Für den einen Teil der Proben ist der EA-Peak #1 größer als der Peak #2 und für den anderen Teil überwiegt der EA-Peak #2 (vgl. Abb. 5.4, 5.19 und 5.24). Die Proben zeigen bei diesen Prozeßbedingungen auch bezüglich der Morphologie eine deutliche Streuung im Anteil der feinkörnigen Strukturen. Dies steht im Einklang mit dem vorgestellten Modell, daß bei einer Prozeßtemperatur von 500 °C ein Übergang im Probenwachstum durch die Phasenumwandlung von CuS zu Cu<sub>2-8</sub>S stattfindet.



**Abb. 5.26**: Quantenausbeute-(QE)-Spektren an  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen mit Variation der Sulfurisierungstemperatur, Angabe der Probennummer in Klammern: 400 °C (74-1), 450 °C (74-24), 500 °C (74-9), 550 °C (74-37). Weitere Herstellungsparameter: Sulfurisierungsdauer 60 min, Precursor-Zusammensetzung 1,2.

## 6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden  $CuInS_2$ -Solarzellen mit der Schichtfolge ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>/Molybdän/Glassubstrat mit Elektroreflexion (ER) charakterisiert. Die Herstellung der  $\mu$ -kristallinen CuInS<sub>2</sub>-Dünnfilme erfolgte mit einem neuen sequentiellen Verfahren. Dieser Prozeß verbindet durch eine Kombination aus Sputterdeposition eines Kupfer-Indium-Precursors und einem anschließenden Reaktionsschritt in elementarem Schwefeldampf bei 500 ... 550 °C (Sulfurisierungsschritt) eine hohe Abscheiderate der Schichten mit guter Skalierbarkeit auf größere Flächen.

Wichtige Ziele der Solarzellen-Herstellung sind ein hoher Wirkungsgrad  $\eta$  und eine hohe Leerlaufspannung  $U_{\rm OC}$ . Das Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursorschichten und die Sulfurisierungsbedingungen wurden in Hinblick auf diese Zielgrößen variiert.

Die Stabilität des sequentiellen Prozesses wurde wesentlich durch die Schichthaftung des CuInS<sub>2</sub> auf dem Molybdän-Rückkontakt einerseits und der Haftung des Molydäns auf dem Glassubstrat andererseits bestimmt. Die Haftung zwischen CuInS<sub>2</sub> und Molybdän hängt wesentlich von der Verspannung der Schichten ab. Molybdän-Filme, die bei Sputterparametern abgeschieden wurden, die ein kompaktes Schichtwachstum und entsprechend hohe Leitfähigkeit der Schicht liefern, haften unzureichend auf dem Glassubstrat. Dies machte die Einführung einer dünnen Haftschicht zwischen Molybdän und Glas erforderlich. Die Realisierung eines stabilen Rückkontaktes geringer Verspannung ermöglichte erst die Herstellung von CuInS<sub>2</sub>-Filmen aus Precursorn mit einem Kupfer-Indium-Verhältnis größer als 1,2, mit denen im Ergebnis die höchsten Wirkungsgrade erzielt wurden. CuInS<sub>2</sub>-Schichten aus Precursorn mit einem Kupfer-Indium-Verhältnis größer als 1,2, die direkt auf Glas abgeschieden wurden, zeigten eine unzureichende Schichthaftung.

In diesem Zusammenhang wurde eine Analytik wichtig, mit der trotz lichtundurchlässigen Molybdän-Rückkontaktes und nach der Abscheidung der Fensterschichten CdS und ZnO noch Informationen von der CuInS<sub>2</sub>-Absorberschicht gesammelt werden konnten. Als schnelle und zerstörungsfreie Charakterisierungsmethode wurde die ER eingeführt, mit der eine von den Prozeßparametern unabhängige Bandlücke von 1,515 meV mit einer Meßgenauigkeit von  $\pm 10$  meV bestimmt wurde.

Bei den untersuchten CuInS<sub>2</sub>-Dünnfilmsolarzellen trat zusätzlich zu dem ER-Signal auch Elektroabsorption (EA) auf, die zum Monitoren von Defekten angewendet wurde. Winkelabhängige ER-Messungen ermöglichten eine Separation des ER-Signals von zwei dominanten EA-Strukturen [Henn 97]. Der Vergleich von ER-Messungen mit Photolumineszenzmessungen ermöglichte die Zuordnung der EA-Struktur bei 1,42 eV zu einem Akzeptor-Donator -Übergang (Kupfer-Leerstelle zu Schwefel- Leerstelle) [Henn 98]. Die zweite Struktur bei 1,47 eV wurde mit EA des Bandlücken-Überganges erklärt.

Bei Temperaturen unterhalb von 100 K trat in den ER-Spektren bei Energien größer der Bandlücke von CuInS<sub>2</sub> zusätzlich ein Photolumineszenz-Plateau auf. Das bei der ER-Messung einfallende Licht ist in diesem Energiebereich in der Lage, Elektronen über die Bandlücke anzuregen und verursacht Photolumineszenz. Die Ladungsträger-Rekombination und damit die Photolumineszenz kann mit der von außen angelegten Wechselspannung periodisch moduliert werden. Das hierbei entstehende Plateau fiel deutlich größer als bei einkristallinen defektärmeren Proben aus [Hsu 90a].

ER-Messungen an Solarzellen-Proben aus einer Prozeßvariation zeigten, daß mit größerem Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor und höherer Sulfurisierungstemperatur die EA-Strukturen der Akzeptor-Donator-Übergänge stark reduziert wurden. Im Ergebnis zeigten diese Solarzellen einen höheren Wirkungsgrad.

Die relativen Intensitäten der EA-Strukturen schwankten bei einer Sulfurisierungstemperatur von 500 °C am stärksten. Wesentlich einheitlicher waren die Ergebnisse bei höheren Temperaturen, wobei die EA-Struktur des Akzeptor-Donator-Überganges verschwand und auch durch Röntgenbeugungsmessungen eine bessere Kristallinität und mit Rasterelektronenmikroskopie größere Kristallitdurchmesser zu beobachten waren. Dieser Temperaturbereich korreliert mit einer Phasenumwandlung des CuS zu Cu<sub>2-0</sub>S, das zusammen mit dem In<sub>2.8</sub>S<sub>4</sub> im Sulfurisierungsprozeß zu defektarmem CuInS<sub>2</sub> reagieren kann.

Es wurde ein Schichtmodell [Henn 01] vorgestellt, mit dem das Verschwinden des ER-Signales der CuInS<sub>2</sub>-Bandlücke für ein Precursor-Kupfer-Indium-Verhältnis kleiner als 0,9 und Sulfurisierungstemperaturen unterhalb 450 °C erklärt werden kann. Für diese Prozeßparameter wurde mit Röntgenbeugungsmessungen CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> als Fremdphase nachgewiesen, das eine geringere Bandlücke als CuInS<sub>2</sub> aufweist und in der Literatur als intrinsischer n-Halbleiter angegeben wird. Aufgrund der Absorption in der CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-Oberflächenfremdphase ist kein ER-Signal der CuInS<sub>2</sub>-Schicht zu messen. Zum anderen konnte von der n-leitenden CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-Phase kein ER-Signal gemessen werden, da zwischen ihr und den n-leitenden Fensterschichten CdS und ZnO keine Feldmodulation möglich ist.

In diesem Rahmen wurde abweichend von den Gleichgewichts-Phasendiagrammen auch für ein Kupfer-Indium-Verhältnis im Bereich 1,0 ... < 1,4 und für Sulfurisierungstemperaturen  $\leq 500^{\circ}$ C das Auftreten der CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-Fremdphase postuliert, das durch Quantenausbeutemessungen bestätigt wurde. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen an Bruchkanten der CuInS<sub>2</sub>-Schichten zeigten an der Oberfläche Kristallite einer anderen Morphologie als CuInS<sub>2</sub>, die der Fremdphase zugeordnet wurden.

Für ein Kupfer-Indium-Verhältnis der Precursor von 1,8, einer Sulfurisierungstemperatur von 550 °C und einer Sulfurisierungsdauer von 30 min wurde ein Solarzellenwirkungsgrad von 11,1 % und bezogen auf die aktive Solarzellen-Fläche ein Wirkungsgrad von 12,5 % erzielt [Klae 98b]. Der in Freiburg (Frauenhofer ISE) bestätigte Wirkungsgrad ist der bislang höchste für CuInS<sub>2</sub> gemessene. Die Leerlaufspannung dieser Solarzelle beträgt 728 mV, die Kurzschlußstromdichte 21,4 mA und der Füllfaktor 70,9 %.

Die Sulfurisierungsbedingungen aus genannten Optimierungsschritten konnten mit gleichem Aufbau weiter auf 8 min bei ca. 600 °C und unverändert hohem Wirkungsgrad reduziert werden [Klae 98a]. Im Ausblick verspricht ein RTP-Prozeß durch das schnellere Aufheizen auf den für das Wachstum günstigeren Bereich überhalb 500 °C noch bessere Ergebnisse. In ersten Vorversuchen konnte mit einem RTP-Prozeß bei 600 °C die Prozeßzeit unter 1 min verkürzt werden, um vollständig zu CuInS<sub>2</sub> umgesetzte Schichten zu erhalten.

# 7. Anhang

## 7.1 Daten zum CulnS<sub>2</sub>

In diesem Abschnitt sind Literaturwerte zur Bandlücke von  ${\rm CuInS}_2$  zusammengestellt.

Т	$E_0$	$\Gamma(E_0)$	$E_0 + \Delta_0^{\dagger}$	$\Gamma(E_0 + \Delta_0)$	Meßmethode,	Literatur
/K	/eV	/meV	/eV	/meV	Herstellungsverfahren	
300	~ 1,53	$ \Delta_0 : 0$	,002		EER, keine weiteren	[Shay 71], [Tell
					Angaben	71]
					Abkühlen der stöchiometri-	
					schen Schmelze	
77	$ \Delta_0 $ : 0,	002, als	s Abstanc	l der	PR, je zwei Minima und	
	Minim	a			Maxima aufgelöst	
77	1,537	-	-1,555	-	Reflexion (Exziton),	
2	1,536	1,3		3,0	gedämpfte Oszillatoren	
77	1,538				PL (Exziton)	
300	1,529	54	-	-	EER, 1xTDL, $m = 2,5$	[Hsu 86]
					travelling-heater	
					1:1,064:2,001	
300	1.535	-	-	-	extrapoliert zu	
	,				1:1:2 Stöchiometrie	
291	1.521	41.8	1.589	42.8	ER* (Schottky-Kontakt.	[Hsu 88]
	,	,		,	Gold, n-Typ CuInS <sub>2</sub> ),	
					2xTDL. m = 2.5	
					travelling-heater	
10	1,534	35.7	1,589	36,9	0	
300	1.518	-	1.541	_	PR. 2xGFF. $m = 2.5$	[Hsu 90a]
200	1,010		1,0 11		travelling-heater	
					au, oning nouter	
80	1,534	-	1,555	_		
10	1,532	12,5	1,551	10,0	unbehandelt (n-Typ)	
10	1,535	10,0	1,555	9,0	S-annealed (p-Typ)	

Т	$E_0$	$\Gamma(E_0)$	$E_0 + \Delta_0^{\dagger}$	$\Gamma(E_0 + \Delta_0)$	Meßmethode,	Literatur
/K	/eV	/meV	/eV	/meV	Herstellungsverfahren	
300	1,510	-	1,535	-	PR, 2xGFF, $m = 2,5$ travelling-heater	[Hsu 93]
80	1,526	-	1,546	-		
10	1,524	-	1,543	-		
80	1,537	5,8	1,555	7,8	PR, 2xFDL, $m = 2$ (Wannier Exziton) gradient freeze in Quarzampulle 1,008:1	[Ange 94]

† Da für CuInS<sub>2</sub>, anders als bei den meisten anderen Chalkopyriten, nur eine Spin-Bahn-Aufspaltung gefunden wird, treten an der Bandlücke nur zwei Übergangsenergien auf. Die Übergangsenergien an der Bandlücke werden mit  $E_0$  und  $E_0 + \Delta_0$  bezeichnet, wie bei den binären II-VI- bzw. III-V-Verbindungen. Die hexagonale Form des CdS ist eine Ausnahme (siehe Abschnitt 7.2). Tritt zusätzlich noch eine Aufspaltung  $\Delta_{cf}$  durch Kristallfeldanisotropie auf (Kristallachse c  $\neq$  2a), so werden die Übergänge nach [Tell 71] A, B, C genannt.

\* Die Spektren sind auch bei tiefen Temperaturen nicht gut aufgelöst.

### 7.2 Material-Daten

In diesem Abschnitt werden wichtige optische und elektrische Eigenschaften der verwendeten Halbleiter und des Glassubstrates zusammengestellt.

Formelzeichen	Wert	Literatur / Bemerkung		
CdS (Greenockit)				
Greenockit, natürlich vorkomn	z.B. [Hofm 73]			
Wurtzitstruktur (hexagonal)				
CdS tritt bei Epitaxie ebenso in	[Furl 97]			
Zinkblendenstruktur auf.				
Brechungsindex (hexagonal)	0.74 (515			
$n_0$	2,74 (515 nm)	[Choy 82]		
	2,49 (600 nm)	300 K		
	2,33 (1050 nm)	vgl. auch		
n <sub>e</sub>	2,73 (515 nm)	[Vaug 78]		
	2,51 (600 nm)			
	2,35 (1050 nm)			
Bandlücke E <sub>g</sub> /eV (k.A.)	2,42 (300 K) direkt	[Sze 81] (häufig in anderer		
	2,56 (0 K)	Literatur verwendete Werte)		
Bandlücke $E_g$ /eV (hex.)	A 2,485 (293 K)	[Bros 82] aus Reflexions-		
A, B, C durch Kristallfeld-	A 2,582 (4,2 K)	messungen (exciton		
und Spin-Bahn-Aufspaltung	B 2,500 (293 K)	reflectance),		
	B 2,598 (4,2 K)	siehe auch [Made 96];		
	С 2,554 (293 К)	Elektrolyt-ER bei RT zeigt		
	С 2,655 (4,2 К)	3 Übergänge [Guts 67]		
CuInS <sub>2</sub> (Roquesit)				
Chalkopyritstruktur [Kauf 95]				
Brechungsindex				
$n_0$	2,79 (900 nm)	[Böhm 96], [Shay 75]		
	2,72 (1000 nm)			
n <sub>e</sub>	2,77 (900 nm)			
	2,70 (1000 nm)			
Schmelzpunkt	1270 1320	[Böhm 96]		
Natron-Kalk-Glas				
Brechungsindex n	1,51	Berliner Glas		

Formelzeichen	Wert	Literatur / Bemerkung
ZnO		
Wurtzitstruktur		z.B. [Hofm 73]
Brechungsindex $n_0$	2,05 (500 nm)	[Choy 82]
	2,00 (600 nm)	
	1,96 (800 nm)	
	1,94 (1000 nm)	
Brechungsindex $n_{\rm e}$	2,07 (500 nm)	[Choy 82]
	2,01 (600 nm)	
	1,98 (800 nm)	
	1,96 (1000 nm)	
Bandlücke E <sub>g</sub> /eV	3,35 (300 K) direkt	[Sze 81]
6	3,42 (0 K)	
<b>ZnS</b> (Sphalerit)		
Sphalerit ist auch unter dem N	amen Zinkblende bekannt.	z.B. [Hofm 73]
ZnS kommt auch in der Wurtz	zitstruktur vor.	
Bandlücke $E_{g}$ /eV	3,68 (300 K) direkt	[Sze 81]
	3,84 (0 K)	



#### 7.3 Farbtafel (CIE-Modell)

**Abb. 7.1:** Dargestellt ist das zweidimensionale CIE (Commission Déclairage)-Modell, das eine Farbe durch die Normfarbwerte X, Y definiert.

Das in **Abb. 7.1** dargestellte CIE-Modell [Küpp 88] wird zur Bezeichnung der Interferenzfarben in Abschnitt 5.2 herangezogen. Der Bereich zwischen 380 nm und 780 nm wird als Spektralfarbenzug (fette Linie) bezeichnet und stellt den Bereich des sichtbaren Lichts dar. Ihm zugeordnet sind die Farbempfindungen, die vom menschlichen Auge wahrgenommen werden. Die Verbindungslinie zwischen 380 nm und 780 nm wird als Purpur- oder Magentagerade bezeichnet und entspricht dem Farbeindruck, der durch die additive Farbmischung entsteht. Die Farbvalenzen der Purpurgeraden entsprechen keinen physikalischen Wellenlängen. E bezeichnet den Weißpunkt.

## 7.4 Geräteliste (siehe Abschnitt 5.1)

ao-Modulator	von Laser Components, LM110 Isle Optics,
	akusto-optischer Modulator-Kopf
DC-Voltmeter	Prema 4000, Digital Multimeter
Bandkantenfilter für PR	RG8, zum Ausblenden des Laserstreulichtes
Halogenlampe	Xenophot HLX 12V 100W, Halogenlampe
Kryostat	CTI Cryogenics 8200 Compressor,
	watercooled
	Model 22/350C Kaltkopf
	von Janis Research Company Inc.
Labview	Labview 4.01 National Instruments
Laser	Polytec PL-790P 10 mW, HeNe-Laser
Lock-In-Verstärker	Stanford Research Systems, Model SR830
	DSP Lock-In Amplifier
Monochromator	Carl Zeiss Jena Prismen-Monochromator
Neutraldichtefilter	Melles Griot FNQ Neutraldichtefilter
Pulsgenerator	Hewlett Packard, HP 8112A Pulse Generator
	50 MHz
Quecksilberdampflampe (Emissionslinien)	404,7 nm
	435,8 nm
	546,0 nm (grün)
	576,9 nm (gelb)
	1014,0 nm
Schrittmotorsteuerung	ST70 Schrittmotorsteuerung, HMI Eigenbau
	Vextra 2-Phasen, 1,8°/Step Schrittmotor
Si-Detektor	Elektronik-Manufaktur Mahlsdorf
	[Fran 95]
	Detektorkopf mit integriertem Vorverstärker
Spannungsquelle für Lampe	Knürr-Heinzinger LNG 16V-12A
	Spannungsquelle
Temperaturkontroller	Lakeshore Temperature Controller 330
	Autotuning
Treiber für ao-Modulator	Laser Components, MD 110A

Abb.		Bem.	Funktion	$E_{krit}/eV$	Γ/meV	С	$\vartheta$ /rad
5.3	(a)	einkristallines	TDL <sub>1</sub>	1,512	38	1,75.10-8	2,96
		CuInS <sub>2</sub>	$TDL_2$	1,574	55	$1,15 \cdot 10^{-8}$	0,21
		siehe Gl. (4.37)	$\mathrm{GFF}_1$	1,512	38	$C_{3}, C_{2}, C_{1}$	2,96
		siehe Gl. (4.35)	$TDL_1$	1,512	38	1,75.10-8	2,96
			$SDL_1$	1,512	38	7,60.10-8	2,96
			$FDL_1$	1,512	38	5,19.10-7	2,96
			GFF <sub>2</sub>	1,574	55	$C_{3}, C_{2}, C_{1}$	0,21
			TDL <sub>2</sub>	1,574	55	1,15.10-8	0,21
			SDL <sub>2</sub>	1,574	55	2,02.10-8	0,21
			FDL <sub>2</sub>	1,574	55	1,23.10-6	0,21
	(b)		TDL <sub>einzel</sub>	1,525	42	2,0.10-8	3,70
	(c)		TDL <sub>1</sub>	1,506	50	$3,1.10^{-8}$	2,00
			TDL <sub>II</sub>	1,535	53	3,3.10-8	5,06
5.5	(b)	μ-kistallines	TDL <sub>1</sub>	1,519	39	6,2.10-7	2,90
		CuInS <sub>2</sub>	$TDL_2$	1,567	55	5,9·10 <sup>-7</sup>	0,20
	(c)	-	TDL <sub>einzel</sub>	1,535	46	9,4·10 <sup>-8</sup>	4,35
5.8	(a)	µ-kistallines	TDL <sub>einzel</sub>	1,521	44	1,2.10-6	4,34
	(b)	CuInS <sub>2</sub>	TDL <sub>einzel</sub>	1,532	44	$1, 1.10^{-6}$	4,16
	(c)		TDL <sub>einzel</sub>	1,525	32	1,0.10-7	1,11
	(d)		TDL <sub>einzel</sub>	1,518	33	$1,0.10^{-8}$	5,53
	(e)		TDL <sub>einzel</sub>	1,533	34	5,0·10 <sup>-7</sup>	2,67
5.9	(a)	µ-kistallines	TDL <sub>1</sub>	1,523	35	5,2.10-7	1,70
		CuInS <sub>2</sub>	TDL <sub>2</sub>	1,565	50	5,5.10-7	5,20
5.10	(a)	µ-kistallines	$\text{TDL}_{\text{einzel}}\left(1\right)$	1,511	43	9,3·10 <sup>-7</sup>	5,58
		CuInS <sub>2</sub>	$\text{TDL}_{\text{einzel}}\left(2\right)$	1,530	41	6,5·10 <sup>-7</sup>	0,56
	(d)		TDL <sub>einzel</sub> (3)	1,511	43	$1,4.10^{-7}$	3,75
5.24	(e)	$\mu$ -kistallines CuInS <sub>2</sub>	TDL <sub>einzel</sub>	1,523	39	1,3.10-7	4,70
	(g)	epi- CuInS <sub>2</sub>	TDL <sub>einzel</sub>	1,529	39	3,5.10-8	2,40

## 7.5 Anpassungsparameter



**Abb. 7.2**: Darstellung der drei Anteile TDL, SDL und FDL ((a1) bzw. (b1)) zu den zwei GFF-Funktionen  $GFF_1$  (a2) und  $GFF_2$  (b2) für die Anpassung des PR-Spektrums von einkristallinem  $CuInS_2$  aus Abb. 5.3.



#### 7.6 REM-Bilder zur Prozeßvariation



#### 7.7 JCPDS XRD-Spektren

Abb. 7.3: Zusammenstellung der prinzipiell in Frage kommenden Pulver-XRD-Spektren aus der Literatur (links bezeichnet mit JCPDS-Nummer und dem Namen der Verbindung, [JCPD 94]) zur Erklärung der gemessenen XRD-Spektren von Probe 66-2 und Probe 74-2 (KCN geätzte CuInS<sub>2</sub>-Proben aus dem sequentiellen Prozeß auf mit Molybdän beschichtetem Glassubstrat, siehe Abschnitt 5.4.2 und 5.4.3). Die JCPDS-Spektren sind jeweils auf die Peak-Intensität des stärksten Peaks (100%) normiert. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Spektren mit CuInS<sub>2</sub>, Molybdän, CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> und Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> erklärt.

#### 7.8 Quantenausbeute





(b) Proben: 0,9 (66-10), 1,2 (66-28), 1,4 (66-40) und 1,8 (66-46)

**Abb. 7.4**: Quantenausbeute-(QE)-Spektren von  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen mit Variation der Precursor-Zusammensetzung für zwei verschiedene Sulfurisierungsbedingungen ((a) 550 °C, 30 min und (b) 500 °C, 60 min). Bei 550 °C und 30 min ist die Streuung zwischen den Plateau-Werten minimal. Bei einem Kupfer-Indium-Verhältnis von 1,2 ist im Vergleich zu Abb. (a) die Schulter im Bereich von 860 nm deutlich reduziert. Für beide Abbildungen gilt, je größer das Kupfer-Indium-Verhältnis, desto steiler die Flanke der QE zwischen 800 nm und 900 nm.

### 7.9 Formelzeichen

beVDeformationspotential der Chalkopyrit-Elementarzelle (Abschnitt 2.2) $\vec{B}$ Vs/m²magnetische Flußdichte (in Tesla, T)cm/sLichtgeschwindigkeit im VakuumC-Amplitudenfaktor für $\Delta R/R$ , siehe Gleichung (4.34) $c_M$ m/sLichtgeschwindigkeit in Materie $d_{\alpha}$ mEindringtiefe, Wegstrecke in Materie, nach der die Intensität auf abgeklungen ist.dmProbendickee-Eulersche Zahl, 2,71828 (als Basis einer Exponentialfunktion)eCElementarladung, 1,602189·10 <sup>-19</sup> C $ \vec{e} $ keineEinheits-RichtungsvektorEJEnergie; Energie eines Photons der Wellenlänge $\lambda : E = hv = hc.$ eVeventialgefälle von 1V aufnimmt	1/e
$\bar{B}$ Vs/m²magnetische Flußdichte (in Tesla, T) $c$ m/sLichtgeschwindigkeit im Vakuum $C$ -Amplitudenfaktor für $\Delta R/R$ , siehe Gleichung (4.34) $c_M$ m/sLichtgeschwindigkeit in Materie $d_{\alpha}$ mEindringtiefe, Wegstrecke in Materie, nach der die Intensität auf abgeklungen ist. $d$ mProbendicke $e$ -Eulersche Zahl, 2,71828 (als Basis einer Exponentialfunktion) $e$ CElementarladung, 1,602189·10 <sup>-19</sup> C $ \vec{e} $ keineEinheits-Richtungsvektor $E$ JEnergie; Energie eines Photons der Wellenlänge $\lambda : E = hv = hc$ , eVevEnergie in Elektronenvolt; die Energie, die ein Elektron in einem Potentialgefälle von 1V aufnimmt	1/e
$\overline{B}$ Vs/m²magnetische Flußdichte (in Tesla, T) $c$ m/sLichtgeschwindigkeit im Vakuum $C$ -Amplitudenfaktor für $\Delta R/R$ , siehe Gleichung (4.34) $c_M$ m/sLichtgeschwindigkeit in Materie $d_{\alpha}$ mEindringtiefe, Wegstrecke in Materie, nach der die Intensität auf abgeklungen ist. $d$ mProbendicke $e$ -Eulersche Zahl, 2,71828 (als Basis einer Exponentialfunktion) $e$ CElementarladung, 1,602189·10 <sup>-19</sup> C $ \vec{e} $ keineEinheits-Richtungsvektor $E$ JEnergie; Energie eines Photons der Wellenlänge $\lambda : E = hv = hc$ , eVevEnergie in Elektronenvolt; die Energie, die ein Elektron in einem Potentialgefälle von 1V aufnimmt	1/e /λ
cm/sLichtgeschwindigkeit im VakuumC-Amplitudenfaktor für $\Delta R/R$ , siehe Gleichung (4.34) $c_M$ m/sLichtgeschwindigkeit in Materie $d_{\alpha}$ mEindringtiefe, Wegstrecke in Materie, nach der die Intensität auf abgeklungen ist.dmProbendickee-Eulersche Zahl, 2,71828 (als Basis einer Exponentialfunktion)eCElementarladung, 1,602189·10 <sup>-19</sup> C $ \vec{e} $ keineEinheits-RichtungsvektorEJEnergie; Energie eines Photons der Wellenlänge $\lambda : E = hv = hc$ , eVeVEnergie in Elektronenvolt; die Energie, die ein Elektron in einem Potentialgefälle von 1V aufnimmt	1/e
C-Amplitudenfaktor für $\Delta R/R$ , siehe Gleichung (4.34) $c_M$ m/sLichtgeschwindigkeit in Materie $d_{\alpha}$ mEindringtiefe, Wegstrecke in Materie, nach der die Intensität auf abgeklungen ist.dmProbendickee-Eulersche Zahl, 2,71828 (als Basis einer Exponentialfunktion)eCElementarladung, 1,602189·10 <sup>-19</sup> C $ \vec{e} $ keineEinheits-RichtungsvektorEJEnergie; Energie eines Photons der Wellenlänge $\lambda : E = hv = hch$ eVEnergie in Elektronenvolt; die Energie, die ein Elektron in einem Potentialgefälle von 1V aufnimmt	1/e
$c_M$ m/sLichtgeschwindigkeit in Materie $d_{\alpha}$ mEindringtiefe, Wegstrecke in Materie, nach der die Intensität auf abgeklungen ist. $d$ mProbendicke $e$ -Eulersche Zahl, 2,71828 (als Basis einer Exponentialfunktion) $e$ CElementarladung, 1,602189·10 <sup>-19</sup> C $ \vec{e} $ keineEinheits-Richtungsvektor $E$ JEnergie; Energie eines Photons der Wellenlänge $\lambda : E = hv = hc$ , eVeVEnergie in Elektronenvolt; die Energie, die ein Elektron in einem Potentialgefälle von 1V aufnimmt	1/e -/λ
$d_{\alpha}$ mEindringtiefe, Wegstrecke in Materie, nach der die Intensität auf abgeklungen ist. $d$ mProbendicke $e$ -Eulersche Zahl, 2,71828 (als Basis einer Exponentialfunktion) $e$ CElementarladung, 1,602189·10 <sup>-19</sup> C $ \vec{e} $ keineEinheits-Richtungsvektor $E$ JEnergie; Energie eines Photons der Wellenlänge $\lambda : E = hv = hch$ $eV$ Energie in Elektronenvolt; die Energie, die ein Elektron in einem Potentialgefälle von 1V aufnimmt	1/e -/λ
abgeklungen ist.dmProbendickee-Eulersche Zahl, 2,71828 (als Basis einer Exponentialfunktion)eCElementarladung, 1,602189·10 <sup>-19</sup> C $ \bar{e} $ keineEinheits-RichtungsvektorEJEnergie; Energie eines Photons der Wellenlänge $\lambda : E = hv = hch$ eVEnergie in Elektronenvolt; die Energie, die ein Elektron in einem Potentialgefälle von 1V aufnimmt	·/λ
dmProbendickee-Eulersche Zahl, 2,71828 (als Basis einer Exponentialfunktion)eCElementarladung, 1,602189·10 <sup>-19</sup> C $ \vec{e} $ keineEinheits-RichtungsvektorEJEnergie; Energie eines Photons der Wellenlänge $\lambda : E = hv = hch$ eVEnergie in Elektronenvolt; die Energie, die ein Elektron in einem Potentialgefälle von 1V aufnimmt	·/λ
e-Eulersche Zahl, 2,71828 (als Basis einer Exponentialfunktion)eCElementarladung, 1,602189·10 <sup>-19</sup> C $ \vec{e} $ keineEinheits-RichtungsvektorEJEnergie; Energie eines Photons der Wellenlänge $\lambda : E = hv = hc$ , eVeVEnergie in Elektronenvolt; die Energie, die ein Elektron in einem Potentialgefälle von 1V aufnimmt	·/λ
eCElementarladung, 1,602189·10 <sup>-19</sup> C $ \vec{e} $ keineEinheits-RichtungsvektorEJEnergie; Energie eines Photons der Wellenlänge $\lambda : E = hv = hc$ , eVeVEnergie in Elektronenvolt; die Energie, die ein Elektron in einem Potentialgefälle von 1V aufnimmt	·/λ
$ \vec{e} $ keine Einheits-Richtungsvektor $E$ J Energie; Energie eines Photons der Wellenlänge $\lambda : E = hv = hc$ , eV Energie in Elektronenvolt; die Energie, die ein Elektron in einem Potentialgefälle von 1V aufnimmt	·/λ
<i>E</i> J Energie; Energie eines Photons der Wellenlänge $\lambda : E = hv = hc$ , eV Energie in Elektronenvolt; die Energie, die ein Elektron in einem Potentialgefälle von 1V aufnimmt	·/λ
eV Energie in Elektronenvolt; die Energie, die ein Elektron in einem Potentialgefälle von 1V aufnimmt	
Potentialgefälle von 1V aufnimmt	
i otentiaigerane von i v aanminin	
$\vec{E}$ V/m elektrische Feldstärke (Vektor)	
$ \vec{E} $ V/m Betrag der elektrischen Feldstärke	
$E_0$ eV Energie des Bandabstandes im Zentrum der Brillouin-Zone	
$E_{e}$ eV direkter bzw. indirekter Bandabstand eines Halbleiters	
$\vec{E_{cv}}$ eV Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband	
$E_{krit}$ eV Energie der kritischen Punkte in der kombinierten Zustandsdichte	e
(Van Hove-Singularität)	
$\Delta E_{krit}$ eV Änderung der Übergangsenergie des kritischen Punktes infolge	
piezoelektrischer Verspannung sowie Elektrostriktion von Defek	ten.
$E_x$ V/m x-Komponente des elektrischen Feldes	
FF % Füllfaktor einer Solarzelle (siehe z.B. [Würf 95])	
exp - Exponentialfunktion zur Basis <i>e</i>	
$f_M$ Hz Modulationsfrequenz	
<i>h</i> Ws <sup>2</sup> Plancksches Wirkungsquantum, 6,625 $\cdot$ 10 <sup>-34</sup> Ws <sup>2</sup> , $\hbar = h/2\pi$	
H Heaviside-Stufenfunktion	
<i>i</i> - imaginäre Einheit	
<i>I</i> J/(m <sup>2</sup> s) Intensität bzw. Energiestromdichte einer elektromagnetischen We	elle
<i>I<sub>PH</sub></i> A Photostrom	
<i>I</i> <sub>sc</sub> A Kurzschlußstrom einer Solarzelle	
$j_{sc}$ A/m <sup>2</sup> Kurzschlußstromdichte einer Solarzelle (Angabe üblich in mA/cm	<b>n</b> <sup>2</sup> )
<i>k</i> 1/m Betrag des komplexen Ausbreitungsvektors der	
elektromagnetischen Welle	
<i>k</i> 1/m Wellenzahlvektor der elektromagnetischen Welle	
(der sogenannte Quasi-Impuls des masselosen Wellenquantes erg	gibt

т	-	als Exponent in $\Delta R/R$ (Elektroreflexion): spezifisch für Art des kritischen Bunktes
100		in Abschnitt 5.2.2 Index für Interferenzmaxima
m	-	Masse des Elektrons in atomaren Masseneinheiten
m <sub>e</sub>	u	$5.48579903 \cdot 10^{-4}$ u
т.	u	Masse des einfach ionisierten Argons: 39.9 u
M	-	Dipolmatrixelement zwischen einem Valenzband v und einem
cv		Leitungsband c
$n_{\circ}$	-	Brechnungsindex der ordentlichen Strahlen
$n_{\cdot}$	-	Brechnungsindex der außerordentlichen Strahlen
n	_	als Exponent in der dielektrischen Funktion: spezifisch für Art des
		kritischen Punktes
n	_	Brechungsindex Realteil des komplexen Brechungsindexes
ñ	_	komplexer Brechungsindex
$\hat{n}$	%	der externe Quantensammelwirkungsgrad $\Omega = (hc/\rho\lambda) \cdot S(\lambda)$ ist der
$\mathcal{Q}_{ext}$	/0	Ouotient aus der Anzahl der pro Zeit die Solarzelle verlassenden
		Ladungen und der Anzahl der in gleicher Zeit auf die Solarzelle
		suftraffandan Dhotonon (Elementarladungen pro Dhotonon)
מ	0/	[wage 94]
$K_{12}$	%	Madian Land 2
	0/	
$\Delta K$	%	Anderung des Reflexionsgrades eines Halbleiter durch ein
D		elektrisches Feld
Re	-	Realteil einer komplexen Große
$S(\lambda)$	A/W	Spektrale Empfindlichkeit eines Detektors: Verhaltnis von
		Kurzschlußstromdichte $j_{sc}$ zu einer monochromatischen ( $\lambda$ )
		Bestrahlungsstärke (in W/m <sup>2</sup> ) [Wage 94] (vgl. $Q_{ext}$ )
		inklusive des Vorverstärkers auch in V/W
t	S	Zeit
u	kg	atomare Masseneinheit; 1,6605402·10 <sup>-27</sup> kg
$U_{ m AC}$	V	Amplitude der Wechselspannung zur Modulation des internen Feldes
		der Solarzellen
$U_{ m oc}$	V	Leerlaufspannung einer Solarzellen
V	m/s	Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Welle
W	m	Weite der Raumladungszone
x	m	Ortskoordinate
α	$m^{-1}$	Absorptionskoeffizient
α	%	Maß für den Anteil der p- bzw. der d-Elektronen an dem oberen
		Valenzband (Abschnitt 2.2)
$\partial$		
$\frac{\partial t}{\partial t}(f(t))$		einfache Ableitung nach der Zeit

$\frac{\partial^2}{\partial t^2}(f(t))$		zweifache Ableitung nach der Zeit
$\frac{\partial}{\partial x}(f(x))$		einfache Ableitung nach dem Ort
$\frac{\partial^2}{\partial x^2}(f(x))$		zweifache Ableitung nach dem Ort
$\Delta_0$	eV	Valenzbandaufspaltung am Übergang $E_0$
$\varepsilon_0$	As/Vm	elektrische Feldkonstante (8,854187817·10 <sup>-12</sup> As/Vm)
ε	-	Dielektrizitätskonstante
$\widetilde{arepsilon}$	-	komplexe dielektrische Funktion
$\mathcal{E}_1$	-	Realteil der dielektrischen Funktion $\tilde{\varepsilon}$
$\varepsilon_2$	-	Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\tilde{\varepsilon}$
$\eta^{-}$	%	Wirkungsgrad einer Solarzelle
Г	eV	Verbreiterungsfaktor in der dielektrischen Funktion bzw. in $\Delta R/R$
$arphi_1$	0	Einfallswinkel auf die oberste Schicht eines Schichtpaketes,
		siehe Abb. 5.6
$arphi_2$	0	Einfallswinkel auf die zweite Schicht eines Schichtpaketes
$arphi_3$	0	Einfallswinkel auf die dritte Schicht eines Schichtpaketes,
		siehe Abb. 5.11
$\theta$	rad	Phasenwinkel in $\Delta R/R$ (Elektroreflexion), Gleichung (4.34)
$\phi$	rad	Winkel zur Darstellung der komplexen Zahl ( $E - E_{krit} + i\Gamma$ ),
		siehe Gleichung (4.36)
К	keine	Extinktionskoeffizient, Imaginärteil des komplexen
		Brechungsindexes
λ	nm	Wellenlänge des Lichtes (nm = $10^{-9}$ m)
		Umrechnung in Energie des Lichtquantes:
		$E = (1239,856/\lambda) \cdot eV \cdot nm$ , mit $\lambda$ in nm
μ	keine	Permeabilität
$\mu_{xx}$ , $\mu_{yy}$ , $\mu_{zz}$	kg	Elemente des diagonalisierten effektiven Massetensors
$\mu_{o}$	Vs/Am	magnetische Feldkonstante (1,2566370614·10 <sup>-6</sup> Vs/Am)
$ ho_{ ext{bulk}}$	Ωm	spezifischer Widerstand des Einkristalls
ρ	$\Omega m$	spezifischer Widerstand des abgeschiedenen Materials
$\sigma$	eV	Abweichung vom Kristallpotential durch Defekte
$\Delta \sigma^2$	$eV^2$	Anderung der Kristallpotentialabweichung durch Defekte infolge
		Polarisation und
σ	1/(Ωm)	elektrische Leitfähigkeit
ω	1/s	Kreisfrequenz des elektromagnetischen Feldes

## 7.10 Abkürzungsverzeichnis

BZ	Brillouin-Zone
BSR	Back-Surface Reflection
CGS	CGS-Einheitensystem
EA	Elektroabsorption
ER	Elektroreflexion
EER	Elektrolyt-Elektroreflexion
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
FDL	First Derivative Lineshape
GFF	Generalized Functional Form nach [Racc 84]
HWB	Halbwertsbreite
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapour Deposition
	(Metallorganische-Gasphasenepitaxie)
PR	Photoreflexion
PL	Photolumineszenz
QE	Quantum efficiency, Quantenausbeute oder auch äußerer
	Quantensammelwirkungsgrad $Q_{ext}$ [Wage 94]
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RTP	Rapid Thermal Processing
SI	SI-Einheiten-System
SDL	Second Derivative Lineshape
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TDL	Third Derivative Lineshape
XRD	Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction)

## 8. Literaturverzeichnis

- Adur 96 F. O. Adurodija, I. Forbes, M. J. Carter, and R. Hill, *Production of high qualitity CuInSe*<sub>2</sub> thin films from magnetron sputtered ultra-thin Cu-In multilayers, Journal of Materials Science Letters **15**, 478-481 (1996).
- Albe 97b V. Alberts, R. Herberholz, T. Walter, and H. W. Schock, *Device Characteristics of In-rich CuInSe<sub>2</sub>-based Solar Cells*, J. Phys. D: Appl. Phys. **30**, 2156-2162 (1997).
- Albi 91 D. Albin, J. Carapella, A. Duda, J. Tuttle, A. Tennant, R. Noufi, and B. M. Basol, *The effect of microstructure and strain in In/Cu/Mo/Glas precursors on CdS/CuInSe*<sub>2</sub> photovoltaic device fabrication by selenization, in Proc. 20th Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New York, 1991), p. 907-913.
- Alt 97a M. Alt, H. J. Lewerenz, and R. Scheer, *CuInS*<sub>2</sub> thin films growth monitoring by in situ electric conductivity measurements, J. Appl. Phys. **81**, 956-959 (1997).
- Ange 94 M. Angelov, R. Goldhahn, M. Kanis, and S. Fiechter, *Structural and optical properties of CuInS*, *bulk crystals*, J. Appl. Phys. **75**, 5361-5366 (1994).
- Arde 95 Ardenne Anlagentechnik GmbH, "Betriebsanleitung," (1995).
- Aspn 67 D. E. Aspnes, *Electric field effects on the dielectric constant of solids*, Physical Review 153, 972-982 (1967).
- Aspn 73 D. E. Aspnes, *Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance*, Surface Science **37**, 418-442 (1973).
- Aspn 80 D. E. Aspnes, in *Optical Properties of Solids*, Vol. 2, edited by M. Balkanski (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1980), p. 111-150.
- Bale 90 G. S. Bales and A. Zangwill, Macroscopic model for columnar growth of amorphous films by sputter deposition, J. Vac. Sci. Technol. A 9, 145-149 (1990).
- Behn 87 U. Behn and H. Röppischer, *Effect of Back-Surface Reflection on the Electroreflectance Spectra of GaAs*, phys. stat. sol. **141 (b)**, 325 (1987).
- Bere 90 G. Berendt and E. Weimar, *Mathematik für Physiker*, Vol. 2, 2. Auflage (VCH, Weinheim, 1990).

- Berg 92 H. Freyhardt, F. U. Hillebrecht, E. Kisker, H. Kronmüller, M. Lambeck, P. Luger, H. Nelkowski, U. Scherz, W. Schilling, L. Thomas, H.-G. Wagemann, and R. Wördenweber, Bergmann und Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, *Festkörper*, Vol. 6, 1. Auflage (Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1992).
- Bins 80 J. J. M. Binsma, L. J. Giling, and J. Bloem, *Phase Relations in the System Cu*<sub>2</sub>S  $-In_2S_3$ , Journal of Crystal Growth **50**, 429-436 (1980).
- Bins 82b J. J. M. Binsma, L. J. Giling, and J. Bloem, *Luminescence of CuInS*<sub>2</sub>: *Exciton* and Near Edge Emission, Journal of Luminescence **27**, 55-72 (1982).
- Böhm 96 Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, M. Böhm, G. Huber, A. MacKinnon, O. Madelung, A. Scharmann, and E. G. Scharmer, *Kristall- und Festkörperphysik: Halbleiter*, Vol. III/17h (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996).
- Brie 90 S. K. Brierley and S. Lehr, Correlation between the photoreflectance impurity peak in semi-insulating GaAs and the bulk acceptor concentration, J. Appl. Phys. 67, 3878-3880 (1990).
- Bros 82 Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, I. Broser, R. Broser, H. Finkenrath, R. R. Galazka, H. E. Gumlich, A. Hoffmann, J. Kossut, E. Mollwo, H. Nelkowski, G. Nimtz, W. von der Osten, M. Rosenzweig, H. J. Schulz, D. Theis, and D. Tschierse, *Physik der II-VI und I-VII-Verbindungen, semimagnetische Halbleiter*, Vol. New Series III/17b (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1982).
- Card 66 M. Cardona, K. Shaklee, and F. H. Pollak, *Electroreflectance at a semiconductor-electrolyte interface*, Physical Review **154**, 696-720 (1966).
- Chak 83 D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin, *The Cu-S (Copper-Sulfur) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams **4**, 254-271 (1983).
- Choy 82 Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, M. M. Choy, W. R. Cook, R. F. S. Hearmon, H. Jaffe, J. Jerphagnon, S. K. Kurtz, S. T. Liu, and D. F. Nelson, *Elastic, Piezoelectric, Piezooptic, Electrooptic Constants, and Nonlinear Dielectric Susceptibilities of Crystals*, Vol. New Series III/11 (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982).
- Dahl 88 D. A. Dahl, J. E. Delmore, SIMION (Computerprogramm zum Berechnen von Elektronen- und Ionentrajektorien), (Idaho National Engineering Laboratory, EG&G Idaho Inc., P.O. Box 1625, Idaho Falls, ID 83415, 1988).
- Danz 97 C. Danz, *Temperaturabhängige elektrische Charakterisierung von CdS/CuInS*<sub>2</sub>-*Solarzellen*, Diplomarbeit, Hahn-Meitner-Institut Berlin, 1997.

- Dzio 94a C. Dzionk, H. Metzner, H. J. Lewerenz, and H.-E. Mahnke, *Perturbed angular* correlations study of thin Cu-In films, J. Appl. Phys **78**, 2392-2397 (1994).
- Dzio 94b C. Dzionk, Herstellung von dünnen Filmen im Cu-In-S-System und Charakterisierung mit der gestörten γ-γ-Winkelkorrelation, Dissertation, TU-Berlin, 1994.
- Enna 98 A. Ennaoui, M. Weber, C. D. Lokhande, R. Scheer and H. J. Lewerenz, in *Growth and Band Lineup of Chemical Bath Deposited ZnSe on Polycrystalline Evaporated CuInS<sub>2</sub> Thin Films*, in Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Wien), edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (European Commission Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998).
- Fiec 98 S. Fiechter, K. Diesner, and Y. Tomm, *Phase Behaviour and Homogeneity Ranges of Chalcopyrite-Type Compound Semiconductors*, in Proc. 11th International Conference on Tenary and Multinary Compounds (Salford), edited by R. D. Tomlinson, A. E. Hill, and R. D. Pilkington (Institute of Physics, London, 1998), p. 147-150.
- Fisc 73 J. E. Fischer, *New directions in modulation spectroscopy*, Surface Science **37**, 473-493 (1973).
- Fran 95 Dr. A. Franke and Dipl. Ing. M. Franke, (Elektronik Manufaktur Mahlsdorf, Paul-Wegner-Str. 36, Berlin, 1995).
- Furl 97 M. J. Furlong, D. Lincot, M. Froment, R. Cortès, A. N. Tiwari, M. Krejci und H. Zogg, *Heteroepitaxial growth of chemical bath deposited CdS on single crystal CuInSe*<sub>2</sub> *substrates*, in Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Barcelona), edited by H. A. Ossenbrink, P. Helm, and E. Ehmann (Stephens, Bedford, UK, 1997).
- Garl 88 J. W. Garland, H. Abad, M. Viccaro, and P. M. Raccah, *Line shape of the optical dielectric function*, Appl. Phys. Lett. **52**, 1176-1178 (1988).
- Garu 83 R. Garuthara, M. Tomkiewicz, and R. P. Silberstein, *Electric field modulation of photoluminescence in cadmium selenide liquid junction solar cells*, J. Appl. Phys. 54, 6787-6789 (1983).
- Gawa 98 L. Gawallek, C. Salzmann, J. Klaer, J. Bruns, M. Kanis, and K. Ellmer, Characterization of CuInS<sub>2</sub> Solar Cells with CdS-Buffer Layers Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, in Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Wien), edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (European Commission Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998).
- Gert 95 C. Gerthsen and H. Vogel, *Physik*, 18. Auflage (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995).

- Ghos 95 B. Ghosh and M. J. Carter, A New Contacting Technology to p-CuInSe<sub>2</sub> in Conjunction with a Diffusion Barrier for Improved Adhesion, in Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Nizza), edited by W. Freiesleben, W. Palz, H. A. Ossenbrink, and P.Helm (Stephens, Bedford, UK, 1995).
- Glem 84 O. J. Glembocki, N. Bottka, and J. E. Furneaux, *Effects of impurity transitions on electroreflectance in thin epitaxial GaAs and Ga<sub>1-x</sub>A<sub>1x</sub>As/ GaAs layers*, J. Appl. Phys. 57, 432-437 (1984).
- Gobr 71 H. Gobrecht, R. Thull, and P. Baurschmidt, *Die Struktur von Elektroreflexionsspektren dotierter Halbleiter*, Z. Naturforsch. **26 a**, 2039 2043 (1971).
- Göde 85 T. Gödecke and K. Schubert, *On the Phase Diagram InS*, Z. Metallkunde. **76**, 358-364 (1985).
- Gold 91 H. Goldstein, *Klassische Mechanik*, 11. Auflage (Aula Verlag, Wiesbaden, 1991).
- Guts 67 E. Gutsche and H. Lange, *Electroreflectance of CdS and CdSe single crystals at fundamental absorption edge*, Phys. stat. sol. **22**, 229-233 (1967).
- Hahn 98 T. Hahn, H. Metzner, B. Plikat, and M. Seibt, *Epitaxial growth of CuInS*<sub>2</sub> on sulphur terminated Si(001), Appl. Phys. Lett. **72**, 2733-2735 (1998).
- Harb 72 G. Harbeke, in *Optical Properties of Solids*, 1st ed., edited by F. Abeles (North-Holland Publishing Company, 1972), p. 20-89.
- Henn 01 R. Henninger, J. Klaer, K. Siemer, J. Bruns, and D. Bräunig, *Electroreflectance of CuInS<sub>2</sub> thin film solar cells and dependence on process parameters*, J. Appl. Phys. 89 (2001).
- Henn 97 R. Henninger, W. Brumm, J. Bruns, J. Klaer, and D. Bräunig, *Characterization of CdS/CuInS<sub>2</sub> heterostructures by electroreflectance and photoreflectance spectroscopy*, in Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Barcelona), edited by H. A. Ossenbrink, P. Helm, and E. Ehmann (Stephens, Bedford, UK, 1997) p.1295-1298.
- Henn 98 R. Henninger, T. Töpper, J. Bruns, J. Klaer, and D. Bräunig, *Dependence of photo- and electroreflectance of CdS/CuInS<sub>2</sub> heterostructures on temperature and process parameters*, in Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Wien), edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (European Commission Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998) p. 561-564.
- Heri 89 E. Hering, R. Martin, and M. Stohrer, *Physik für Ingenieure*, 4. Auflage (VDI-Verlag, Düsseldorf, 1989).

- Hill 63 D. E. Hill, *Infrared transmission and fluorescence of doped gallium arsenide*, Physical Review **133**, A866-A872 (1963).
- Hino 93 T. Hino, Y. Makabe, Y. Hirohata, and T. Yamashina, *Surface roughness of Mo films prepared by magnetron sputtering*, Thin Solid Films **229**, 201-206 (1993).
- Hofm 73 U. Hofmann and W. Rüdorff, *Anorganische Chemie*, 21. Auflage (Vieweg, Braunschweig, 1973).
- Hsu 86 T. M. Hsu, *Study of CuInS*<sub>2</sub> grown by the traveling-heater method by electrolyte electroreflectance, J. Appl. Phys. **59**, 2538-2540 (1986).
- Hsu 88 T. M. Hsu and J. H. Lin, Anomalous temperature-dependence band gaps in CuInS<sub>2</sub> studied by surface-barrier electroreflectance, Physical Review B **37**, 4106-4110 (1988).
- Hsu 90a T. M. Hsu, J. S. Lee, and H. L. Hwang, *Photoreflectance of sulfur-annealed copper indium disulfide*, J. Appl. Phys. **68**, 283-287 (1990).
- Hsu 90b T. M. Hsu, J. S. Chou, and J. H. Lin, *Photoreflectance of CuInS*<sub>2</sub> schottky barrier, Chinese Journal of Physics **28**, 543-549 (1990).
- Hsu 93 T. M. Hsu, *The study of p-d hybridazation of sulfur-annealed copper indium disulfide by photoreflectance*, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 537-540 (1993).
- Huan 89 D. Huang, D. Mui, and Morkoç, *Interference effects probed by photoreflectance spectroscopy*, J. Appl. Phys. **66**, 358-361 (1989).
- Hung 96 R. Hunger, R. Scheer, K. Diesner, D. Su, and H. J. Lewerenz, *Heteroepitaxy of CuInS*<sub>2</sub> on Si(111), Appl. Phys. Lett. **69**, 3010-3012 (1996).
- Ibac 90 Springer-Lehrbuch, H. Ibach and H. Lüth, *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*, 3. Auflage (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1990).
- Jaff 83 J. E. Jaffe and A. Zunger, *Electronic structure of the tenary chalcopyrite semiconductors CuAlS*<sub>2</sub>, *CuGaS*<sub>2</sub>, *CuInS*<sub>2</sub>, *CuAlSe*<sub>2</sub>, *CuGaSe*<sub>2</sub>, *and CuInSe*<sub>2</sub>, Physical Review B **28**, 5822-5847 (1983).
- Jaga 80 M. S. Jagadeesh, *Magnetic properties of n-type CuInS\_2*, Solid State Communications **34**, 257-260 (1980).
- JCPD 94 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), (International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1994).
- Jezi 81 K. Jezierski, *Kramers-Kronik analysis of the optical constants of*  $Zn_3As_2$  and  $Zn_3P_2$ , Optica Applicata **XI** (1981).
- Kauf 95 U. Kaufmann and J. Schneider, in *Festkörper Probleme XIV*, Vol. 14 (Pergamon Vieweg, Stuttgart, 1974), p. 229-260.

- Klae 97a J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, M. Weber, R. Klenk, K. Ellmer, R. Scheer, and D. Bräunig, *CuInS<sub>2</sub> Solar Cells from Sputtered CuIn Precursors Reacted in Sulphur Vapour*, in Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Barcelona), edited by H. A. Ossenbrink, P. Helm, and E. Ehmann (Stephens, Bedford, UK, 1997) p.1307-1310.
- Klae 98 J. Klaer, E. Müller, and K. Tiedt, persönliche Mitteilung, Dünnfilm-Solarzellen-Module aus CuInS<sub>2</sub> (1998/1999).
- Klae 98a J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Töpper, R. Klenk, K. Ellmer, and D. Bräunig, A Tolerant Two Step Process for Efficient CuInS<sub>2</sub> Solar Cells, in Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Wien), edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (European Commission Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998) p. 537-540.
- Klae 98b J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Siemer, R. Klenk, K. Ellmer, and D. Bräunig, *Efficient CuInS*<sub>2</sub> thin-film solar cells prepared by a sequential process, Semicond. Sci. Technol. **13**, 1456-1458 (1998).
- Klip 86 P. C. Klipstein and N. Apsley, A theory for the electroreflectance spectra of quantum well structures, J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 6461-6478 (1986).
- Kopi 89 K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, 2. Auflage (Teubner, Stuttgart, 1989).
- Kort 69 G. Kortüm, *Reflexionsspektroskopie*, 1. Auflage (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1969).
- Kuch 95 H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, 15. Auflage (Fachbuchverlag Leipzig GmbH, Leipzig, Köln, 1995).
- Kulk 93 R. Kukla, M. Bähr, S. Beißwenger, W.-E. Fritsche, and M. Lübbehusen, *High rate sputtering of metals and metal oxides with a moving plasma zone*, Thin Solid Films 228, 51-55 (1993).
- Küpp 76 H. Küppers, *Die Logik der Farbe-Theoretische Grundlagen der Farbenlehre*, 1. Auflage (Callwey Verlag, München, 1976).
- Küpp 88 H. Küppers, *Das Grundgesetz der Farbenlehre*, 5. Auflage (DuMont Buchverlag, Köln, 1988).
- Luke 70 T. Lukes and K. T. S. Somaratna, Optical absorption in semiconductors with high impurity concentrations in the presence of an electric field, J. Phys. C: Solid St. Phys. 3, 2044-2056 (1970).
- Made 96 O. Madelung, *Semiconductors-Basic Data*, 2nd edition (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996).
- Mass 90 *Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1-3*, edited by T. B. Massalski, O. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak (ASM International, 1990).

- Menn 95 R. Menner, E. Gross, A. Eicke, H. Dittrich, J. Springer, B. Dimmler, U. Rühle, M. Kaiser, T. Friedlmeier, and H. W. Schock, *Investigations on sputter-deposited molybdenum back contacts for Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cells*, in Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Nizza), edited by W. Freiesleben, W. Palz, H. A. Ossenbrink, and P.Helm (Stephens, Bedford, UK, 1995) p. 2067-2070.
- Mino 89 H. Minoura, Y. Ueno, H. Kaigawa, and T. Sugiura, Synthesis of Cu-In-S Compounds and Their Photoelectrochemical Characterization, J. Electromchem. Soc. 136, 1392-1395 (1989).
- Muff 99 H. Muffler, persönliche Mitteilung, Brechungsindex von intrinsischem und dotiertem ZnO (1999).
- Naka 97 T. Nakada, T. Mouri, Y. Okano, and A. Kunioka, Cu(In, Ga)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>-Based Thin Films Solar Cells Fabricated by Na Control Technique, in Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Barcelona), edited by H. A. Ossenbrink, P. Helm, and E. Ehmann (Stephens, Bedford, UK, 1997).
- Nomu 92 R. Nomura, Y. Seki, and H. Matsuda, *Preparation of CuIn\_5S\_8 thin films by single-source organometallic chemical vapour deposition*, Thin Solid Films **209**, 145-147 (1992).
- Ogaw 94 Y. Ogawa, A. Jäger-Waldau, Y. Hashimoto, and K. Ito, *In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CdS/CuInS<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cell with 9.7% Efficiency*, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L1775-L1777 (1994).
- Ohac 77 T. Ohachi and B. R. Pamplin, *Groth of New Spinel Compounds CuInSnS*<sub>4</sub> and  $CuIn_{11}S_{17}$ , Journal of Crystal Growth **42**, 598-601 (1977).
- Orlo 97 N. S. Orlova, I. V. Bodnar, and E. A. Kudritskaya, in *Structural and physical-chemical properties of the ternary compounds CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> and AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, in Proc. 11th International Conference on Tenary and Multinary Compounds (Salford), edited by R. D. Tomlinson, A. E. Hill, and R. D. Pilkington (Institute of Physics, London, 1998), p. 147-150.*
- Plan 98 Plano GmbH, Ernst-Beford-Straße 12, 35578 Wetzlar, "Silber-Epoxi-Kit, 2 Komponenten, Bestnr. G3349" (1998).
- Poll 88 F. H. Pollak and O. J. Glembocki, Modulation spectroscopy of semiconductor microstructures: an Overview, in Proc. of Spectrocopic Characterization Techniques for Semiconductor Technology III 946, 2-35 (1988)
- Poll 94 F. H. Pollak, in *Optical Properties of Semiconductors*, Vol. 2 (Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994), p. 530-625.
- Pros 97 W. Prost, *Technologie der III/V-Halbleiter*, 1. Auflage (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1997).

- Racc 84 P. M. Raccah, J. W. Garland, Z. Zhang, U. Lee, D. Z. Xue, L. L. Abels, S. Ugur, and W. Wilinsky, *Comparative study of defects in semiconductors by electrolyte electroreflectance and spectroscopic ellipsometry*, Physical Review Letters 53, 1958-1961 (1984).
- Rama 95 G. Ramanath, H. Z. Xiao, L. C. Yang, A. Rockett, and L. H. Allen, *Evolution of microstructure in nanocrystalline Mo-Cu thin films during thermal annealing*, J. Appl. Phys. 78, 2435-2440 (1995).
- Raud 91 S. Raud and M.-A. Nicolet, *Study of the CuInSe<sub>2</sub>/Mo thin film contact stability*, Thin Solid Films **201**, 361-371 (1991).
- Roy 92 R. Roy, S. K. Sen, and S. Sen, *The Formation of Intermetallics in Cu/In thin films*, J. Mater. Res. **7**, 1377-1386 (1992).
- Sche 93 R. Scheer, Korrelation von Struktur und elektronischer Eigenschaft mehrphasiger Cu-In-S Schichten für die Photovoltaik, Dissertation, TU-Berlin, 1993.
- Sche 94a R. Scheer, I. Luck, S. Hessler, H. Sehnert, and H. J. Lewerenz, *Binary Phase Segregation in CuInS*<sub>2</sub> *Thin Films for Efficient Solar Energy Conversion*, in Proc. 1st World Photovoltaic Solar Energy Conference (Hawaii), 1994.
- Sche 94c R. Scheer and H. J. Lewerenz, *Photoemission study of evaporated CuInS*<sub>2</sub> thin films. II. Electronic surface structure, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 56-60 (1994).
- Sche 95 R. Scheer, K. Diesner, and H. J. Lewerenz, *Experiments on the microstructure of evaporated CuInS*<sub>2</sub> *thin films*, Thin Solid Films **268**, 130-136 (1995).
- Scof 94 J. H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B. L. Ballard, and P. K. Predecki, Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells, Thin Solid Films 260, 26-31 (1994).
- Sera 72 B. O. Seraphin, in *Optical Properties of Solids*, edited by F. Abeles (North-Holland Publishing Company, 1972), p. 163-276.
- Shay 71 J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, and L. M. Schiavone, *p-d hybridization of the valence bands of I-III-VI<sub>2</sub> compounds*, Physical Review B 5, 5003-5005 (1971).
- Shay 75 J. L. Shay and J. H. Wernick, *Tenary Chalcopyrite Semiconductors: Groth, Electronic Properties, and Application*, 1st edition (Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig, 1975).
- Siem 98 Siemens-Solar, 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Wien, 1998).
- Su 98 D. S. Su, W. Neumann, R. Hunger, P. Schubert-Bischoff, M. Giersig, H. J. Lewerenz, R. Scheer, and E. Zeitler, *CuAu-type ordering in epitaxial CuInS*<sub>2</sub> *films*, Appl. Phys. Lett. **73**, 785-787 (1998).

- Subr 89 P. R. Subramanian and D. E. Laughlin, *The Cu-In (Copper-Indium) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams **10**, 554-568 (1989).
- Sze 81 S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edition (Wiley-Interscience Publication, New York, 1981).
- Tell 71 B. Tell, J. L. Shay, and H. M. Kasper, *Electrical properties, optical properties, and band structures of CuGaS*<sub>2</sub> and CuInS<sub>2</sub>, Physical Review B 4, 2463-2471 (1971).
- Thor 84 J. A. Thornton and D. W. Hoffman, *The influence of discharge current on the intrinsic stress in Mo films deposited using cylindrical and planar magnetron sputtering sources*, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 576-579 (1984).
- Tobe 90 R. L. Tober and J. Bruno, *Modulation effects near the GaAs absorption edge*, J. Appl. Phys. **68**, 6388-6392 (1990).
- Töpp 97b K. Töpper, J. Bruns, R. Scheer, M. Weber, A. Weidinger, and D. Bräunig, Photoluminescence of CuInS<sub>2</sub> thin films and solar cells modified by postdeposion treatments, Appl. Phys. Lett **71**, 482-484 (1997).
- Toya 98 T. Toyama, T. Yamamoto, T. Suzuki, and H. Okamoto, *Electroreflectance spectrum of CdS/CdTe Solar Cell with different Cu concentrations in p-type CdTe*, in Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Wien), edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (European Commission Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998).
- Vaug 78 W. Vaughan, *Handbook of Optics* (McGraw-Hill Book Company, New York, St. Louis, San Francisco, 1978).
- Vill 95 *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, edited by P. Villars, A. Prince, and H. Okamoto, Vol. 7, 1th edition (ASM International, 1995).
- Wage 94 H. G. Wagemann and H. Eschrich, *Grundlagen der photovoltaischen Energieumwandlung* (B.G. Teubner, Stuttgart, 1994).
- Webe 98 M. Weber, R. Scheer, and H. J. Lewerenz, *The role of interface oxidation for the improvement of CuInS<sub>2</sub> thin-film solar cells*, in Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Wien), edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (European Commission Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998) p. 565-568.
- Wett 97 W. Wettling, *Solarzellen Stand der Technik*, Physikalische Blätter **53**, 1197-1202 (1997).
- Würf 95 P. Würfel, *Physik der Solarzelle*, 1. Auflage (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1995).
- Yang 93 L. C. Yang and A. Rockett, Cu-Mo contacts to CuInSe<sub>2</sub> for improved adhesion in photovoltaic devices, J. Appl. Phys. 75, 1185-1189 (1993).

- Youn 93 M. Young, *Optik, Laser, Wellenleiter*, 1. Auflage (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1993).
- Yu 96 P. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, 1st edition (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1996).
- Zhen 88 X. L. Zheng, D. Heiman, B. Lax, and F. Chambers, *Reflectance line shapes* from GaAs/Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As quantum well structures, Appl. Phys. Lett. **52**, 287 (1988).
### Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

R. Henninger, J. Klaer, K. Siemer, J. Bruns und D. Bräunig, *Electroreflectance of CuInS\_2* thin film solar cells and dependence on process parameters, J. Appl. Phys. **89** (2001).

R. Henninger, T. Töpper, J. Bruns, J. Klaer und D. Bräunig, *Dependence of photo- and electroreflectance of CdS/CuInS*<sub>2</sub> *heterostructures on temperature and process parameters*, in Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Wien), edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (European Commission Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998) p. 561-564.

R. Henninger, W. Brumm, J. Bruns, J. Klaer und D. Bräunig, *Characterization of*  $CdS/CuInS_2$  heterostructures by electroreflectance and photoreflectance spectroscopy, in Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Barcelona), edited by H. A. Ossenbrink, P. Helm, and E. Ehmann (Stephens, Bedford, UK, 1997) p. 1295-1298.

J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Siemer, R. Klenk, K. Ellmer und D. Bräunig, *Efficient CuInS*<sub>2</sub> thin-film solar cells prepared by a sequential process, Semicond. Sci. Technol. **13**, 1456-1458 (1998).

J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Töpper, R. Klenk, K. Ellmer und D. Bräunig, *A Tolerant Two Step Process for Efficient CuInS*<sub>2</sub> *Solar Cells*, in Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Wien), edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (European Commission Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998) p. 537-540.

J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, R. Klenk, K. Ellmer, R. Scheer und D. Bräunig, in *CuInS*<sub>2</sub> Solar Cells Prepared by a Sequential Process Using Sulphur Vapour, in Proc. 11th International Conference on Tenary and Multinary Compounds (Salford), edited by R. D. Tomlinson, A. E. Hill, and R. D. Pilkington (Institute of Physics, London, 1998), p. 963-966.

J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, M. Weber, R. Klenk, K. Ellmer, R. Scheer und D. Bräunig, *CuInS*<sub>2</sub> Solar Cells from Sputtered CuIn Precursors Reacted in Sulphur Vapour, in Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Barcelona), edited by H. A. Ossenbrink, P. Helm, and E. Ehmann (Stephens, Bedford, UK, 1997) p. 1307-1310.

J. Bruns, J. Klaer, K. Töpper, A. Chew-Walter, R. Henninger, R. Scheer, M. Weber und D. Bräunig, *CuInS*<sub>2</sub>-Solar Cells with Absorber Sequentially Sputtered and Reacted in Sulphur Vapour, in Proc. 9th Int. Photovoltaic Science and Engineering Conference (Miyazaki, Japan, 1996) p. 767-768.

# Lebenslauf

Ralf Henninger geboren am 27. Oktober 1969 in Berlin verheiratet

#### Schule

08/76-07/82	Schlüter-Grundschule, Berlin
08/82-07/89	Schiller-Gymnasium, Berlin Abschluß: Abitur

#### Studium

10/89 - 09/95	Fachrichtung Physik Technische Universität, Berlin
07/94 - 07/95	Diplomarbeit: Thema: "Aufbau eines Multi-Kanal Elektronenenergiespektrometers" Abschluß: Diplom-Physiker

## Praktika

07/89 - 09/89	Hochschulpraktikum AEG Aktiengesellschaft, Berlin
07/92 - 10/92	Sommerstudent Hahn-Meitner Institut, Berlin

# Berufstätigkeit

11/92 - 03/95	Werkstudent Hahn-Meitner Institut, Berlin Abteilungen Solare Energetik und Heterogene Materialsysteme
10/95 - 03/99	Wissenschaftlicher Angestellter Hahn-Meitner Institut, Berlin Abteilung Angewandte Physik
seit 06/99	Entwicklungsingenieur für Leistungshalbleiter Infineon, München

### Promotion

10/95 - 11/00	Promotion Thema: "Elektroreflexion an CuInS <sub>2</sub> -Solarzellen im Hinblick auf die Optimierung der Prozeßparameter bei der Absorber-Herstellung"
23.11.2000	Mündliche Aussprache

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. Bräunig danke ich für die Möglichkeit diese Arbeit in der Abteilung AT des Hahn-Meitner-Instituts zu erstellen sowie für seine stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Thomsen und Herrn Prof. Dr. Broser danke ich für Ihre Bereitschaft zur Übernahme eines Gutachtens und für Ihre interessierte Betreuung dieser Arbeit seitens der Technischen Universität Berlin.

Allen Arbeitskollegen der Abteilung AT, auch denen die nicht genannt sind, gebührt mein Dank für ihre Unterstützung bei allen kleineren und größeren Problemen sowie für die freundliche Arbeitsatmosphäre.

Durch die wissenschaftliche Diskussion und die Zusammenarbeit auf technologischem Gebiet mit Dipl. Phys. Joachim Klaer und Dr. Jürgen Bruns wurde diese Arbeit erst ermöglicht. Dafür und für alles, was ich von Ihnen lernen konnte, danke ich Ihnen sowie Dr. Thomas Dittrich, der den Anstoß zur Photoreflexion an Solarzellen gegeben hat.

Für die engagierte Tätigkeit als Diplomand bedanke ich mich bei Dipl. Ing. Walter Brumm, der mich beim Aufbau des Elektroreflexionsmessplatzes wesentlich unterstützt hat.

Meinem Mitstreiter Dr. Kai Siemer danke ich für regen Gedankenaustausch und Diskussion sowie für die Photolumineszenz-Messungen.

Joachim Liebich danke ich für seine schnelle Hilfe bei Problemen mit der Meßtechnik, Computern und der verflixten Schrittmotorsteuerung sowie Klaus Tiedt und Ernst Müller für die gute Zusammenarbeit in der Technologie.

Meinen Zimmerkollegen Andrew Shew Walter und Dr. Hans Krauser danke ich für Ihre fortwährende Hilfsbereitschaft und Frau Gettwart für Ihre Hilfe auf dem Gebiet der bürokratischen Angelegenheiten.

Ich danke Dr. Roland Scheer und Dr. Rainer Klenk, daß Sie Ihre Erfahrungen auf dem CIS-Gebiet weitergegeben haben und mit Interesse das Werden meiner Arbeit verfolgt haben.

Dipl. Ing. Michael Franke verdanke ich den rauscharmen Detektor.

Für die Probenpräparation unserer Schichten mit ZnO und CdS danke ich Carola Kelch, Michael Kirsch und Peter Völz und dafür, daß Sie für meine Sonderwünsche stets ein offenes Ohr hatten.

Für die Röntgenbeugungsmessungen bedanke ich mich bei Klaus Diesner und für die Reflexionsmessungen bei Herrn Dr. Henrion. Für die Einführung in die Rasterelektronenmikroskopie und Ihre Hilfe bedanke ich mich bei Frau Sieber und Herrn M. Wilhelm.

Vielen Dank auch an Dipl. Phys. Ralph Stübner und Dr. Frank Wünsch für die gemeinsame Studien- und HMI-Zeit und Ihre unermüdliche Diskussionsbereitschaft und Ihre wertvollen Ratschläge.

Ein besonderer Dank gebührt meinen Eltern, meinen Geschwistern und meiner eigenen Familie, die mir alle erdenkliche Unterstützung haben zuteil werden lassen.