

Elektro - optische Untersuchung von CIGSe - Dünnschichtsolarzellen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Physiker Sven Schönherr
geboren am 19.09.1985 in Gera

Gutachter:

1. Prof. Dr. Carsten Ronning Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Thomas Hannappel Technische Universität Ilmenau
3. Prof. Dr. Johannes Windeln Wilhelm Büchner Hochschule Darmstadt

Tag der Disputation: 28. April 2016

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen	5
2.1	Cu(In,Ga)Se ₂ als Absorbermaterial	5
2.2	Aufbau einer Cu(In,Ga)Se ₂ -Solarzelle	6
2.3	Absorberabscheidung	13
2.3.1	Koverdampfung	13
2.3.2	Sequentieller Prozess	14
2.4	Variation der Bandlücke	14
2.5	Korngröße und Korngrenzen	17
3	Grundlagen der Lumineszenz und die Anwendung für Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen	19
3.1	Erzeugung freier Ladungsträger	19
3.1.1	Erzeugung freier Ladungsträger mit einem Elektronenstrahl	19
3.1.2	Erzeugung freier Ladungsträger mit einem Laser	21
3.2	Strahlende Rekombination	22
3.3	Lumineszenz von Cu(In,Ga)Se ₂ -Absorberschichten	27
4	Herstellung der untersuchten Vorläuferschichten und der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen	31
4.1	Rückkontaktabscheidung	31
4.2	Abscheidung der metallischen Vorläuferschichten	31
4.3	Selenisierung	32
4.4	CdS-Pufferschicht	33
4.5	ZnO-Fensterschicht	33
4.6	Kontakt	33
5	Charakterisierungsmethoden	34
5.1	Elektro-optische Messverfahren	34
5.1.1	Strom-Spannungs-Messungen	34
5.1.2	Externe Quanteneffizienz	35
5.1.3	Kapazitäts-Spannungs-Messungen	35
5.1.4	Photolumineszenz	36
5.1.5	Kathodolumineszenz	37
5.2	Strukturelle Methoden	37
5.2.1	Rasterelektronenmikroskopie und Raster-Transmissionselektronenmikroskopie	37

5.2.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	38
5.2.3	Röntgendiffraktometrie	38
6	Hochauflösende Tiefenelementprofilanalyse und Kathodolumineszenz an CIGSe-Absorbern	39
6.1	Energiedispersive Röntgenspektroskopie an Lamellen	40
6.1.1	Bestimmung der räumlichen Auflösung in Abhängigkeit der Lamellendicke	42
6.1.2	Quantitative Bestimmung der Galliumkonzentration	44
6.2	Kathodolumineszenz an geglätteten Schichten und dünnen Lamellen	46
6.2.1	Kathodolumineszenz an Lamellen	48
6.2.2	Aufnahme von CL-Spektren an Lamellen und der Einfluss des Strahlstroms und der Elektronenenergie	49
6.2.3	Messung des Ga-Gradienten mit der Kathodolumineszenz	52
6.2.4	Lumineszenz von Korngrenzen	53
6.2.5	Zusammenfassende Diskussion der Messungen an Lamellen	54
7	Schichtdickenvariation der metallischen Ausgangsmaterialien für die Absorberschicht	57
8	Temperaturerhöhung in der ersten Selenisierungsstufe	61
8.1	Elektrische Kenndaten	61
8.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie an Lamellen	62
8.3	Abbruchexperimente nach der ersten Selenisierungsstufe	63
8.3.1	Morphologie der Vorläuferschichten nach der ersten Selenisierungsstufe	63
8.3.2	Stöchiometrie der Vorläuferschichten nach der ersten Selenisierungsstufe	65
8.3.3	Phasenbildung während der ersten Selenisierungsstufe	67
8.3.4	Optische Eigenschaften nach der ersten Selenisierungsstufe	68
8.4	Zusammenfassende Diskussion der ersten Selenisierungsstufe	69
9	Temperaturerhöhung in der zweiten Selenisierungsstufe	73
9.1	Erste Hochtemperaturserie	73
9.1.1	Elektrische Charakterisierung der ersten Hochtemperaturserie	73
9.1.2	Struktur und Stöchiometrie der ersten Hochtemperaturserie	76
9.1.3	Optische Eigenschaften der Absorberschichten	79
9.1.4	Zusammenfassende Diskussion der ersten Hochtemperaturserie	83
9.2	Zweite Hochtemperaturserie	85
9.2.1	Elektrische Charakterisierung der zweiten Hochtemperaturserie	85
9.2.2	Struktur und Stöchiometrie der zweiten Hochtemperaturserie	88
9.2.3	Optische Eigenschaften der Absorberschichten	90

9.2.4 Zusammenfassende Diskussion der zweiten Hochtemperaturserie	93
9.3 Zusammenfassende Diskussion der zweiten Selenisierungsstufe	94
10 Zusammenfassung und Ausblick	95
A Leerlaufspannung in Abhängigkeit von der Bandlücke	99
B Theoretisches Anregungsvolumen und Anregungsdichte	99
B.1 Anregungsvolumen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie	99
B.2 Mittlere Anregungsdichte mit Kanaya-Okayama-Reichweite	100
B.3 Anregungsdichte aus 3D Energieverlustprofilen	100
C Prozessparameter	101
C.1 Prozessparameter zur Abscheidung des Rück- und Frontkontaktes und der Fens- terschicht	101
C.2 Selenisierungstemperaturen	101
D Präparation von Lamellen	102
E Versuchsaufbauten	104
E.1 Photolumineszenzaufbau	104
E.2 Kathodolumineszenzaufbau	104
F Lumineszenz an Korngrenzen	105
G Lumineszenz des TEM-Netzes und des Probenhalters	105
H Lamellenpräparation von Vorläuferschichtsystemen	106
I Elektrische Kenndaten der fertig prozessierten Solarzellen	107
I.1 Variation der Prozesstemperatur in der ersten Selenisierungsstufe	107
I.2 Variation der Prozesstemperatur in der zweiten Selenisierungsstufe	108
J Kathodolumineszenz der ersten Hochtemperaturserie	110
Liste der Publikationen und Präsentationen	139
Ehrenwörtliche Erklärung	141
Danksagung	143
Lebenslauf	147

1 Einleitung

„We are like tenant farmers, chopping down the fence around our house for fuel, when we should be using nature’s inexhaustible sources of energy - sun, wind and tide. [...] I’d put my money on the sun and solar energy. What a source of power! I hope we don’t have to wait until oil and coal run out before we tackle that.“¹

(Thomas Alva Edison, 1931) [New87]

Bereits zu Beginn des letzten Jahrhunderts erkannte Thomas Alva Edison die begrenzte Verfügbarkeit der fossilen Energieträger und zugleich das Potential der Sonnenenergie. Heute rückt der Klimawandel und der damit verbundene Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur immer mehr in den Fokus der Öffentlichkeit. Neben zunehmenden extremen Wetterereignissen, werden gehäuft auch gesundheitliche Folgen für den Menschen nachgewiesen [Zac15, PMt15]. Vor allem der durch die Menschheit verursachte Ausstoß von CO₂ wird als wesentliche Ursache für den seit 1950 gemessenen Temperaturanstieg gesehen [PMt15]. Um den Klimawandel trotz steigendem Energiebedarf [RFM⁺11] zu stoppen, ist es notwendig die konventionellen fossilen Brennstoffe durch klimafreundliche Energiequellen zu ersetzen. Eine theoretische Alternative bietet die Nutzung der Kernenergie. Zwar ist für die nächsten Jahrzehnte die Versorgung mit ausreichend Uran gedeckt [Dit13, GBM⁺13, RB13], allerdings steht auch Uran nicht unbegrenzt zur Verfügung und kann daher keine endgültige Lösung für die Energieversorgung sein. Darüber hinaus ist bisher keine zufriedenstellende Lösung für den radioaktiven Abfall gefunden worden und der Betrieb von Kernkraftwerken ist selbst heutzutage noch nicht sicher, wie beispielsweise die Kernschmelze in Fukushima 2011 belegt. Daher hat sich unter anderem Deutschland für den Ausstieg aus der Atomenergie entschieden. „Die Frage ist nun, wie einerseits eine klimafreundliche Energiewende auszusehen hat, wie andererseits die aus dem Atomausstieg entstehende *Energielücke* geschlossen werden kann“ [Zac15].

„There are no major economic or technical barriers to moving towards 100% renewable energy by 2050.“²

(World Energy Scenario, 2015) [TPSN15]

In Deutschland herrscht eine große Akzeptanz für Erneuerbare-Energien-Anlagen. Nach einer aktuellen Studie im Auftrag der Agentur für Erneuerbare Energien (AEE) halten 93 Prozent der Befragten den weiteren Ausbau der erneuerbaren Energien für wichtig bzw. außerordentlich wichtig [Kne15]. Für eine erfolgreiche Energiewende ist es notwendig, eine Vielzahl von erneuerbaren Energiequellen zu vernetzen. Bereits 2014 betrug der Anteil der erneuerbaren

¹ Übersetzung: Wir sind wie Pächter, die ihren eigenen Zaun für Brennmaterial abholzen, während wir unerschöpfliche Energiequellen der Natur wie Sonne, Wind und Gezeiten nutzen sollten. [...] Ich würde mein Geld in die Sonne und die Solarenergie investieren. Was für eine Energiequelle! Ich hoffe wir müssen nicht warten, bis Öl und Kohle zur Neige gehen, bevor wir das Problem angehen.

² Übersetzung: Es gibt keine wesentlichen wirtschaftlichen und technischen Hindernisse, um bis 2050 auf 100% erneuerbare Energie umzustellen.

Energie am Bruttostromverbrauch in Deutschland 27,4% [AS15]. Die Photovoltaik spielt dabei eine entscheidende Rolle, vor allem für die dezentrale Energieversorgung. Insbesondere die Dünnschichtphotovoltaik besitzt ein großes Potential bezüglich der Netzparität. Durch den geringen Material- und Energieeinsatz bei der Herstellung im Vergleich zu den auf Silizium basierten *Wafersolarzellen* ist der Preis pro Wattpeak und die Energierückgewinnungszeit deutlich geringer [RFM⁺11, TPSN15].

Unter den verschiedenen Dünnschichttechnologien sticht vor allem das polykristalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ als Absorbermaterial hervor. Der wesentliche Vorteil von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -basierten Solarzellen ist der hohe Wirkungsgrad von bis zu 21,7% im Labormaßstab [JHW⁺14b, GEH⁺15] (Modulwirkungsgrad bis zu 16% [AG15]). Vor allem durch die Variation des Kupfer zu Gruppe-III-Verhältnisses und der Substitution von Indium durch Gallium können die Absorbereigenschaften maßgeblich beeinflusst und optimiert werden.

Bei der Abscheidung der Absorberschicht haben sich im Wesentlichen zwei verschiedene Ansätze etabliert. In der Forschung wird hauptsächlich der Koverdampfungsprozess verwendet, da durch die gleichzeitige Materialdeposition und der Absorberbildung sich die Zusammensetzung und die Schichteigenschaften sehr gut einstellen lassen. In der industriellen Fertigung dominiert allerdings der sequentielle Prozess. Dabei ist die Materialdeposition von der Absorberbildung getrennt. Dieser Prozess eignet sich in der industriellen Anwendung vor allem durch seine bessere Skalierbarkeit und dem geringeren Materialverbrauch [LH09, Edo12]. Im sequentiellen SEL/RTP-Prozess wird auf die metallischen Vorläuferschichten elementares Selen aufgedampft. Beim anschließenden Heizen bildet sich eine Selenatmosphäre und die Vorläuferschichten werden zum Absorber umgesetzt. Umfangreiche Arbeiten von P. Berwian [Ber05b] und M. Purwin [Pur10] zeigen, dass dieser Prozess nur wenig Variationsmöglichkeiten bietet, um die Eigenschaften der resultierenden Absorberschicht zu beeinflussen. Um den Prozess und die Absorberbildung besser steuern zu können, wurde der Selenisierungsprozess für CIGSe in der Dissertation von M. Oertel [Oer12] in zwei Stufen aufgeteilt. In der ersten Stufe sollen alle metallischen Vorläuferschichten zu Metallseleniden umgesetzt werden, die in der zweiten Stufe zur eigentlichen Absorberschicht reagieren.

Die Trennung der Selenid- von der CIGSe-Bildung ermöglicht es, den Selenisierungsprozess durch die Variation der Temperaturen und der jeweiligen Haltezeit zu optimieren. Vor allem die Temperatur der einzelnen Selenisierungsstufen hat einen großen Einfluss auf die Bildung verschiedener Phasen [Pur10, Oer12]. Zudem ist davon auszugehen, dass durch die Anhebung der Temperatur die Homogenität der Absorberschicht steigt [WMR05, LGF⁺10]. Da sich im sequentiellen Prozess typischerweise ein zum Rückkontakt ansteigendes Ga-Profil ausbildet [WHH⁺14] und dadurch die Bandlücke am Frontkontakt für hohe Leerlaufspannungen zu gering ist, spielt die Homogenisierung der Absorberschichten eine entscheidende Rolle. Beide Selenisierungsstufen können bezüglich der Homogenität der Absorberschicht einen

wesentlichen Einfluss haben. Die Bildung der Metallselenide ist entscheidend für die darauffolgende Reaktion zum eigentlichen Absorber. Abhängig von der Stöchiometrie der selenisierten Vorläuferschichten ändert sich je nach Zusammensetzung die Konzentration einzelner Elemente, die in der zweiten Stufe zur Bildung der CIGSe-Phasen notwendig sind. Die Ausbildung Se-armer Selenidphasen in der ersten Stufe kann beispielsweise zu einem Selenmangel während der zweiten Stufe und gegebenenfalls zur Bildung flüchtiger Metallselenide führen [PAY⁺12, PK14]. Die Temperatur der zweiten Selenisierungsstufe beeinflusst dagegen maßgeblich den homogenen Einbau von Gallium in die Absorberschicht [OHR⁺04, Haa11, USA14]. Vor allem die Verteilung von Gallium innerhalb der Schicht ist von großer Bedeutung für die Leerlaufspannung und die Sammlung der Ladungsträger.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein besonderes Augenmerk auf den Einfluss der einzelnen Prozessschritte und auf die daraus resultierende Verteilung von Gallium in der Absorberschicht gelegt. In diesem Zusammenhang wird unter anderem untersucht, ob bereits durch ein geändertes Galliumprofil in den metallischen Vorläuferschichten der Galliumgradient der resultierenden Solarzellen beeinflusst werden kann.

Darüber hinaus werden die einzelnen Selenisierungsstufen im Detail untersucht. Vor allem der Einfluss der Selenisierungstemperatur während der einzelnen Stufen auf die Galliumverteilung wird durch hochauflösende Messungen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie analysiert. In diesem Zusammenhang wird eine Messmethode vorgestellt, die es mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie ermöglicht, die Galliumkonzentration quantitativ mit hoher lateraler Auflösung zu bestimmen.

Die Auswirkungen einer Temperaturerhöhung in der ersten Selenisierungsstufe werden zunächst durch die elektrischen Kenndaten und durch die bestimmten Galliumverteilungen als Funktion der Schichttiefe beschrieben. Durch hochauflösende EDX-Messungen an dünnen Lamellen von teilselenisierten Vorläuferschichten, bei denen die Selenisierung nach der ersten Stufe abgebrochen wurde, wird der Einfluss der Temperatur auf die Schichtstruktur gezeigt. Röntgenbeugungsexperimente und hochauflösende Lumineszenzuntersuchungen ermöglichen in Kombination mit den EDX-Messungen eine laterale Zuordnung einzelner Phasen als Funktion der Schichttiefe.

Die zweite Selenisierungsstufe wird in zwei Hochtemperaturserien untersucht. Dabei wird in der ersten Serie zunächst lediglich die Selenisierungstemperatur angehoben und die Auswirkungen auf die Zelleigenschaften beschrieben. In der zweiten Serie wird zusätzlich der Prozess hinsichtlich Selenangebot und Haltezeit der Hochtemperatur angepasst. Die resultierenden Solarzellen werden im Detail bezüglich Galliumverteilung und Homogenität charakterisiert.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert:

- In **Kapitel 2** werden die grundlegenden Eigenschaften des Cu(In,Ga)Se₂-Halbleiters in Hinblick auf die Anwendung in der Photovoltaik beschrieben. Dabei wird unter anderem

der Aufbau einer CIGSe-Solarzelle vorgestellt. Darüber hinaus wird kurz auf die in Forschung und Industrie dominierenden Abscheideprozesse eingegangen. Anschließend wird insbesondere der Einfluss und die Möglichkeiten eines veränderlichen Bandlückenverlaufs diskutiert.

- In **Kapitel 3** wird gezielt auf die Lumineszenzeigenschaften der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht eingegangen. Dafür werden zu Beginn des Kapitels die verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten Anregungsmechanismen beschrieben. Im Anschluss werden die physikalischen Grundlagen der strahlenden Rekombination vorgestellt und die für den Cu(In,Ga)Se_2 -Halbleiter interessanten Übergänge genauer erläutert. Darüber hinaus wird der Einfluss der Stöchiometrie auf die Lumineszenzeigenschaften detailliert dargelegt.
- **Kapitel 4** stellt den Herstellungsprozess der in dieser Arbeit untersuchten Vorläuferschichten und Solarzellen vor.
- In **Kapitel 5** werden die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden und die entsprechenden Versuchsplätze beschrieben.
- **Kapitel 6** zeigt die Besonderheiten der Messung an den mit einer Ionenfeinstrahlanlage präparierten Schichten. In diesem Zusammenhang wird vor allem auf die an Lamellen gesteigerte laterale Auflösung eingegangen und die Möglichkeit der quantitativen Konzentrationsbestimmung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Darüber hinaus wird der Einfluss der geringen Lamellendicke auf die Lumineszenzuntersuchungen detailliert beschrieben.
- In **Kapitel 7** werden die mittels Kathodenzerstäubung abgeschiedenen Vorläuferschichten diskutiert und der Einfluss verschiedener Vorläuferschichtgeometrien untersucht.
- **Kapitel 8** beschreibt den Temperatureinfluss der ersten Selenisierungsstufe auf die elektrischen Eigenschaften der fertig prozessierten Solarzellen. Insbesondere werden zwei Selenisierungstemperaturen detailliert untersucht, indem die Selenisierung nach der ersten Stufe abgebrochen wurde und die teilselenisierten Schichten im Detail charakterisiert werden.
- In **Kapitel 9** wird der Einfluss der Temperatur und der Haltezeit in der zweiten Selenisierungsstufe untersucht. Dabei wurde in einer ersten Hochtemperaturserie lediglich die Temperatur variiert und die daraus resultierenden Absorberschichten detailliert analysiert. Mit den Ergebnissen der ersten Serie wurde in einer zweiten Hochtemperaturserie zusätzlich der Selendruck und die Haltezeit der zweiten Stufe angepasst. Die Ergebnisse aus beiden Hochtemperaturserien werden in diesem Kapitel ausführlich dargestellt und der Einfluss der zweiten Selenisierungsstufe auf die Galliumverteilung und die elektrooptischen Eigenschaften beschrieben.
- Im abschließenden **Kapitel 10** werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und Rückschlüsse für zukünftige Prozesse gezogen.

2 Grundlagen der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen

Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen (CIGSe) gehören neben den GaAs-Solarzellen zu den effizientesten Dünnschichtsolarzellen [GEH⁺15]. Aufgrund des großen Erfolgs in Forschung und Industrie wurden in den letzten Jahren häufig neue Rekordwirkungsgrade³ veröffentlicht. In diesem Kapitel werden die grundlegenden Materialeigenschaften und die Besonderheiten des CIGSe-Absorbers vorgestellt. In diesem Zusammenhang wird der Aufbau einer Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzelle dargestellt und die Funktionsweise der einzelnen funktionalen Schichten erläutert. Bei der Herstellung der CIGSe-Solarzellen haben sich zwei wesentliche Konzepte etabliert, die in diesem Kapitel kurz beschrieben werden.

2.1 Cu(In,Ga)Se₂ als Absorbermaterial

Dünnschichtsolarzellen mit einem Cu(In,Ga)Se₂-Absorber haben zur Zeit die besten Wirkungsgrade im Vergleich zu anderen kommerziell genutzten Dünnschichttechnologien [GEH⁺15, JHW⁺14b]. Die polykristalline Struktur stellt nicht so hohe Ansprüche an den Herstellungsprozess und das zumeist passive Verhalten der Korngrenzen führt zu keinen signifikanten Verlusten [YJN⁺07, HS04, LH09]. Im Vergleich zu Siliziumsolarzellen genügt eine geringere Wachstumstemperatur und es ist keine Fremddotierung notwendig. Zudem zeichnet sich Cu(In,Ga)Se₂ durch eine hohe Stabilität, eine effektive Nutzung der Ausgangsmaterialien und eine geringe Energierückzahlzeit aus [PA06]. Ein wesentlicher Bestandteil dieser Dünnschichtsolarzellen sind jedoch vergleichsweise seltene Metalle. Ein Engpass an Indium bzw. Gallium ist jedoch erst langfristig zu erwarten [ZR11, EG13].

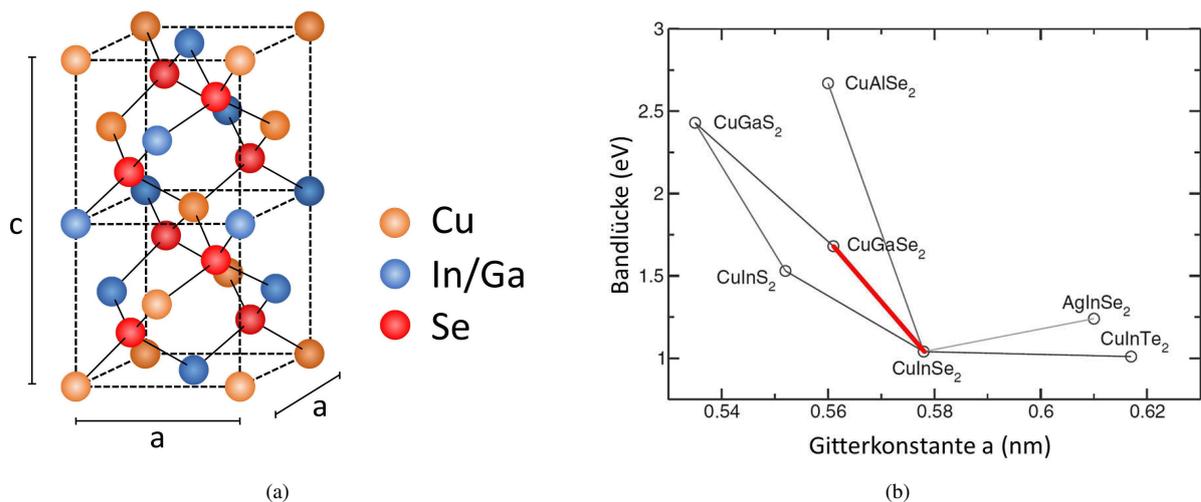


Abbildung 2.1: (a) Schematische Darstellung der Chalkopyritstruktur am Beispiel von Cu(In,Ga)Se₂. (b) Bandlücken und Gitterparameter verschiedener Chalkopyritverbindungen. Die Verbindungslinien der ternären Verbindungen sind eine grobe Näherung (übersetzt aus [PA06]). Die rote Linie markiert den für diese Arbeit interessanten Übergang.

³ ZSW: 20,3 % [JHL⁺11]; EMPA: 20,4 % [CRP⁺13]; ZSW: 20,8 % [JHW⁺14a]; Solar Frontier: 20,9 % [NYH⁺14]; Solibro: 21 % [HKW⁺14]; ZSW: 21,7 % [JHW⁺14b]

Die ternären Systeme CuInSe₂ und CuGaSe₂ kristallisieren in der Chalkopyritstruktur (Abb. 2.1a). Dabei ist jedes Kation (Cu, In, bzw. Ga) von vier Anionen (Se) umgeben [SKS⁺12]. Bei dem Cu(In,Ga)Se₂-Absorber handelt es sich um einen direkten Halbleiter mit einem hohen Absorptionskoeffizienten von $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ bei 800 nm [Edo12, JZ84, AGR⁺02], wodurch eine Schichtdicke von wenigen μm ausreicht, um einen Großteil des Lichts zu absorbieren. Bei dem Übergang von CuInSe₂ zu CuGaSe₂ vergrößert sich die Bandlücke kontinuierlich von 1,04 eV zu 1,68 eV [TRQP91, WZ95] (Abb. 2.1b) und lässt sich deshalb sehr gut an das Sonnenspektrum anpassen. Shockley et al. sagten für eine Bandlücke von 1,35 eV und einer Oberflächentemperatur der Sonne von ($T_{\odot} = 6000 \text{ K}$) einen theoretischen Wirkungsgrad von 30,5 % voraus [SQ61]. Unter Berücksichtigung der Absorption in der Atmosphäre ergeben sich zwei nahezu gleiche Maxima: 32,8 % bei einer Bandlücke von 1,15 eV und 33 % bei 1,35 eV [Sie11, TYCB84, WBQ95]. Die aktuellen Rekordwirkungsgrade konzentrieren sich um das erste Maximum, welches einem Galliumanteil von ca. 30 % entspricht [CBP⁺11, CRP⁺13, JHW⁺14a, JHW⁺14b]. Allerdings würde ein Absorber mit größerer Bandlücke mehrere Vorteile mit sich bringen:

1. Der verringerte Strom reduziert die Widerstandsverluste und ermöglicht damit eine Reduzierung der Kontaktanzahl, bzw. der Laserschnitte bei Modulen [HS04, SR10, Sie11].
2. Der geringere Temperaturkoeffizient eignet sich besser für reale Anwendungen [HS04, SR10, Sie11].
3. Diese Zellen eignen sich besser für Weltraumanwendungen [SR10, Sie11].
4. Die Bandlückenanpassung ermöglicht die Gestaltung von Tandemsolarzellen [NFY⁺03, HS04, Sie02, Edo12].

CIGSe-Solarzellen mit einer Bandlücke E_G größer als 1,3 eV zeigen jedoch deutliche Verluste in der Leerlaufspannung V_{OC} und somit eine verminderte Effizienz [HJRS00, MMC12]. Ein Grund für den großen Unterschied $E_G - qV_{OC}$ in Zellen mit großer Bandlücke ist der unvorteilhafte Bandversatz an der Puffer/Absorber-Grenzfläche (siehe Anhang A) und die damit verbundene erhöhte Rekombination am Heteroübergang [MMC12]. Zusätzlich steigt die Rekombination im Absorber mit einem Ga/III-Verhältnis, bzw. mit dem S/(S+Se)-Verhältnis von über 0,3 [HJRS00, TKR02] durch eine mögliche veränderte Korngrenzenstruktur [CME⁺12, RCP⁺14]. Darüber hinaus lässt sich auch innerhalb der Solarzelle die Bandlücke variieren und somit ein beliebiges Tiefenprofil erzeugen. Dies ermöglicht eine bessere Stromsammlung im Absorber und die Optimierung der Leerlaufspannung am Frontkontakt (siehe Kapitel 2.4).

2.2 Aufbau einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle

Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen können sowohl in der Superstrat-, als auch in der Substratkonfiguration hergestellt werden. Bei der Superstratkonfiguration wird die Solarzelle durch das Glassubstrat beleuchtet. Trotz einiger Vorteile bei der Herstellung erreicht diese Bauweise nur deutlich geringere Wirkungsgrade von knapp 13% und ist daher in der Anwendung

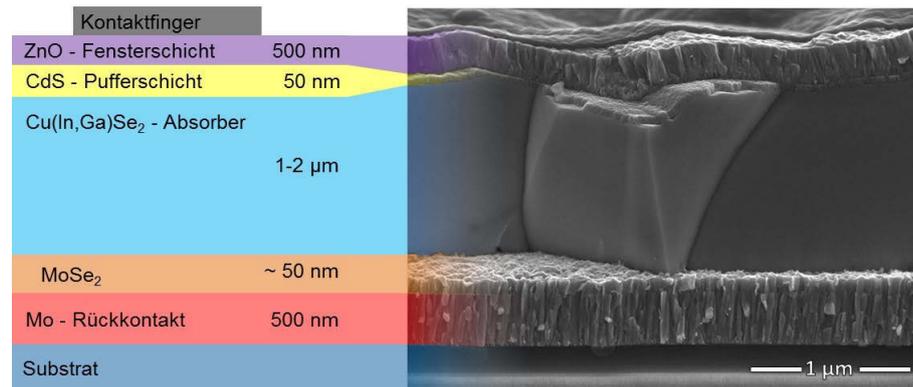


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung (links) und elektronenmikroskopische Aufnahme (rechts) eines Querschnitts einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle mit Angabe typischer Schichtdicken: Auf dem Glasträger befindet sich der Mo-Rückkontakt mit einer selenisierten Grenzfläche zum Absorber. Der p-leitende CIGSe-Absorber bildet mit dem n-leitenden CdS einen Heterokontakt und wird mit einem i-ZnO/Al:ZnO-Frontkontakt und einer metallischen Kontaktstruktur kontaktiert.

eher eine Ausnahme [NKK94, NKK98, KAL⁺99, NM01, IRL⁺11]. Im Gegensatz dazu wird bei der Substratkonfiguration das Trägermaterial nicht durchleuchtet. Der Querschnitt einer Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzelle in Substratkonfiguration ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

Als Trägermaterial wird meist Natriumsilikatglas verwendet, das sowohl kostengünstig als auch in großen Mengen verfügbar ist. Zudem kann es auch als Natriumlieferant verwendet werden [HOB⁺93, RSK⁺96a, BHB⁺00, ELSC09]. Alternativ können auch flexible Substrate in Form von Metall- und Polymerfolien verwendet werden [IYFN09, RBZT05, CBP⁺11, CRP⁺13]. Die Rekordwirkungsgrade der letzten Jahre zeigen, dass die Wahl des Substrates nicht maßgeblich die Effizienz der Solarzellen limitiert [CRP⁺13, JHW⁺14b].

Auf das Substrat wird ein metallischer Rückkontakt aufgebracht. Neben dem hauptsächlich verwendeten Molybdän wurden beispielsweise gute Resultate mit Wolfram, Tantal und Niob erzielt [OSW03]. Molybdän eignet sich allerdings vor allem aufgrund des geringen spezifischen Widerstandes von ca. 10 - 30 µΩcm [MG03], welcher stark von der Abscheidung abhängt [GGH98, SDA⁺95]. Typischerweise wird Molybdän mittels Kathodenzerstäubung abgeschieden. Um die Haftung und die elektrische Eigenschaften der Rückkontaktschicht zu optimieren, erfolgt die Abscheidung häufig in mehreren Schichten, mit einer gesamten Schichtdicke von ca. 500 nm [SDA⁺95, OHMW09]. Vorteilhaft ist auch, dass Molybdän inert während der Absorberabscheidung ist und eine glatte Grenzfläche zum Absorber bildet. Allerdings entsteht am reinen Mo/CIGSe-Übergang eine Schottky-Barriere mit einer Barrierenhöhe von 0,3 - 0,8 eV [WKNN01, SRS96, SPLS06] (siehe Abb. 2.3). Durch die Bildung einer wenige 10 nm dicken MoSe₂-Schicht während der Selenisierung wird diese Barriere gesenkt und es bildet sich ein ohmscher Kontakt [RN91, GGH98, ABD⁺05]. Die Bandlücke des n-leitenden indirekten Halbleiters MoSe₂ liegt zwischen 1,14 - 1,41 eV [DJS05, HCD⁺06, SHM⁺10, BKRR13].

Auf dem Rückkontakt folgt die Absorberschicht. Bei der Abscheidung haben sich zwei Prozesse etabliert: die Koverdampfung und der sequentielle Prozess. Beide Prozesse führen zu sehr guten Wirkungsgraden und werden in Abschnitt 2.3 genauer betrachtet. Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, handelt es sich bei dem Cu(In,Ga)Se₂-Absorber um einen direkten Halbleiter mit einem hohen Absorptionskoeffizienten in der Größenordnung von 10^5 cm^{-1} [JZ84, AGR⁺02]. Daher ist eine Schichtdicke von ca. 2 μm ausreichend, um den Großteil des Lichts zu absorbieren. Der Cu(In,Ga)Se₂-Absorber ist polykristallin, mit Korngrößen zwischen wenigen 100 nm bis einigen μm .

Der CIGSe-Halbleiter besitzt eine komplexe Defektstruktur mit vielen möglichen Defekten. Allein die ternären Verbindungen besitzen 12 mögliche intrinsische Defekte, welche die Dotierung stark beeinflussen. CuInSe₂ kann sowohl p-leitend (unter Cu und Se-Überschuss), als auch n-leitend (unter Se-Mangel) sein, dagegen ist CuGaSe₂ nur p-leitend [TSK72, NAHD84, ZWZKY98]. Als Absorber werden in der Regel nur p-leitende Schichten verwendet. Das hat den Vorteil, dass beim CIGSe im p-leitenden Material die Elektronen (Minoritätsladungsträger) eine höhere Beweglichkeit haben als die Löcher [Glo05]. Es wird angenommen, dass die p-Dotierung durch Kupferleerstellen (V_{Cu}) hervorgerufen wird, die sich wie flache Akzeptoren verhalten [ZWZKY98, DHM⁺99, BSALS01]. Dadurch ist in Cu(In,Ga)Se₂ keine Fremddotierung notwendig. Die In_{Cu} Defekte verhalten sich dagegen wie Donatoren und passivieren sich mit V_{Cu} gegenseitig [NT90, ZZW97, PZLZ05]. Durch die Bildung von elektrisch neutralen Defektpaaren ($2V_{Cu}+In_{Cu}$) ist die Dotierung nur geringfügig von der Stöchiometrie abhängig. Diese Defekte haben, wie die Cu-Leerstellen, verhältnismäßig geringe Bildungsenergien und kompensieren somit teilweise die Abweichung von der Stöchiometrie [ZZW97, ZWZKY98]. Das erklärt zum Beispiel die hohe Anzahl an nicht-stöchiometrischen verwandten Defektphasen im CuInSe₂, wie zum Beispiel: CuIn₅Se₈, CuIn₃Se₅, Cu₂In₄Se₇ und Cu₃In₅Se₉. Ein Überblick über weitere Defekte in CuInSe₂ wurde von Rincón et al. veröffentlicht [RM99]. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für CuGaSe₂ veröffentlicht, wobei der Donator Ga_{Cu} energetisch deutlich tiefer in der Bandlücke liegt und somit die Bildung des ($2V_{Cu}+Ga_{Cu}$)-Komplexes unwahrscheinlicher ist [ZZW97, WZZ98]. Es wird vermutet, dass mit zunehmendem Ga/(Ga+In)-Verhältnis Selenleerstellen (V_{Se}) eine stärkere Rolle spielen, welche ebenfalls als Donatoren wirken [BSALS01]. Die geringen Bildungsenergien für Akzeptoren sowie für Donatoren sind eine mögliche Erklärung für die starke Selbstkompensation von CIGSe-Schichten [DWH⁺98, BSALS01, SSN⁺04]. Der Grad der Kompensation variiert vor allem mit dem Cu-Gehalt der Schicht:

- In **Cu-armen** Schichten kommt es mit zunehmenden Cu-Mangel zu einer stärkeren Besetzung der V_{Cu} durch In bzw. Ga. Die dadurch entstehenden Donatorzustände kompensieren die Akzeptorzustände, die durch V_{Cu} hervorgerufen werden [BSALS01]. Das hat eine Verringerung der Nettodotierung und der Ladungsträgerdichte zur Folge, wodurch die Raumladungszone wächst und sich aufgrund des elektrischen Feldes innerhalb der Raumladungszone die Stromsammlung in der Absorberschicht verbessert

[SGR⁺13]. Zudem wurde gezeigt, dass die Aktivierungsenergie der Rekombination der Größe der Bandlücke folgt und somit die Rekombination hauptsächlich im Absorber stattfindet [TPR02]. Zusätzlich verursachen die sich bildenden Defektkomplexe lokale Potentialfluktuationen, was eine asymmetrische Verbreiterung der Lumineszenz und eine Verschiebung des Emissionsmaximums zu geringerer Energie zur Folge hat (siehe Kapitel 3.3) [DWH⁺98, SRZLS04].

- In **Cu-reichen**⁴ Schichten nimmt die Wahrscheinlichkeit ab, dass V_{Cu} durch In bzw. Ga besetzt werden. Dadurch sinkt der Grad der Kompensation. Infolgedessen erhöht sich die Ladungsträgerdichte und die Raumladungszone wird verkleinert. Durch die geringere Ausdehnung der Verarmungszone kommt es zunehmend zu tunnelunterstützter Rekombination an der Grenzfläche zur Pufferschicht, wodurch die Aktivierungsenergie der Rekombination sinkt [TPR02, SGR⁺13]. In der Lumineszenz ist mit ansteigendem Cu-Gehalt die Emission zunehmend symmetrisch und mehrere Übergänge sind messbar (siehe Kapitel 3.3) [DWH⁺98, BSALS01, SRZLS04].

Im direkten Vergleich zwischen Cu-armen und Cu-reichen Absorberschichten zeigen die Solarzellen mit leichter Cu-Verarmung die besten Wirkungsgrade [MEE⁺90, SGR⁺13]. Die Rekordwirkungsgrade der letzten Jahre wurden mit Cu/III-Verhältnissen von 0,78 - 0,91 erzielt [CBP⁺11, CRP⁺13, JHW⁺14a, JHW⁺14b].

Alkaliatome haben in Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen einen großen Einfluss. Natrium, Kalium und Cäsium zeigen positive Auswirkungen während des Absorberwachstums auf die Leitfähigkeit und die Ladungsträgerdichte, wobei der Effekt bei Natrium am größten ist [BEDW⁺97]. Die Alkaliatome können sowohl durch Diffusion aus dem Substrat angeboten werden [HOB⁺93, RSK⁺96a], als auch als Vorläuferschicht [NKK94, KHD⁺97, GSAM97, NKK98, KMN⁺99, TPYC13, MNM⁺14]. Während der Prozessierung dient vor allem Natrium als Selenreservoir, indem es binäre Na₂Se_x - Verbindungen bildet. Dadurch wird vorerst die Bildung von CuInSe₂ gehemmt und der gleichmäßige Einbau von Selen in die Schicht wird begünstigt [BHB⁺00]. Zudem bilden Natrium und Kalium während des Wachstums Diffusionsbarrieren, welche die Interdiffusion der CIGSe-Elemente behindert [RBK⁺03, LWP14] wodurch beispielsweise ein steilerer Ga-Gradient einstellbar ist [IYI⁺09, WAF⁺12, JHW⁺14b]. Zusätzlich kommt es zu einer stärkeren Ausbildung der (1 1 2) - Orientierung während des Kristallwachstums [HOB⁺93, rGS00, RBK⁺03]. Natrium und Kalium besitzen ein ähnliches Diffusionsverhalten [IYFN09] und zeigen eine verstärkte Konzentration in den Korngrenzen [NAJR99, CMCAR⁺11, ARSC⁺12, CDCB⁺11]. Dort sorgen diese für eine elektrische Passivierung der Korngrenzen. Durch die erhöhte Konzentration von Natrium kann es zur Bildung einer NaInSe₂ - Phase kommen, welche im Vergleich zum CuInSe₂ eine 0,42 eV größere Bandlücke besitzt [WZZ99]. Dadurch wird die Anzahl von Elektronen an

⁴ üblicherweise Cu/III > 0,95

der Korngrenze reduziert und die Rekombination verringert. Zusätzlich zeigen elektrische Messungen, dass durch die Passivierung die elektrostatische Barriere verringert wird und dadurch der Widerstand an den Korngrenzen sinkt [VLP⁺06]. Im Inneren der Körner ist die Konzentration von Na vergleichsweise gering. Dadurch können sich einzelne Punktdefekte bilden, indem Kupferleerstellen (Na_{Cu}) besetzt werden oder Natrium Indium auf Kupferplätzen substituiert (Na_{InCu}). Energetisch ist der zweite Defekt bevorzugt, was eine Erhöhung der p-Dotierung zur Folge hat, da Na_{Cu} elektrisch neutral ist und da das eliminierte In_{Cu} ein Donatorniveau bildet [WZZ99]. Diese vorteilhafte Änderung der Defektverteilung im Absorber sorgt für eine Erhöhung der p-Leitfähigkeit [KHD⁺97, RSE⁺98] und resultiert in einer erhöhten Leerlaufspannung und einem größeren Füllfaktor [HOB⁺93, RSK⁺96a, RSK⁺96b, NIOK97, ELSC09]. Zudem sinkt der elektrische Widerstand um bis zu zwei Größenordnungen [KMN⁺99, LKP01]. Im Gegensatz zum vergleichbaren Verhalten während des Absorberwachstums verhalten sich Kalium und Natrium unterschiedlich bei nachträglicher Abscheidung und thermischer Nachbehandlung. Es kommt zu einem teilweisen Austausch von Natrium durch Kalium im Absorber und zu einer homogenen Anreicherung von Kalium an der Oberfläche [CRP⁺13, RPB⁺15]. Dadurch reduziert sich die durch Natrium zuvor erhöhte Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche [PRC⁺14]. Zusätzlich kommt es zu einer Cu- und Ga-Verarmung an der Oberfläche [CRP⁺13], was die Diffusion von Cadmium in den Absorber im darauf folgenden chemischen Bad begünstigt. Die Besetzung von Kupferleerstellen durch Cadmiumatome (Cd_{Cu}) erzeugt Donatorniveaus an der Grenzfläche zum Puffer [CMCWR11]. Sowohl die durch Kalium verringerte Ladungsträgerdichte als auch die Besetzung der Kupferplätze durch Cadmium Cd_{Cu} verstärken die Grenzflächeninvertierung, was eine Verringerung der Grenzflächenrekombination zur Folge hat [PRC⁺14]. Die gesteigerte Qualität der Absorber/Puffer-Grenzfläche ermöglicht eine Verringerung der CdS-Schichtdicke und dadurch eine Steigerung der Kurzschlussstromdichte [CRP⁺13].

In Cu-armen Schichten bildet sich zwischen Absorber und Fensterschicht eine Oberflächendefektphase, welche erstmals von Schmid et al. an CuInSe₂ Schichten gezeigt wurde [SRGS93]. Dabei spielt eine zusätzliche Cu-Verarmung an der Oberfläche eine große Rolle [SRS96, KRI⁺03, MFC⁺09]. Wie in Abbildung 2.3a zu sehen ist, verschiebt sich in der Defektphase das Valenzband zu einer größeren Bandlücke [MWL⁺01, SHK⁺04] und sorgt damit für einen Abtransport der Löcher von der Heterogrenzfläche. Darüber hinaus hat die Bandlückenaufweitung eine Erhöhung der Leerlaufspannung zur Folge, was in einer Effizienzsteigerung resultiert [TYL11]. Neben der Aufweitung der Bandlücke kommt es auch zu einer Inversion der Leitfähigkeit. Die Oberflächendefektphase ist n-leitend und bildet mit dem restlichen Absorber einen pn-Übergang. Jedoch ist nicht geklärt, ob die Inversion durch eine n-Dotierung hervorgerufen wird [Rau98, SCY⁺00, JHM⁺03] oder durch eine Verankerung des Fermilevels nahe des Leitungsbandes, bedingt durch Grenzflächenzustände [HIS98, HRS⁺99, RBH⁺99]. Unabhängig von der Ursache ist die Oberflächendefektphase von entscheidender Bedeutung

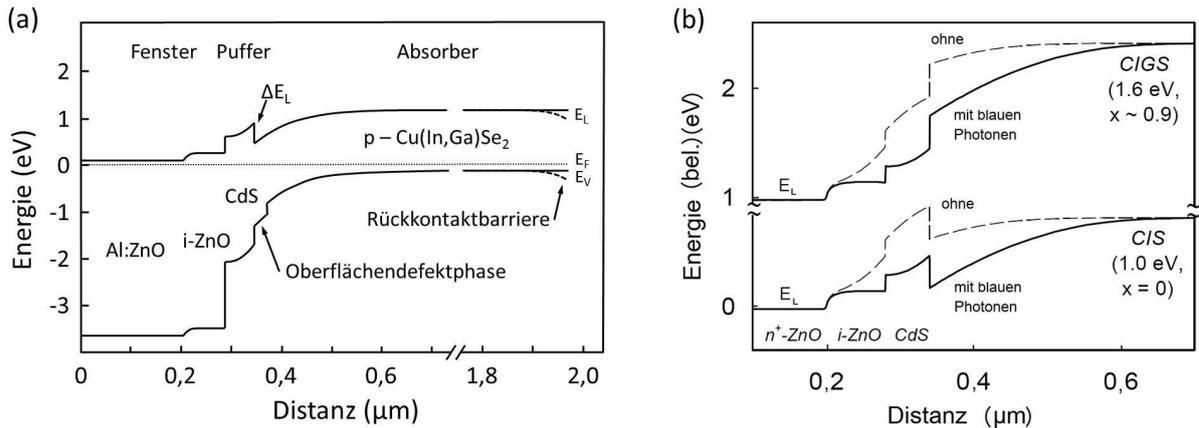


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Banddiagramms einer CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-Solarzelle: (a) Bandverlauf des Leitungs- und Valenzbandes einer CIGSe-Solarzelle mit eingezeichnetem Fermi-niveau (gepunktet) im Gleichgewichtszustand. Zusätzlich ist eine mögliche Rückkontaktbarriere (gestrichelt) eingezeichnet und die Bandlückenaufweitung durch die Oberflächendefektphase zwischen p-leitendem Absorber und n-leitendem Puffer (CdS) (nach [Pud05]). (b) Einfluss des Ga-Gehaltes im Absorber und der Beleuchtung mit blauen Photonen ($h\nu > E_G(\text{CdS})$) auf den Bandverlauf des Leitungsbandes an der Heterogrenzfläche (nach [Pud05]).

zur Verringerung der Rekombination an der Grenzfläche zur Pufferschicht.

Obwohl die Oberflächendefektphase des CIGSe-Absorbers bereits einen pn-Übergang bildet, ist der Puffer von entscheidender Bedeutung für die Effizienz der Solarzelle. Ohne den Puffer bildet sich an der Grenzfläche zur Fensterschicht kein ausreichend großer Bandversatz ΔE_L und die Verluste durch Grenzflächenrekombination nehmen zu [PBLKS03, Haa11]. Daher wird auf dem Absorber eine ca. 50 nm dicke Pufferschicht aufgebracht. Diese Schicht sollte folgende Kriterien erfüllen:

- Eine große Bandlücke zur Verringerung von Stromverlusten [NARA⁺10]
- Gute Gitter- und Bandanpassung zwischen Absorber und Frontkontakt [NARA⁺10]
- Vollständige Bedeckung der Absorberschicht [SRGS93, MC03]
- Bildung einer ausreichend großen Verarmungszone zur Verringerung tunnelunterstützter Rekombination an der Grenzfläche zum Absorber [CRT⁺02, MC03]
- Passivierung von Grenzflächenzuständen [SRGS93]
- Schutz des Absorbers vor nachfolgender Kathodenzerstäubung [CRT⁺02, MC03]

Die besten Resultate werden bis heute mit n-leitendem CdS als Pufferschicht erzielt. Cadmiumsulfid eignet sich vor allem, da es eine große Bandlücke von 2,4 eV besitzt [Dut58, SRGS93, WZ95]. Die gute Gitteranpassung zum Absorber reduziert die Defektdichte an der Absorbergrenzfläche und verringert somit die Rekombination [ARKR⁺05]. Des Weiteren reicht eine 10 nm dicke Schicht bereits aus, um den Absorber nahezu vollständig zu bedecken und Kurzschlüsse zu unterbinden [FBH⁺96, RS99]. Vorteilhaft ist zudem die mögliche Abscheidung im chemischen Bad (CBD⁵) [FBH⁺96, HS04, JHW⁺14b]. Dieser Abscheidungsprozess ist schonend für den Absorber und er befreit die Absorberoberfläche von Oxiden und anderen Verunreinigungen [NARA⁺10]. Während des chemischen Bades kommt es an

⁵ engl.: chemical bath deposition

der Grenzschicht zu einer teilweisen Durchmischung beider Schichten und der Übergang ist weniger abrupt, was sich vorteilhaft auf die Verringerung der Rekombination auswirken kann [Kle01]. Neben dem Austausch von Schwefel und Selen, kommt es auch zu einer Diffusion von Cadmiumionen [HEF⁺99, CMCWR11]. Es wird vermutet, dass die Cd-Ionen einige nm in den Absorber eindiffundieren und in der Cu-armen Oberfläche die Kupferleerstellen besetzen. Die Cd_{Cu} bilden dort flache Donatorniveaus, welche die Invertierung an der Oberfläche zusätzlich begünstigen [HEF⁺99, CMCWR11, LDT03, ARKR⁺05]. Zwischen Absorber und dem Puffer kann es zu einem Sprung im Leitungsband (ΔE_L) kommen, welcher ein Hindernis für die Elektronen darstellt (siehe Abb. 2.3a). Die Höhe dieser Barriere hängt stark von der Nettodotierung des Puffers ab: je höher die Nettodotierung, desto geringer ΔE_L . Durch eine nicht zu vernachlässigende Konzentration von kompensierenden Akzeptorniveaus wächst der Abstand des Fermi-niveaus zum Leitungsband und die Barriere wird größer. In der Regel besitzen die Akzeptoren einen deutlich geringeren Elektronen-Einfangquerschnitt wenn sie neutral sind, als einen Löcher-Einfangquerschnitt wenn diese negativ ionisiert sind. Dieses unsymmetrische Verhalten führt zur Photoleitfähigkeit. Bei einer Beleuchtung mit Photonen ($h\nu \geq E_{g,Puffer}$) werden Elektron-Loch-Paare im Puffer generiert, welche die Akzeptorniveaus neutralisieren. Dadurch wird der Grad der Kompensation und somit die Barrierenhöhe reduziert [Pud05, PKA⁺05, PSC⁺05, EGS⁺98]. Der Effekt der Photoleitfähigkeit ist in Abbildung 2.3b schematisch dargestellt. Neben der Absorption hochenergetischer Photonen verringert auch ein höherer Ga-Gehalt des Absorbers die Barrierenhöhe [Kle01, Pud05].

Anstelle des häufig verwendeten CdS werden zunehmend alternative Puffermaterialien verwendet. Eine Liste möglicher Alternativen wurde von Hariskos et al. und Naghavi et al. zusammengefasst [HS04, HSP05, NARA⁺10]. Die aussichtsreichsten Alternativen sind In₂S₃ und Zn(S,O,OH)_x, welche bereits sehr gute Ergebnisse erzielten [PWJ⁺14, NYH⁺14].

Auf die Pufferschicht wird meist n-leitendes ZnO als Fensterschicht (TCO⁶) abgeschieden. Aufgrund der großen Bandlücke von ca. 3,20 - 3,40 eV [WSW⁺08] ist dieses für den Großteil des Sonnenspektrums transparent. Zur Erhöhung der lateralen Leitfähigkeit und der Verringerung ohmscher Verluste wird das ZnO in der Regel dotiert. Jedoch zeigt sich beim direkten Aufbringen des dotierten ZnO ein negativer Einfluss in Bezug auf lokale Defekte im Absorber [RS01] und lokale Inhomogenitäten [RGW04]. Daher wird zunächst eine wenige 10 nm dicke Schicht intrinsisches ZnO (i:ZnO) abgeschieden mit einem spezifischen Widerstand von 10⁶ Ωcm [LKK⁺00]. Dadurch werden Bereiche des Absorbers mit schlechten elektrischen Eigenschaften isoliert. Trotz des hohen spezifischen Widerstandes wird aufgrund der geringen Schichtdicke der vertikale Stromtransport nicht behindert. Zusätzlich erhöht sich im intrinsischen ZnO das Leitungsband am Übergang zum Puffer [RS01] (siehe Abb. 2.3), wodurch der Elektronentransport zum Frontkontakt begünstigt wird und sich somit die Rekombination an der Grenzfläche verringert. Zur Sammlung der Ladungsträger wird eine dotierte ZnO-Schicht

⁶ engl.: transparent conductive oxide

aufgebracht. Für die Dotierung hat sich Aluminium bewährt, welches in Form von Al_2O_3 dem ZnO -Target beigemischt wird. Der Anteil an Al_2O_3 liegt üblicherweise bei 2-3 wt% [LKK⁺00, GH09]. Mit einer Schichtdicke von einigen hundert nm besitzt das Al:ZnO einen spezifischen Widerstand von ca. $2 \text{ m}\Omega\text{cm}$ [GH09].

Zur besseren Stromsammlung werden auf die Fensterschicht zusätzlich metallische Kontakte aufgebracht. Die Struktur dieser Kontakte muss so optimiert werden, dass eine gute Sammlung erfolgt, aber möglichst wenig Fläche der Solarzelle bedeckt wird. Zur Verringerung des Kontaktwiderstandes wird meist ein System aus zwei metallischen Schichten verwendet, zum Beispiel Nickel und Aluminium [CRP⁺13, JHW⁺14b]. Zusätzlich wird zur Effizienzsteigerung eine Antireflexschicht aufgebracht, beispielsweise MgF_2 [CRP⁺13, JHW⁺14b].

2.3 Absorberabscheidung

Eine Vielzahl von Prozessen für die Dünnschichtabscheidung wurde bereits zur Herstellung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen verwendet. Für die Grundlagenforschung an Absorbern mit definierten Eigenschaften eignen sich vor allem epitaktisch gewachsene Schichten, wie beispielsweise mit MBE⁷ [NFY⁺96], CVD⁸, bzw. MOCVD⁹ [AOMD98] und MOVPE¹⁰ [RSB⁺03a, RSB⁺03b]. Für die industrielle Anwendung ist es jedoch wichtig, dass die Herstellung mit geringen Kosten, hoher Abscheidegeschwindigkeit und guter Reproduzierbarkeit erfolgt. Dadurch haben sich in der Forschung und Industrie zwei vakuumbasierte Prozesse durchgesetzt: die Koverdampfung und der sequentielle Prozess (Zwei-Stufen-Prozess), welche im Folgenden kurz vorgestellt werden. Darüber hinaus wird auch an alternativen Abscheideverfahren wie der Elektrodeposition [GCL⁺96, GGB⁺02] und dem Siebdruck [KRT04, EPS02] geforscht.

2.3.1 Koverdampfung

Mit dem Koverdampfungsprozess werden zur Zeit die besten Wirkungsgrade erzielt [JHW⁺14b]. Ein Vorteil dieser Abscheidung ist die gleichzeitige Materialdeposition und die CIGSe -Bildung. Dabei werden alle Elemente gleichzeitig auf ein geheiztes Substrat gedampft, wo sie sofort miteinander reagieren. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht lassen sich über die Dampfstraten und die Substrattemperatur sehr gut regulieren [DHSK⁺00, KRT04, RCE⁺08, SP10]. Somit ist unter anderem auch die Einstellung eines definierten Bandlückenverlaufs in Abhängigkeit von der Schichttiefe möglich [CTG⁺96, GTB⁺96]. Die zur Zeit höchsten Effizienzen werden mit dem sogenannten „3-Stufen-Prozess“ erreicht [ACT⁺95, NGT⁺95, RCE⁺08].

⁷ engl.: molecular beam epitaxy

⁸ engl.: chemical vapor deposition

⁹ engl.: metal organic chemical vapor deposition

¹⁰ engl.: metal organic chemical vapor phase epitaxy

2.3.2 Sequentieller Prozess

Im sequentiellen Prozess, in der Literatur auch als 2-Stufen-Prozess bezeichnet, wird die Abscheidung der metallischen Ausgangsmaterialien von der eigentlichen Absorberbildung getrennt. Das Auftragen der metallischen Vorläuferschichten erfolgt meist mit der Kathodenzerstäubung. Dieses Abscheideverfahren zeichnet sich vor allem durch seine einfache Skalierbarkeit und hohe homogene Abscheideraten über große Flächen aus [LH09, Edo12]. Durch Variation der metallischen Ausgangsmaterialien wird bereits in diesem Schritt die spätere Stöchiometrie ausschlaggebend beeinflusst. Die Umsetzung zum Absorber erfolgt im zweiten Schritt, der Selenisierung. Das Selen kann sowohl als Vorläuferschicht auf die Metalle aufgedampft werden, als auch in einer selenhaltigen Atmosphäre bereitgestellt werden. Im SEL¹¹-Verfahren wird auf die metallischen Ausgangsmaterialien elementares Selen aufgedampft. Während des Heizens bildet sich eine Selenatmosphäre und die Vorläuferschichten werden zum Absorber umgesetzt. Durch zusätzliches schnelles Aufheizen (RTP¹²) wird das Entnetzen der Oberfläche von Selen verhindert und der Seleneinbau erfolgt homogener [KPH⁺93, PSR⁺01, PPB⁺03, PPS⁺04]. Die Selenisierung kann auch in einer Gasatmosphäre erfolgen. Dabei wird entweder elementares Selen verdampft, oder ein selenhaltiges Gas in die Kammer eingelassen (z.Bsp.: H₂Se) [ZSK⁺95, DKL⁺94, DL96, LSLZ06, Alb06, OR15].

Der Nachteil des sequentiellen Prozess besteht in der geringen Prozesskontrolle während der Absorberbildung und somit der fehlenden Möglichkeit, einen Bandverlauf frei einzustellen [LH09]. Lediglich ein zusätzliches Ausheizen in einer Schwefelatmosphäre ermöglicht einen Anstieg der Bandlücke zum Front- und Rückkontakt [PPS⁺04, KRI⁺13, NYH⁺14].

2.4 Variation der Bandlücke

Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, besteht ein wesentlicher Vorteil des CIGSe-Materials in seiner variablen Bandlücke, durch Veränderung des Ga bzw. des S-Gehalts. Diese Eigenschaft ist für die Anpassung der Bandlücke an das Sonnenspektrum sehr wichtig. Dabei besteht sowohl die Möglichkeit, die absolute Bandlücke zu optimieren, als auch das Einstellen verschiedener Bandlücken in Abhängigkeit von der Schichttiefe. Diese Variation über der Tiefe ermöglicht deutliche Effizienzsteigerungen [GTS⁺94, CTG⁺96, VKP06, SZW⁺11, WS14].

Grundlage für die Bandlückenaufweitung mit dem Ga-Gehalt ist der kontinuierliche Übergang von CuInSe₂ (1,04 eV) zu CuGaSe₂ (1,68 eV) [TRQP91, WZ95]. Die Aufweitung erfolgt kontinuierlich, aber nicht ganz linear und kann wie folgt beschrieben werden:

$$E_{G,Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2} = (1 - x)E_{G,CuInSe_2} + xE_{G,CuGaSe_2} - bx(1 - x), \quad (2.1)$$

wobei b der sog. *bowing*-Faktor ist, welcher die Abweichung vom linearen Verlauf beschreibt. Im polykristallinen Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ wurden Werte für b zwischen 0,11 - 0,24 veröffentlicht

¹¹ engl.: stacked elemental layer

¹² engl.: rapid thermal processing

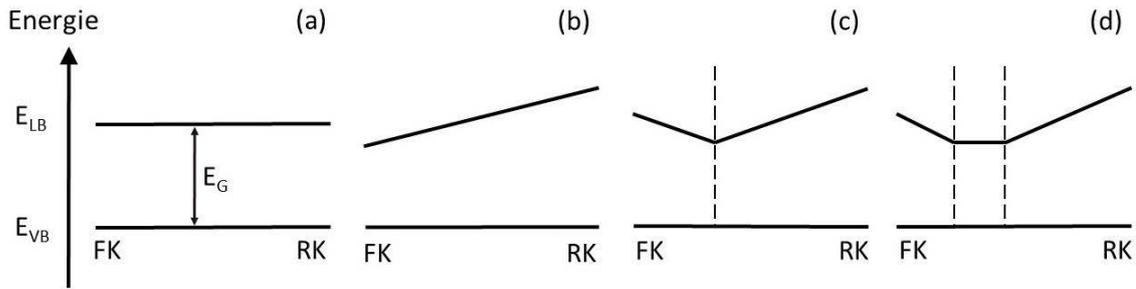


Abbildung 2.4: Schematische Bandverläufe verschiedener Galliumprofile: (a) homogenes Galliumprofil; (b) ansteigendes Galliumprofil zum Rückkontakt (RK); (c) doppeltes Galliumprofil mit ansteigendem Galliumgehalt zum Front- (FK) und Rückkontakt; (d) doppeltes Galliumprofil mit homogenem Plateau in der Mitte des Absorbers.

[TRQP91, WZ95]. Bei der Variation des Ga-Gehalts wird vorrangig die energetische Lage des Leitungsbandes verschoben. Beim Übergang zwischen den ternären Systemen CIGSe zu CGSe verschiebt sich das Leitungsband um + 696 meV und das Valenzband um + 36 meV [TKR01]. Damit werden vor allem die Minoritätsträger von der Bandlückenaufweitung durch Gallium beeinflusst. Elektrisch hat die Bandlückenaufweitung zunächst eine Erhöhung der Leerlaufspannung zur Folge. Jedoch wird der Absorber mit ansteigender Bandlücke zunehmend transparent für langwelliges Licht wodurch der Kurzschlussstrom sinkt. Zudem müssen auch Materialeigenschaften wie das Rekombinationsverhalten und die Ladungsträgerlebensdauer berücksichtigt werden, die beispielsweise vom Herstellungsprozess und der Stöchiometrie abhängig sind [RMP⁺09, TPR02]. Theoretisch sind eine Vielzahl von Galliumprofilen möglich, von denen einige in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt sind. Das homogene Galliumprofil (Abb. 2.4a) kann am einfachsten an das Sonnenspektrum angepasst werden. Eine optimale Bandlücke ergibt sich bei ca. 1,15 eV und 1,35 eV [Sie11, TYCB84, WBQ95]. Nachteilig ist die geringe Ladungsträgersammlung, da außerhalb der Raumladungszone kein elektrisches Feld die Ladungsträgertrennung begünstigt. Die Sammlung der Ladungsträger wird durch ein ansteigendes Galliumprofil zum Rückkontakt verbessert (Abb. 2.4b). Jedoch kann dadurch langwelliges Licht nicht mehr in großer Tiefe des Absorbers absorbiert werden. Sowohl Berechnungen als auch Messungen haben allerdings gezeigt, dass der Gewinn durch die bessere Trennung der Ladungsträger über den Verlust der geringeren Absorption teilweise überwiegt [SLH⁺04, DSK⁺00, VKP06, WS14]. Nachteilig ist jedoch die geringere Bandlücke am pn-Übergang und die damit verbundene geringere Leerlaufspannung. Durch ein doppeltes Galliumprofil (Abb. 2.4c) wird die Eigenschaft der erhöhten Stromsammlung im Absorber mit der Erhöhung der Leerlaufspannung verbunden. Allerdings wird durch den zweiten Gradienten am pn-Übergang die Absorption langwelligeren Lichts zusätzlich reduziert. Eine Verbreiterung des Bandlückenminimums (Abb. 2.4d) erhöht wiederum die Absorption im langwelligen Spektralbereich, trotz verbesserter Sammlung und erhöhter Leerlaufspannung. Dieses Profil wird zur Zeit am häufigsten verwendet und es werden damit die besten Wirkungsgrade erzielt [KHH⁺14, FPBO⁺14, MHA⁺14, SHP⁺14, CRP⁺13, NYH⁺14, JHW⁺14b].

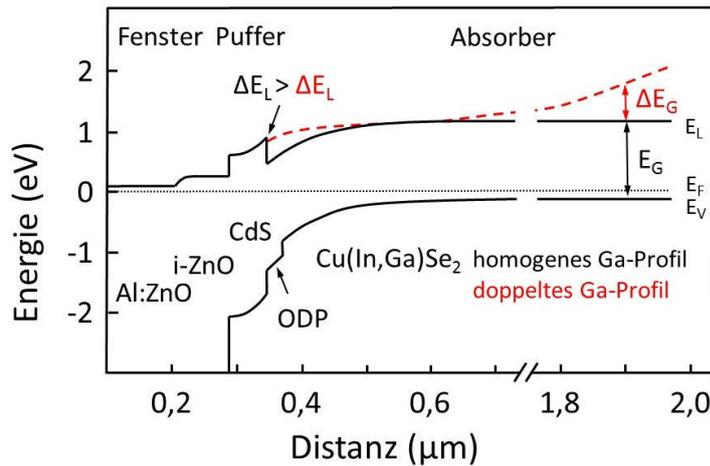


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Bandverlaufs mit einer homogenen Ga-Verteilung im Absorber und mit einem doppelt ansteigenden Ga-Profil zum Front- und Rückkontakt (rot) (nach [LES05]).

Die Auswirkungen auf den tatsächlichen Bandverlauf einer CIGSe-Solarzelle sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Die Aufweitung der Bandlücke am Frontkontakt reduziert die Rekombination in der Raumladungszone und erhöht somit die Leerlaufspannung zusätzlich [LES05]. Allerdings verringert sich durch den Anstieg im Leitungsband das resultierende elektrische Feld am pn-Übergang mit möglichen Auswirkungen auf die Ladungsträgersammlung. Die reduzierte Absorption langwelligeren Lichts am pn-Übergang wird durch eine erhöhte Absorption in der CIGSe-Schicht kompensiert, in der die Bandlücke nicht vergrößert wurde. Der Gradient zum Rückkontakt verbessert vor allem die Trennung der Ladungsträger und den Transport der Minoritätsladungsträger zum pn-Übergang. Zusätzlich bildet sich an der Rückkontaktgrenzfläche ein sogenanntes *Back Surface Field*. Dieses verringert die Anzahl freier Ladungsträger an der Grenzfläche und dadurch die Rekombination durch Grenzflächendefekte.

Die optimale Stärke der Gradienten ist bisher umstritten. Chirila et al. [CBP⁺11] befürworten einen flachen Gradienten und sagt stärkeren Gradienten einen negativen Einfluss voraus, da ein zu starkes Minimum im Leitungsband eine Senke für die Elektronen darstellt und zu einer verstärkten Rekombination führt. Jackson et al. [JHW⁺14b] dagegen zeigten eine Steigerung der Effizienz mit einem stärkeren Bandlückenverlauf. Gleichzeitig wurde auch gezeigt, dass sowohl mit einem flachen, als auch mit einem steilen Profil Wirkungsgrade über 20% erzielt werden können. Dies wurde auch von Powalla et al. [PJW⁺13] bestätigt. Es besteht ein weites Prozessfenster, indem hocheffiziente CIGSe-Solarzellen gefertigt werden können. Entscheidender für eine gute Zelleffizienz sind Ladungsträgerdichte oder Grenzflächenqualität [RPB⁺15]. Ein doppeltes Ga-Profil kann im Koverdampfungsprozess vergleichsweise einfach hergestellt werden, indem der Materialfluss einzelner Quellen nachgeregelt wird. Da im sequentiellen Prozess (siehe Kapitel 2.3) die Materialdeposition von der Absorberbildung getrennt ist, lässt sich das Profil nicht direkt einstellen. Typischerweise kommt es während der Selenisierung zu einem ansteigenden Ga-Gehalt zum Rückkontakt [WHH⁺14]. Um dennoch eine Aufweitung der Bandlücke am pn-Übergang zu realisieren, wird in der Regel die Oberfläche sulfurisiert

[PPB⁺03, Alb09, CYY⁺14, LOW14, NYH⁺14]. Der zusätzliche Schwefel verursacht eine Aufweitung der Bandlücke sowohl durch eine Verschiebung des Leitungsbandes, als auch des Valenzbandes [TKR01].

Im Rahmen dieser Arbeit wird vor allem der Einfluss verschiedener Prozessparameter, wie die Stöchiometrie der Vorläuferschicht und die Selenisierungstemperatur im sequentiellen Prozess, auf das resultierende Galliumprofil untersucht.

2.5 Korngröße und Korngrenzen

Wie bereits in Abbildung 2.2 gezeigt, stimmt in der Regel die Korngröße mit der Schichtdicke überein. Der direkte Vergleich von Solarzellen mit unterschiedlichen Korngrößen zeigte keinen signifikanten Unterschied in der Effizienz [PJW⁺13]. Korngröße und Korngrenzen besitzen damit im CIGSe einen vergleichsweise geringen Einfluss [TRW05, YJN⁺07, LH09, SR10]. Ungeachtet dessen kann die Größe der Körner während des Prozesses beeinflusst werden. Werden die Schichten Cu-reich gewachsen, so entstehen größere Körner [BPCD⁺10]. Zudem haben einige Gruppen einen Einfluss von Alkaliatomen auf das Kornwachstum beobachtet [rGS00, PRR⁺94, RCK⁺04, IYFN09]. Die Korngröße wird häufig als Qualitätsmerkmal für die CIGSe-Schichten betrachtet, da Korngrenzen trotz des scheinbar geringen Einflusses meist als Rekombinationszentren gelten.

Bisher ist nicht viel über Korngrenzen in polykristallinen CIGSe-Solarzellen bekannt. Es wird vermutet, dass Sauerstoff durch die Besetzung von Leerstellen die Korngrenzen passiviert [NMPH86, CN89]. Dieser Effekt wird von Alkaliatomen verstärkt. Kronik et al. [KCS98] beschrieben die katalytische Wirkung von Natrium, welches während der Oxidation molekularen Sauerstoff zu atomarem aufspaltet. Diese Vermutung deckt sich mit Atomsondenmessungen, in denen sowohl Sauerstoff als auch Alkaliatome gehäuft in den Korngrenzen auftreten [CMCAR⁺11, ARSC⁺12, ARSS⁺12, KRI⁺13]. Trotz des scheinbar geringen Einflusses auf die Effizienz der Solarzellen zeigten mehrere Gruppen mit EBIC¹³-Messungen, dass einzelne Korngrenzen die Ladungsträgersammlung beeinflussen [NARS⁺09, KYS⁺10, SARA⁺11]. Zudem zeigten Kathodolumineszenzmessungen verschiedener Gruppen eine Verringerung der Lumineszenzintensität an den Korngrenzen [RRC⁺03, OHR⁺04, HGS⁺06, RCE⁺08, ARKK⁺09, HMR⁺12]. Grund für eine verringerte strahlende Rekombination ist eine mögliche Abnahme freier Ladungsträger an Korngrenzen. Defektniveaus innerhalb der Korngrenzen können Ladungsträger einfangen und die Bandstruktur beeinflussen [SS03]. Die Auswirkungen positiv bzw. negativ geladener Defektniveaus sind in Abbildung 2.6 dargestellt.

- Positiv geladene Defekte in den Korngrenzen stoßen freie Löcher ab. Dadurch bildet sich eine Verarmungszone an freien Löchern und eine negative Bandverbiegung entsteht (Abb. 2.6: links). Mit Hall-Messungen und Kelvinkraft-Mikroskopie wurden Barrierenhöhen in der Größenordnung von 100 meV gemessen [SS03, SGS⁺03].

¹³ engl.: electron beam-induced current

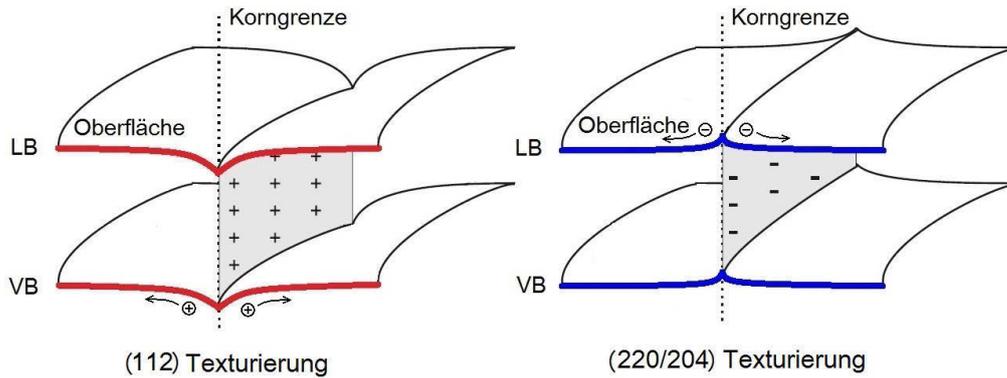


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Bandverlaufs des Leistungs- (LB) und des Valenzbandes (VB) an Korngrenzen an unterschiedlich geladenen Defekten: (links) negative Bandverbiegung durch positiv geladene Defekte mit einer (112) Orientierung und (rechts) positive Bandverbiegung durch negativ geladene Defekte mit einer (220/204) Orientierung (nach [HGS⁺06]).

- Negativ geladene Defekte in den Korngrenzen stoßen freie Elektronen ab. Dadurch bildet sich eine Verarmungszone an freien Elektronen und eine positive Bandverbiegung entsteht (Abb. 2.6: rechts).

Mit Kelvinkraft-Mikroskopie wurden bereits beide Bandverbiegungen beobachtet, sowohl die negative [MSM⁺05, YJN⁺07, HSA⁺10, JNA⁺04, AMB⁺07, SGS⁺03, MMS⁺05, HGS⁺06, Sad06, Sad07], als auch die positive [KYS⁺10, HGS⁺06]. Berechnungen haben gezeigt, dass trotz der erhöhten Anzahl an Defekten in den Korngrenzen die Rekombination durch die Potentialbarrieren reduziert wird [PZ03, TRW05, MWA13]. Romero et al. [RJNAJ05] zeigten, dass die Barrierenhöhe für Elektronen stark vom Galliumgehalt der Schicht abhängt. Eine signifikante Barriere entsteht für Elektronen in CuGaSe₂, in CuInSe₂ können die Elektronen dagegen ungehindert diffundieren und im Cu(In,Ga)Se₂ streut die Barrierenhöhe sehr stark.

Allgemein werden Korngrenzen entsprechend der Rotation und der Verkippung der angrenzenden Körner beschrieben. Mit Hilfe von EBSD¹⁴-Messungen zeigten Abou-Ras et al. [ARSS07], dass sich in Chalkopyritschichten vorzugsweise Korngrenzen mit zwei Rotationswinkel ausbilden: 60° und 71°. Beide Winkel besitzen einen Σ ¹⁵-Wert von nahezu drei. Diese sogenannten Σ 3-Korngrenzen sind Zwillingskorngrenzen und es werden ihnen geringe Bildungsenergien zugeschrieben [RTS09, ARKK⁺09]. EBIC-Messungen von Sadewasser et al. [SARA⁺11] zeigten, dass der induzierte Strom durch Σ 3-Korngrenzen nicht reduziert wird, durch andere Korngrenzen jedoch deutlich. Ob sich an den Σ 3-Korngrenzen eine Barriere ausbildet, hängt von der Texturierung der Schicht ab. Die übliche $\{112\}_{\text{tet}}$ ¹⁶Texturierung führt zu einer negativen Bandverbiegung und die $\{220/204\}_{\text{tet}}$ Texturierung zu einer geringeren positiven Bandverbiegung entsprechend Abbildung 2.6 [HGS⁺06, SER⁺07]. Dabei weist die $\{220/204\}_{\text{tet}}$ Texturierung eine geringere Defektdichte auf, was eine Erklärung für die besseren Effizienzen solcher Zellen sein könnte.

¹⁴ engl.: electron backscatter diffraction

¹⁵ Σ : Verhältnis des Volumens der Einheitszelle, das sich aus der Überlagerung der Punktgitter beider Körner bildenden Gitters, zu dem Volumen der Einheitszelle des ursprünglichen Punktgitters ergibt

¹⁶ „tet“ bezeichnet die Ebene im tetragonalen System

3 Grundlagen der Lumineszenz und die Anwendung für Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen

Lumineszenzmessungen gehören zu den wichtigsten Charakterisierungstechniken von Halbleitern. Sie beruhen auf der spontanen Emission von Photonen beim Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand. Die Anregung und die Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren kann beispielsweise durch Bestrahlung mit Elektronen (Kathodolumineszenz, CL), durch die Bestrahlung mit Photonen (Photolumineszenz, PL) sowie durch eine äußere angelegte Spannung (Elektrolumineszenz, EL) erfolgen. Die Energie des emittierten Lichts, welches bei der strahlenden Rekombination freigesetzt wird, gibt Aufschluss über die Bandlücke, die Defekte und deren Energieniveaus. Die Kathodolumineszenz eignet sich aufgrund der hohen lateralen Auflösung vor allem zur Untersuchung kleiner Strukturen. Dagegen besitzt die Photolumineszenz eine vergleichsweise hohe energetische Auflösung und eignet sich vor allem zur Bestimmung von Defektniveaus. Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen beider Anregungsmechanismen und verschiedener Übergänge der strahlenden Rekombination theoretisch betrachtet. Des Weiteren wird der aktuelle Stand der Forschung bezüglich der Lumineszenz an CIGSe-Schichten vorgestellt und diskutiert.

3.1 Erzeugung freier Ladungsträger

3.1.1 Erzeugung freier Ladungsträger mit einem Elektronenstrahl

Bei der Kathodolumineszenz beruht die Erzeugung freier Ladungsträger auf der Bestrahlung des zu untersuchenden Materials mit Elektronen. Die Generierung der später rekombinierenden Elektronen-Loch-Paare mittels eines Elektronenstrahls ermöglicht sehr hohe laterale Auflösungen. Der fokussierte Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops eignet sich vor allem durch die Korrelation mit dem REM-Bild für hochauflösende CL-Messungen [YH86]. Die durchschnittlich benötigte Energie zur Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paars beträgt $E_{ELP} = 3 E_G$ [Lap61, Kle68], womit die typischen Energien eines REMs von 1 keV bis 30 keV mehr als ausreichend sind. Ein einzelnes Elektron mit der Energie $E_e = 10$ keV kann somit in einer CIGSe-Schicht theoretisch 3000 Elektronen-Loch-Paare erzeugen. Unter realen Bedingungen verringert sich die Anzahl geringfügig aufgrund von Verlusten durch zurückgestreute Elektronen [Lea82, PR07]. Durch den geringen Energieverlust bei der Erzeugung freier Ladungsträger kommt es pro Elektron zu sehr vielen Wechselwirkungen in der Schicht, wodurch das Elektron tief in die Schicht eindringt. Die Eindringtiefe und damit das Anregungsvolumen hängt maßgeblich von der Energie des einfallenden Elektrons ab: je größer die Energie, umso größer das Anregungsvolumen [KO72, BKRR00, PR07] (siehe Anhang B.1). In erster Näherung kann die Ausdehnung des Anregungsvolumen mit der Kanaya-Okayama-Reichweite

beschrieben werden [KO72]:

$$R_{K-O} = \frac{27,6 \cdot A \cdot E_e^{1,67}}{Z^{0,89} \cdot \rho}, \quad (3.1)$$

mit der durchschnittlichen atomaren Masse A , der Elektronenenergie E_e , der durchschnittlichen Kernladungszahl Z und der Dichte ρ . Die Formel zeigt deutlich die Abhängigkeit des Anregungsvolumen von der Energie der eingestrahnten Elektronen $R_{K-O} \sim E_e^{1,67}$ und damit verbunden die begrenzte Auflösung elektronenstrahlbasierter Untersuchungsmethoden. Für eine Cu(In,Ga)Se₂-Schicht ergibt sich eine Reichweite für $E_e = 10$ keV von $0,75 \mu\text{m}$, für $E_e = 30$ keV eine Reichweite von $4,7 \mu\text{m}$ ¹⁷ (siehe Anhang B.2). Die durchschnittliche Anregungsdichte g_{K-O} kann mit der Kanaya-Okayama-Reichweite wie folgt berechnet werden [PR07, Lea82]:

$$g_{K-O} = \frac{G_0}{\frac{4}{3}\pi \cdot \left(\frac{1}{2}R_{K-O}\right)^3} \quad \text{mit:} \quad G_0 = \frac{E_e}{E_{ELP}} (1 - n), \quad (3.2)$$

wobei G_0 die Anzahl der generierten Elektronen-Loch-Paare beschreibt, die von einem Elektron erzeugt werden. Der Faktor $(1 - n)$ spiegelt den Verlust durch die zurück gestreuten Elektronen wieder. Näherungsweise wird n als die Hälfte der Rückstreausbeute Y_{be} angenommen [Lea82] und der Verlust an erzeugten Elektronen-Loch-Paaren beträgt für eine CIGSe-Schicht näherungsweise 17 %¹⁸. Die mittlere Anregungsdichte g_{K-O} nimmt mit steigender Elektronenenergie entsprechend $g_{K-O} \sim E_e^{-5}$ ab. Für eine Elektronenenergie von $E_e = 10$ keV ergibt sich eine mittlere Anregungsdichte von $g_{K-O} = 4,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pro Elektron und für $E_e = 30$ keV von $g_{K-O} = 5,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (siehe Anhang B.2). Die vergleichsweise große Ausdehnung des Anregungsvolumens im Verhältnis zu typischen Strahldurchmessern eines Rasterelektronenmikroskops (wenige 10 nm) lässt vermuten, dass die Anregungsdichte nicht konstant ist. Zur Be-

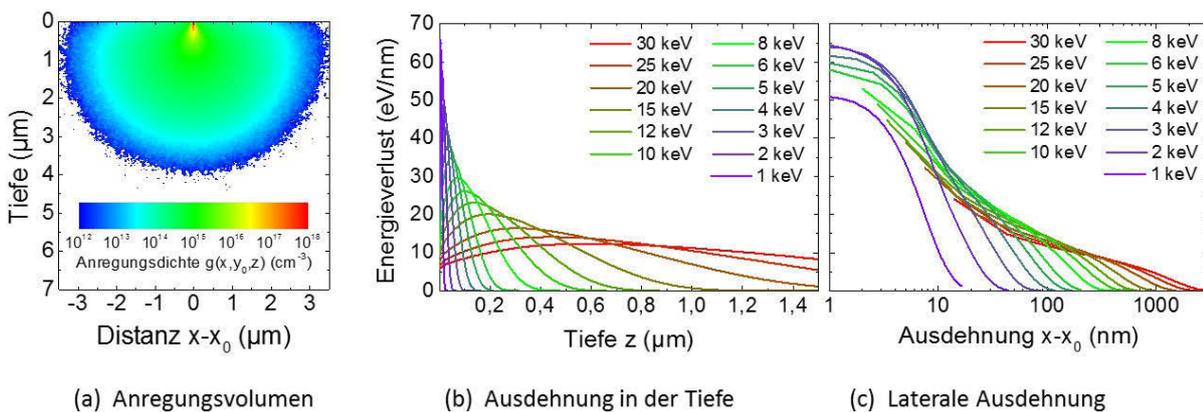


Abbildung 3.1: Berechnete Anregungsdichte aus dem Energieverlustprofil (simuliert mit CASINO v2.42): (a) Anregungsdichte $g(x, y_0, z)$ bei einer Elektronenenergie von $E_e = 30$ keV; (b) Energieverlust in Abhängigkeit von der Anregungstiefe und der Energie der Elektronen; (c) Energieverlust in Abhängigkeit vom Abstand des Strahleintritts (x_0, y_0, z_0) und der Energie der Elektronen. Die Simulationen erfolgten mit 10^7 Elektronen, welche senkrecht zur Oberfläche eingestrahlt wurden und einem Strahldurchmesser von 20 nm.

¹⁷ Cu(In_{0,7}Ga_{0,3})Se₂: $A = 81,3$; $Z = 35,4$; $\rho = 5,85 \text{ g/cm}^3$

¹⁸ für $Y_{be} = 0,34$ (simuliert mit CASINO [DCJ+07])

rechnung und Simulation der lokalen Anregungsdichte kann der Monte-Carlo-Code verwendet werden. Das Programm *CASINO*¹⁹ berechnet mit dem Monte-Carlo-Code ein 3-dimensionales Energieverlustprofil [DCJ⁺07]. Mit dem Energieverlust pro Volumenelement kann die Anregungsdichte lokal berechnet werden. In Abbildung 3.1a ist die Verteilung der Anregungsdichte $g(x, y, z)$ beispielhaft an der Ebene $y = y_0$ gezeigt, in der der Elektronenstrahl ($E_e = 30 \text{ keV}$) auf die Schicht trifft. An der Stelle des Strahleintritts ist die Anregungsdichte am größten und nimmt mit zunehmender Entfernung zum Eintritt des Strahls (x_0, y_0, z_0) um mehrere Größenordnungen ab. Abbildung 3.1b zeigt die Tiefenverteilung der Energiedeposition in Abhängigkeit von der Elektronenenergie. Mit zunehmender Elektronenenergie verschiebt sich die Deposition tiefer in die Schicht. Dabei sinkt der Anteil der deponierten Energie und damit die Anzahl erzeugter Elektronen-Loch-Paare an der Oberfläche und der Anteil in der Tiefe steigt. Somit ist es möglich, durch die Variation der Elektronenenergie Informationen aus verschiedenen Schichttiefen zu erhalten. In Übereinstimmung mit der mittleren Anregungsdichte g_{K-O} aus Gleichung 3.2 nimmt auch die mit *CASINO* berechnete mittlere Anregungsdichte $g(x, y, z)$ mit zunehmender Elektronenenergie ab (siehe Anhang B.3). Das spielt vor allem bei einem leistungsabhängigen Emissionsspektrum eine entscheidende Rolle (siehe Kapitel 3.2). Entsprechend der Tiefenverteilung erhöht sich auch die laterale Ausdehnung mit zunehmender Elektronenenergie (Abb. 3.1c). Gleiche Ergebnisse und weiterführende Berechnungen wurden in der Dissertation von Haarstrich gezeigt [Haa11]. Aus den Generationsprofilen lassen sich die induzierten Ladungsträgerdichten Δn wie folgt berechnen [PR07]:

$$\Delta n = \Delta n(x, y, z) = \frac{I_S \tau_e}{q} g(x, y, z), \quad (3.3)$$

mit dem Strahlstrom I_S , der Ladungsträgerlebensdauer τ_e und der Elementarladung q . Für die berechneten Anregungsdichten $g(x, y, z)$ ergeben sich für einen typischen Strahlstrom von $I_S = 100 \text{ pA}$ und Lebensdauern von $\tau_e = 10 \text{ ns}$ induzierte Ladungsträgerdichten im Bereich von $\Delta n = 10^{12} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

3.1.2 Erzeugung freier Ladungsträger mit einem Laser

Die Erzeugung freier Ladungsträger bei der Photolumineszenz beruht auf der Absorption von Licht. Bei der optischen Anregung mit Photonen, deren Energien größer ist als die Bandlücke ($h\nu > E_G$), wird genau ein Elektronen-Loch-Paar pro Photon erzeugt. Durch die im Vergleich zum Strahldurchmesser einer Lichtquelle (typischerweise eines Lasers) geringe Divergenz ist die laterale Auflösung im Wesentlichen durch den Strahldurchmesser der Lichtquelle bestimmt. Die eingestrahlte Intensität verringert sich entsprechend des Lambert-Beer'schen Gesetzes [Kli07]:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)z}, \quad (3.4)$$

¹⁹ Monte Carlo Simulation of Electron Trajectory in Solids

mit der Ausgangsintensität der Lichtquelle I_0 , dem Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ und der Schichttiefe z . Mit einem Absorptionskoeffizienten von $\alpha(632,8 \text{ nm}^{20}) \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [JZ84, AGR⁺02] ist die Intensität bereits in einer Schichttiefe von 100 nm auf $1/e$ abgefallen. Bei der Photolumineszenz wird also nur sehr oberflächennah angeregt. Für eine Leistung eines HeNe-Lasers (632,8 nm) von $P_{\text{HeNe}} = 1 \text{ mW}$ und einer Anregungsfläche von 2 mm^2 ergibt sich an der Oberfläche der Schicht eine induzierte Ladungsträgerdichte von $\Delta n = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, in einer Schichttiefe $z = 0,5 \text{ }\mu\text{m}$ nur $\Delta n = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

Im Vergleich zur Anregung mit einem Elektronenstrahl variiert die Anregungsdichte bei der Absorption von Photonen auch um mehrere Größenordnungen. Die absolute Anregungsdichte ist dagegen um ca. drei Größenordnungen geringer. Dies liegt vor allem an der schlechteren Fokussierbarkeit der Laserstrahlung. Mit Objektiven ist es zwar möglich, den Laserfleck auf eine Fläche von unter einem Quadratmikrometer zu fokussieren, jedoch nicht auf eine Fläche, welche dem Durchmesser eines Elektronenstrahls entspricht. Zudem reduziert jedes zusätzliche optische Bauteil die transmittierte Leistung und somit wiederum die Anregungsdichte. Die vergleichsweise große Anregungsfläche begrenzt die laterale Auflösung bei der Photolumineszenz deutlich. Die Lumineszenz einzelner Körner kann somit nicht ohne Weiteres untersucht werden. Die daraus resultierende geringere induzierte Ladungsträgerkonzentration ist vor allem beim Vergleich der Lumineszenz kompensierter Halbleiter von großer Bedeutung, welche in Kapitel 3.2c erläutert wird.

3.2 Strahlende Rekombination

Werden durch eine äußere Anregung freie Ladungsträger erzeugt, so thermalisieren diese sehr schnell an die entsprechenden Bandkanten [HS07]. Der Halbleiter befindet sich in einem angeregten Zustand und wird durch strahlende oder nicht strahlende Rekombinationsprozesse in seinen Grundzustand zurückkehren. Im Folgenden soll hauptsächlich die strahlende Rekombination genauer betrachtet werden, welche vor allem für die Charakterisierung von Halbleitern eine entscheidende Rolle spielt. In Abbildung 3.2 sind mögliche optische Übergänge und die beteiligten Niveaus schematisch dargestellt.

a) Band-Band Übergang (BB)

Rekombiniert ein Elektron direkt von der Leitungsbandunterkante mit einem Loch der Valenzbandoberkante, so spricht man von einem Band-Band Übergang (BB). Die Energie des emittierten Photons entspricht der Bandlückenenergie E_G des Halbleiters. Mit steigender Temperatur folgt die Position des Intensitätsmaximums der Bandlücke zu geringeren Energien. Für CuInSe_2 und CuGaSe_2 beträgt diese Verschiebung weniger als $< 0,1 \text{ meV/K}$ für Temperaturen unterhalb von 100 K (CuInSe_2 : [RG86, CMM⁺98], CuGaSe_2 : [MJWT⁺03, BRB⁺12, CMM⁺98]). Eine

²⁰ Anregung mit einem HeNe-Laser

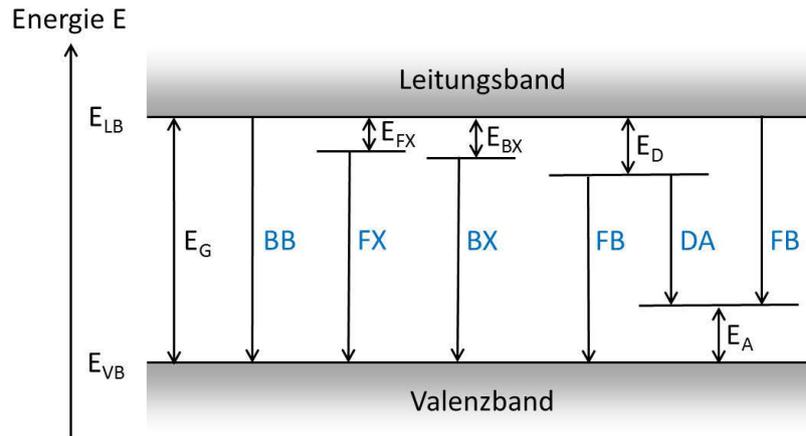


Abbildung 3.2: Überblick über die möglichen Übergänge strahlender Rekombination: Die maximal detektierbare Energie ist die der Bandlücke $E_G = E_{LB} - E_{VB}$ beim Band-Band Übergang (BB). Andere Übergänge zeigen eine um die jeweilige Bindungsenergie der beteiligten Zustände verringerte Energie: FX und BX bezeichnen Übergänge mit einem freien bzw. gebundenen Exziton, FB und DA-Übergänge mit Donator- und, oder Akzeptorzuständen.

Erhöhung der Anregungsleistung P_{exc} hat keinen Einfluss auf die energetische Lage des Maximums.

b) Exzitonische Übergänge (FX bzw. BX)

Bei tiefen Temperaturen ist die Coulombkraft zwischen einem Elektron und einem Loch stark genug, um gebundene Elektronen-Loch-Paare zu bilden. Diese sogenannten Exzitonen zeichnen sich vor allem durch eine geringe Linienbreite aus. In direkten Halbleitern entspricht die Energie des emittierten Photons der Bandlücke E_G , reduziert um die Bindungsenergie des freien Exzitons (E_{FX}):

$$h\nu_{FX} = E_G - E_{FX}. \quad (3.5)$$

Die Bindungsenergie des Exzitons E_{FX} kann mit dem Wasserstoffmodell berechnet werden [Pan04]. Bei der Anwesenheit von geladenen oder neutralen Defekten können sich freie Exzitonen an diese binden. Dabei verringert sich die Bindungsenergie, im Vergleich zu den freien Exzitonen, um die Bindungsenergie des Komplexes (E_{BX}):

$$h\nu_{BX} = E_G - E_{BX}. \quad (3.6)$$

Mit ansteigender Temperatur folgt die energetische Position der exzitonischen Emission der Bandlücke und ist unabhängig von der Anregungsleistung P_{exc} [SR10]. Die Abhängigkeit der Intensität des Lumineszenzsignals I_L von der Anregungsleistung folgt in erster Näherung dem empirischen Gesetz:

$$I_L \propto P_{exc}^k, \quad (3.7)$$

mit dem Exponent $k < 2$ für exzitonische Übergänge [SLZ92, RSA⁺05]. Detailliertere Darstellungen exzitonischer Übergänge befinden sich in [Pan04, Kli07, YC10].

c) Defektgebundene Übergänge

Treten in einem Halbleiter Defekte auf, so können diese an der Lumineszenz maßgeblich beteiligt sein. Rekombiniert ein freier Ladungsträger in ein neutrales Defektniveau, so spricht man von einem Band-Defekt Übergang (FB²¹). Ist an einem Übergang ein Donator und ein Akzeptor beteiligt, so bezeichnet man den Rekombinationsprozess als Donator-Akzeptor-Übergang (DA). Die Energie der Emission hängt stark von der energetischen Lage der Defektniveaus ab und ist für die Charakterisierung eines dotierten Halbleiters entscheidend.

c1) Band-Defekt Übergänge (FB)

Wenn Donator- oder Akzeptorzustände in der Bandlücke vorhanden sind, können freie Elektronen aus dem Leitungsband mit einem neutralen Akzeptor, bzw. freie Löcher aus dem Valenzband mit einem neutralen Donator rekombinieren. Dabei wird der freie Ladungsträger an den lokalisierten Zustand gebunden (FB). Die Energie des emittierten Photons entspricht bei direkten Halbleitern der Bandlückenenergie, welche um die Ionisierungsenergie des Defektzustandes verringert ist:

$$h\nu_{FB} = E_G - E_{D/A} + \frac{k_B T}{2}, \quad (3.8)$$

wobei E_D die Ionisierungsenergie eines Donatorzustandes beschreibt und E_A die eines Akzeptors. Bei einer Temperaturerhöhung verschiebt sich das Maximum um $\frac{k_B T}{2}$ zu höheren Energien. Eine Erhöhung der Anregungsleistung P_{exc} führt zu keiner Veränderung der energetischen Lage der Lumineszenz. Die Intensität folgt der Gleichung 3.7 mit einem Exponenten $k < 1$ [SLZ92].

c2) Donator-Akzeptor-Übergänge (DA)

Bei gleichzeitigem Auftreten von Donatoren und Akzeptoren kann strahlende Rekombination zwischen zwei Defekten auftreten. Nach der Rekombination sind die beiden anfänglich neutralen Zustände entgegengesetzt geladen. Dadurch entsteht eine Coulombwechselwirkung zwischen den geladenen Defekten, deren Bindungsenergie E_C zusätzlich an das Photon abgegeben wird. Die daraus resultierende Energie des Photons ist gegeben durch:

$$h\nu_{DA} = E_G - (E_A + E_D) + E_C \quad \text{mit:} \quad E_C(r_{DA}) = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{DA}}, \quad (3.9)$$

mit ϵ_r der Dielektrizitätskonstante, q der Elementarladung und r_{DA} dem Abstand zwischen den beteiligten Donator- und Akzeptorzuständen. Dieser Abstand ist abhängig von der Dichte der anfänglich neutralen Defekte und somit von der Anregungsleistung P_{exc} . Mit zunehmender Anregungsleistung und Anregungsdichte reduziert sich die Rekombinationswahrscheinlichkeit na-

²¹ engl.: Free-to-Bound Transition

heliegender Defekte und es kommt durch die Verringerung des mittleren Abstandes zweier beteiligter Defekte zu einer Blauverschiebung der Lumineszenz. Die Position des Emissionsmaximums kann mit folgender empirischen Gleichung beschrieben werden:

$$h\nu_{DA}(P_{exc}) = h\nu_{DA}(P_0) + \beta \log_{10} \left(\frac{P_{exc}}{P_0} \right), \quad (3.10)$$

dabei gibt β an, um wie viel sich das Lumineszenzmaximum pro Größenordnung der Anregungsleistung verschiebt und liegt für Donator-Akzeptor-Übergänge im Bereich von 1 - 6 meV/Dekade. [SR10]. Mit ansteigender Temperatur werden mehr ionisierte Defekte thermisch neutralisiert. Damit sinkt der mittlere Abstand r_{DA} zwischen zwei neutralen Defekten und die Rekombinationswahrscheinlichkeit steigt. Die Verringerung des Abstandes resultiert in einer Blauverschiebung des Emissionsmaximums mit zunehmender Temperatur. Die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Anregungsleistung folgt wiederum der Gleichung 3.7 mit einem Exponenten $k < 1$ [SLZ92].

c3) Quasi Donator-Akzeptor-Übergang (qDA)

Treten sowohl Donatoren als auch Akzeptoren in einem Halbleiter auf, so spricht man von einem kompensierten Halbleiter. In stark kompensierten Halbleitern sind die meisten Defekte geladen. Im Fall von p-leitendem CIGSe werden die Elektronen der Donatorzustände von den Akzeptoren eingefangen. Trotz einer hohen Anzahl von geladenen Defekten sind nur wenige freie Ladungsträger vorhanden, welche die geladenen Defekte abschirmen können. Dadurch entstehen, bei einer zufälligen räumlichen Verteilung von Defekten, Bereiche mit einer erhöhten Anzahl von negativ geladenen Akzeptoren und Bereiche mit positiv geladenen Donatoren. Die Ansammlung von geladenen Defekten führt zu lokalen Potentialfluktuationen [SR10]. In schwach kompensierten Halbleitern werden diese Fluktuationen von freien Ladungsträgern vollständig abgeschirmt, in stark kompensierten Halbleitern reicht die Anzahl der Ladungsträger jedoch nicht aus. Weiterhin können Potentialfluktuationen durch inhomogene Stöchiometrieverteilungen und Verspannungen hervorgerufen werden [WMR05]. Die Auswirkungen auf den Bandverlauf sind in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Die Effekte solcher Potentialfluktuationen sind ausführlich in [SE84] und [LO81] beschrieben. Da die Potentialfluktuationen in Entfernungen auftreten, welche durch Tunnelprozesse überwunden werden können, verringert sich somit die Energie des Emissionsmaximums mit zunehmenden Potentialfluktuationen zu:

$$h\nu_{qDA} = h\nu_{DA} - 2\gamma \quad (3.11)$$

$$= E_G - (E_A + E_D) + E_C(r_{DA}) - 2\gamma \quad \text{mit:} \quad \gamma = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{N_t^{2/3}}{p^{1/3}}, \quad (3.12)$$

wobei γ der Amplitude der Potentialfluktuationen entspricht. Diese steigt mit zunehmender Kompensation, da die Anzahl geladener Störstellen $N_t = N_D^+ + N_A^-$ zunimmt und die Anzahl

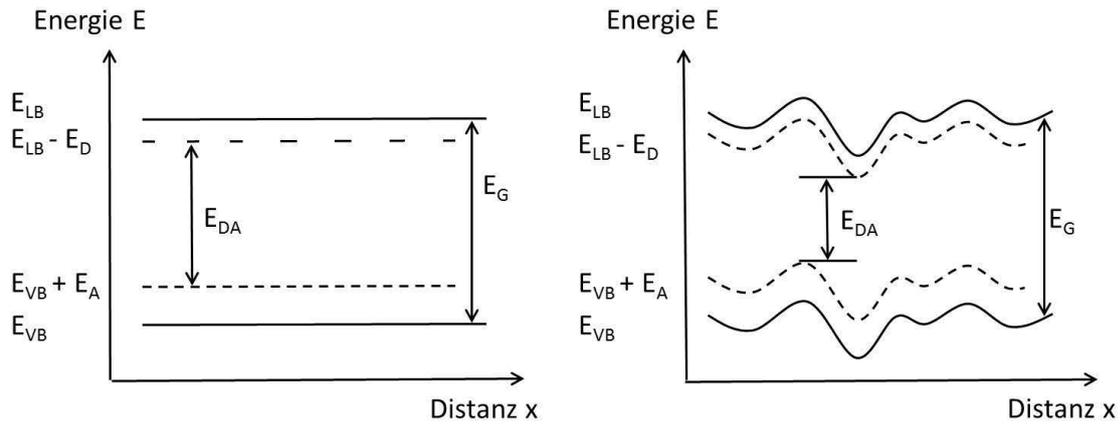


Abbildung 3.3: Banddiagramm eines schwach kompensierten Halbleiters ohne Potentialfluktuationen (links) und eines stark kompensierten Halbleiters mit Potentialfluktuationen (rechts) (nach [Reg04, SR10]).

der freien Löcher $p = N_A^- - N_D^+$ abnimmt [SE84].

Aus der Abhängigkeit der Potentialamplitude von den freien Ladungsträgern resultiert das Verhalten der Emission bei veränderter Anregungsleistung. Bei schwacher Anregung wird die Emission durch tunnelunterstützte Übergänge von lokalen Minima des Leitungsbandes zu lokalen Maxima des Valenzbandes dominiert. Durch eine Erhöhung der Anregungsleistung werden mehr freie Ladungsträger generiert. Dadurch werden andere Übergänge bei höheren Energien wahrscheinlicher und die zusätzlichen Ladungsträger können lokale Defektansammlungen verstärkt abschirmen [RRC⁺03]. Als Folge der Abschirmung reduziert sich die mittlere Amplitude der Potentialfluktuationen und das Emissionsmaxima verschiebt sich gemäß Gleichung 3.12 zu höheren Energien. Diese Verschiebung ist deutlich stärker als bei DA-Übergängen schwach kompensierter Halbleiter und verursacht eine Verschiebung des Emissionsmaximums mit steigender Anregungsleistung von $\beta > 10$ meV/Dekade. In stark kompensiertem GaAs und ZnSe wurden Verschiebungen von bis zu 30 meV/Dekade gemessen [GYL93, BGK⁺96, HMK⁺96]. Mit zunehmender Temperatur können die freien Ladungsträger thermisch die Potentialbarrieren überwinden und es kommt zu einer Ansammlung in den Potentialvertiefungen. Dadurch wird die tunnelunterstützte Rekombination wahrscheinlicher und das Maximum der Emission verschiebt sich zu niedrigeren Energien [SR10].

Neben dem charakteristischen Verhalten bei erhöhter Anregungsleistung und steigender Temperatur zeichnet sich der Quasi Donator-Akzeptor-Übergang durch eine asymmetrische Linienform aus. Die Flanke zu höheren Energien wird von Übergängen dominiert, deren Tunneldistanz vernachlässigbar ist. Zusätzlich sind aber auch niederenergetische Übergänge möglich, wobei deren Übergangswahrscheinlichkeit mit zunehmendem Abstand sinkt. Dadurch entsteht eine Verbreiterung der Emission und eine mit zunehmender Kompensation stärkere Asymmetrie [SR10].

Übergänge	Temperaturabhängigkeit		Anregungsabhängigkeit	
	Position	Intensität	Position	Intensität
exzitonic	variiert mit E_G	$E_{akt}=E_{ex}$	konstant	$k < 2$
FB	schiebt mit $\frac{k_B T}{2}$	$E_{akt}=E_{Defekt}$	konstant	$k < 1$
DA		$E_{akt}=E_{Defekte}$		$k < 1$
schwach kompensiert	geringe Blauverschiebung		$\beta = \text{einige meV/Dekade}$	
stark kompensiert	Rotverschiebung		$\beta > 10 \text{ meV/Dekade}$	

Tabelle 3.1: Experimentelle Unterscheidung der verschiedenen optischen Übergänge nach deren Verhalten bei einer Veränderung der Temperatur und der Anregungsintensität (nach [SR10]).

3.3 Lumineszenz von Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschichten

Im Cu(In,Ga)Se₂-Materialsystem und den dazugehörigen ternären Verbindungen CuInSe₂ und CuGaSe₂ wurden sowohl exzitonic als auch defektgebundene Übergänge gemessen [SR10, LYF⁺12, SOIN09, RSA⁺05, MJWT⁺03, BSALS01]. Die für die experimentelle Charakterisierung der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschichten wichtigen Lumineszenzeigenschaften der auftretenden Übergänge sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die energetische Lage und die Anzahl der Emissionslinien ist vor allem von der Stöchiometrie der Schichten abhängig. Bei dem quaternären Mischsystem Cu(In,Ga)Se₂ beeinflusst der Ga-Gehalt zusätzlich das Emissionsspektrum. Detaillierte Lumineszenzuntersuchungen wurden lediglich bei einer kleinen Anzahl von verschiedenen Ga-Konzentrationen vorgenommen. Eine ausführliche Zusammenfassung der Literatur ist in der Dissertation von N. Rega zu finden [Reg04]. Zahlreiche Lumineszenzuntersuchungen mit PL, CL und EL sowie intensitäts- und temperaturabhängige Messungen führten zu einem umfangreichen Gesamtbild der Lumineszenz und der Defektstruktur.

In der Literatur sind die Lumineszenzspektren der ternären Systeme CuInSe₂ [SRZLS04, BSALS01, PZL⁺96] und CuGaSe₂ [SGR⁺13, SR10, BSG⁺00] in Abhängigkeit von der Stöchiometrie ausführlich beschrieben. In Abbildung 3.4 ist der Einfluss des Cu-Gehalts auf die PL-Spektren von CuInSe₂ und CuGaSe₂ dargestellt. Beide Materialien zeigen das gleiche Verhalten in Bezug auf das Cu/III-Verhältnis. Lediglich eine unterschiedliche energetische Position der Emission ist aufgrund der verschiedenen Bandlücken zu sehen.

Ausgehend von einer Cu-armen Stöchiometrie ist in beiden Systemen nur eine breite, zu geringeren Energien verbreiterte Emissionslinie im Spektrum zu erkennen. Dieser DA1-Übergang wird in der Regel einem Quasi Donator-Akzeptor-Übergang zugeordnet, welcher stark von Potentialfluktuationen beeinflusst ist [ZLRS97, DWH⁺98, BSALS01, RRC⁺03, SRZLS04]. Mit abnehmendem Cu-Gehalt ist der Halbleiter zunehmend kompensiert und zeigt die typischen Emissionseigenschaften kompensierter Halbleiter in Abhängigkeit der Anregungsleistung und der Messtemperatur (siehe Abschnitt 3.2c).

Zu Cu-reichen Proben verändert sich das Emissionsspektrum deutlich. Nahe dem Stöchiome-

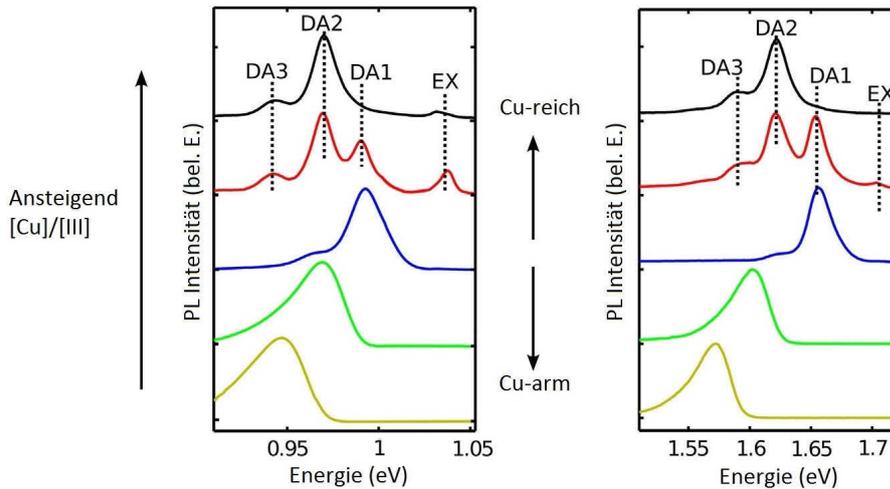


Abbildung 3.4: Photolumineszenzspektren bei tiefen Temperaturen von CuInSe₂ (links) und CuGaSe₂ (rechts) mit variierendem Cu/III-Verhältnis. In beiden Fällen entspricht das blaue Spektrum dem nächsten an der Stöchiometrie (nach [SGR⁺13, SRZLS04, BSALS01]).

trieppunkt ($\text{Cu/III} > 0,95$) verschiebt sich das Emissionsmaximum zu höheren Energien und wird deutlich schmaler. Zusätzlich treten weitere Emissionslinien im Spektrum auf. Neben exzitonschen Übergängen nahe der Bandlücke sind weitere defektgebundene Übergänge zu kleineren Energien erkennbar. Ein zweiter Donator-Akzeptor-Übergang 20 - 40 meV unterhalb des ersten DA1-Übergangs dominiert das Spektrum. Die energetische Lage beider DA-Übergänge scheint unabhängig vom Cu-Gehalt zu sein, lediglich das Intensitätsverhältnis ändert sich systematisch mit ansteigendem Cu/III-Verhältnis. Der dritte, um 20 - 40 meV energetisch niedrigere Übergang, wurde ebenfalls einem DA-Übergang zugeordnet [SR10]. Dieses Verhalten wurde sowohl an epitaktisch gewachsenen [SRZLS04], als auch polykristallinen Schichten gezeigt [DHM⁺99].

Ausgehend von den Lumineszenzspektren Cu-reicher Schichten wurden die Defektenergien für die Donator- und Akzeptorzustände mit intensitäts- und temperaturabhängigen PL-Messungen bestimmt. Für das ternäre CuInSe₂-System wurden zwei verschiedene Akzeptorzustände mit einem energetischen Abstand von $E_{A1} = 40$ meV und $E_{A2} = 60$ meV zur Valenzbandkante gemessen, sowie ein flacher kompensierender Donatorzustand $E_{D1} = 6 - 12$ meV unterhalb der Leitungsbandkante [RSB⁺03a, SRZLS04]. Es wird angenommen, dass bei geringem Cu-Überschuss ($\text{Cu/III} = 1,0 \dots 1,1$) die Emission vor allem durch den Akzeptor A1 dominiert wird und bei höherem Cu-Überschuss ($\text{Cu/III} > 1,1$) durch A2 [RSA⁺05]. Eine Übersicht über das Defektmodell bei CuInSe₂ ist in Abbildung 3.5a schematisch dargestellt.

Für das zweite ternäre System CuGaSe₂ wurden wiederum zwei Akzeptorzustände bei $E_{A1} = 60$ meV und $E_{A2} = 100$ meV und ein Donatorzustand mit $E_{D1} = 13$ meV bestimmt. Diese Ergebnisse wurden bereits in mehreren Veröffentlichungen bestätigt [BSALS01, MJWT⁺03, RSB⁺03a, RSB⁺03b, SRZLS04, RSA⁺05].

Photolumineszenzmessungen wurden auch am quaternären Mischsystem CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ durchgeführt. Mit steigender Ga-Konzentration verschiebt sich das Emissionsmaximum des

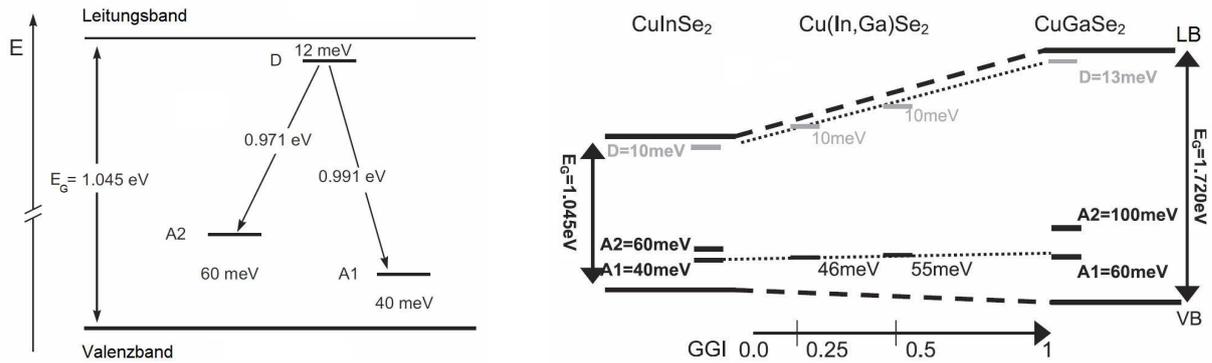


Abbildung 3.5: Rekombinationsmodell für CuInSe₂ ausgehend von den PL-Messungen aus Abbildung 3.4 (links) (übersetzt von [SRZLS04]) und Defektmodell für Cu(In,Ga)Se₂ ausgehend von den ternären Verbindungen CuInSe₂ und CuGaSe₂ (rechts) (nach [BSALS01]).

Donator-Akzeptor-Übergangs zu höheren Energien entsprechend der Bandlücke [MD91, MHS98, YYMI00, RSA⁺05]. Zusätzlich wurde eine Verbreiterung der Emission beobachtet, je weiter man sich mit dem Ga-Gehalt von dem ternären System entfernt. Dies wird mit einer Zunahme lokaler Konzentrationsunterschiede zwischen In und Ga begründet, was zu Bandlückenfluktuationen führt [RSA⁺05]. Rega et al. [RSA⁺05] zeigten zudem, dass sich die Defektniveaus nur geringfügig mit der Bandlücke verändern, wie in Abbildung 3.5b dargestellt. Der Abstand des Akzeptors A1 im CuInSe₂ zur Valenzbandkante steigt kontinuierlich mit zunehmender Ga-Konzentration von 40 auf 60 meV und der tiefere Akzeptor A2 von 60 auf 100 meV. Der energetische Abstand des Donators steigt dagegen nur um 3 meV auf 13 meV.

Aufgrund der höheren energetischen Auflösung der Photolumineszenz wurden die meisten Untersuchungen in der Literatur mit PL-Messungen durchgeführt. Zudem wurden die Schichten meist epitaktisch abgeschieden, da sich dadurch die Stöchiometrie auch über die Tiefe sehr gut einstellen lässt. Allerdings werden sowohl in der Forschung als auch in der Industrie höhere Wirkungsgrade mit Solarzellen erreicht, die eine Variation der Bandlücke über der Schichttiefe aufweisen [JHW⁺14b, NYH⁺14]. Die Bandlücke wird zumeist mit einer Erhöhung des Ga-Gehalts vergrößert, alternativ mit dem teilweisen Ersetzen von Selen durch Schwefel [PPB⁺03, PPK04, Kar12]. Die Abhängigkeit der Lumineszenz vom S-Gehalt ähnelt stark dem Verhalten mit zusätzlichem Gallium [MVG⁺03]. Dadurch ist zu vermuten, dass das Defektmodell auch auf das Cu(In,Ga)(Se,S)₂ angewendet werden kann. Angesichts der geringen lateralen Auflösung und der begrenzten Eindringtiefe der Photonen bei der Photolumineszenz können Zellen mit einem Bandverlauf nicht detailliert mit der PL charakterisiert werden.

Aufgrund der höheren lateralen Auflösung der Kathodolumineszenz kann die Lumineszenz auch an Querschnitten und an Grenzschichten untersucht werden. Sowohl die Variation der Bandlücke als auch laterale Inhomogenitäten können sehr gut wiedergegeben werden [RRC⁺03, HMR⁺12, MARR⁺14]. Zudem kann durch eine Veränderung der Beschleunigungsspannung die Elektronenenergie variiert werden und somit die Anregungstiefe. Mit der Kathodolumineszenz im Volumenmaterial können Lumineszenzeigenschaften in der Grö-

Benennung von wenigen 100 nm untersucht werden. Diese vergleichsweise hohe Auflösung ermöglicht einzelne Körner [RRC⁺03, SBR⁺05, HSG⁺06, RRT⁺12], Korngrenzen [RRC⁺03, OHR⁺04, HGS⁺06, HSG⁺06, ARKK⁺09] und Grenzflächen [SSB⁺02, RLH⁺03, RKA⁺03] zu untersuchen. Eine weitere Erhöhung der Auflösung ermöglicht die Verwendung eines Rastertransmissionsmikroskops zur Anregung der Lumineszenz. Damit ist es möglich, Grenzflächen noch detaillierter zu untersuchen, da die Auflösung in erster Näherung nur von dem Durchmesser des Elektronenstrahls abhängt [RKA⁺03, HGS⁺06].

Trotz der Möglichkeiten mit CL hochaufgelöste Messungen an dünnen Schichten vorzunehmen wurden bislang keine genauen systematischen Untersuchungen an Solarzellen mit ansteigendem Gallium bzw. Schwefel-Gehalt vorgenommen. Romero et al. [RKA⁺03] wiesen an einem Querschnitt eine Bandlückenaufweitung an der Grenzfläche nach und zeigte einzelne Spektren an TEM-Proben. Jedoch fehlt die Korrelation zur Stöchiometrie, um eine eindeutige Aussage zur gemessenen Lumineszenz zu treffen, da sowohl das Ga/III-Verhältnis, als auch das Cu/III-Verhältnis die Bandlücke und somit die Lumineszenz beeinflussen. Romero et al. [RDT⁺11, RRT⁺12], Contreras et al. [CME⁺11] und Witte et al. [WARA⁺15] zeigten zudem Messungen in der Draufsicht, bei denen die Korngrenzen eine Rotverschiebung des Lumineszenzsignals aufzeigen. Die Autoren deuten diese Verschiebung als eine Cu-Verarmung, welche eine Verringerung der Bandlücke zur Folge hat [SGR⁺13]. Allerdings wurden die Zellen in einem Drei-Stufen-Prozess gefertigt, wodurch ein Bandlückenverlauf in der Tiefe erzeugt wird. Abhängig vom Bandverlauf an den Korngrenzen kann eine Rotverschiebung der Lumineszenz auch durch die zumeist geringere Schichtdicke an Korngrenzen gemessen werden. Für eine genaue Charakterisierung sind daher glatte Oberflächen notwendig (siehe Kapitel 6.2.4). Müller et al. [MARR⁺14] konnten an polierten Querschnitten ein unterschiedliches Lumineszenzverhalten an einigen Korngrenzen beobachten, allerdings nur mit einer geringen lateralen Auflösung. Witte et al. [WARA⁺15] bestimmten zudem den Ga-Gradienten durch ein schrittweises Abätzen des Absorbers. Allerdings ist durch das ungleichmäßige Ätzen und wegen dem Anregungsvolumen des Elektronenstrahls der Fehler der Schichtdicke sehr groß. Haarstrich et al. [HMR⁺12] zeigten eine unterschiedliche Lumineszenz an CIGSe-Absorbern mit einem Ga-Gradient bei CL-Messungen von der Front- bzw. Rückseite. Zudem konnte die CL von Cu(In,Ga)Se₂ Solarzellen an polierten Querschnitten mit der Elementkonzentration (gemessen via SIMS- und EDX-Messungen) korreliert werden. Jedoch war die Auflösung durch das Anregungsvolumen des Elektronenstrahls auf einige 100 nm begrenzt. Hanna et al. [HGS⁺06] zeigten polychromatische CL-Messungen an TEM-Lamellen mit hoher Auflösung, jedoch keine monochromatischen Spektren.

Wie diese Ergebnisse zeigen, wären zur genaueren Charakterisierung Lumineszenzmessungen an dünnen Lamellen notwendig. Mit Hilfe der hohen lateralen Auflösung kann die Lumineszenz lokal mit der an derselben Lamelle gemessenen Elementkonzentration korreliert werden.

4 Herstellung der untersuchten Vorläuferschichten und der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen

Die in dieser Arbeit untersuchten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen wurden in einem sequentiellen Prozess am Institut für Festkörperphysik von Dr. M. Oertel [Oer14] und A. Kusch gefertigt [Kus14]. Die Präparation der Lamellen erfolgte durch P. Schöppe [Sch15b] (Anhang D). Als Substrat wurde für die Variation der Vorläuferschichten und der ersten Selenisierungsstufe ein Natriumsilikatglas der Firma Pilkington mit dem Markennamen *Optiwhite*TM verwendet, für die Hochtemperaturserien (HTS 1/2) ein Hochtemperaturglas der Schott AG, Mainz.

4.1 Rückkontaktabscheidung

Auf das Glassubstrat wird der Molybdänrückkontakt mittels DC-Kathodenzerstäubung in zwei Schichten aufgebracht. Die erste 100 nm dicke Schicht verbessert die Haftung am Substrat und wurde mit niedriger Leistung abgeschieden. Die zweite 400 nm dicke Schicht wurde auf eine optimale Leitfähigkeit optimiert. Sie wurde bei einem höheren Argondruck und erhöhter Leistung abgeschieden. Die detaillierten Abscheideparameter sind in Anhang C.1 aufgelistet.

4.2 Abscheidung der metallischen Vorläuferschichten

Die Abscheidung der metallischen Vorläuferschichten erfolgte mittels DC-Kathodenzerstäubung mit je 10 Schichten von einem In- und einem Cu/Ga-Target. Die hohe Anzahl von 20 Einzelschichten führt zu einer homogenen Absorberbildung und reduziert in der nachfolgenden Selenisierung die Spannungen in der Schicht [OHMW09]. Die Schichtdicken der Vorläuferschichten wurden so gewählt, dass die späteren Zellen ein Cu/III-Verhältnis von ca. 0,9 aufweisen. Die verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Ausgehend von einer homogenen Ga-Verteilung (Abb. 4.1a) wurden zur Variation der Vorläuferschichten die Abscheidezeiten gezielt variiert, um 25 % bzw. 50 % mehr Gallium zum Frontkontakt zu deponieren (Abb. 4.1a bzw. 4.1b). In den Hochtemperaturserien wurden homogene Galliumprofile abgeschieden. Die Abscheideleistungen wurden entsprechend gleichbleibender Abscheideraten angepasst. In der zweiten Hochtemperaturserie wurde die Schichtanzahl von 20 auf 27 erhöht, um einen homogenen Einbau der Elemente zu erzielen. Zudem wurde zur Steigerung des integralen Galliumgehalts ein Target mit einem Cu/Ga-Verhältnis von 70/30 verwendet.

Serie	Druck	Target	Leistung		Schichtanzahl
	p_{Ar} (mbar)	Cu/Ga	In (W)	Cu/Ga (W)	
Vorläuferschichtsysteme	$1,3 \cdot 10^{-3}$	75/25	230	240	20
HTS1	$1,3 \cdot 10^{-3}$	75/25	330	240	20
HTS2	$1,3 \cdot 10^{-3}$	70/30	220	210	27

Tabelle 4.1: Prozessparameter während der Abscheidung der metallischen Vorläuferschichten.

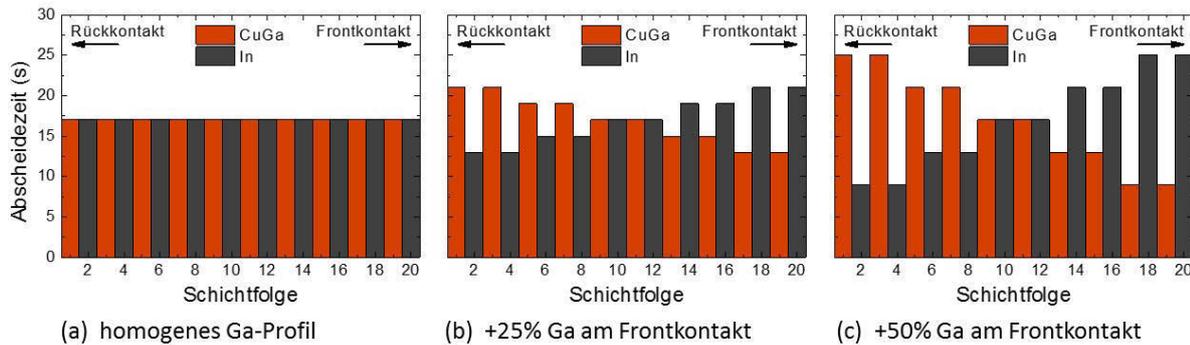


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der varierten Schichtfolge der metallischen Vorläuferschichten: (a) homogenes Ga-Profil; (b) 25 % mehr Ga am Frontkontakt; (c) 50 % mehr Ga am Frontkontakt. Die Skala der Abscheiddauer in (b) und (c) entspricht der in (a).

4.3 Selenisierung

Die Absorberbildung erfolgt in einer reaktiven Selenatmosphäre. Für eine optimale Absorberbildung wurde ein zweistufiger Selenisierungsprozess verwendet [Oer12, WS13]. In der ersten Selenisierungsstufe sollen die metallischen Vorläuferschichten vollständig zu Kupfer und Indium-, bzw. Galliumseleniden umgesetzt werden, ohne dass sich bereits Cu(In,Ga)Se_2 bildet. Erst in der zweiten Stufe soll es zur Umsetzung der Metallselenide zum Cu(In,Ga)Se_2 -Absorber kommen. Die Trennung der Metallselenidbildung von der Absorberbildung soll zu einer homogenen Absorberschicht beitragen und Verspannungen während des Schichtwachstums reduzieren [Oer12]. Um die Bildung verschiedener Phasen zu steuern, wird die Selenisierungstemperatur angepasst. Da sich die Metallselenide bereits bei deutlich geringeren Temperaturen bilden [Pur10], wird in der ersten Stufe eine niedrigere Temperatur verwendet als in der zweiten. Da die reale Temperatur auf der Probe nur schwer einzustellen ist und diese während des Prozesses leicht schwankt, wird im Folgenden die eingestellte Substrateheizertemperatur als Selenisierungstemperatur bezeichnet. Die realen Temperaturen auf der Substratoberfläche liegen in der ersten Selenisierungsstufe ca. 20°C darunter, in der zweiten Stufe ca. 90°C . Die verwendeten Selenisierungstemperaturen sind in Abbildung 4.2 dargestellt bzw. in Anhang C.2 tabellarisch aufgelistet.

Zur Untersuchung der ersten Selenisierungsstufe wurden die Vorläuferschichten aus Abbildung 4.1 in der ersten Stufe teilweise bei Temperaturen von 360°C bzw. 400°C selenisiert (siehe Abb. 4.2a). In der zweiten Selenisierungsstufe wurden keine Parameter variiert.

Zur Untersuchung der zweiten Selenisierungsstufe wurden zwei Hochtemperaturserien prozessiert. In der ersten Hochtemperaturserie wurde lediglich die Selenisierungstemperatur der zweiten Stufe schrittweise erhöht und alle weiteren Prozessparameter wurden konstant gehalten (Abb. 4.2b). In der zweiten Hochtemperaturserie wurde der Selendruck an den Hochtemperaturprozess angepasst und die Selendampfdruckrate von 200 auf 250 nm/min erhöht. Zusätzlich wurden die Haltezeiten verkürzt (Abb. 4.2c), damit die Zellen nicht zu stark selenisiert werden und somit die Bildung von MoSe_2 verringert wird. Zudem reduziert dies einen möglichen In-Verlust während des Aufheizens.

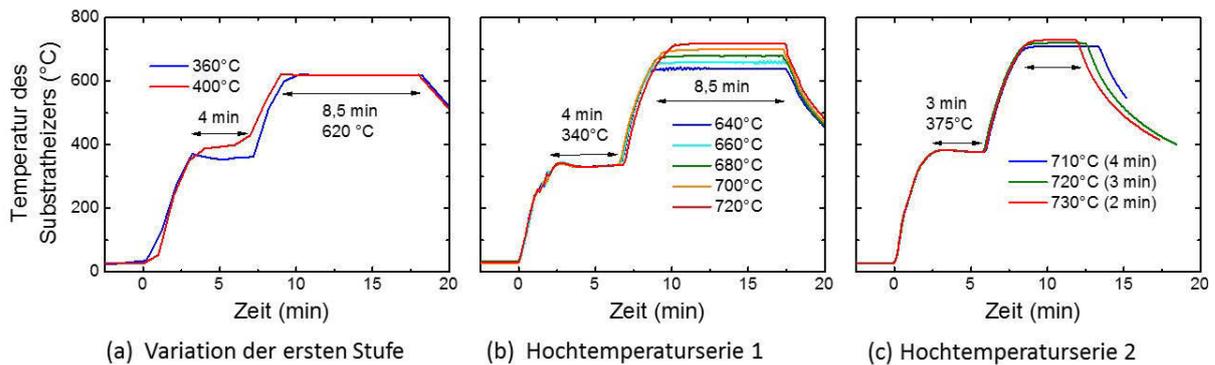


Abbildung 4.2: Grafische Darstellung der Selenisierungstemperatur in den verschiedenen Selenisierungsprozessen: (a) Selenisierungsprozess mit Anstieg der Temperatur in der ersten Stufe; (b) Selenisierungsprozess mit Anstieg der Temperatur in der zweiten Stufe; (c) Selenisierungsprozess mit Anstieg der Temperatur in der zweiten Stufe und Anpassung der Prozessparameter an die erhöhte Temperatur. Die Skala der Substratheiztemperatur in (b) und (c) entspricht der in (a).

4.4 CdS-Pufferschicht

Als Pufferschicht wird CdS in einem chemischen Bad abgeschieden. Als Cadmiumquelle dient CdSO_4 und Schwefel wird mit Thioharnstoff $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ zur Verfügung gestellt. Eine ca. 30%ige Ammoniaklösung (NH_4OH) erzeugt das basische Niveau und dient zur Komplexbildung $[\text{HKN}^{+98}]$. Das Volumen des Bades betrug ca. 560 ml und wurde auf ca. 63°C geheizt. Die Abscheidung von ca. 50 nm benötigte 12,5 min.

4.5 ZnO-Fensterschicht

Die Fensterschicht besteht aus zwei Schichten: einer intrinsischen und einer Al-dotierten Zinkoxidschicht. Beide Schichten wurden mittels HF-Kathodenzerstäubung abgeschieden. Auf die CdS-Pufferschicht wird zunächst das intrinsische Zinkoxid (i:ZnO) aufgebracht. Die ca. 70 nm dicke i:ZnO-Schicht wird für eine optimale Transparenz und einen hohen spezifischen Widerstand mit einem Gasgemisch aus Argon mit 2 % Sauerstoff abgeschieden $[\text{zAL}^{+05}]$. Die darauf folgende 300 nm dicke Al-dotierte Zinkoxidschicht wird mit reinem Argon abgeschieden und dient zur eigentlichen Stromsammlung. Die detaillierten Abscheideparameter sind in Anhang C.1 aufgelistet.

4.6 Kontakt

Für eine erhöhte Stromsammlung werden zusätzlich metallische Kontakte auf die Solarzelle aufgebracht. Mittels DC-Kathodenzerstäubung werden drei Schichten aus Molybdän und Kupfer abgeschieden. Die erste 200 nm dicke Molybdänschicht gewährleistet vor allem einen geringen Kontaktwiderstand zum Al:ZnO und verringert zudem die Diffusion des darauffolgenden Kupfers in die vorangegangenen Schichten. Die folgende 800 nm dicke Kupferschicht dient zur Stromleitung, die oberste 100 nm dicke Molybdänschicht schützt den Kontakt vor Oxidation. Die detaillierten Abscheideparameter sind in Anhang C.1 aufgelistet.

5 Charakterisierungsmethoden

Das folgende Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die in der vorliegenden Dissertation verwendeten Charakterisierungsmethoden. Die Messungen der Strom-Spannungs-Kennlinien und der externen Quanteneffizienz gehören zu den elektrischen Standardmessverfahren und werden häufig für die erste Klassifizierung der Solarzellen hinsichtlich Wirkungsgrad und Verlusten verwendet. Kapazität-Spannungs-Messungen und Lumineszenzuntersuchungen geben Aufschluss über die Defektstruktur. In Verbindung mit den strukturellen Untersuchungsmethoden, wie der Rasterelektronenmikroskopie, können lokale Eigenschaften charakterisiert werden. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie und die Röntgendiffraktometrie ermöglichen vor allem die Untersuchung der Stöchiometrie und der Orientierung der Kristalle.

5.1 Elektro-optische Messverfahren

5.1.1 Strom-Spannungs-Messungen

Eine Solarzelle kann anhand ihrer Strom-Spannungs-Kennlinie (IV) (Abb. 5.1a) weitgehend elektrisch charakterisiert werden. Die Aufnahme der IV-Kennlinien erfolgte mit einem *Keithley 2420 3A SourceMeter* unter der Beleuchtung eines AM1,5-Spektrums (Solar Simulators WXS-90S-5 des Herstellers *WACOM Electric Co., Ltd.*). Die Auswertung der Kennlinien erfolgte nach dem Eindiodenmodell einer realen Diode. Die Abhängigkeit der Stromdichte $j(V)$ von der angelegten Spannung V kann entsprechend des Ersatzschaltbildes in Abbildung 5.1 wie folgt beschrieben werden [Wür05, GH05]:

$$j(V) = j_0 \left(e^{\frac{q}{nk_B T} (V - R_S j)} - 1 \right) + \frac{V - R_S j}{R_P} - j_L, \quad (5.1)$$

mit der Sättigungsstromdichte j_0 , der Photostromdichte j_L , dem Diodenidealitätsfaktor n , dem Serienwiderstand R_S , dem Parallelwiderstand R_P , der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T . Die parasitären Widerstände R_S und R_P verringern jeweils den Füllfaktor und somit die Effizienz der Solarzelle. Ebenso wird der Füllfaktor von dem Idealitätsfaktor beeinflusst. Er beschreibt das eigentliche Diodenverhalten am pn-Übergang und wird häufig zur Charakterisierung der dominierenden Rekombinationsart verwendet [WH91, WHS96, Rau99, RJS⁺00]. Die Bestimmung der parasitären Widerstände sowie des Idealitätsfaktors erfolgte mit Hilfe der Auftragung des Leitwertes dj/dV [Wer88]. Die Effizienz der Solarzelle ergibt sich aus dem Verhältnis von entnommener und eingestrahler Leistung [Wür05, GH05]:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot j_{SC} \cdot V_{OC}}{P_{in}} \cdot A \quad \text{mit:} \quad FF = \frac{j_{max} \cdot V_{max}}{j_{SC} \cdot V_{OC}}, \quad (5.2)$$

mit der maximal entnehmbaren Leistung $P_{max} = j_{max} \cdot V_{max}$, der eingestrahlenen Leistung P_{in} , der Fläche der Solarzelle A , dem Füllfaktor FF , der Leerlaufspannung V_{OC} und der Kurzschlussstromdichte j_{SC} .

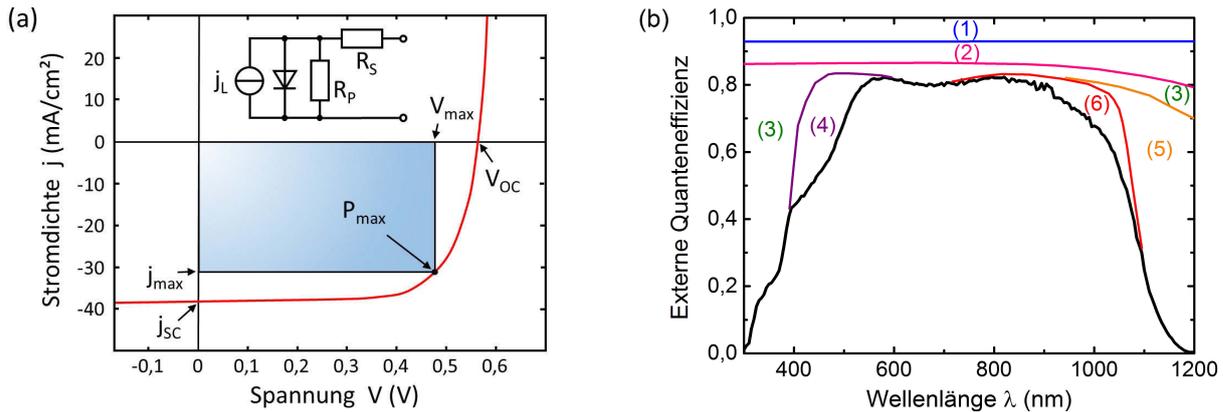


Abbildung 5.1: (a) Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle mit eingezeichneter maximaler Leistung am Arbeitspunkt (V_{max}, j_{max}), der Leerlaufspannung V_{OC} , der Kurzschlussstromdichte j_{SC} und dem Ersatzschaltbild nach dem Eindiodenmodell mit der Photostromdichte j_L , dem Serienwiderstand R_S , dem Parallelwiderstand R_P und dem eigentlichen pn-Übergang in der Diode. (b) Externe Quanteneffizienz (EQE) einer CIGSe-Solarzelle mit den verschiedenen Mechanismen, welche zum Stromverlust führen (nach [HS04, Sie11]).

5.1.2 Externe Quanteneffizienz

Die externe Quanteneffizienz (EQE) gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein eingestrahktes Photon ein Ladungsträgerpaar in der Solarzelle erzeugt, welches zum Kurzschlussstrom beiträgt. Die Messung der externen Quanteneffizienz ist eine zerstörungsfreie und effektive Methode zur Identifizierung von Stromverlusten. In Abbildung 5.1b ist die externe Quanteneffizienz einer CIGSe-Solarzelle mit typischen Stromverlusten dargestellt [HS04]: (1) Abschattung durch die metallischen Kontakte; (2) Reflexion an der Zelloberfläche; (3) Absorption im ZnO; (4) Absorption im CdS; (5) Transmission von Licht mit $E < E_G$; (6) unvollständige Stromsammlung [HS04, Sie11].

Das durch einen Modulator gepulste Licht einer Xenon-Dampf-Lampe wurde mittels eines Monochromators spektral zerlegt. Der aus der Beleuchtung entstandene Strom in der Solarzelle wurde mittels IV-Wandler in ein Spannungssignal umgewandelt und von einem Lock-In-Verstärker ausgelesen. Die Wellenlänge konnte mit dem vorhandenen Monochromator (MSH-300 der Firma *L.O.T.-ORIEL GmbH & Co. KG*) zwischen 300 nm und 1400 nm eingestellt werden. Aus der gemessenen EQE lassen sich vor allem Aussagen über Schichtdicken von Absorber- und Pufferschicht, sowie deren Bandlücken treffen. Zur Bestimmung der Bandlücke des Absorbers wird $[h\nu \cdot \ln(1 - EQE)]^2$ über der Photonenenergie $h\nu$ aufgetragen. Der Schnittpunkt der linearen Anpassung mit der Abszissenachse ergibt dabei die Bandlücke der Solarzelle [WHH⁺14, ZFM⁺09].

5.1.3 Kapazitäts-Spannungs-Messungen

Die Messung der Kapazität einer Verarmungszone liefert umfangreiche Informationen über die Konzentration und Eigenschaften der Dotierung. Die Abhängigkeit der Kapazität der Raumladungszone von der angelegten Spannung ist die Grundlage für die Berechnung des Tiefenprofils

der Dotierung [BO92]. Wird eine Spannung an den pn-Übergang angelegt, so verändert sich die Ausdehnung der Raumladungszone durch eine Änderung der aufgetragenen Ladung ΔQ . Die differentiell gemessene Kapazität der Verarmungszone kann beschrieben werden durch:

$$C = A \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta V} \right) = A \frac{dQ}{dV} \quad \Rightarrow \quad C = A \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{x_d}, \quad (5.3)$$

wobei A die Fläche des Übergangs bezeichnet [BO92]. Unter der Annahme eines abrupten Übergangs zwischen der Raumladungszone und dem neutralen Bereich des Absorbers kann die Abhängigkeit der Kapazität C von der Ausdehnung der Raumladungszone x_d entsprechend der eines Plattenkondensators beschrieben werden, mit dem Plattenabstand x_d , der relativen Permittivität ε und der elektrischen Feldkonstante ε_0 [BO92]. Wird angenommen, dass die Ladungsträgerdichte über die Distanz Δx_d konstant ist, so kann die Nettodotierung $N(x_d) = N_A(x_d) - N_D(x_d)$ aus der Änderung der Kapazität mit der angelegten Spannung berechnet werden [BO92]:

$$N(x_d) = \frac{-C^3}{q \varepsilon \varepsilon_0 A^2} \left(\frac{\Delta C}{\Delta V} \right)^{-1}, \quad (5.4)$$

dabei bezeichnet q die Elementarladung. Die Messung der spannungsabhängigen Kapazität $C(V)$ erfolgte mit einem LCR-Meter *Agilent 4284A*. Dazu wurde der Gleichspannung V eine Wechselspannung überlagert und die Kapazität aus der Phasenverschiebung der Wechselspannung und des resultierenden Stroms ermittelt. Alle Kapazitäts-Spannungs-Messungen wurden unter relaxierten Bedingungen durchgeführt, d.h. die Zellen wurden mindestens 12 Stunden vor der Messung kontaktiert, im Dunkeln gelagert und vor der Messung 10 min auf 320 K geheizt.

5.1.4 Photolumineszenz

Die Photolumineszenz wird aufgrund ihrer hohen energetischen Auflösung für die Untersuchung von Defektstrukturen verwendet. Sie beruht auf der Rekombination von Ladungsträgern, welche durch die Absorption von Photonen erzeugt wurden. Sie ist bei der üblichen Anregungsleistung von einigen mW zerstörungsfrei und bietet bei entsprechender Wellenlänge die Möglichkeit, direkt im Absorber anzuregen ohne die daraufliegenden Schichten zu entfernen.

Die Anregung erfolgte mit einem HeNe-Laser ($\lambda = 632,8$ nm) mit maximaler Ausgangsleistung von ca. $750 \mu\text{W}$ auf einer Fläche von ca. 3 mm^2 (25 mW/cm^2). Die Laserleistung wurde mit mehreren Graufiltern auf die gewünschte Anregungsleistung reduziert. Über einen Spiegel wurde der Laser auf die Probe gelenkt, welche in einem Kryostat (*Janis ST-500*) befestigt wurde. Der Kryostat wurde mit flüssigem Helium gekühlt und erreichte eine Endtemperatur von ca. 4 K. Die Lumineszenz der Probe wurde mittels zweier Linsen auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Ein Gitter (150 Linien/mm; zentrale Wellenlänge 1250 nm) zerlegte das Licht spektral und bildete das Spektrum auf ein mit flüssigen Stickstoff gekühlten InGaAs-Array ab. Der detaillierte Aufbau ist in Anhang E.1 schematisch dargestellt.

5.1.5 Kathodolumineszenz

Die Kathodolumineszenz (CL) eignet sich vor allem durch ihre hohe laterale Auflösung für lokale Lumineszenzuntersuchungen. Die Anregung erfolgt mit einem Elektronenstrahl, in der Regel aus einem Elektronenmikroskop.

Die Anregung der Solarzellen erfolgte in dieser Arbeit mit einem *Jeol JSM-6490* Elektronenmikroskop. Die Proben befanden sich auf einem Probentisch, welcher mit flüssigem Helium auf ca. 8 K gekühlt werden kann. Im *Gatan mono CL3* Aufbau sammelte und fokussierte ein Parabolspiegel das Lumineszenzsignal auf den Eintrittspalt des Monochromators, welcher mit einem Gitter das Licht spektral zerlegte. Für die Charakterisierung des Absorbers wurde ein NIR-Gitter verwendet mit 600 Linien/mm und einer zentralen Wellenlänge von 800 nm. Im sichtbaren Spektralbereich wurde ein Gitter mit 1200 Linien/mm und einer zentralen Wellenlänge von 500 nm verwendet. Die Detektion des monochromatischen Lumineszenzsignals erfolgte mit einem auf -80°C gekühlten Photoelektronenvervielfacher. Der detaillierte Aufbau ist in Anhang E.2 schematisch dargestellt.

5.2 Strukturelle Methoden

5.2.1 Rasterelektronenmikroskopie und Raster-Transmissionselektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) gehört zu den Standardmethoden zur Aufnahme hochaufgelöster Bilder. Detaillierte Grundlagen zur Technik, Physik und Bildentstehung sind beispielsweise in [Rei98, Ege05, HS07] beschrieben. In dieser Arbeit wurde sowohl ein *Jeol JSM-6490*, als auch ein *Helios NanoLab 600i* verwendet. Abbildungen in Kombination mit Kathodolumineszenz und energiedispersiver Röntgenspektroskopie wurden mit dem *Jeol JSM-6490* aufgenommen. Die Elektronen wurden thermisch aus einer Wolfram- bzw. LaB_6 -Kathode emittiert. Die Beschleunigungsspannung konnte zwischen 0,3 und 30 keV schrittweise variiert werden und der Strahlstrom zwischen 1 pA und 100 nA. Die Detektion der Sekundärelektronen erfolgte mit Hilfe eines Everhart-Thornley-Detektors.

Hochauflösende Aufnahmen der Oberflächen, Bruchkanten und der Lamellen wurden mit dem *Helios NanoLab 600i* aufgenommen. Die Elektronen wurden mittels Feldemission emittiert und deren Energie konnte im Bereich von 0,35 bis 30 keV eingestellt werden, bei einer Stromstärke von bis zu 22 nA. Die Detektion der Elektronen erfolgte ebenfalls mit einem Everhart-Thornley-Detektor bzw. für hochauflösende Aufnahmen mit einem TLD²²-Detektor. Zusätzlich wurden am *Helios NanoLab 600i* Bilder mittels Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (RTEM) aufgenommen. Dafür wurde die dünne Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert und die transmittierten Elektronen detektiert. Es konnten sowohl Hellfeld- als auch Dunkelfeldbilder aufgenommen werden.

²² engl.: Through Lens Detektor

5.2.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ist eine weit verbreitete Messmethode für die qualitative und quantitative Elementanalyse. Im Volumenmaterial kann durch die Variation der Beschleunigungsspannung der Elektronen die Anregungstiefe verändert werden und somit in unterschiedlichen Tiefen die Elementkonzentration bestimmt werden.

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung erfolgte mittels EDX am Elektronenmikroskop *JSM-6490* mit einem *EDAX-Genesis*-System. Die Nachweisgrenze und die Genauigkeit lagen bei ca. 1 at%. Der Si(Li)-Detektor besitzt eine Energieauflösung von ca. 130 eV. Für die quantitative Bestimmung der Elementzusammensetzung korrigierte das *EDAX-Genesis*-Programm die Messwerte mittels ZAF-Korrektur automatisch. Die Software ermöglichte neben der Aufnahme einzelner Spektren auch die Messung von EDX-Intensitäten einzelner Elemente entlang einer geraden Linie bzw. über eine Fläche. Die quantitative Bestimmung der Elementkonzentration an dünnen Schichten und die damit verbundene gesteigerte Auflösung wird in Kapitel 6.1 genauer erläutert.

5.2.3 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie bezeichnet die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallstrukturen und ermöglicht eine umfangreiche strukturelle Charakterisierung der Kristallstruktur, bis hin zu Defekten und Verspannungen [STS⁺09]. Wird ein Kristall mit Röntgenstrahlung bestrahlt, so wird diese an den Netzebenen gebeugt. Bei der Bestrahlung mit monochromatischer Röntgenstrahlung kommt es zur konstruktiven Interferenz bei einem Gangunterschied von einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge $n \cdot \lambda$ entsprechend der Bragg-Gleichung [STS⁺09]:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta, \quad (5.5)$$

mit der Wellenlänge λ , dem Einfallswinkel θ_{hkl} , dem Netzebenenabstand d_{hkl} und den Miller'schen Indizes hkl .

Die Röntgenbeugungsexperimente wurden am Institut für Optik und Quantenelektronik von Dr. M. Oertel [Oer15] und P. Schenk [Oer15] an einem *URD-65* Diffraktometer des Herstellers *Seifert* in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt [Köt03]. Als Röntgenquelle wurde eine Röntgenröhre mit einer Kupferanode verwendet, bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Strom von 30 mA. Mit Hilfe eines Graphitmonochromators wurden spektrale Anteile unterschiedlicher Energie heraus gefiltert, wie die restliche Bremsstrahlung, die Sekundärröntgenstrahlung und die charakteristische Röntgenstrahlung anderer Elemente. Die Diffraktogramme wurden mit dem Rietveld-Programm *BGMN* [Ber05a] ausgewertet. Die kristallographischen Daten wurden [VCVC85] entnommen.

6 Hochauflösende Tiefenelementprofilanalyse und Kathodolumineszenz an CIGSe-Absorbern

Eine Vielzahl von Messmethoden kann für die Bestimmung der Elementkonzentration in Abhängigkeit von der Schichttiefe verwendet werden [ARCF⁺11]. Im folgenden Kapitel werden kurz einige häufig verwendete Messmethoden und deren begrenzende Eigenschaften vorgestellt. In dieser Arbeit wurde ein Schwerpunkt auf die energiedispersiven Röntgenspektroskopie und die Kathodolumineszenz an Lamellen gelegt. In diesem Zusammenhang werden die Möglichkeiten und Besonderheiten der Messung an Lamellen mittels EDX und CL beschrieben.

Vor allem die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS²³) wird häufig verwendet, um bei CIGSe-Dünnschichtsolarzellen die Elementkonzentration in Abhängigkeit von der Schichttiefe zu bestimmen [NMPH86, CTG⁺96, DLM⁺01, SZW⁺11]. Dabei wird auf einer Fläche von einigen 10 μm^2 mit einem Ionenstrahl Material abgetragen und mit einem Massenspektrometer analysiert. Die Abtragung der Schicht kann wie bei der Glimmentladungsspektroskopie (GDOES²⁴) auch mit einem Plasma erfolgen. Allerdings eignen sich diese Methoden aufgrund der großen Abtragungsfläche nicht, um laterale Inhomogenitäten aufzulösen. Zudem handelt es sich um destruktive Methoden.

Weiterhin können Tiefenprofile mit XRD unter streifendem Einfall (GIXRD²⁵) [KRI⁺03] gemessen werden. Dabei wird über die Lage der Beugungsreflexe die Kristallstruktur und damit die Elementzusammensetzung bestimmt. Allerdings ist die laterale Auflösung wiederum durch die große Bestrahlungsfläche von ca. 1 cm^2 begrenzt. Zudem ist für eine detaillierte Tiefenelementanalyse eine große Anzahl von Diffraktogrammen notwendig und die Tiefenauflösung hängt entscheidend von der Rauigkeit der Proben ab.

Bei der Kathodolumineszenz kann in CIGSe-Absorbern die Elementzusammensetzung durch die Messung der Bandlücke bestimmt werden. Durch die Verwendung eines Elektronenmikroskops ist die laterale Auflösung vergleichsweise hoch. Wird die Lumineszenz in Draufsicht beobachtet, so kann durch die Variation der Elektronenenergie die Eindringtiefe variiert werden [HMR⁺12]. Allerdings erhöht sich mit der Energie auch das Anregungsvolumen, wodurch die laterale Auflösung wiederum sinkt. Zudem ist das Lumineszenzsignal stets eine ungleichmäßige Mittelung über das gesamte Anregungsvolumen, wodurch die Tiefenauflösung begrenzt ist. Bei der Messung der Lumineszenz an Bruchkanten kann dagegen die Tiefenauflösung durch die Reduzierung der Elektronenenergie wiederum verbessert werden. Sie ist jedoch stets durch das Anregungsvolumen begrenzt [BKRR00].

Für eine hohe laterale Auflösung eignen sich insbesondere Lamellen von einigen 10 nm bis einigen 100 nm Dicke. Vor allem bei Messmethoden, welche auf der Anregung mittels Elektro-

²³ engl.: Secondary Ion Mass Spectrometry

²⁴ engl.: Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy

²⁵ engl.: Grazing Incidence X-ray Diffraction

nenstrahl basieren, erhöht sich mit abnehmender Lamellendicke die laterale Auflösung durch die Reduzierung des Anregungsvolumens. Die Kombination eines TEM mit EDX ermöglicht daher eine Elementanalyse mit sehr hoher lateraler Auflösung. Wird die Lamelle senkrecht zur Substratoberfläche herausgearbeitet, wird zudem eine sehr hohe Tiefenauflösung erreicht. Allerdings ist man an einem TEM durch die Messung in Transmission bezüglich der Lamellendicke begrenzt.

Die Anregung der Elemente kann in Lamellen auch mit hochenergetischer Röntgenstrahlung erfolgen. Die sogenannte Röntgenfluoreszenz (XRF²⁶), angeregt mit einem fokussierten und monochromatischen Röntgenstrahl eines Synchrotrons, ermöglicht die Messung der Elementkonzentration mit ausreichender Tiefenauflösung [SSO⁺ 15]. Aufgrund der geringen Verfügbarkeit von Messzeit an einem Synchrotron eignet sich diese Messmethode jedoch nicht für eine größere Anzahl von Messungen.

6.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie an Lamellen

Die quantitative Elementanalyse mit EDX ist nicht trivial, da die Eindringtiefe der Elektronen und damit die Emission der Röntgenstrahlung von der Ordnungszahl der vorhandenen Elemente abhängt. Zusätzlich wird ein signifikanter Teil der Röntgenstrahlung wieder absorbiert, bevor sie die Probe verlässt. Der Anteil der Absorption hängt wiederum von der chemischen Zusammensetzung der Probe ab. Darüber hinaus können die durch Absorption von Röntgenstrahlung angeregten Atome erneut Röntgenstrahlung emittieren. Mit Hilfe von Literaturwerten können diese Einflüsse mit der sogenannte ZAF²⁷-Korrektur eliminiert werden [Ege05, HS07]. Für die Korrektur müssen allerdings folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Probenoberfläche darf nur eine geringe Rauigkeit aufweisen.
2. Die Elemente müssen im Anregungsvolumen homogen verteilt sein.
3. Die Ausdehnung der Probe muss groß im Verhältnis zum Anregungsvolumen sein.

Die Rauigkeit der CIGSe-Schichten ist verhältnismäßig gering im Vergleich zum Anregungsvolumen. Allerdings ist eine homogene Verteilung der Elemente nicht gegeben. Abgesehen von der vermuteten Kupferverarmung in der Oberflächendefektphase variiert die Elementverteilung auch von Korn zu Korn sowie zwischen Korn und Korngrenze [SSO⁺ 15, KRI⁺ 13]. Zudem wird vor allem über Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen mit einer sich in der Tiefe ändernden Gallium- bzw. Schwefelkonzentration diskutiert [NYH⁺ 14, JHW⁺ 14b]. Bei Messungen an Bruchkanten kann zudem nur in ausreichendem Abstand zu den Kontakten gemessen werden und grenzflächen-nahe Bereiche können nicht detailliert untersucht werden. Darüber hinaus sind die Absorberschichten bei Elektronenenergien $V_B > 10$ keV nicht mehr deutlich dicker als die Eindringtiefe der Elektronen und der Rückkontakt kann einen Einfluss auf die Messung der Elementkonzentration haben.

²⁶ engl.: X-Ray Fluorescence

²⁷ Z: Ordnungszahl der Elemente, A: Absorption, F: Fluoreszenz

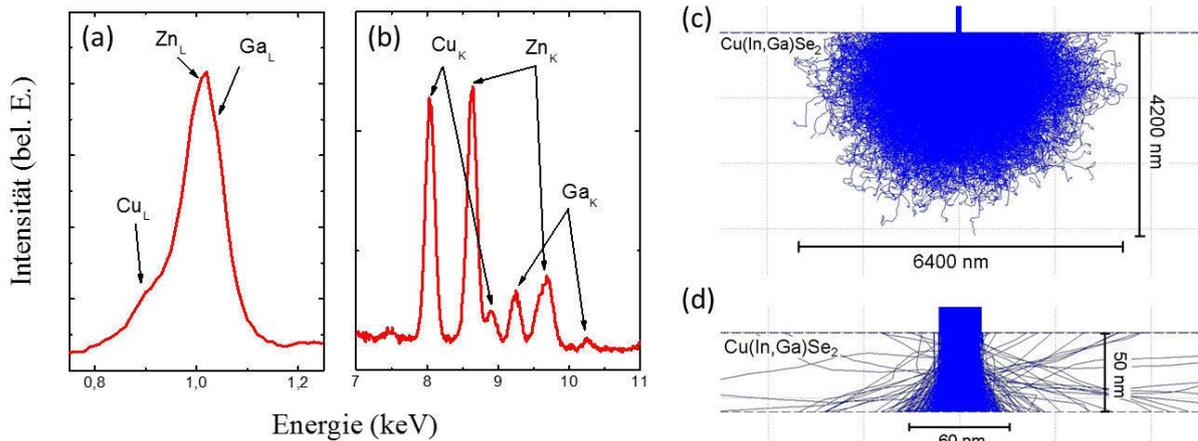


Abbildung 6.1: EDX-Spektren eines Querschnitts einer Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzelle, gemessen mit einer Elektronenenergie von $V_B = 30$ keV: (a) L-Linien EDX-Intensität von Cu, Zn und Ga; (b) K-Linien EDX-Intensität von Cu, Zn und Ga; CASINO-Simulationen der Ausbreitung von Elektronen bei einer Elektronenenergie von 30 keV: im Volumenmaterial (c) und in einer 50 nm dünnen Lamelle (d).

Für eine ausreichende Anregung der Indium L-Linie ist eine Elektronenenergie von mindestens 10 keV notwendig. Für die anderen Elemente genügt eine geringere Energie. Allerdings liegen die L-Linien von Kupfer, Zink und Gallium energetisch so dicht zusammen, dass sie mit herkömmlich verwendeten Detektoren nicht energetisch getrennt detektiert werden können. In Abbildung 6.1a ist ein EDX-Spektrum an einer Bruchkante einer CIGSe-Solarzelle im Bereich der L-Linien dargestellt. Vor allem die Energien der Zn_L und der Ga_L -Linie sind nicht eindeutig trennbar und somit ist die Elementkonzentration an der Grenzfläche nicht exakt bestimmbar. Betrachtet man die K-Linien der entsprechenden Elemente (Abb. 6.1b), so können diese eindeutig getrennt werden. Für die Anregung dieser Linien sind jedoch Elektronenenergien von ca. 30 keV erforderlich. Hohe Elektronenenergien haben allerdings ein größeres Anregungsvolumen und somit eine Verringerung der lateralen Auflösung zur Folge. Dadurch können laterale Inhomogenitäten nicht mehr aufgelöst werden, da das Spektrum an einem Punkt stets eine Mittelung über das gesamte Anregungsvolumen darstellt. Hinzu kommt, dass bei einer Elektronenenergie von 30 keV das Anregungsvolumen stets größer ist als die Schichtdicke des CIGSe-Absorbers. Dadurch ist eine ZAF-Korrektur an solchen Schichten nicht möglich.

Die Präparation von dünnen Lamellen (Abb. 6.1d) ist eine Möglichkeit, die ZAF-Korrektur zu umgehen. Durch die Reduzierung der Schichtdicke wird die Ausdehnung des Anregungsvolumen räumlich begrenzt, solange die Schicht dünner ist als das entsprechende Anregungsvolumen im Volumenmaterial [NWB⁺13]. Die damit verbundene erhöhte laterale Auflösung ermöglicht die Bestimmung der Elementkonzentration auch bei hohen Elektronenenergien. Zusätzlich ist auf Grund der geringen Schichtdicke der Effekt der Absorption emittierter Röntgenstrahlung und die damit verbundene Fluoreszenz weitgehend vernachlässigbar [CL75, Lor87, GW92, KD93]. Durch den geringen Einfluss der Absorption und der Fluoreszenz ist keine vollständige ZAF-Korrektur für die quantitative Bestimmung der Elementkonzentration notwendig. Die EDX-Intensität ist damit in erster Näherung nur noch von der Ordnungszahl der Elemente abhängig [CL75, Lor87].

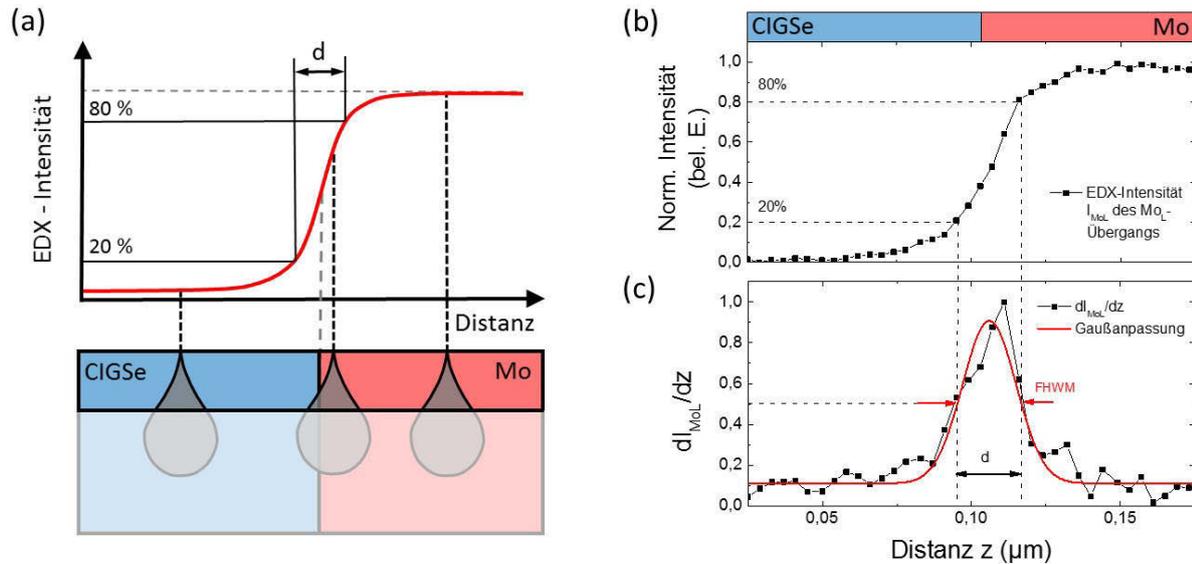


Abbildung 6.2: Darstellung des Messprinzips zur Bestimmung der Auflösung mit EDX-Linienscans an der CIGSe/Mo-Grenzfläche: (a) Schematische Darstellung der EDX-Intensität am abrupten Übergang von CIGSe zu Molybdän. Entsprechend der Ausdehnung des Anregungsvolumens entsteht ein steilerer, bzw. flacherer Anstieg der Intensität eines EDX-Signals (nach [NWB⁺13]). (b) Messung der Intensität der Mo_L -Linie an einer 50 nm dünnen Lamelle mit einer Elektronenenergie von 30 keV. (c) Ableitung des Intensitätsverlaufs (dI_{MoL}/dz) aus (b) und die Anpassung mit einer Gauß-Funktion. Eingezeichnet ist das angesetzte Kriterium für die Auflösung, welche der Distanz entspricht in der die Intensität von 20 % auf 80 % ansteigt. Diese Annahme ist in guter Übereinstimmung mit der Halbwertsbreite der Ableitung der angepassten Intensität mit einer Gauß-Funktion.

6.1.1 Bestimmung der räumlichen Auflösung in Abhängigkeit der Lamellendicke

Die Reduzierung der Schichtdicke durch die Präparation von Lamellen ermöglicht eine Verringerung des Anregungsvolumens trotz hoher Elektronenenergie. In Abbildung 6.1c und 6.1d ist die Ausbreitung von Elektronen mit einer Energie von 30 keV anhand von CASINO-Simulationen gezeigt. Im Volumenmaterial (Abb. 6.1c) erreicht das Anregungsvolumen einen Durchmesser von über $6 \mu m$, wogegen sich der Durchmesser an einer 50 nm dünnen Lamelle (Abb. 6.1d) auf wenige 10 nm beschränkt.

Da die Ausbreitung der Elektronen und damit die Auflösung von der Zusammensetzung der zu untersuchenden Proben abhängt, wurde die Abhängigkeit der lateralen Auflösung von der Lamellendicke an Lamellen von CIGSe-Solarzellen bestimmt. Dafür wurden mehrere Lamellen mit unterschiedlicher Dicke präpariert und die EDX-Intensitäten der einzelnen Elemente an Grenzflächen betrachtet. Da die CdS-Schicht einer CIGSe-Solarzelle nur einige 10 nm dick ist und die Rauigkeit der Absorberschicht zum Frontkontakt deutlich größer ist als am Rückkontakt, wurde die Auflösung an der CIGSe/Mo-Grenzfläche bestimmt. Molybdän wird durch die Kathodenzerstäubung homogen auf das Substrat aufgetragen und weist nur eine geringe Rauigkeit von wenigen Nanometern auf. In der Regel bildet der darauf liegende Absorber eine glatte Grenzfläche, die sich zur Bestimmung der Auflösung gut eignet. Das Messprinzip zur Bestimmung der Auflösung im hier verwendeten Verfahren ist in Abbildung 6.2a schematisch dargestellt. Über die CIGSe/Mo-Grenzfläche wurde die EDX-Intensität der Mo_L -Linie

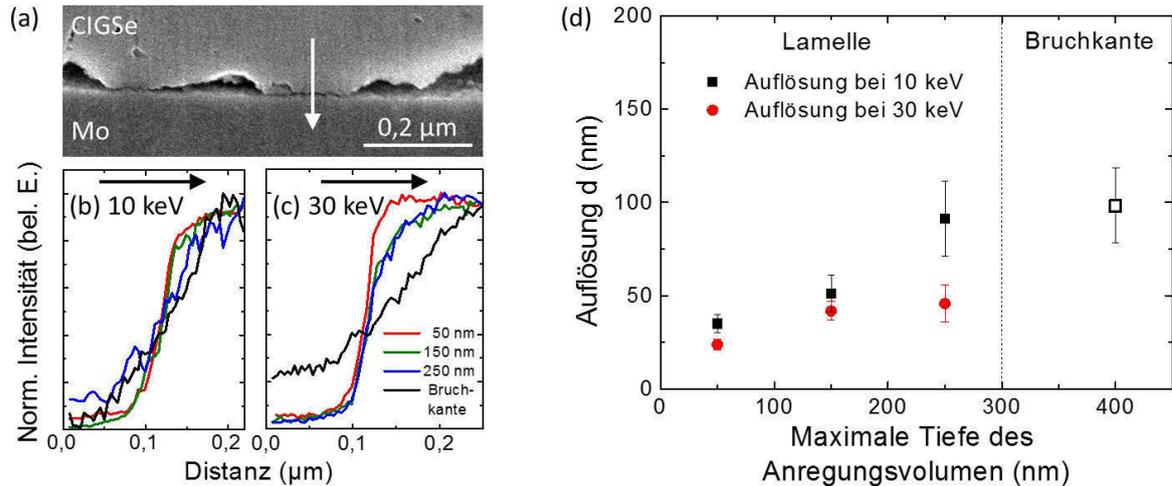


Abbildung 6.3: Bestimmung der lateralen Auflösung an Lamellen mit verschiedenen Elektronenenergien an der CIGSe/Mo-Grenzfläche: (a) Elektronenmikroskopische Aufnahme einer CIGSe/Mo-Grenzfläche mit eingezeichneter Messrichtung des EDX-Linienscans. (b),(c) Normierte EDX-Intensitäten der Mo_L-Linie an der CIGSe/Mo-Grenzfläche, gemessen an verschieden dicken Proben mit einer Elektronenenergie von 10 keV (b) und 30 keV (c). Die Pfeile zeigen die Messrichtung entsprechend des Pfeils aus (a). (d) Laterale Auflösung als Funktion der Lamellen- bzw. Probendicke und der Elektronenenergie bei einem Elektronenstrahldurchmesser des Elektronenmikroskops von ca. 20 nm.

gemessen. Entsprechend der Entfernung zur Grenzfläche reduziert sich das Mo_L-Signal in Abhängigkeit von der Ausbreitung des Anregungsvolumen.

Für die Definition der lateralen Auflösung gibt es verschiedene Ansätze. Die Punkt-zu-Punkt Auflösung ist dadurch definiert, dass zwei Punkte noch getrennt aufgelöst werden können. Dies entspricht einem Abfall der Intensität um 26.5 % zwischen den Punkten gemäß dem Rayleigh-Kriterium [Caz89]. Für die Auflösung an einer Kante wird typischerweise die Distanz als Auflösung verwendet, in der sich die Intensität signifikant ändert. Typische Werte liegen im Bereich zwischen 10 - 90 % und 25 - 75 % [BKRR00, NWB⁺13]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Auflösung definiert als die Distanz, in der die Intensität der Mo_L-Linie von 80 % auf 20 % abfällt (Abb. 6.2b). Diese Entfernung entspricht in guter Näherung der Halbwertsbreite der Gauß-Anpassung der abgeleiteten Intensität dI/dz (Abb. 6.2c).

Die Linienscans an der CIGSe/Mo-Grenzfläche erfolgten an Stellen guter Haftung zwischen Absorber und Rückkontakt entsprechend Abbildung 6.3a. Der Intensitätsverlauf der Mo_L-Linie wurde an drei unterschiedlich dicken Lamellen und an einer Bruchkante mit Elektronenenergien von 10 keV (Abb. 6.3b) und 30 keV (Abb. 6.3c) gemessen. Für beide Elektronenenergien ist deutlich ein steiler werdender Anstieg der EDX-Intensität mit abnehmender Lamellendicke zu sehen. Die bestimmten Auflösungen sind in Abbildung 6.3d dargestellt. Die laterale Auflösung an einer Bruchkante bei 30 keV konnte nicht bestimmt werden, da das Anregungsvolumen deutlich größer ist als die Schichtdicke des Absorbers bzw. des Rückkontakts. Simulationen mit CASINO haben jedoch gezeigt, dass für einen CIGSe-Absorber die Auflösung im Bereich von 3 - 4 µm liegt. Abbildung 6.3d zeigt deutlich, dass die laterale Auflösung mit abnehmender Lamellendicke deutlich zunimmt. Aufgrund der höheren Energie bei 30 keV ist die Auflösung bei hohen Elektronenenergien besser, da die Elektronen nicht so stark gestreut werden. Bei

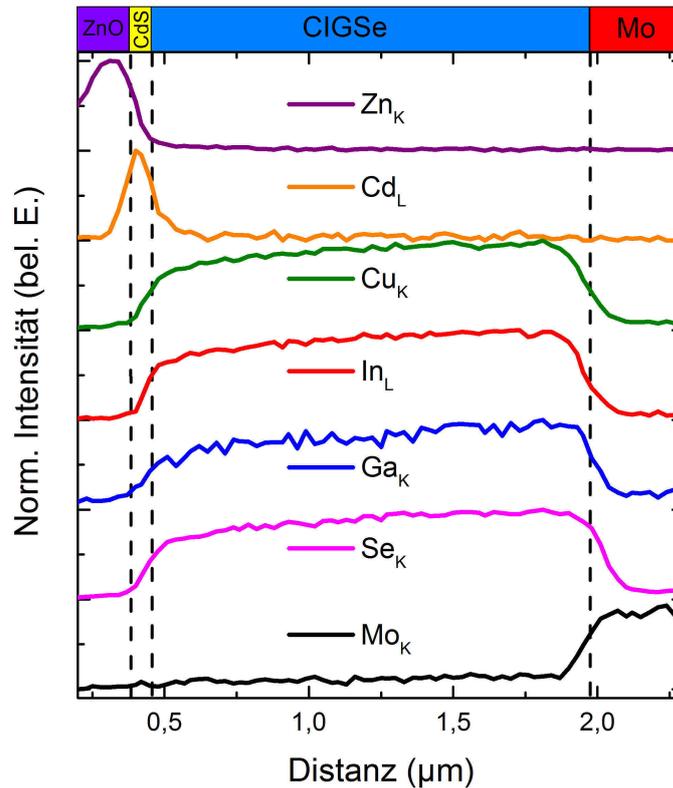


Abbildung 6.4: EDX-Linienscan an einer ca. 250 nm dicken Lamelle einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle, gemessen mit einer Elektronenenergie von 30 keV und einem Strahlstrom von ca. 10 nA. Auf einer Distanz von 3 µm wurden 100 Messpunkte mit einer maximalen Integrationszeit pro Messpunkt von 100 s gesetzt.

einer Lamellendicke von 50 nm beträgt die Auflösung lediglich 25 nm, bei einem Elektronenstrahldurchmesser des Elektronenmikroskops von ca. 20 nm.

Mit dieser hohen lateralen Auflösung kann die Elementzusammensetzung in Abhängigkeit von der Schichttiefe detailliert untersucht werden indem über die Querschnittslamelle der Elektronenstrahl gerastert wird. Dadurch ist es beispielsweise möglich hochauflösend den Galliumgehalt tiefenabhängig zu bestimmen.

6.1.2 Quantitative Bestimmung der Galliumkonzentration

In Abbildung 6.4 ist der Linienscan einer ca. 250 nm dicken Lamelle einer exemplarischen CIGSe-Solarzelle aus dem sequentiellen Prozess dargestellt. Die Messung erfolgte mit einer Elektronenenergie von 30 keV und einem Strahlstrom von ca. 10 nA. Der Abstand der einzelnen Messpunkte betrug ca. 30 nm und pro Punkt wurde über die maximale Integrationszeit von 100 s integriert. Durch die hohe Auflösung an der Lamelle sind neben den Absorberelementen auch der ZnO-Frontkontakt, die CdS-Pufferschicht und der Mo-Rückkontakt gut zu erkennen. Auffällig ist die ansteigende EDX-Intensität der Absorberelemente zum Rückkontakt. Der Anstieg ist ein Artefakt der Lamellenpräparation, da die Lamellen typischerweise zum Rückkontakt dicker werden und somit die EDX-Intensität ansteigt. Zusätzlich ist die gemessene Intensität vom Aufbau des Elektronenmikroskops und der Effizienz des EDX-Detektors abhängig. Der Einfluss der Lamellendicke und des Messaufbaus kann durch die Betrachtung eines Intensitätsverhältnisses

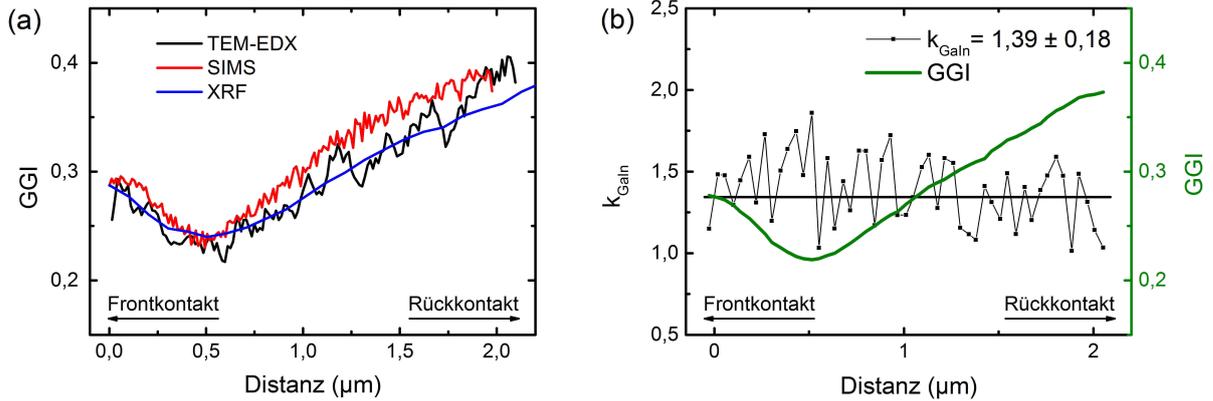


Abbildung 6.5: Ga/(Ga+In) [GGI]-Tiefenprofil und berechneter Cliff-Lorimer-Sensibilitätsfaktor k_{AB} der Referenzzelle: (a) GGI einer CIGSe-Referenzzelle, gemessen mit TEM-EDX, SIMS und XRF. (b) aus (a) bestimmter GGI (grün) und der aus einem EDX-Linienscan berechnete Cliff-Lorimer-Sensibilitätsfaktor für Ga und In: k_{GaIn} (schwarz).

zweier Elemente eliminiert werden. Da bei Lamellen die Absorption und die Fluoreszenz weitgehend vernachlässigt werden kann, ist die Intensität der Röntgenstrahlung in erster Näherung proportional zur Konzentration des Elements und der Lamellendicke [Lor87]. Damit ergibt sich in der Cliff-Lorimer-Gleichung folgender Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverhältnis und dem Verhältnis der Konzentration zweier Elemente [CL75, Lor87]:

$$\frac{c_A}{c_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}, \quad (6.1)$$

mit den Konzentrationen der Elemente c_A und c_B , den EDX-Intensitäten I_A und I_B und dem Proportionalitätsfaktor k_{AB} . Dieser sogenannte Cliff-Lorimer-Sensibilitätsfaktor k_{AB} ist unabhängig von der Lamellendicke und der Elementkonzentration [Lor87]. Er kann entweder mit Standardproben bekannter Konzentration gemessen oder empirisch berechnet werden.

Zur Bestimmung des Cliff-Lorimer-Sensibilitätsfaktor k_{GaIn} für Ga und In wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Referenzprobe mit bekanntem Ga/(Ga+In)[GGI]-Profil verwendet (Abb. 6.5a). Die Galliumkonzentration in Abhängigkeit von der Schichttiefe wurde sowohl mit einer SIMS-Messung, mit einer TEM-EDX-Messung und einer XRF-Messungen an Lamellen bestimmt. Der für die Berechnung des Proportionalitätsfaktor k_{GaIn} verwendete Konzentrationsverlauf ist in Abbildung 6.5b (grün) dargestellt. Der daraus berechnete k_{GaIn} in Abhängigkeit der Galliumkonzentration ist in 6.5b (schwarz) dargestellt. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist der Faktor konstant und ändert sich nicht signifikant mit der Galliumkonzentration. Das arithmetische Mittel der Einzelmessungen ergibt einen Cliff-Lorimer-Sensibilitätsfaktor von:

$$k_{GaIn} = 1,39 \pm 0,18. \quad (6.2)$$

Aufgrund der größeren Fluoreszenzausbeute der In_L -Linie im Vergleich zur Ga_K -Linie war ein Wert für $k_{GaIn} > 1$ zu erwarten gewesen [SPC⁺07, Lor87]. Der genaue Wert hängt jedoch zusätzlich auch von der Messgeometrie und dem Messaufbau ab. Der große relative Fehler

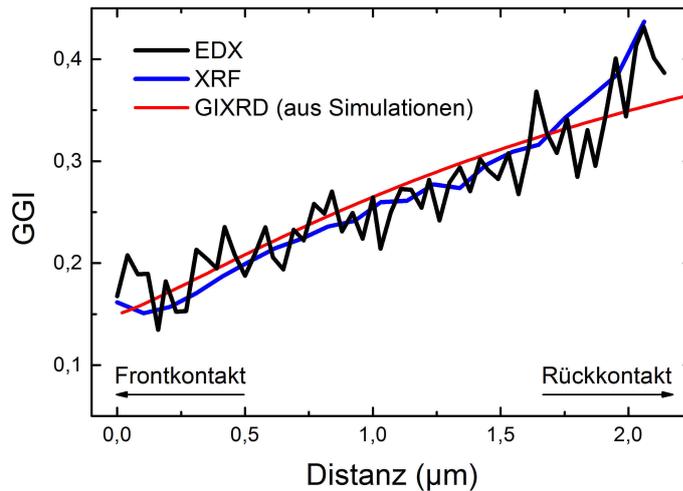


Abbildung 6.6: Galliumprofil einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle. Gemessen wurde das Profil sowohl mit EDX-Linienscans, mit XRF und XRD unter streifendem Einfall. Bei der XRF-Messung wurde der integrale Ga-Gehalt zur Kalibrierung zugrunde gelegt [SSO⁺15] und beim XRD wurden die einzelnen Diffraktogramme angepasst und daraus der entsprechende Galliumgehalt bestimmt [Oer14, Köt03].

von 13 % ist der geringen EDX-Intensität an Lamellen geschuldet. Hinzu kommt die von der Software *EDAX-Genesis* vorgegebenen maximalen Integrationszeit von lediglich 100 s pro Messpunkt. Ähnlich hohe bzw. noch größere relative Fehler wurden allerdings auch an anderen Materialien veröffentlicht [KD93].

Mit dem aus der Referenzzelle ermittelten Cliff-Lorimer-Sensibilitätsfaktor k_{GaIn} kann nun das Galliumprofil einer Solarzelle mit unbekannter Ga-Verteilung bestimmt werden. In Abbildung 6.6 ist das mit einem EDX-Linienscan gemessene Galliumprofil einer CIGSe-Solarzelle aus dem sequentiellen Standardprozess dargestellt. Zum Vergleich wurde das Profil durch XRD-Messungen unter streifendem Einfall an der selben Solarzelle [Oer14] und durch XRF-Messungen an der selben Lamelle [SSO⁺15] bestimmt. Das Galliumprofil, welches mit der in diesem Kapitel beschriebenen Methode bestimmt wurde, stimmt mit den Vergleichsmessungen sehr gut überein. Ungeachtet des großen relativen Fehlers, kann der Verlauf des Ga-Gradienten sehr gut wiedergegeben werden. Gut zu erkennen ist die ansteigende Galliumkonzentration von ca. 16 % am Frontkontakt zu knapp 40 % am Rückkontakt. Die Entstehung des für einen sequentiellen Prozess typischen Verlaufs wird in Kapitel 8.4 im Detail diskutiert.

6.2 Kathodolumineszenz an geglätteten Schichten und dünnen Lamellen

Die Lumineszenz von CIGSe-Schichten enthält viele Informationen über die Bandlücke und die Defektstruktur. Die genaue Interpretation der Messergebnisse ist jedoch nicht trivial. Intensitätsunterschiede, die typischerweise als Korngrenzen interpretiert werden, können auch durch hervorstehende Kanten oder durch Kristalldefekte innerhalb eines Kornes hervorgerufen werden. Eine energetische Rotverschiebung der Lumineszenz an den Korngrenzen kann beispielsweise als eine Cu-Verarmung interpretiert werden [RRT⁺12]. Allerdings kann solch eine Rotverschiebung auch durch die typischerweise verringerte Schichtdicke an den Korngrenzen

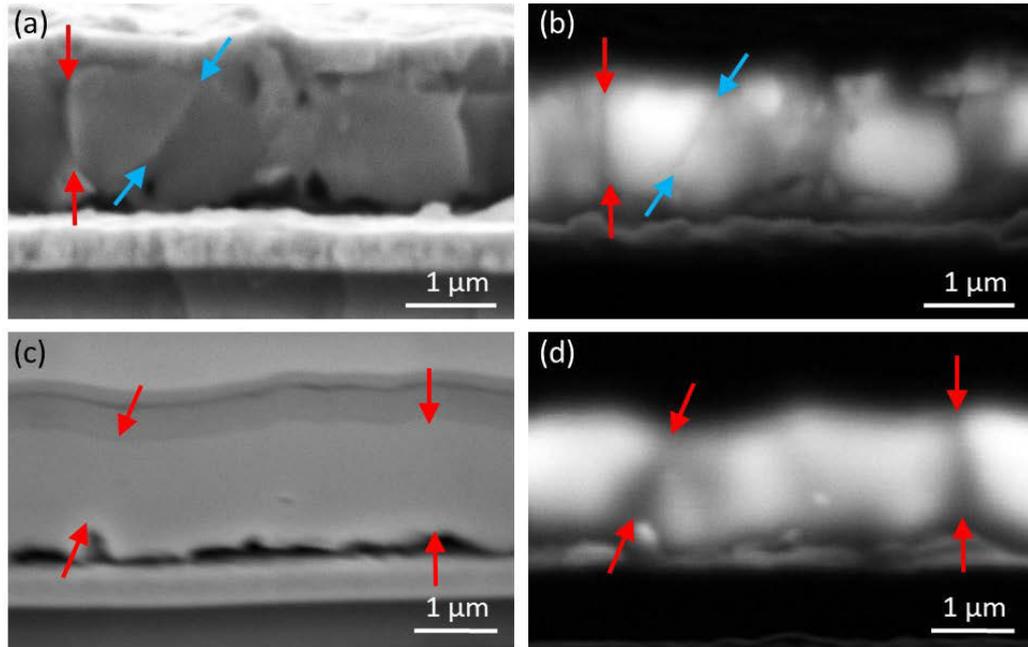


Abbildung 6.7: Vergleich zwischen einer Bruchkante und eines mittels Ionenstrahl präparierten Querschnitts einer CIGSe-Solarzelle: (a) und (b) zeigen eine REM-Aufnahme und das dazugehörige polychromatische CL-Bild einer Bruchkante. (c) und (d) zeigen eine REM-Aufnahme und das dazugehörige polychromatische CL-Bild eines Querschnitts, welcher mittels Ionenstrahl geglättet wurde. Alle Bilder wurden mit einer Elektronenenergie von 10 keV und bei einer Temperatur von ca. 9 K gemessen. Die roten Pfeile markieren Korngrenzen und die blauen Intensitätsverluste im CL-Bild aufgrund der Oberflächengeometrie der Bruchkante.

hervorgerufen werden. In Verbindung mit einem doppelten Ga-Gradienten kann die Rotverschiebung ebenso ein Messartefakt sein, da die Schichtdicke an Korngrenzen häufig geringer ist als innerhalb der Körner. Wenn zudem der Bandlückengradient nicht dem Oberflächenverlauf folgt, wird an Korngrenzen in einer Schichttiefe mit geringerer Ga-, bzw. S-Konzentration gemessen und somit ein Lumineszenzsignal mit geringerer Energie (siehe Abb. F.1 im Anhang F). Die Betrachtung der Lumineszenz an Querschnitten und an dünnen Lamellen ist daher von besonderer Bedeutung für die Interpretation der Messergebnisse.

Die typische Präparation von Querschnitten in Form von Bruchkanten oder durch mechanisches Polieren hat raue Oberflächen und damit ein verfälschtes Lumineszenzbild zur Folge. In Abbildung 6.7a und 6.7b ist ein REM-Bild einer Bruchkante mit dem dazugehörigen polychromatischen Lumineszenzbild dargestellt. Die roten Pfeile markieren eine Korngrenze, die blauen eine hervorstehende Kante eines Kornes. Beide strukturellen Eigenschaften der Bruchkante verursachen eine Verringerung der CL-Intensität. Die Ursache für die Verringerung der Lumineszenzintensität an der Korngrenze kann eine erhöhte Defektdichte und damit eine verstärkte nicht strahlende Rekombination sein [LH09], kann aber auch eine durch die Bandverbiegung hervorgerufene geringere Ladungsträgerkonzentration sein [HGS⁺06]. Zusätzlich ist im REM-Bild zu sehen, dass die mit den roten Pfeilen markierte Korngrenze hervorsteht. Dadurch verlässt an der Kante eine erhöhte Anzahl von Rückstreu- und Sekundärelektronen die Schicht, ohne weitere Elektronen-Loch-Paare zu erzeugen. Infolgedessen steigt die Intensität im REM-Bild, wogegen gleichzeitig die CL-Intensität aufgrund der geringeren Anregung sinkt. Dieser Geometrieeffekt

sorgt auch für die Verringerung der CL-Intensität an der hervorstehenden Kante an der Oberfläche des Korns (blaue Pfeile). Korngrenzen und hervorstehende Kanten können lediglich in Verbindung mit einem REM-Bild unterschieden werden.

Die Präparation von Querschnitten mit einem fokussierten Ionenstrahl ermöglicht die Herstellung glatter Oberflächen und somit die Unterdrückung von Kanteneffekten. Abbildungen 6.7c und 6.7d zeigen das REM-Bild und das polychromatische CL-Bild eines Querschnitts, welcher mit einem fokussierten Ionenstrahl präpariert wurde. Im REM-Bild sind keine Unebenheiten an der Oberfläche zu erkennen. Zudem ist es nicht möglich Korngrenzen zu identifizieren. Im polychromatischen CL-Bild sind dagegen Korngrenzen gut zu erkennen. Im Vergleich mit dem CL-Bild an der Bruchkante scheint die laterale Auflösung an der Bruchkante trotz gleicher Messbedingungen höher zu sein. Diese scheinbar unterschiedliche Auflösung resultiert aus der unterschiedlichen Ausprägung des Anregungsvolumens. An der Bruchkante wird dieses häufig durch Unebenheiten begrenzt, an dem präparierten Querschnitt jedoch nicht. Die geometrischen Kanten an Bruchkanten suggerieren eine Auflösung, welche aufgrund des Anregungsvolumens nicht erreicht wird.

6.2.1 Kathodolumineszenz an Lamellen

Für die Erhöhung der lateralen Auflösung wurden ca. 200 nm dünne Lamellen präpariert. Dünnere Lamellen führen zwar zu einer besseren Auflösung, wie in Kapitel 6.1 beschrieben, allerdings ist die Intensität des Lumineszenzsignals deutlich geringer.

Lumineszenzuntersuchungen an dünnen Lamellen wurden bereits mehrfach veröffentlicht [RKA⁺03, OHR⁺04, MDHS05, HGS⁺06]. Häufig wurde die Lumineszenz in Kombination mit einem Transmissionselektronenmikroskop gemessen. Alternativ kann auch ein Rasterelektronenmikroskop verwendet werden. Abbildung 6.8a zeigt eine REM-Aufnahme einer ca. 240 nm dünnen Lamelle einer CIGSe-Solarzelle. An gleicher Stelle sind in Abbildungen 6.8c und 6.8d polychromatische CL-Bilder der Lamelle dargestellt. Sowohl im sichtbaren (Abb. 6.8c) als auch im infraroten (Abb. 6.8d) Spektralbereich wird die Struktur der Lamelle in den CL-Bildern sehr gut wiedergegeben. Im sichtbaren Spektralbereich ist vor allem das intrinsische Zinkoxid gut zu erkennen, mit einer Bandlücke von ca. 3,3 eV. Zusätzlich ist ein deutliches Lumineszenzsignal am Rückkontakt zu erkennen. Dabei handelt es sich um oxidiertes Molybdän, welches je nach Zusammensetzung eine Bandlücke von 2,6-4,0 eV aufweist [Gra95, MGS⁺02, KKO⁺10, MKN⁺03, LCW⁺09, AKDBAS10]. Im infraroten Spektralbereich ist die Lumineszenz der Absorberschicht deutlich zu erkennen. Zudem lassen sich Linien geringerer Intensität erkennen, welche beispielsweise Korngrenzen oder Defektstrukturen zugeschrieben werden können. Ein großer Vorteil bei der Messung an dünnen Lamellen ist die Möglichkeit, an den Schichten RTEM-Bilder aufzunehmen und die daraus erhaltene Kornstruktur mit der Lumineszenz zu korrelieren. In Abbildung 6.8b ist eine RTEM-Aufnahme der zuvor mit CL untersuchten Lamelle abgebildet. Deutlich zu sehen ist die mit roten Pfeilen markierte Korngrenze, welche auch deutlich im CL-Bild (Abb. 6.8d) zu sehen ist. Darüber

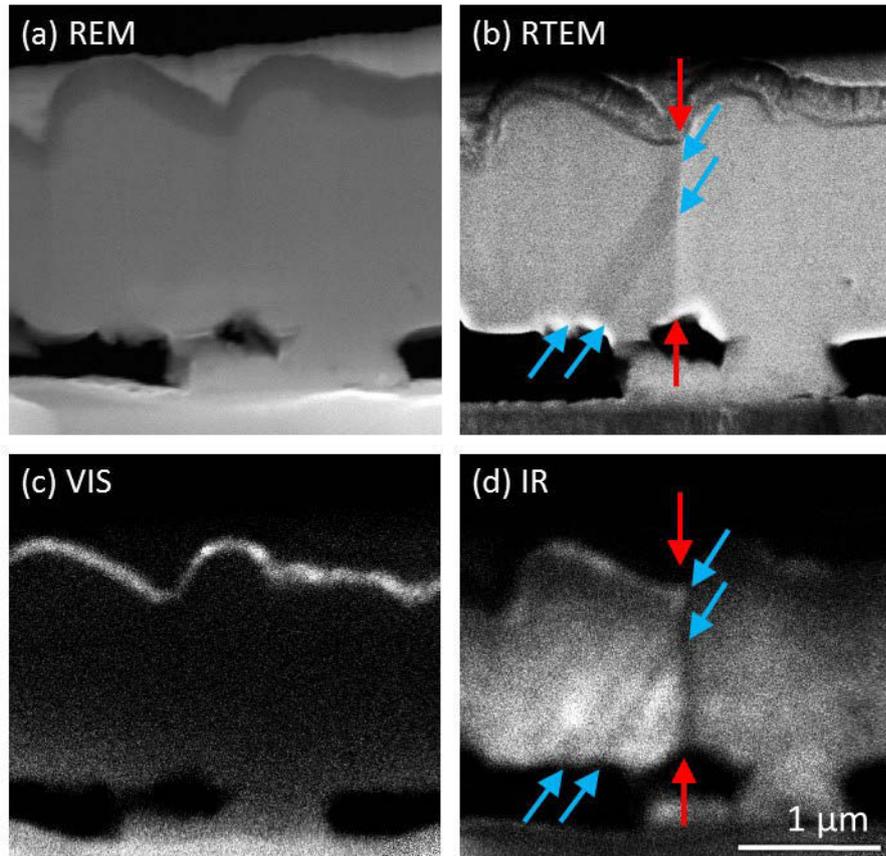


Abbildung 6.8: Aufnahmen einer ca. 240 nm dicken CIGSe-Lamelle mit dem REM (a), mit RTEM (b), polychromatisches CL-Bild im sichtbaren Spektralbereich und nahem Infrarot (ca. 250 - 900 nm) und polychromatisches CL-Bild im infraroten Spektralbereich (ca. 600 - 1600 nm), gemessen bei einer Temperatur von 9 K und mit einer Elektronenenergie von 30 keV. Die roten Pfeile markieren eine Korngrenze und die blauen mögliche kristallografische Defekte innerhalb eines Kornes.

hinaus ist im RTEM-Bild ein breiter dunklerer Streifen zu erkennen (blaue Pfeile). Bei genauer Betrachtung sind diese auch im CL-Bild sichtbar. Die Richtung des geradlinig verlaufenden Streifens zeigt, dass es sich nicht um ein Artefakt der Lamellenpräparation handeln kann. Da die CL-Intensität innerhalb des Streifens nicht geringer ist, sondern nur an den Grenzen, kann eine ausgedehnte Defektstruktur weitgehend ausgeschlossen werden. Vielmehr scheint es sich um ein zusätzliches, schräg verlaufendes Korn zu handeln. Im Vergleich zur vertikalen Korngrenze (rote Pfeile) ändert sich die Lumineszenz an den Grenzen des schräg verlaufenden Kornes nur geringfügig. Das lässt vermuten, dass sich die Orientierungen zu den benachbarten Körnern nicht sehr unterscheiden. Möglicherweise handelt es sich in diesem Fall um $\Sigma 3$ -Korngrenzen, welche sich vor allem durch eine geringere Dichte an tiefen Defekten auszeichnen [YJN⁺07].

6.2.2 Aufnahme von CL-Spektren an Lamellen und der Einfluss des Strahlstroms und der Elektronenenergie

Kompensierte Halbleiter zeigen ein typisches Verhalten in Bezug auf eine Änderung der Anregungsdichte, hervorgerufen durch eine Änderung der Elektronenenergie und des Strahlstroms. Bei einer Erhöhung der Anregungsdichte, beispielsweise durch eine Erhöhung des Strahlstroms,

verschiebt sich das Maximum der Lumineszenz zu höheren Energien (siehe Kapitel 3.2). Mit zunehmender Energie der Elektronen sinkt dagegen die mittlere Anregungsdichte (siehe Abb. B.2 und B.3 im Anhang B) und das Maximum wird zu geringeren Energien verschoben.

In Lamellen ändert sich die mittlere Anregungsdichte durch die geringe Schichtdicke, solange sich das Anregungsvolumen in der Schicht nicht voll ausbreiten kann. Da die größte Anregungsdichte am Strahleintritt entsteht (siehe Abb. B.4 im Anhang B) und damit in der Regel Bereiche niedrigerer Anregungsdichte abgeschnitten werden, ist die mittlere Anregungsdichte in Lamellen größer. Dies äußert sich in einer geringen Verschiebung des Lumineszenzmaximums zu höheren Energien (Abb. 6.9a).

Darüber hinaus können an Lamellen einer CIGSe-Solarzelle auch im sichtbaren Spektralbereich Spektren gemessen werden (Abb. 6.9b). Wird ein Spektrum über die ganze Fläche der Lamelle aufgenommen, ist vor allem ein starkes Maximum bei 2,36 eV zu erkennen sowie zwei Nebenmaxima bei 2,22 und 2,08 eV. Typischerweise zeigt Cadmiumsulfid ein Emissionsmaximum bei ca. 2.4 eV [Dut58, SRGS93, WZ95]. Wird der Elektronenstrahl auf den Bereich zwischen i :ZnO/CdS/Absorber fokussiert, so ist zusätzlich ein Maxima bei 3,24 eV sichtbar. Dieses kann dem intrinsischen Zinkoxid zugeordnet werden [WSW⁺08]. Im Vergleich beider

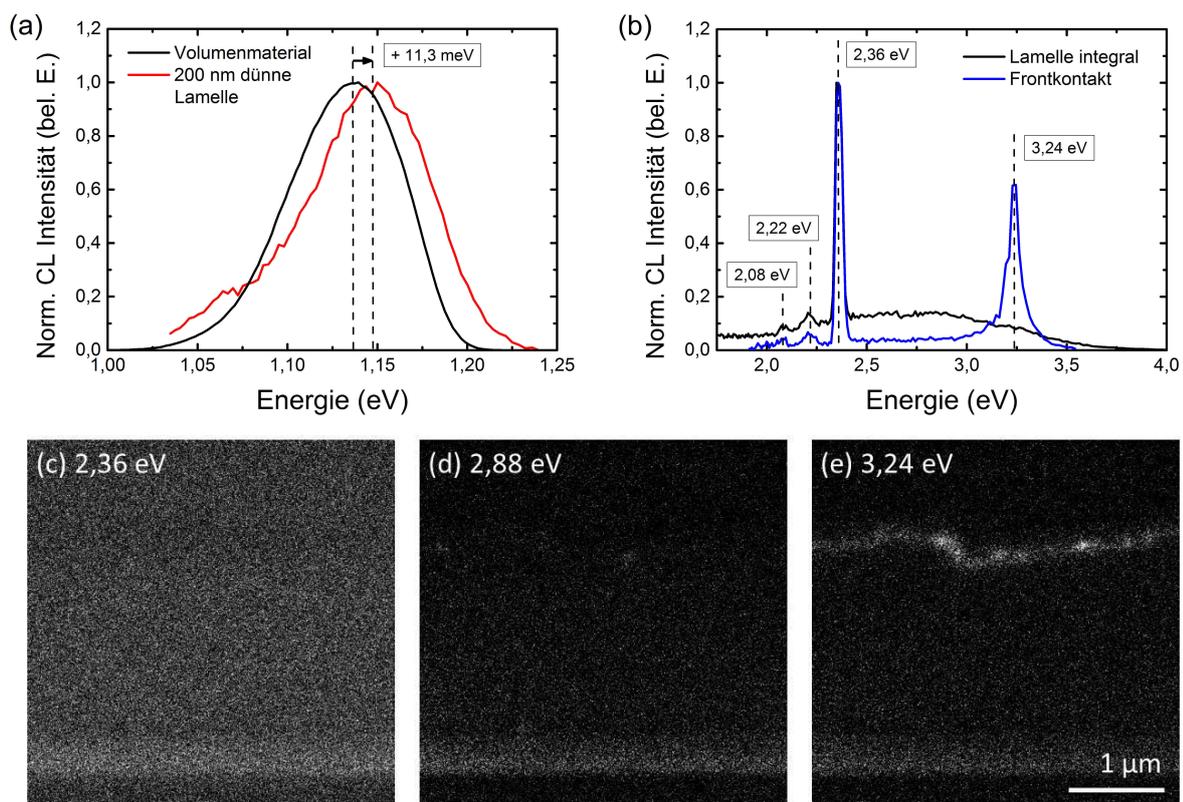


Abbildung 6.9: Kathodolumineszenz an einer ca. 200 nm dünnen Lamelle: (a) Normierte CL-Spektren im infraroten Spektralbereich im Vergleich an einer Lamelle und im Volumenmaterial; (b) Normierte CL-Spektren im sichtbaren Spektralbereich: integral gemessen über die gesamte Lamellenfläche (schwarz) und gemessen an der Grenzfläche zwischen Frontkontakt und Absorber (blau). (c)-(e) monochromatische CL-Bilder, aufgenommen bei Energien von 2,36 eV (c), 2,88 eV (d) und 3,24 eV (e). Die Spektren und die CL-Bilder wurden mit einer Elektronenenergie von 30 keV, einem Strahlstrom von ca. 5 nA und einer Temperatur von ca. 9 K gemessen.

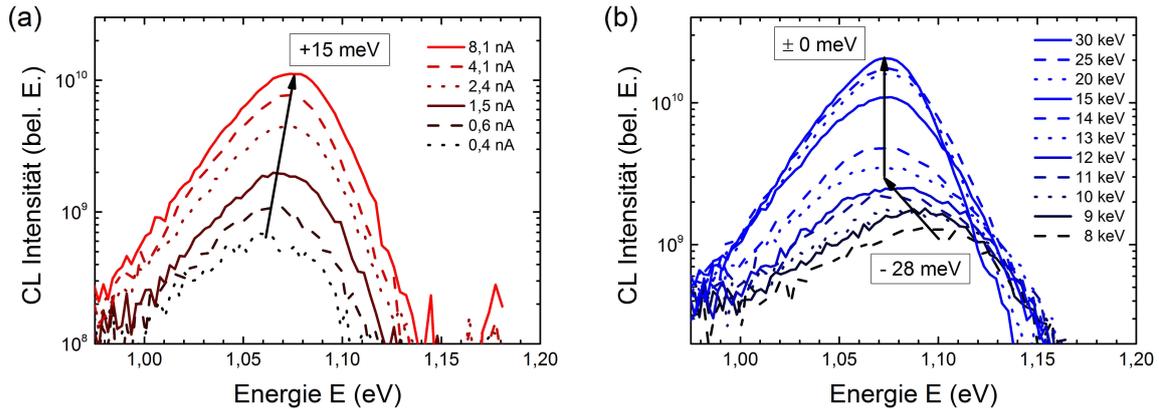


Abbildung 6.10: Abhängigkeit der CL-Spektren an einer ca. 200 nm dicken Lamelle einer CIGSe-Solarzelle vom Strahlstrom des Elektronenmikroskops (bei einer konstanten Elektronenenergie von 30 keV) (a) und der Energie der Elektronen (mit einem konstanten Strahlstrom von ca. 3 nA) (b), gemessen bei einer Temperatur von ca. 9 K.

Spektren fällt auf, dass im Spektrum der gesamten Lamelle ein breites Maximum um 2,8 eV auftritt. Für die detaillierte Zuordnung der Maxima sind in Abbildung 6.9c-e monochromatische CL-Bilder der Lamelle dargestellt, gemessen bei den Energien der Emissionsmaxima aus Abbildung 6.9b. In allen drei Abbildungen ist eine erhöhte Lumineszenz am Rückkontakt zu sehen. Da MoO_x je nach Oxidationsgrad eine Bandlücke zwischen 2,6–4,0 eV aufweist [Gra95, MGS⁺02, KKO⁺10, MKN⁺03, LCW⁺09, AKDBAS10] kann die breite Lumineszenz um 2,8 eV oxidiertem Molybdän zugeordnet werden. Die Emission bei 2,36 eV (Abb. 6.9c) ist dagegen über die gesamte Lamelle verteilt. Damit kann das Emissionsmaximum nicht dem Cadmiumsulfid zugeordnet werden. Eine mögliche Ursache für die Lumineszenz könnte die aufgedampfte Kohlenstoffschicht auf der Oberfläche der Lamelle sein, welche zur Abführung von Aufladungen aufgedampft wurde. Abhängig vom Oxidationsgrad und der Schichtdicke zeigt beispielsweise Graphen eine direkte Bandlücke zwischen 1,25–2,4 eV [CMOA12, Raz12, ZLL15]. Bei den Nebenmaxima mit Energien von 2,22 und 2,08 eV könnte es sich um Phononenrepliken des oxidierten Graphens handeln. Für Kohlenstoff als Ursache für die Lumineszenz spricht zudem das Lumineszenzsignal, welches auf dem TEM-Netz und dem Probenhalter zu messen ist. Beide metallischen Oberflächen wurden während der Bedampfung der Lamelle ebenfalls mit Kohlenstoff bedampft und zeigen die gleichen Maxima (Abb. G.1 in Anhang G). Das CL-Bild, welches bei einer Emissionsenergie von 3,24 eV aufgenommen wurde (Abb. 6.9e), zeigt im Vergleich mit einer REM-Aufnahme deutlich, dass die Emission vom intrinsischen Zinkoxid stammt, mit einem geringen Anteil vom oxidierten Molybdän.

Bei Betrachtung der CL-Emission des CIGSe-Absorbers bei $E \approx 1,05$ eV in Abhängigkeit von der Anregungsdichte zeigt sich bei einer Erhöhung des Strahlstroms eine für kompensierte Halbleiter typische Verschiebung des Maximums zu höheren Energien (Abb. 6.10a). Da die Anregungsdichte direkt vom Strahlstrom abhängt, aber sich das Anregungsvolumen nicht ändert, ist kein sich änderndes Verhalten durch die Reduzierung der Lamellendicke zu erwarten. Im Gegensatz dazu ändert sich durch eine Erhöhung der Elektronenenergie das Anregungsvolumen.

In einer Lamelle kann sich das Anregungsvolumen allerdings nur begrenzt ausbreiten. Das hat zur Folge, dass sich bei hohen Elektronenenergien die Anregungsdichte innerhalb der Lamelle nicht ändert. Dadurch kommt es auch nicht zu einer Verschiebung des Emissionsmaximums bei großen Energien (Abb. 6.10b: 30 - 13 keV). Erst wenn die Elektronenenergie ausreichend klein ist, sodass sich das Anregungsvolumen nahezu vollständig in der Lamelle ausbreiten kann, ändert sich mit der Energie die mittlere Anregungsdichte (siehe auch Abb. B.4 im Anhang B). Es kommt dann zu einer Verschiebung des Emissionsmaximums zu größeren Energien (Abb. 6.10b).

6.2.3 Messung des Ga-Gradienten mit der Kathodolumineszenz

Abhängig von der Galliumkonzentration variiert die Bandlücke im Absorber der Solarzelle und das Maximum der Emission verschiebt sich. Bei Solarzellen mit einem ausgeprägten Galliumgradienten kann dieser mit monochromatischen CL-Messungen sichtbar gemacht werden. In Abbildung 6.11 sind einem REM-Bild mehrere monochromatische CL-Bilder überlagert. Das zuvor mit EDX gemessene Galliumprofil an der gleichen Lamelle ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Der Gradient und die damit verbundene Änderung der Bandlücke wird von den monochromatischen CL-Bildern sehr gut wiedergegeben. Es ist deutlich eine niederenergetische Emission am Frontkontakt zu erkennen und eine höherenergetische zum Rückkontakt. An den mit den Pfeilen markierten Stellen wurden zudem lokal Spektren aufgenommen und in Abbildung 6.11b dargestellt. Die Spektren spiegeln das gleiche Verhalten wieder wie die monochromatischen CL-Bilder. Zwischen dem Spektrum am Frontkontakt und dem am Rückkontakt besteht eine Energiedifferenz der Emissionsmaxima von 82 ± 8 meV. Dies entspricht in guter Näherung der Verschiebung der Bandlücke von 90 ± 5 meV, welche mit der Gleichung 2.1 aus dem mit EDX gemessenen Galliumgradienten berechnet wurde (Abb. 6.6).

Die monochromatischen CL-Bilder (Abb. 6.11a) zeigen zudem die inhomogene Verteilung von Gallium innerhalb eines Kornes. Im rechten Korn variiert die Ausdehnung des dargestellten Gal-

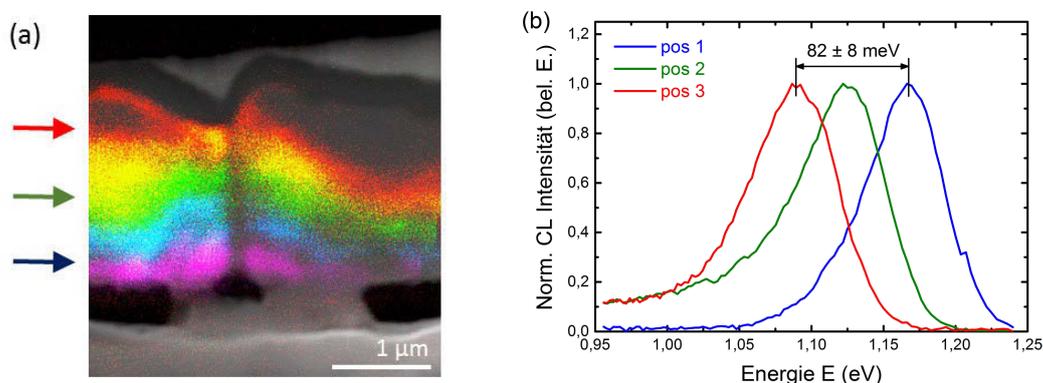


Abbildung 6.11: Abhängigkeit der Lumineszenz von der Schichttiefe einer ca. 240 nm dicken CIGSe-Lamelle: (a) REM-Aufnahme überlagert mit eingefärbten monochromatischen CL-Bildern, gemessen bei folgenden Energien: 1,09 eV (rot), 1,11 eV (gelb), 1,13 eV (grün), 1,15 eV (blau) und 1,17 eV (violett); (b) lokale CL-Spektren aus verschiedenen Schichttiefen, welche in (a) mit Pfeilen markiert sind. Die CL-Bilder und die Spektren wurden bei einer Temperatur von ca. 9 K, einer Elektronenenergie von 30 keV und einem Strahlstrom von ca. 8 nA gemessen.

liumprofils zwischen knapp der Hälfte bis zu der gesamten Schichtdicke. Inhomogenitäten zwischen und innerhalb von Körnern wurden ebenso von Müller et al. [MARR⁺14] an Querschnitten gezeigt. Abbildung 6.11a zeigt zudem, dass durch die Inhomogenitäten der Bandlückengradient senkrecht zur Oberfläche unterschiedlich stark gestaucht wird. Das daraus resultierende elektrische Feld ist damit lokal unterschiedlich stark ausgeprägt. Somit ist anzunehmen, dass selbst innerhalb eines Kornes die Ladungsträgergeneration und die Sammlung variiert.

Darüber hinaus zeigen die CL-Bilder auch, dass die Hohlräume am Rückkontakt das Galliumprofil nicht signifikant beeinflussen. Das Galliumprofil bildet sich unabhängig von den Hohlräumen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Bandlückenverlauf den Abtransport der Minoritätsladungsträger von der Grenzfläche zu den Hohlräumen begünstigt. Richter et al. [RRS⁺15] zeigten in Simulationen, dass die für den sequentiellen Prozess typischen Hohlräume am Rückkontakt die Effizienz der Solarzelle nicht verschlechtern. Da sich das Galliumprofil um die Hohlräume herum legen würde, wird die Sammlung nicht maßgeblich beeinflusst und die Elektronen werden von der Grenzfläche abtransportiert. Zudem würden die Hohlräume die Reflexion an der Grenzfläche und den Einfang infraroter Photonen sogar begünstigen [RRS⁺15].

6.2.4 Lumineszenz von Korngrenzen

In den Abbildungen 6.7, 6.8 und 6.11 ist eine Verringerung der Lumineszenzintensität an Korngrenzen zu sehen. Diese Verringerung der Lumineszenz ist typisch für CIGSe-Solarzellen und wurde schon häufig beobachtet [RRC⁺03, OHR⁺04, HGS⁺06, RCE⁺08, ARKK⁺09, RRT⁺12, HMR⁺12, MARR⁺14]. Eine Ursache für die Verringerung der Lumineszenzintensität an der Korngrenze ist eine erhöhte Dichte tiefer Defekte innerhalb der Bandlücke und damit eine verstärkte nicht strahlende Rekombination [LH09, HKLS⁺15]. Wie stark die Intensität abnimmt hängt maßgeblich von der Art der Korngrenze ab. Abou-Ras et al. [ARKK⁺09] zeigten, dass die Abnahme der Intensität bei $\Sigma 3$ -Korngrenzen deutlich geringer ist und begründeten diesen Zusammenhang mit einer geringeren Defektdichte in $\Sigma 3$ -Korngrenzen. Darüber hinaus ist die Ladungsträgerdichte an den Korngrenzen geringer, bedingt durch die Bandverbiegung an den Grenzflächen [AMB⁺07, HGS⁺06, RTS09, ARKK⁺09, KYS⁺10].

In der Darstellung der monochromatischen CL-Bilder (Abb. 6.11) ist an den Korngrenzen keine energetische Änderung der Lumineszenz zu erkennen. Romero et al. [RRT⁺12], Contreras et al. [CME⁺11] und Müller et al. [MARR⁺14] beobachteten teilweise eine Rotverschiebung an den Korngrenzen. Romero et al. begründeten diese Rotverschiebung von 10-15 meV mit einer Cu-Verarmung durch eine Verschiebung des Akzeptorbandes in die Bandlücke. Allerdings geht aus der Veröffentlichung nicht hervor, ob es sich um einen geometrischen Messartefakt der Oberfläche handelt. Da die Schichtdicke an der Korngrenze in der Regel geringer ist, sich die Korngrenze aber offensichtlich nicht auf das Galliumprofil auswirkt (siehe Abb. 6.11a), wird an der Korngrenze eine unterschiedliche Emissionsenergie bei CL-Messungen im Vergleich zum Korn selbst gemessen. Dieser Effekt kann zu falschen Interpretationen der Lumineszenz führen. Bei einem ansteigendem Galliumprofil zum Frontkontakt ist bei geringeren Schichtdicken

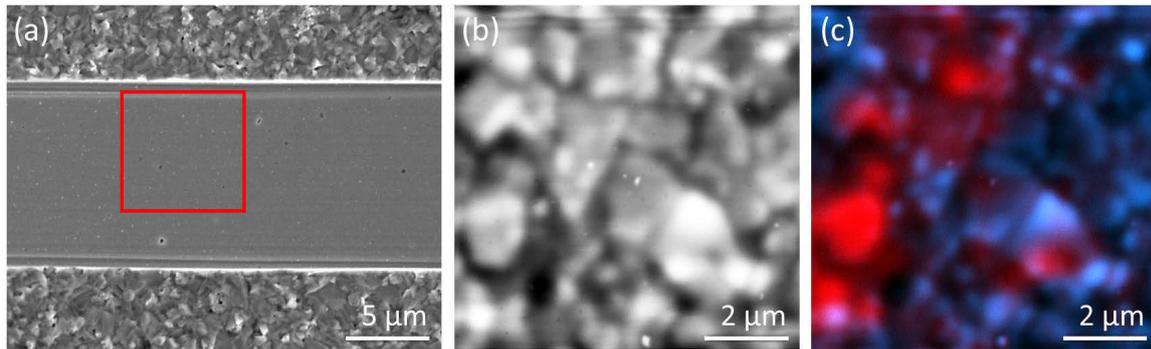


Abbildung 6.12: Kathodolumineszenz an einer mit dem Ionenstrahl geglätteten Oberfläche: (a) REM-Aufnahme der geglätteten Oberfläche, (b) polychromatisches CL-Bild und (c) Überlagerung monochromatischer CL-Bilder, gemessen bei einer Energie von 1,09 eV (rot) und 1,15 eV (blau), bei einer Elektronenenergie von 10 keV und einer Temperatur von 9 K. Das rote Quadrat in Abbildung (a) markiert den Ausschnitt der CL-Messungen in (b) und (c).

(Korngrenzen) eine geringe Rotverschiebung zu erwarten (Abb. F.1 in Anhang F). Müller et al. [MARR⁺14] zeigten an polierten Querschnitten, dass eine Rotverschiebung von wenigen meV vor allem an nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen zu beobachten ist, während $\Sigma 3$ -Korngrenzen dagegen keine Verschiebung zeigten.

Die Probenpräparation mit einem Ionenstrahl erlaubt zudem die Herstellung glatter Oberflächen parallel zur Schichtoberfläche. Diese Präparation ermöglicht im Vergleich zu den Lamellen die gleichzeitige Untersuchung einer Vielzahl von Korngrenzen. In Abbildung 6.12a ist die geglättete Oberfläche einer CIGSe-Solarzelle mit einfachem Galliumprofil zu sehen. Durch die Bearbeitung der Oberfläche mit dem Ionenstrahl können Messartefakte bedingt durch die Geometrie der Korngrenzen ausgeschlossen werden. In Abbildung 6.12b ist das polychromatische CL-Bild der glatten Oberfläche dargestellt. Die Kornstruktur wird sehr gut wiedergegeben. An den Korngrenzen ist die Intensität der Lumineszenz deutlich verringert, entsprechend den CL-Messungen an Querschnitten und Lamellen. Die überlagerten monochromatischen CL-Bilder in Abbildung 6.12c geben die Kornstruktur ebenso wieder. Die überlagerten Bilder zeigen, dass keine systematische energetische Verschiebung der Lumineszenz an den Korngrenzen zu erkennen ist. Vielmehr dominieren laterale Inhomogenitäten den Absorber der untersuchten Solarzelle.

6.2.5 Zusammenfassende Diskussion der Messungen an Lamellen

Unabhängig von der Untersuchungsmethode ermöglicht eine Messung an einer ca. 5 μm langen Lamelle nur eine lokale Charakterisierung. An Lamellen können lediglich Inhomogenitäten im Maßstab von wenigen Mikrometern untersucht werden. Für größere Distanzen muss eine größere Anzahl an Lamellen präpariert werden. Damit eignen sich die Messungen an Lamellen vor allem um einzelne Körner und Korngrenzen zu untersuchen. In diesem Zusammenhang kann die Elementkonzentration in Abhängigkeit der Schichttiefe detailliert und mit hoher Auflösung untersucht werden. Die Messung an dünnen Lamellen ermöglicht eine Charakterisierung der Schichten mit einer lateralen Auflösung von wenigen 10 nm. Im Vergleich zum Volumenmaterial wird daher eine um mehrere Größenordnungen verbesserte Ortsauflösung erreicht.

Mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie ist es an Lamellen möglich, die Elementkonzentration quantitativ und qualitativ zu bestimmen. Der lineare Zusammenhang zwischen den Konzentrations- und den Intensitätsverhältnissen ermöglicht es mit der Cliff-Lorimer-Gleichung, lokal Elementkonzentrationen ohne fehlerbehaftete Korrekturfaktoren zu ermitteln. Die in diesem Kapitel beschriebene Methode eignet sich sehr gut um beispielsweise den Konzentrationsverlauf von Gallium zu bestimmen.

Die Präparation der Lamellen erfolgte mit Ga-Ionen an einer Ionenfeinstrahlanlage. Da im CIGSe vor allem die Bestimmung der Galliumkonzentration von besonderer Bedeutung ist, könnte eine Deponierung der Ga-Ionen die Messung beeinflussen. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurden Lamellen aus CIGSe-Solarzellen präpariert. Im Rahmen der Empfindlichkeit des zur Verfügung stehenden Detektors konnte in der Ga-freien CIGSe-Schicht nach der Präparation kein Gallium nachgewiesen werden.

Da bei der Messung der energiedispersiven Röntgenspektroskopie an Lamellen ein Großteil der Elektronen an der Rückseite der Probe wieder austreten, ist die Anzahl der erzeugten Röntgenquanten innerhalb der Schicht allerdings sehr gering. Die dadurch resultierende verringerte EDX-Intensität schlägt sich vor allem in der Messungengenauigkeit nieder. Dadurch entsteht bereits bei der Bestimmung des Cliff-Lorimer-Sensibilitätsfaktors k_{AB} ein vergleichsweise großer relativer Fehler. Als Kompromiss zwischen der lateralen Auflösung, die mit zunehmender Schichtdicke abnimmt, und der Intensität, die mit der Schichtdicke zunimmt, wurde hier eine Schichtdicke von ca. 200 nm bestimmt.

Darüber hinaus wird die EDX-Messung durch die transmittierten Elektronen beeinflusst, welche Röntgenquanten in der Lamelle und im Probenhalter erzeugen können. Die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung aus dem Probenhalter kann zwar durch eine dicke Kohlenstoffschicht unterhalb der Lamelle unterdrückt werden. Allerdings können auch aus der Kohlenstoffschicht Rückstreuelektronen austreten und an anderer Stelle Röntgenstrahlung erzeugen, beispielsweise wiederum in der Lamelle oder im Probenhalter. Da die Lamellen ausreichend dünn sind konnte die erneute Emission von Röntgenstrahlung aus der Lamelle durch zurückgestreute Elektronen nicht nachgewiesen werden. Dazu wurde der Elektronenstrahl neben die Lamelle positioniert und das Spektrum gemessen. Im Spektrum waren keine charakteristischen Linien der Elemente zu sehen, welche in der Lamelle vorkamen. Dagegen wurden vereinzelt EDX-Linien von Elementen gemessen, welche im Probenhalter vorkommen. Da die EDX-Linien der Elemente des Probenhalters nicht mit den Linien der untersuchten Elemente zusammenfallen kann dieser Effekt vernachlässigt werden.

Ein weiterer Grund für die geringe EDX-Intensität ist die typische, aber ungünstige Detektorgeometrie. Üblicherweise nimmt der Detektor nur einen sehr geringen Raumwinkel über der Probenfläche ein, sodass ein Großteil der erzeugten Röntgenquanten nicht detektiert wird. Eine Steigerung der Intensität könnte durch eine vergrößerte Detektionsfläche in Kombination mit verringerter Detektortotzeit erzielt werden [KD93].

Die Annahme, dass das Verhältnis der Intensitäten proportional zu den Konzentrationen der un-

tersuchten Elemente ist, beruht auf der Vernachlässigung der Absorption und der Fluoreszenz. Der Einfluss der Absorption und der Fluoreszenz kann jedoch nicht gänzlich vernachlässigt werden. Die Fluoreszenz ist allerdings in den meisten Proben sehr gering (weniger als ein paar Prozent) und wird für k_{AB} mit einem Fehler von ca. 3 % (rel.) abgeschätzt [GW92]. Daher kann die Fluoreszenz im Rahmen der Messungenauigkeit der EDX-Messungen vernachlässigt werden. Der Anteil der Absorption ist typischerweise größer. Abhängig von der Detektoranordnung verlängert sich der Weg der erzeugten Röntgenstrahlen in der Probe, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Absorption ansteigt [GW92, KD93, WC09]. Für den gemessenen Faktor k_{AB} äußert sich dieser Effekt in einem Anstieg mit zunehmender Schichtdicke [KD93]. Für die Berechnung der Korrektur von k_{AB} sind vor allem die genauen Werte der Dichten, Massenabsorptionskoeffizienten, Schichtdicken und des Austrittswinkels notwendig. Da die Galliumprofile in dieser Arbeit jedoch lediglich an Lamellen mit annähernd konstanten Schichtdicken von ca. 200 nm bestimmt wurden und auch die Messgeometrie nicht variiert wurde, kann der bestimmte Faktor aus Gleichung 6.2 ohne eine Korrektur verwendet werden.

Kathodolumineszenzmessungen auf Oberflächen und Bruchkanten werden häufig durch Unebenheiten beeinflusst. Hervorstehende Kanten und Vertiefungen führen zu einer Variation der Anregungsdichte und somit zu einer veränderten CL-Intensität, welche falsch interpretiert werden kann. Die Probenpräparation mit Hilfe eines Ionenstrahls ermöglicht die Herstellung glatter Oberflächen. Dadurch können Geometrieeffekte weitgehend ausgeschlossen werden. Somit können anhand der Intensität gut Korngrenzen und ausgedehnte Defekte lokalisiert werden [STS⁺14].

An dünnen Lamellen kann die laterale Auflösung entsprechend der EDX-Messungen deutlich verbessert werden, sodass Korngrenzen genau dargestellt werden können. Die Kombination von CL-Aufnahmen in Verbindung mit RTEM-Bildern ermöglicht eine genaue Zuordnung von Korngrenzen und Defekten [STS⁺14]. Durch die energetische Verschiebung der Emission in Abhängigkeit der Galliumkonzentration kann mittels monochromatischen CL-Messungen der Galliumverlauf in der Schicht sehr gut wiedergegeben werden und stimmt sehr gut mit den EDX-Messungen überein. Allerdings verursacht das Galliumprofil und der daraus resultierende Bandlückenverlauf eine Verschiebung der Rekombination. Entsprechend des quasi-elektrischen Feldes bewegen sich die Elektronen während ihrer Lebensdauer in Richtung des Bandlückenminimums bevor sie rekombinieren [HMR⁺12]. Dadurch misst man bei einem Bandlückenverlauf in der Regel eine verringerte Lumineszenzenergie.

Darüber hinaus kann mit den glatten Oberflächen die Lumineszenz an Korngrenzen detailliert untersucht werden. An den untersuchten Lamellen zeigte sich keine energetische Verschiebung der Lumineszenz durch die Korngrenzen, welche durch eine Cu-Verarmung hervorgerufen werden kann. Vielmehr dominieren laterale Inhomogenitäten in den Lumineszenzeigenschaften das Emissionsbild und deuten auf eine über die Zelle lateral variierende Galliumkonzentration hin.

7 Schichtdickenvariation der metallischen Ausgangsmaterialien für die Absorberschicht

Die Variation der Bandlücke über der Schichttiefe ist von entscheidender Bedeutung für die Effizienz der Solarzellen. Während im Koverdampfungsprozess der Ga-Gehalt und somit die Bandlücke während der Abscheidung eingestellt werden kann, ist dies im sequentiellen Prozess durch die getrennte Absorberbildung nicht direkt möglich. Im folgenden Kapitel wird der Einfluss des Vorläuferschichtsystems auf den späteren Bandlückenverlauf untersucht. Dazu wurden verschiedene Schichtgeometrien entsprechend Abbildung 4.1 abgeschlossen. Da im sequentiellen Prozess der Ga-Gehalt in der Regel zum Rückkontakt ansteigt [BKH⁺96, KHHS12, JfCT⁺13, WHH⁺14], wurde bei den Vorläuferschichten die Ga-Konzentration zum Frontkontakt erhöht. Wu et al. [WHH⁺14] zeigten beispielsweise einen Einfluss auf die Absorbereigenschaften mit zunehmender Anzahl von CuGa-Vorläuferschichten zum Frontkontakt.

Der Vergleich der elektrischen Kenndaten der Solarzellen (siehe Abb. I.1 im Anhang I) zeigt eine Verringerung des Wirkungsgrades mit stärkerer Abweichung von der homogen abgeschiedenen Schichtfolge. Sowohl die Leerlaufspannung als auch der Kurzschlussstrom sinken signifikant. Die Verringerung der Leerlaufspannung, trotz erhöhtem Ga-Gehalt am Frontkontakt, deutet darauf hin, dass in der fertig prozessierten Solarzelle die Ga-Konzentration am Frontkontakt nicht erhöht werden konnte. Zur genaueren Untersuchung des Ga-Verlaufs wurden aus den Zellen Lamellen präpariert und das Profil mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie bestimmt.

In Abbildung 7.1 sind die an Lamellen gemessenen Galliumprofile der fertig prozessierten Solarzellen mit verschiedenen Vorläuferschichtsystemen dargestellt. Zwischen dem homogen

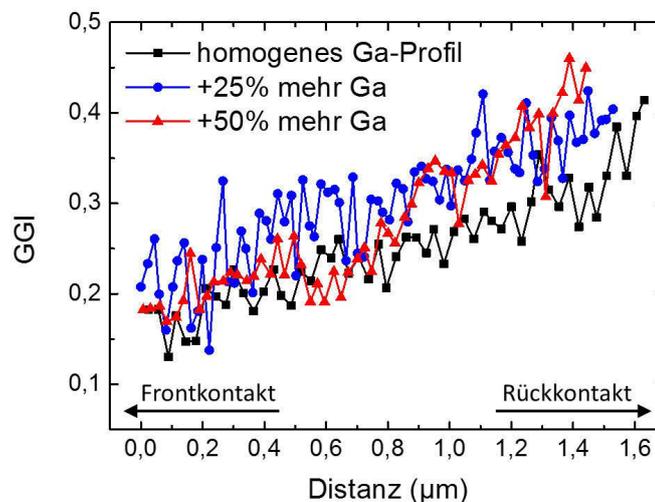


Abbildung 7.1: An Lamellen gemessenes Galliumprofil des homogen abgeschiedenen Vorläuferschichtsystems und der Systeme mit 25 % und 50 % mehr Gallium zum Frontkontakt entsprechend Abbildung 4.1.

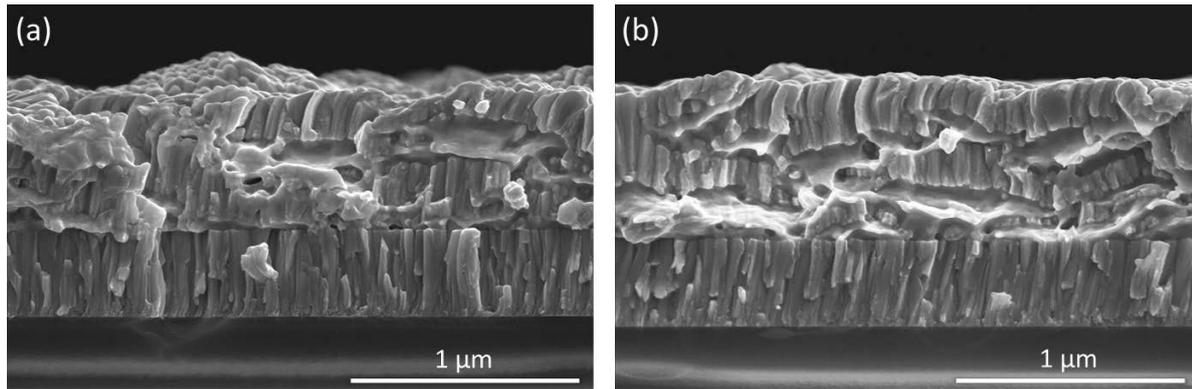


Abbildung 7.2: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchkanten abgeschiedener Vorläuferschichten: (a) Vorläuferschicht mit homogen abgeschiedenem Ga-Gehalt entsprechend Abbildung 4.1a; (b) Vorläuferschicht mit 50 % mehr Gallium am Frontkontakt entsprechend Abbildung 4.1c.

abgeschiedenen Vorläuferschichtsystem und den Systemen mit mehr Gallium zum Frontkontakt sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Lediglich der integrale Galliumanteil variiert prozessbedingt zwischen den verschiedenen Proben geringfügig. Der Anstieg der Galliumprofile ist allerdings im Rahmen der Messgenauigkeit konstant und steigt jeweils von ca. 0,2 am Frontkontakt bis zu ca. 0,4 am Rückkontakt.

Um die Ursache für den geringen Einfluss der Vorläuferschichten auf das resultierende Galliumprofil zu untersuchen, wurden die abgeschiedenen Vorläuferschichten vor der Selenisierung untersucht. Wu et al. [WHH⁺ 14] zeigten in elektronenmikroskopischen Aufnahmen, dass es während der Abscheidung zu einer Umstrukturierung in der Schicht kommt. In Abbildung 7.2 sind exemplarisch elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchkanten des homogen abgeschiedenen Vorläuferschichtsystems und des Systems mit 50 % mehr Ga zum Frontkontakt dargestellt. An den Bruchkanten ist deutlich zu erkennen, dass das abgeschiedene Schichtsystem mit 20 Einzelschichten nicht in dieser Form auf den Rückkontakt aufgebracht werden konnte. Vielmehr entsteht während der Abscheidung eine neue Struktur. Gut zu erkennen sind Bereiche mit einer Kornstruktur, die von Bereichen mit scheinbar aufgeschmolzenem Material umgeben sind.

Zur genaueren Charakterisierung der einzelnen Bereiche wurden an Bruchkanten EDX-Messungen durchgeführt (Abb. 7.3). In Abbildung 7.3b ist die EDX-Intensität der In_L (rot) und der Ga_L -Linie (blau) in Draufsicht dargestellt. Entsprechend der Ga_L -Linie ist auch das Kupfer verteilt. Bei einer Eindringtiefe der Elektronen von ca. 400 nm sind deutliche Inhomogenitäten erkennbar, welche nicht der Struktur auf der elektronenmikroskopischen Aufnahme folgen (Abb. 7.3a). Diese Inselbildung lässt vermuten, dass die abgeschiedenen Metalle durch die Abscheideleistung der Kathodenzerstäubung teilweise aufschmelzen. Die Umstrukturierung der Vorläuferschichten ist auch in der EDX-Messung an der Bruchkante zu erkennen (Abb. 7.3d). Die abgeschiedenen 20 Schichten verschmelzen zu zwei bis drei Schichten aus Kupfer/Gallium und Indium. Der Linienscan an der Bruchkante (Abb. 7.3e), entsprechend dem Pfeil aus Abbildung 7.3c, zeigt den Wechsel zwischen den Cu/Ga- und den In-Schichten. Die Bereiche mit der

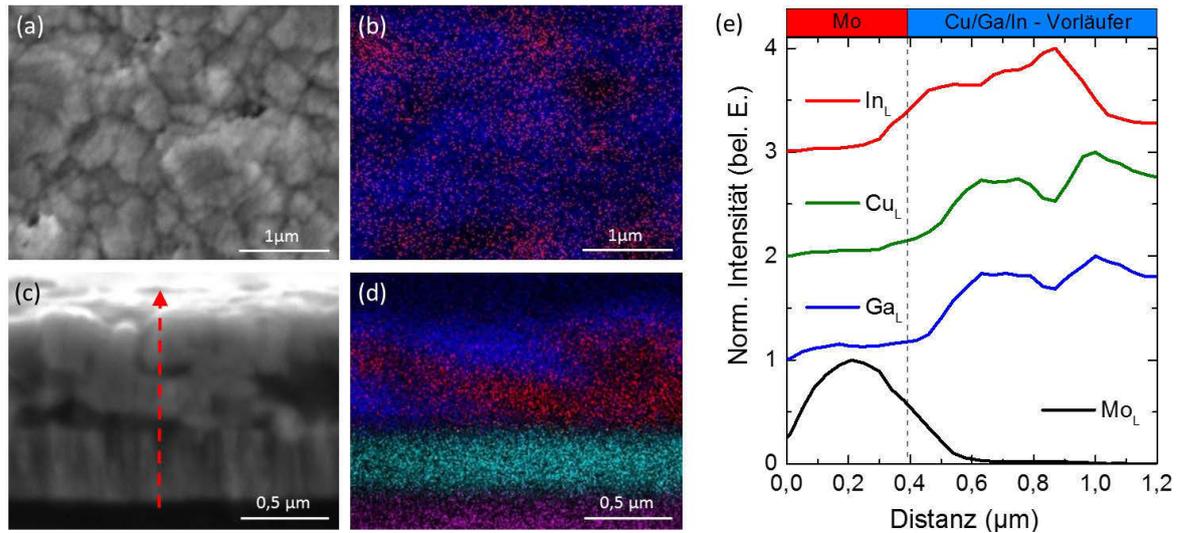


Abbildung 7.3: Messungen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie der Vorläuferschichtsysteme : (a) REM-Aufnahme der Oberfläche einer Vorläuferschicht und die dazugehörige EDX-Messung (b) mit der Energie der Ga_L (blau) und der In_L-Linie (rot); (c) REM-Aufnahme der Bruchkante einer Vorläuferschicht und die dazugehörige EDX-Messung (d) mit der Energie der In_L (rot), der Ga_L (blau), der Mo_L (türkis) und der Si_L-Linie (violett); (e) EDX-Linienscan entlang des Pfeiles aus Abbildung (c). Die REM-Aufnahmen und die EDX-Messungen wurden mit einer Elektronenenergie von 10 keV und einem Strahlstrom von 1 nA aufgenommen.

Kornstruktur beinhalten im Wesentlichen CuGa-Mischphasen. Die aufgeschmolzenen Bereiche dazwischen bestehen dagegen hauptsächlich aus Indium. Aufgrund der Empfindlichkeit der Vorläuferschichten auf einen Energieeintrag war es nicht möglich, Lamellen zur genaueren Charakterisierung aus den Schichten zu präparieren. Während der Präparation kommt es zu einer erneuten, verstärkten Durchmischung der Vorläuferschichten und es bilden sich vermehrt große Hohlräume, die auch nicht durch eine Verringerung der Leistung unterdrückt werden konnten (Abb. H.1 in Anhang H). Die EDX-Untersuchung der aus den Vorläuferschichten präparierten Lamellen (Abb. H.2 in Anhang H) zeigt eine vollständige Vermischung der einzelnen Elemente. Die einzelnen Vorläuferschichten können trotz erhöhter Ortsauflösung an den Lamellen nicht lateral getrennt werden.

Zusammenfassende Diskussion

Die Geometrie der verschiedenen Vorläuferschichtsysteme konnte nicht auf die Absorber der fertig prozessierten Solarzellen übertragen werden. Die an Lamellen der fertig prozessierten Solarzellen gemessenen Galliumprofile zeigen bei allen Schichtgeometrien die gleiche Verteilung des Galliums innerhalb der Schicht. Das Galliumprofil (GGI) steigt jeweils von ca. 0,2 am Frontkontakt bis ca. 0,4 am Rückkontakt.

Die Ursache für die gleiche Absorberbildung liegt in der Durchmischung der Vorläuferschichten während der Abscheidung. Es ist anzunehmen, dass sich durch die vergleichsweise hohe Abscheideleistung der Kathodenzerstäubung die Schichten auf der Molybdänschicht neu ordnen. Unabhängig vom Ga-Gehalt wurde schon häufig eine Umstrukturierung der abgeschiedenen Vorläuferschichten während einer Kathodenzerstäubung beobachtet [CKK⁺03, HSMB07,

VAR⁺09, WHH⁺14, PKL⁺11, KHHS12, HKJK13, PK14]. Vor allem der geringe Schmelzpunkt von Indium im Vergleich zur CuGa-Legierung und das unterschiedliche Diffusionsverhalten im Vergleich von Gallium sind Ursachen für die Umstrukturierung [Ber05b, LGF⁺10, WHH⁺14, PKL⁺11, STC⁺14, PK14]. Dabei bilden sich entsprechend den EDX-Messungen aus Abbildung 7.3 vor allem Metalllegierungen aus Cu_xGa , Cu_yIn und reinen In-Phasen [HSMB07, PKL⁺11, Oer12, PK14]. Die Kornstruktur der CuGa-Mischphasen und die glatten Flächen der In-Phasen aus Abbildung 7.2 sind vergleichbar mit reinen CuGa- bzw. In-Schichten, welche von Han et al. veröffentlicht wurden [JfCT⁺13]. Vor allem die Struktur des abgeschiedenen Indiums hängt stark von der Abscheideleistung ab. Wird Indium separat als dünne Schicht abgeschieden, kommt es zu einer Inselbildung. Abhängig von der Abscheidezeit und der Leistung entstehen unterschiedlich große Bereiche von Indiumansammlungen [WZZ06, JfCT⁺13]. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei Cu-In Verbindungen mit variierendem In-Gehalt [CKK⁺03, VAR⁺09]. Aber auch in Verbindung mit Gallium kommt es zu einer Bildung von Phasen mit unterschiedlichem In-Gehalt [PKL⁺11, PK14]. Die Ausbildung einzelner Phasen hängt einerseits von der Reihenfolge der Vorläuferschichten ab [PKL⁺11] und andererseits von der Abscheideleistung [PK14].

Die Vorläuferschicht kann zudem durch eine geänderte Abscheidereihenfolge der Einzelschichten variiert werden [PKL⁺11, WHH⁺14]. Dadurch ändert sich vor allem die Rauigkeit und es kommt in Abhängigkeit der Schichtfolge zu einer verstärkten Inselbildung einzelner Phasen. Allerdings zeigen die prozessierten Vorläuferschichten (siehe Abb. 7.2) eine vergleichsweise geringe Rauigkeit und lateral nur geringe Inhomogenitäten, was wichtig für eine homogene und dichte Absorberbildung ist [JfCT⁺13]. Zudem kommt es nicht zu einer direkten Inselbildung, sondern zu einer Phasenseparation in einzelnen Schichten, welche sich über die gesamte Vorläuferschicht ausdehnt. Daher ist anzunehmen, dass durch eine veränderte Schichtfolge die Vorläuferschicht nicht weiter signifikant verbessert werden kann.

Darüber hinaus kommt es bei hoher Abscheideleistung zunehmend zur Ausbildung reiner In-Phasen und einer verringerten Bildung von CuIn-Phasen durch den erhöhten Energieeintrag während der Abscheidung [PK14]. Die daraus resultierende veränderte Zusammensetzung und damit unterschiedliche Dichte hat zudem auch einen Einfluss auf die nachfolgende Selenisierung [PK14]. Unabhängig von der Selenisierung zeigt sich allerdings eine verringerte Phasenseparation mit geringerer Abscheideleistung [PK14]. Eine verringerte Leistung während der Kathodenzerstäubung könnte auch im Prozess des Institut für Festkörperphysik in Jena die Durchmischung der Vorläuferschichten verringern. Allerdings hat eine Reduzierung der Abscheideleistung auch eine Erhöhung der Prozesszeit zur Folge, was in der Umsetzung im industriellen Maßstab nicht erwünscht ist, da vor allem eine Erhöhung der Prozessgeschwindigkeit angestrebt wird. Bei gleichbleibender Leistung wäre eine Kühlung des Substrats von Vorteil, um die Diffusion der einzelnen Elemente zu verringern. Han et al. [JfCT⁺13] zeigten bei einer nachträglichen Ausheilung der Vorläuferschichten eine verstärkte Phasenseparation und damit die Temperaturabhängigkeit des Schichtsystems.

8 Temperaturerhöhung in der ersten Selenisierungsstufe

In der ersten Selenisierungsstufe sollen die Vorläuferschichten zu Metallseleniden umgewandelt werden [Oer12]. Da die einzelnen Kupfer-, Indium- und Galliumselenide eine unterschiedliche Temperatur zur Bildung benötigen, kann über die Variation der Selenisierungstemperatur die Bildung einzelner Phasen gefördert bzw. unterdrückt werden [Pur10, PKL⁺11, PK14]. Die Selenide sind vor allem für die Umwandlung zur Absorberschicht von entscheidender Bedeutung. Da sich einzelne Phasen während der Absorberbildung unterschiedlich schnell ausbilden, beeinflusst das Vorhandensein einzelner Selenidphasen die Stöchiometrie des Absorbers maßgeblich. Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur in der ersten Selenisierungsstufe wurden die verschiedenen Vorläuferschichten, die in der ersten Stufe bei zwei Temperaturen von 360°C und 400°C (reale Temperaturen auf der Substratoberfläche ca.: 350°C bzw. 390°C) selenisiert wurden, in der zweiten Selenisierungsstufe bei 620°C (reale Temperaturen auf der Substratoberfläche ca. 540°C) zu Absorbern umgewandelt und zu fertigen Solarzellen prozessiert [Kus14].

8.1 Elektrische Kenndaten

Zur ersten Charakterisierung wurden Strom-Spannungs-Kennlinien der fertig prozessierten Solarzellen aufgenommen und ausgewertet. Die Leerlaufspannung und die Kurzschlussstromdichte der einzelnen Proben sind grafisch in Abbildung 8.1 dargestellt. Der Wirkungsgrad und der Füllfaktor sind zusätzlich in Abbildung I.1 im Anhang I abgebildet.

Im Vergleich der Solarzellen mit unterschiedlicher Vorläuferschichtgeometrie, welche bei 360°C in der ersten Selenisierungsstufe selenisiert wurden, fällt auf, dass die Leerlaufspannung und die Kurzschlussstromdichte mit steigendem Ga-Gradienten der Vorläuferschichten sinken. Eine mögliche Ursache liegt in einer geringeren Durchmischung der einzelnen Schichten während der Abscheidung und damit in einer veränderten Selenid- und Absorberbildung. Allerdings konnte dies nicht mit den EDX-Messungen an Lamellen nachgewiesen werden (Abb.

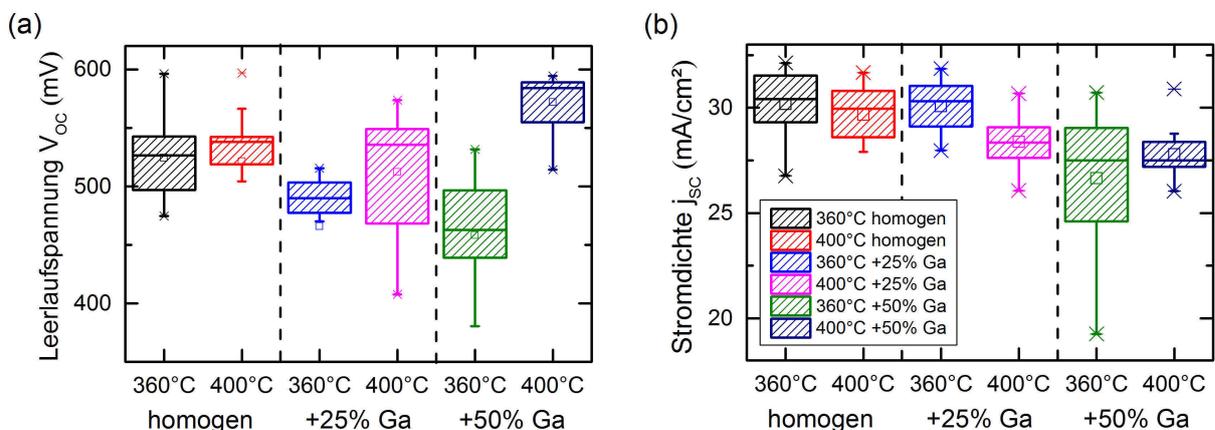


Abbildung 8.1: Grafische Darstellung der Leerlaufspannung (links) und der Kurzschlussstromdichte (rechts) der Solarzellen, welche mit verschiedenen Vorläuferschichten entsprechend Abbildung 4.1 und bei 360°C und 400°C in der ersten Selenisierungsstufe prozessiert wurden [Kus14].

7.1). Bei den mit 400°C selenisierten Proben ist dieser Trend in den elektrischen Kenndaten nicht sichtbar. Eine mögliche geringere Durchmischung wurde eventuell durch die erhöhte Temperatur kompensiert.

Im Gegensatz zu den Vorläuferschichtsystemen zeigt sich ein eindeutiger Trend im Vergleich der elektrischen Kenndaten der Solarzellen, welche mit gleicher Schichtgeometrie, aber unterschiedlicher Temperatur selenisiert wurden. Mit steigender Selenisierungstemperatur in der ersten Stufe steigt die Leerlaufspannung, wobei die Kurzschlussstromdichte sinkt. Die gesteigerte Leerlaufspannung mit der erhöhten Temperatur ist ein deutliches Anzeichen für einen erhöhten Ga-Gehalt am Frontkontakt [LES05]. Zudem lässt die verringerte Kurzschlussstromdichte vermuten, dass sich durch ein homogeneres Ga-Profil das Minimum der Bandlücke erhöht hat und somit eine geringere Anzahl von Photonen absorbiert wird [JHW⁺ 14b].

8.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie an Lamellen

Um die Vermutung aus den elektrischen Kenndaten bezüglich eines homogeneren Ga-Profiles mit gesteigerter Temperatur in der ersten Selenisierungsstufe zu bestätigen, wurden aus den

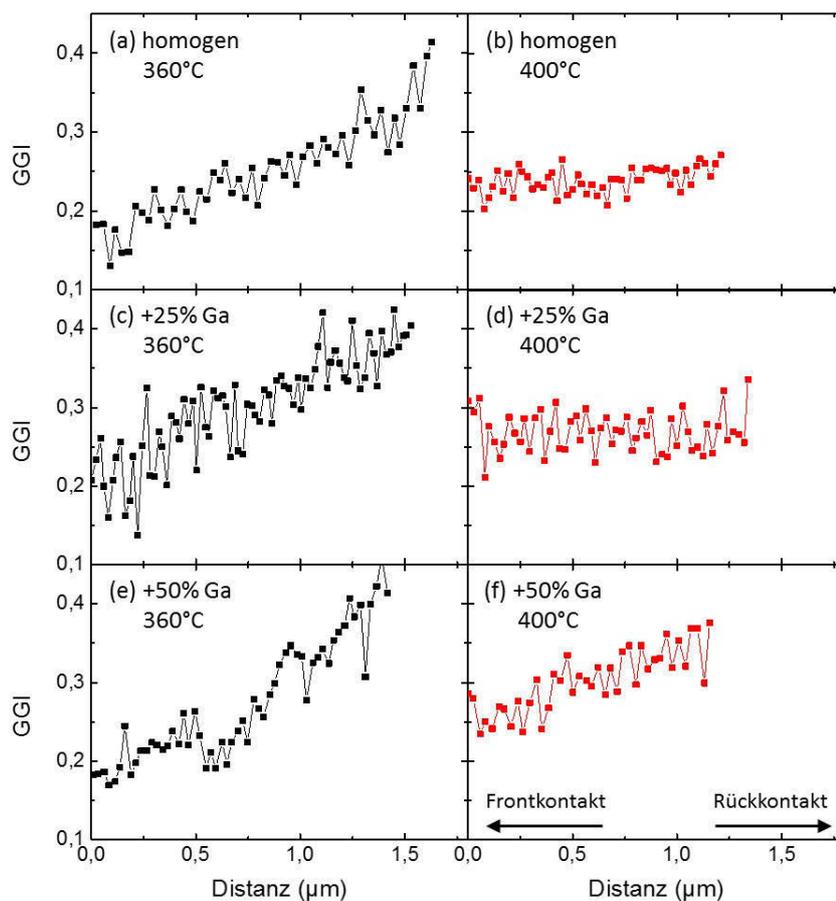


Abbildung 8.2: An Lamellen mittels EDX gemessenes Galliumprofil in Abhängigkeit vom Vorläuferschichtsystem und der Temperatur der ersten Selenisierungsstufe: (a),(b) homogenes Vorläuferschichtsystem; (c),(d) 25 % mehr Ga am Frontkontakt; (e),(f) 50 % mehr Ga am Frontkontakt; (a)-(e) 360°C und (b)-(f) 400°C.

Proben Lamellen präpariert und an diesen die Elementzusammensetzung in Abhängigkeit der Schichttiefe bestimmt. In Abbildung 8.2 sind die gemessenen Ga-Profile der fertig prozessierten Solarzellen dargestellt, bei denen sowohl die Geometrie des Vorläuferschichtsystems als auch die Temperatur der ersten Selenisierungsstufe variiert wurde. Im Vergleich der verschiedenen Vorläuferschichtsysteme sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Lediglich bei der Schicht, welche mit 50% mehr Ga am Frontkontakt abgeschieden wurde, kommt es bei einer Selenisierungstemperatur von 400°C zu einem leichten Anstieg zum Rückkontakt. Dagegen ist eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur der ersten Selenisierungsstufe sichtbar. Durch die Erhöhung der Selenisierungstemperatur von 360°C auf 400°C sind die Ga-Profile deutlich homogener als zuvor. Da der integrale Ga-Gehalt während der Abscheidung der Vorläuferschichten konstant gehalten wurde, erhöht sich durch die gesteigerte Homogenität der Ga-Verteilung der Anteil am Frontkontakt. Die erhöhte Ga-Konzentration am Frontkontakt und die damit verbundene Aufweitung der Bandlücke korreliert sehr gut mit den elektrischen Kenndaten (Abb. 8.1). Unabhängig vom Vorläuferschichtsystem erhöht sich die Leerlaufspannung mit der Erhöhung der Selenisierungstemperatur. Darüber hinaus sinkt jeweils die Kurzschlussstromdichte durch die verringerte Absorption niederenergetischer Photonen aufgrund des erhöhten Bandlückenminimums.

8.3 Abbruchexperimente nach der ersten Selenisierungsstufe

Die Temperatur der ersten Selenisierungsstufe hat einen signifikanten Einfluss auf das Ga-Profil der fertig prozessierten CIGSe-Solarzellen. Zur Untersuchung des Einflusses wurden erneut Proben mit homogener Vorläuferschicht prozessiert und die Selenisierung nach der ersten Stufe abgebrochen, wobei die Vorläuferschichten 4 min lang entweder bei einer Temperatur von etwa 370°C oder 410°C selenisiert wurden [Oer14].

8.3.1 Morphologie der Vorläuferschichten nach der ersten Selenisierungsstufe

In Abbildung 8.3 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der teilweise selenisierten Schichten dargestellt. In den Aufnahmen an den Bruchkanten (Abb. 8.3a: 370°C; Abb. 8.3b: 410°C) ist im Vergleich zu denen der Vorläuferschichten (Abb. 7.2) jeweils ein deutlich verändertes Schichtsystem erkennbar. Die Zunahme der Schichtdicke zeigt zunächst den Einbau von Selen von der Oberfläche in die Vorläuferschichten. Auf dem Mo-Rückkontakt entsteht eine grobkörnige Schicht mit Korngrößen von ca. 100 - 800 nm. Darauf liegt eine bis zu 1 µm dicke Schicht mit Korngrößen von einigen 10 nm. Die Körner der obersten Schicht sind wiederum etwas größer, mit Korngrößen von bis zu 300 nm. Die unterschiedlichen Schichten können einerseits eine Folge der stärkeren Selenisierung der oberflächennahen Schichten sein, bedingt durch die Selenisierung in einer Selenatmosphäre. Andererseits kann auch die ungleichmäßige Erwärmung durch die Substratheizung eine Ursache für das entstehende Schichtsystem sein.

Im direkten Vergleich der beiden Selenisierungstemperaturen fällt auf, dass bei der höheren

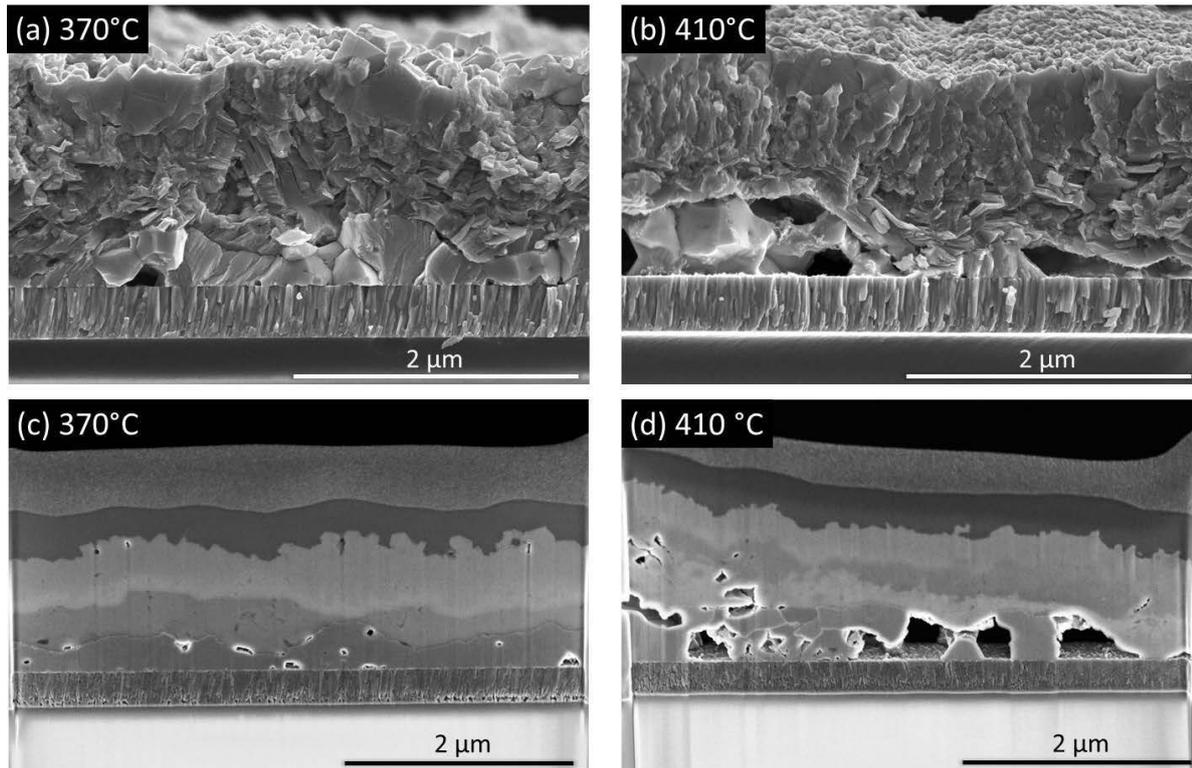


Abbildung 8.3: Elektronenmikroskopische Aufnahmen zweier Bruchkanten (a),(b) und zweier Lamellen (c),(d) der bei 370°C (a),(c) und 410°C (b),(d) selenisierten Vorläuferschichtsysteme.

Temperatur die Schicht am Rückkontakt schwächer, bzw. ungleichmäßiger ausgeprägt ist. Das äußert sich vor allem in der stärkeren Bildung von Hohlräumen zwischen Rückkontakt und den darüber liegenden Schichten. Bei der Vorläuferschicht, welche bei 370°C selenisiert wurde, liegt die unterste Schicht nahezu flächig auf dem Rückkontakt auf und es gibt nur vereinzelt Hohlräume. Im Gegensatz dazu steigt der Anteil der Zwischenräume bei der Vorläuferschicht, welche bei 410°C selenisiert wurde, auf bis zu 50 %. Die darüber liegenden Schichten zeigen dagegen keine wesentliche Unterschiede.

Auch in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen der präparierten Lamellen (Abb. 8.3c 370°C; Abb. 8.3d 410°C) ist das Schichtsystem sehr gut erkennbar. Bei der geringeren Selenisierungstemperatur sind deutlich drei Schichten zwischen dem Rückkontakt und den beiden präparationsbedingten Platinschichten zu sehen. Alle drei Schichten sind durchgängig und variieren in der Schichtdicke zwischen 50 und 900 nm. In der untersten Schicht ist lediglich eine geringe Anzahl von kleinen Hohlräumen zu erkennen, mit einem Durchmesser von maximal 100 nm, welche auch durch die Präparation der Lamellen entstanden sein könnten. Dagegen zeigt die teilselenisierte Vorläuferschicht, welche bei 410°C selenisiert wurde, vier separate Schichten: drei durchgängige Schichten und eine stark zerteilte Schicht am Rückkontakt. Es ist zu vermuten, dass sich durch das teilweise Auflösen der Schicht am Rückkontakt die zusätzliche Schicht gebildet hat.

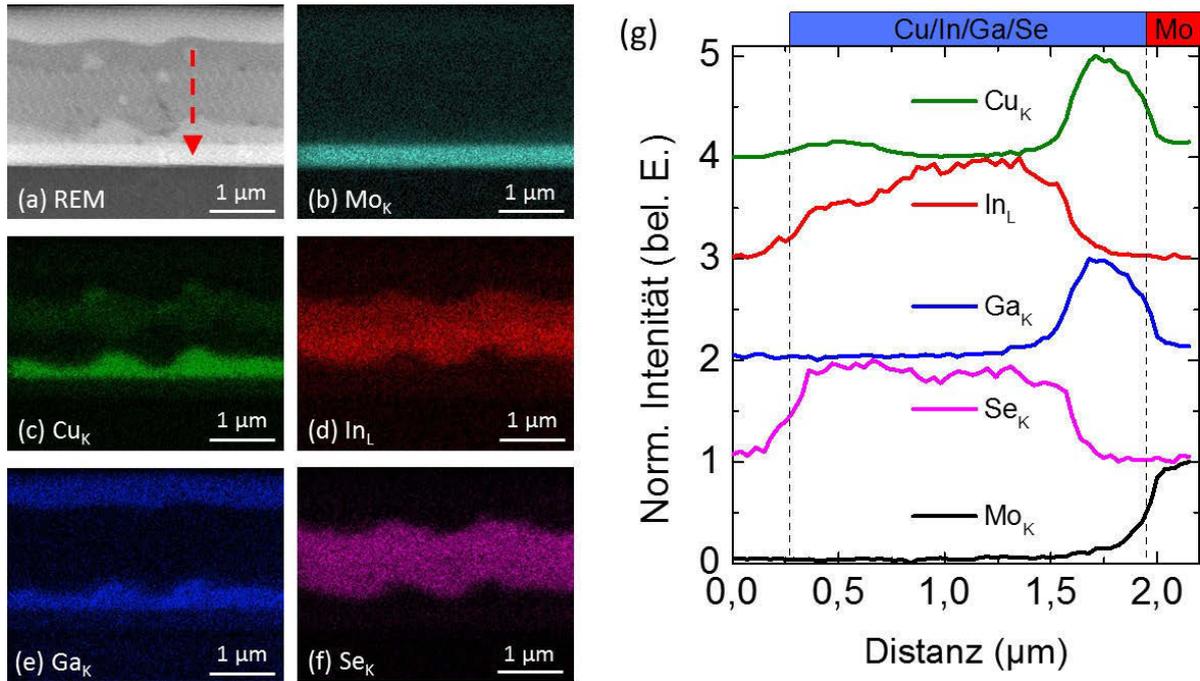


Abbildung 8.4: Energiedispersive Röntgenspektroskopie mit einer Elektronenenergie von 30 keV an einer ca. 250 nm dicken Lamelle einer bei ca. 370°C selenisierten Vorläuferschicht: (a) Elektronenmikroskopische Aufnahme des Ausschnitts für die EDX-Messungen (b)-(f) der Elemente: Molybdän (b), Kupfer (c), Indium (d), Gallium (e) und Selen (f). (g) EDX-Linienscan entlang des roten Pfeils aus Abbildung (a).

8.3.2 Stöchiometrie der Vorläuferschichten nach der ersten Selenisierungsstufe

Zur detaillierten Untersuchung der einzelnen Schichten, welche sich während der ersten Selenisierungsstufe in Abhängigkeit von der Temperatur gebildet haben, wurde an den Lamellen aus Abbildung 8.3c und 8.3d die Stöchiometrie mittels EDX gemessen. Durch die hohe Ortsauflösung der energiedispersiven Röntgenspektroskopie an Lamellen ist es möglich, die einzelnen Schichten lateral aufzulösen und deren Elementzusammensetzung qualitativ als Funktion der Tiefe zu bestimmen.

370°C Selenisierungstemperatur

In Abbildung 8.4 sind die EDX-Messungen an einer Lamelle der bei 370°C selenisierten Vorläuferschicht dargestellt. In den EDX-Messungen über die gesamte Lamellenfläche (Abb. 8.4b-f) können die entstandenen Schichten aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen sehr gut wiedergegeben werden. Die unterste Schicht am Rückkontakt besteht im Wesentlichen aus Kupfer und Gallium. Es fällt auf, dass nach der ersten Selenisierungsstufe am Rückkontakt kein Selen gemessen wird. Zudem konnte nur geringfügig Indium in der untersten Schicht nachgewiesen werden. In der darauffolgenden Schicht wurde dagegen kein Kupfer und kein Gallium mehr gemessen. Vielmehr ist ein hoher Anteil von Indium und Selen erkennbar. Scheinbar haben sich in der Zwischenschicht InSe_x -Phasen gebildet, welche vor allem für die spätere Absorberbildung von Bedeutung sind. Die oberste Schicht ist wiederum von Gallium befreit, zeigt neben Indium und Selen allerdings einen kleinen Anteil von Kupfer. Das EDX-Signal aus

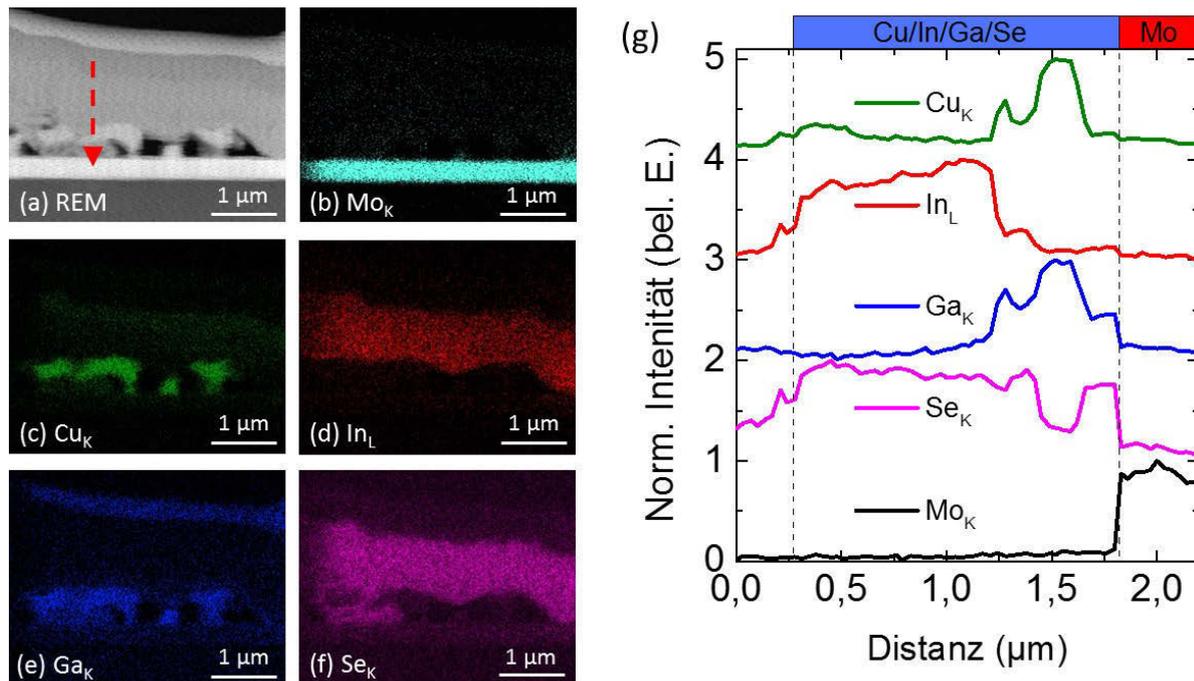


Abbildung 8.5: Energiedispersive Röntgenspektroskopie mit einer Elektronenenergie von 30 keV an einer ca. 250 nm dicken Lamelle einer bei ca. 410°C selenisierten Vorläuferschicht: (a) Elektronenmikroskopische Aufnahme des Ausschnitts für die EDX-Messungen (b)-(f) der Elemente: Molybdän (b), Kupfer (c), Indium (d), Gallium (e) und Selen (f). (g) EDX-Linienscan entlang des roten Pfeils aus Abbildung (a).

der Platinschicht in der Darstellung der Ga_K-Energie (Abb. 8.4a) stammt vom Platin und wird fälschlicherweise dem Gallium zugeordnet, da die Energie der Pt_L-Linie mit dem vorhandenen Messaufbau energetisch nicht vollständig von der Ga_K-Linie getrennt werden kann.

Der Linienscan in Abbildung 8.4g entlang des Pfeils aus Abbildung 8.4a gibt das Schichtsystem entsprechend der EDX-Bilder sehr gut wieder. Am Rückkontakt befindet sich im Wesentlichen Kupfer und Gallium, wogegen sich in den darauf liegenden Schichten vor allem Indium und Selen befindet. Es ist deutlich zu sehen, dass das Selen in der untersten Schicht nicht nachgewiesen werden konnte. Scheinbar reichte die Temperatur von 370°C nicht aus, um die CuGa-Mischkristalle zu lösen und dort Metallselenide zu bilden.

410°C Selenisierungstemperatur

In Abbildung 8.5 sind die EDX-Messungen an einer Lamelle der bei 410°C selenisierten Vorläuferschicht dargestellt. Die EDX-Messungen der gesamten Lamelle (Abb. 8.5b-f) spiegeln wiederum die elektronenmikroskopischen Aufnahmen aus Abbildung 8.3 sehr gut wieder. Die oberen Schichten zeigen die gleiche Elementverteilung wie die Vorläuferschicht, welche bei 370°C selenisiert wurde. In der obersten Schicht wird vor allem Indium und Selen gemessen, mit einem geringen Anteil von Kupfer. In der mittleren Schicht kann im Wesentlichen lediglich Indium und Selen nachgewiesen werden. Allerdings zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der untersten Schicht nahe dem Rückkontakt. In der löchrigen Schicht wurde bei der erhöhten Selenisierungstemperatur neben dem Kupfer und Gallium auch vereinzelt Selen nachgewiesen.

Die Selenisierungstemperatur von 410°C reicht offensichtlich aus, um die Cu_xGa_y -Phase aufzulösen und Gallium- und Kupferselenide zu bilden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Schicht nur zum Teil selenisiert ist. Es sind Bereiche mit unterschiedlichem Se-Gehalt sichtbar, bis hin zu Bereichen, die ausschließlich aus Kupfer und Gallium bestehen. Trotz der offensichtlichen Auflösung der CuGa-Mischkristalle ist kein Gallium in den darüber liegenden Schichten zu sehen. Das gesamte Gallium ist immer noch in der Schicht nahe dem Rückkontakt konzentriert. Das gleiche Verhalten ist in dem Linienscan in Abbildung 8.5g entlang des Pfeils aus Abbildung 8.5a zu sehen. Die obersten Schichten zeigen die gleiche Elementzusammensetzung wie bei der mit 370°C selenisierten Vorläuferschicht. Dagegen ist die unterste Schicht entsprechend den EDX-Bildern (Abb. 8.5b-f) teilweise mit Selen versetzt. Auch die ungleichmäßige Selenisierung der Schicht ist durch die Intensitätsschwankung des Se-Signals im Linienscan gut zu erkennen.

8.3.3 Phasenbildung während der ersten Selenisierungsstufe

Um zu überprüfen, ob sich das Gallium bei der erhöhten Temperatur in der ersten Selenisierungsstufe bereits in Binärphasen eingebaut hat und ob sich in der ersten Stufe bereits eine $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}$ -Phase bildet, wurden die Schichten mit der Röntgendiffraktometrie untersucht.

In Abbildung 8.6a sind die Röntgendiffraktogramme der in der ersten Selenisierungsstufe bei 370°C und 410°C selenisierten Vorläuferschichten dargestellt. Neben den Reflexen der Molybdänschicht sind vor allem Reflexe einiger Selenid- und Chalkopyritphasen sichtbar. Es fällt auf, dass bei den verwendeten Selenisierungstemperaturen keine Reflexe einzelner Elemente der Vorläuferschichten mehr nachgewiesen werden konnten. Zudem ist die Anzahl der Reflexe der Metallselenide sehr gering. In Vorexperimenten bei geringeren Temperaturen waren deutlich mehr Phasen sichtbar wie In_4Se_3 [Sto13], die sich offenbar bereits in dem verwendeten Temperaturbereich umgewandelt haben. Darüber hinaus sind bereits deutliche Reflexe der CIGSe-Chalkopyritphasen zu sehen. Offensichtlich werden bei den verwendeten Selenisierungstemperaturen nicht nur die Metallselenide gebildet, sondern bereits Chalkopyritphasen.

Der einzige markante Reflex der Metallselenide bei $2\theta \approx 21,4^\circ$ (Abb. 8.6b) zeigt eine deutliche Verschiebung zu höheren Winkeln mit steigender Selenisierungstemperatur. Die Verschiebung zu höheren Winkeln ist ein Anzeichen für die verstärkte Bildung von Ga-haltigen Phasen [VCVC85]. Zudem ist eine signifikante Verringerung der Reflexintensität im Vergleich zum Mo-Reflex erkennbar, was für einen verstärkten Abbau der Metallselenide bei erhöhter Temperatur spricht. Der Reflex der (112) CIGSe-Chalkopyritphase bei $2\theta \approx 26,7^\circ$ (Abb. 8.6c) zeigt ebenfalls eine signifikante Verschiebung und eine Verbreiterung des Reflexes bei erhöhter Selenisierungstemperatur. Eine Verschiebung des (112)-Reflexes ist ein typisches Anzeichen für den Einbau von mehr Gallium in die Chalkopyritphase, die Verbreiterung für ein verstärktes Aufkommen von Phasen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen [VCVC85, PAY⁺12, LAL⁺12, STC⁺14, PK14]. Das gleiche Verhalten ist an dem (220)/(204) CIGSe-Reflex bei $2\theta \approx 44,1^\circ$ (Abb. 8.6d) erkennbar. Bei der erhöhten Temperatur während der Seleni-

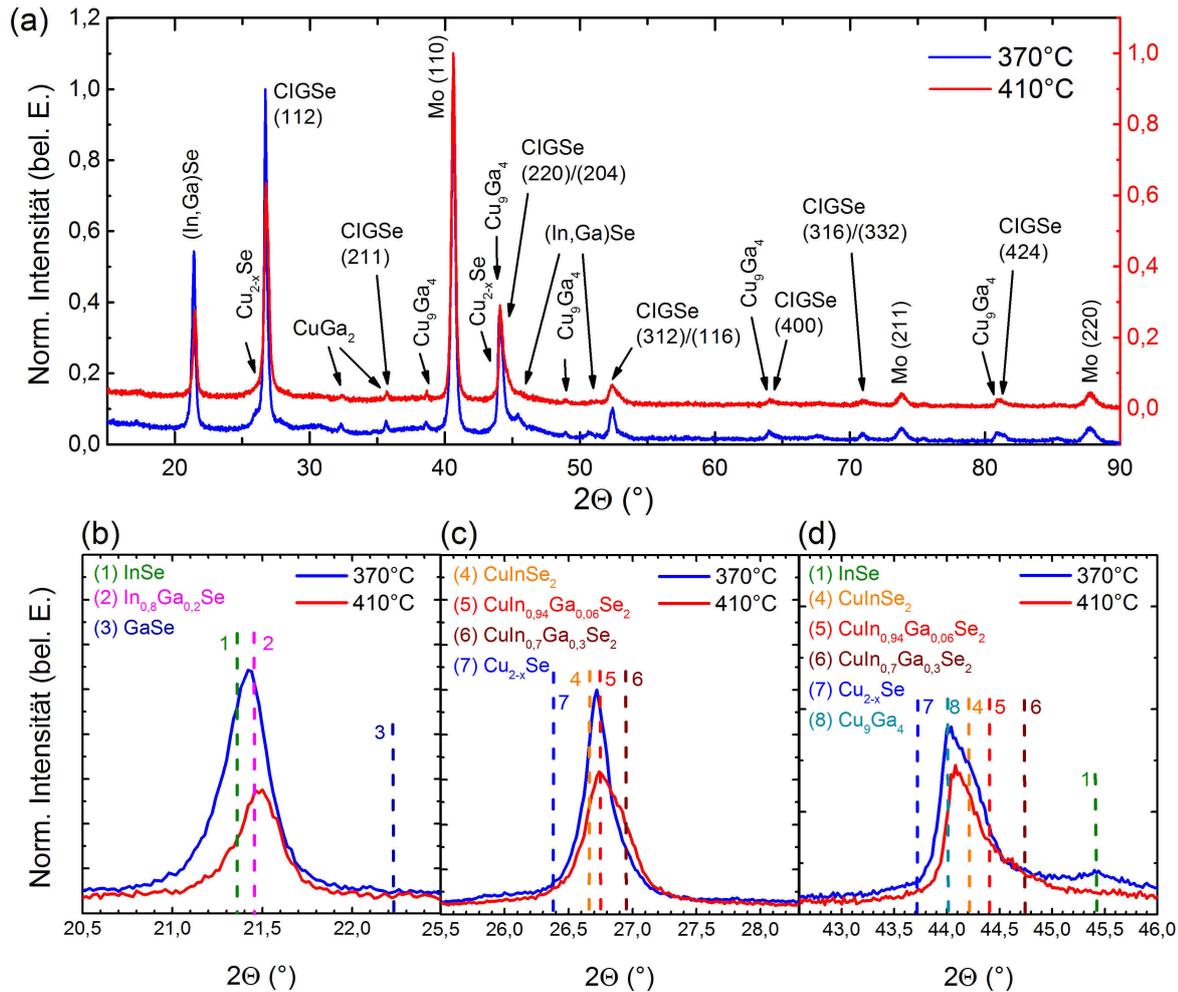


Abbildung 8.6: Auf den Mo-Reflex normierte Röntgendiffraktogramme der in der ersten Selenisierungsstufe bei 370°C und 410°C selenisierten Vorläuferschichten. Die Selenisierung wurde nach der ersten Stufe abgebrochen. (a) Vollständige Diffraktogramme mit der Zuordnung der markantesten Reflexe [VCVC85, CTG⁺96, AVM04, LSLZ06, IBS⁺07, KPAC07, RMK⁺99, JfCT⁺13, WHH⁺14]; (b) Reflex der (In,Ga)Se-Phase; (c) Reflex der (112)-Chalkopyritphase; (d) Reflex der Cu₉Ga₄-Phase bzw. der (220)/(204)-Chalkopyritphase. Gestrichelt dargestellt sind zusätzlich Positionen einiger Reflexe, welche in dem jeweiligen Winkelbereich auftreten können.

sierung kommt es zu einer stärkeren Ausprägung der Schulter des Reflexes zu höheren Winkeln aufgrund des verstärkten Einbaus von Gallium. Zudem fällt auf, dass der In₂Se₃-Reflex bei $2\theta \approx 45,4^\circ$ durch die Temperaturerhöhung verschwindet. Dies ist wiederum ein Anzeichen für den verstärkten Abbau der Metallselenide bei erhöhter Temperatur und der vorangeschrittenen Bildung der Chalkopyritphasen.

8.3.4 Optische Eigenschaften nach der ersten Selenisierungsstufe

In Abbildung 8.7 sind Kathodolumineszenzmessungen an ca. 250 nm dünnen Lamellen der in der ersten Stufe selenisierten Vorläuferschichten dargestellt. Die Überlagerung der polychromatischen CL-Aufnahmen mit den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ermöglicht die Lokalisierung der Lumineszenz innerhalb der Schichten. Unabhängig von der Selenisierungstemperatur entsteht das Lumineszenzsignal vorrangig an den Grenzflächen der Einzelschichten. Es

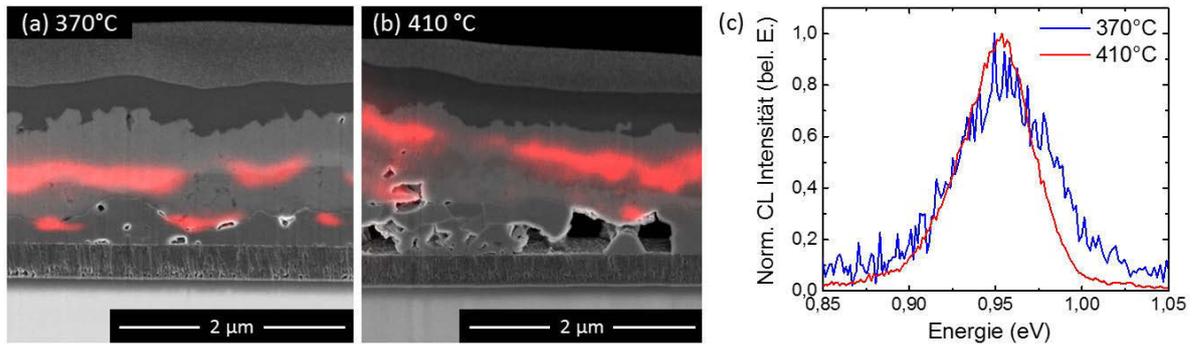


Abbildung 8.7: Kathodolumineszenzmessungen an den Vorläuferschichten, deren Selenisierung nach der ersten Selenisierungsstufe abgebrochen wurde: (a), (b) Überlagerung der polychromatischen CL Aufnahmen (rot) mit den elektronenmikroskopischen Aufnahmen an ca. 250 nm dünnen Lamellen der bei 370°C (a) und 410°C (b) selenisierten Vorläuferschichten. (c) Lumineszenzspektren der Vorläuferschichten, gemessen bei einer Messtemperatur von ca. 10 K, einer Elektronenenergie von 30 keV und einem Strahlstrom von ca. 2 nA.

ist anzunehmen, dass sich die Chalkopyritphasen vorrangig dort bilden, da an den Grenzflächen alle Elemente für die Cu(In,Ga)Se_2 -Kristalle vorhanden sind. Die Intensität der Lumineszenz ist allerdings bei der Vorläuferschicht, welche bei 370°C selenisiert wurde, deutlich geringer als bei der Schicht, welche bei 410°C selenisiert wurde. Das ist vor allem an dem stärker verrauschten Lumineszenzspektrum bei der geringeren Selenisierungstemperatur zu erkennen. Abgesehen von der unterschiedlichen Intensität unterscheiden sich die Spektren in ihrer energetischen Lage nicht. Beide Vorläuferschichten emittieren im Spektralbereich um 0,95 eV. Diese Energie kann der Lumineszenz von Cu-armen CIGSe-Schichten zugeordnet werden [SGR⁺13, SR10]. Die Kupferarmut ist vor allem durch die mit EDX gemessene geringe Konzentration von Kupfer in den oberen beiden Schichten zu erklären.

8.4 Zusammenfassende Diskussion der ersten Selenisierungsstufe

Die Prozesstemperatur in der ersten Selenisierungsstufe hat einen entscheidenden Einfluss auf das Galliumprofil der fertig prozessierten CIGSe-Solarzellen. Die EDX-Messungen an Lamellen zeigen, dass durch die Erhöhung der Selenisierungstemperatur in der ersten Stufe das Gallium deutlich homogener in der Absorberschicht verteilt ist. Eine Erhöhung der Selenisierungstemperatur führte in der Literatur bereits mehrfach zu einem homogeneren Einbau von Gallium in die Absorberschicht [BKH⁺96, RMP⁺09, KCU⁺09, KMN11, STC⁺14, YBVM15]. Durch das unterschiedliche Diffusionsverhalten von Indium und Gallium [SBR96, LGF⁺10, STC⁺14, YBVM15] benötigt vor allem Gallium eine höhere Temperatur für den gleichmäßigen Einbau in die Absorberschicht [LSLZ06]. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den elektrischen Kenndaten wieder. Für die elektrische Charakterisierung wurden die selenisierten Vorläuferschichten in der zweiten Selenisierungsstufe bei konstanter Temperatur fertig selenisiert, mit CdS und einem Frontkontakt versehen. Durch die erhöhte Galliumkonzentration am Frontkontakt weitet sich die Bandlücke des Absorbers an der Grenzfläche zum CdS-Puffer entsprechend Gleichung 2.1 [TRQP91, WZ95] und erhöht die Leerlaufspannung der Solarzel-

le [LES05, LSLZ06, KCU⁺09, SZW⁺11, ZSK⁺14, WS14]. Gleichzeitig verringert sich die Kurzschlussstromdichte durch das erhöhte Bandlückenminimum im Absorber, wodurch niederenergetische Photonen nicht mehr absorbiert werden können [KCU⁺09, JHW⁺14b].

Um die Unterschiede in der ersten Selenisierungsstufe detaillierter untersuchen zu können, wurde die Selenisierung bei zwei Vorläuferschichten nach der ersten Selenisierungsstufe abgebrochen. Die Betrachtung elektronenmikroskopischer Aufnahmen zeigt unabhängig von der Selenisierungstemperatur den Einbau von Selen durch eine deutliche Zunahme der Schichtdicke. Zudem ist eine deutliche Umstrukturierung des Schichtaufbaus im Vergleich zu den Vorläuferschichten (Abb. 7.2) zu sehen. Sowohl bei der 370°C, als auch bei der 410°C²⁸ selenisierten Vorläuferschicht kommt es während der ersten Selenisierungsstufe zur Ausbildung mehrerer Schichten parallel zur Rückkontaktfläche. Der Vergleich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen an Bruchkanten und Lamellen zeigt vor allem Unterschiede in der Beschaffenheit der untersten Schicht am Rückkontakt. Ist bei der geringeren Temperatur von 370°C die Schicht noch nahezu durchgängig, so bilden sich bei der erhöhten Temperatur von 410°C markante Hohlräume zwischen den Kristallen, welche zum Teil einen Volumenanteil von bis zu 50% in der Schicht einnehmen.

Die hohe laterale Auflösung der EDX-Messungen an Lamellen ermöglicht eine qualitative Bestimmung der Elementkonzentration der einzelnen Schichten. Die Kombination mit XRD-Messungen erlaubt eine grobe Zuordnung der Schichten zu verschiedenen Phasen. In den oberflächennahen Schichten sind bei den verwendeten Selenisierungstemperaturen keine Unterschiede erkennbar. Die EDX-Messungen an Lamellen zeigen, dass die obersten zwei Schichten vor allem aus Indium und Selen bestehen, wobei in der obersten auch ein geringer Anteil Kupfer nachgewiesen werden konnte. In diesen Schichten kommt es offensichtlich vorrangig zur Bildung der InSe-Phase, deren Reflex in den Diffraktogrammen im Winkelbereich bei $2\Theta \approx 21,4^\circ$ sichtbar ist. Weitere In_xSe_y -Phasen sind bei einer Selenisierungstemperatur von $T_S \geq 370^\circ\text{C}$ nicht zu erwarten, da in diesem Temperaturbereich die meisten In_xSe_y -Phasen bereits zu reinem InSe umgewandelt sind, bzw. mit den Cu_xSe_y -Phasen eine CISE-Chalkopyritphase gebildet haben [Pur10, Ber05b]. Das Vorhandensein der CISE-Chalkopyritphase ist vor allem am starken (112)-Reflex im Winkelbereich um $2\Theta \approx 26,7^\circ$ zu erkennen. In der obersten Schicht sind zudem vereinzelt Cu_{2-x}Se -Phasen zu erwarten, da diese bei den verwendeten Selenisierungstemperaturen noch nicht vollständig in die Chalkopyritphase umgewandelt sind [Pur10]. Die unterste Schicht dagegen besteht im Wesentlichen aus Kupfer und Gallium. Es ist anzunehmen, dass diese Schicht vor allem aus der stabilen Cu_9Ga_4 -Phase besteht. Diese Phase ist in den XRD-Diffraktogrammen deutlich an dem gut sichtbaren Reflex bei $2\Theta \approx 44,1^\circ$ und den zahlreichen Nebenreflexen zu erkennen (Abb. 8.6a) [VCVC85, Pur10]. Die Zuordnung der Chalkopyritphasen zu den einzelnen Schichten ist dagegen nicht direkt mit den gemessenen Elementkonzentrationen aus den EDX-Messungen möglich. Es ist anzunehmen, dass sich die in den Diffraktogrammen gut sichtbaren Chalkopyritphasen vor allem an den Grenzflächen zwischen

²⁸ Reale Temperaturen auf der Substratoberfläche ca.: 350°C bzw. 390°C

den einzelnen Schichten ausbilden, da vor allem dort Kupfer, Indium und Selen gleichzeitig nachgewiesen werden konnte. Dafür sprechen auch die Kathodolumineszenzmessungen an den Lamellen. In den CL-Bildern ist vor allem an der Grenzfläche zwischen der obersten und der mittleren Schicht ein Lumineszenzsignal zu sehen. Die Energie der Lumineszenz entspricht zudem typischen Übergängen in Cu-armen CIGSe-Absorbern [SR10, SGR⁺13]. Die Kupferarmut ist vor allem durch die mit EDX gemessene geringe Konzentration von Kupfer in den oberen beiden Schichten zu erklären. Ein Großteil des Kupfers ist auch bei der erhöhten Selenisierungstemperatur noch in der stabilen Cu_9Ga_4 -Phase gebunden. Das Ausbilden der Chalkopyritphasen an den Grenzflächen der einzelnen Schichten wurde bereits in der Dissertation von M. Purwin [Pur10] und ebenso in der Dissertation von M. Oertel [Oer12] im ternären System CuInSe_2 beschrieben. Die Kombination der XRD-Messungen mit der Kathodolumineszenz ermöglicht erstmals die Lokalisierung der Chalkopyritphasen innerhalb der Schicht. Für eine detailliertere Zuordnung der Phasen zu den Einzelschichten wären XRD-Messungen mit einem auf wenige 10 nm fokussierten Röntgenstrahl notwendig.

Die in dieser Arbeit gemessene Schichtverteilung durch die Phasenseparation der In- und Ga-haltigen Phasen während des Absorberwachstums ist für den sequentiellen Prozess typisch und wurde auch in der Dissertation von M. Purwin [Pur10] beschrieben. Die Anreicherung von Gallium am Rückkontakt sorgt während der Selenisierung für den typischen Galliumgradienten der fertig prozessierten CIGSe-Solarzellen aus einem sequentiellen Prozess. Ursache für die Anreicherung ist vor allem die unterschiedliche Reaktionstemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit von Indium und Gallium [HSMB07]. Während Indium bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen Indiumselenide an der Oberfläche bildet, bleibt das Gallium am Rückkontakt zurück und reagiert erst bei höheren Temperaturen zu Galliumseleniden und zu Chalkopyritverbindungen wie CuGaSe_2 [Ber05b, HSMB07, Pur10]. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Indium und Gallium ist der wichtigste Grund für den geringen Einfluss der Schichtgeometrie der Vorläuferschichten auf das Galliumprofil der resultierenden Solarzellen. Obwohl in der Literatur bereits unterschiedlich abgeschiedene Zusammensetzungen der Vorläuferschichten publiziert wurden, entstand im sequentiellen Prozess jedoch stets ein zum Rückkontakt ansteigender Ga-Gradient [WHH⁺14].

Der Vergleich der beiden Selenisierungstemperaturen zeigt sowohl in den XRD-Reflexen der Metallselenide als auch in den Reflexen der Chalkopyritphasen einen signifikanten Unterschied in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur. Durch die erhöhte Temperatur kommt es zu einer Verschiebung der Reflexe zu höheren Winkeln. Diese kann vor allem dadurch begründet werden, dass in diesem Temperaturbereich der Einbau von Gallium in die Metallselenid- und Chalkopyritphasen beginnt [VCVC85, Pur10]. Die Temperaturerhöhung auf 410°C bewirkt, dass sich die vergleichsweise stabile Cu_9Ga_4 -Phase am Rückkontakt langsam umwandelt, wodurch es auch zu der verstärkten Ausbildung der Hohlräume am Rückkontakt kommt. Die Verschiebung des Reflexes der (In,Ga)Se-Phase deutet auf eine stärkere Bildung von Galliumseleniden hin. Dafür spricht auch das durch die EDX-Messungen nachgewiesene Selen innerhalb

der CuGa-Schicht bei der erhöhten Temperatur (Abb. 8.5). Durch die Bildung von Galliumselenid wird zudem der Einbau von Gallium in die Chalkopyritphasen begünstigt, was in der Verschiebung der Reflexe der Chalkopyritphasen zu sehen ist. Die kontinuierliche Verschiebung der Reflexe mit zunehmendem Ga-Gehalt zu größeren Winkeln wurde schon mehrfach beobachtet [DMB⁺08, KCU⁺09, PAY⁺12, STC⁺14, PK14, MWA⁺15]. Zudem wurde von Kim et al. [KMN11], Sung et al. [STC⁺14] und Yin et al. [YBVM15] eine Verschiebung der Reflexe mit erhöhter Temperatur beobachtet und diese mit einem verstärkten Einbau von Ga und der Interdiffusion von Indium und Gallium begründet. Diese Verschiebung ist sowohl bei der (112)-Phase als auch bei der (220)/(204)-Chalkopyritphase deutlich zu sehen. Allerdings ist anzunehmen, dass der Einbau von Gallium in die CISE-Kristalle nur in geringer Konzentration erfolgt ist, da in den Lumineszenzspektren keine energetische Verschiebung der Emission zu beobachten ist.

Durch die Erhöhung der Prozesstemperatur in der ersten Selenisierungsstufe wurde der Abbau der Cu₉Ga₄-Phase begünstigt. Die Bildung von Galliumseleniden unterstützt die Ausbildung Ga-haltiger Chalkopyritphasen. Da Selen bei niedrigen Temperaturen vorzugsweise mit Indium statt Gallium reagiert [HSMB07] und die Bildungstemperatur von InSe geringer ist als die von GaSe [JfCT⁺13], sind hohe Temperaturen notwendig um die Interdiffusion der Gruppe-III-Elemente zu fördern [YBVM15]. Durch die verstärkte Bildung von Galliumseleniden und Ga-haltigen Chalkopyritphasen in der ersten Selenisierungsstufe kommt es in der nachfolgenden zweiten Stufe zu einer besseren Homogenität der Ga-Verteilung innerhalb der Absorberschicht. Zur stärkeren Homogenisierung des Ga-Einbaus könnte der Prozess theoretisch auf eine Selenisierungsstufe mit erhöhter Temperatur reduziert werden. Die Temperatur während der Selenisierung kann jedoch nicht beliebig erhöht werden, da das Selenangebot eine entscheidende Rolle spielt [LSLZ06]. Bei hohen Temperaturen kann es während der Selenisierung durch die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit zum Selenmangel kommen. Dadurch kommt es zunehmend zur Bildung von flüchtigen Metallselenidphasen wie In₂Se und Ga₂Se und zum Verlust von Gruppe-III-Elementen [PAY⁺12, PK14, PAL⁺98, JBRR87, KSYK95, LRR⁺95, NDMG10, Mor13]. Experimente mit Temperaturen $T_S \geq 410^\circ\text{C}$ zu Beginn der Selenisierung führten zu einer Cu-reichen Absorberschicht durch den Verlust von Indium und Gallium während der Absorberbildung, wodurch sich die Effizienz der Solarzellen signifikant verringerte [OR15].

9 Temperaturerhöhung in der zweiten Selenisierungsstufe

In der zweiten Selenisierungsstufe sollen die Binärphasen zur eigentlichen CIGSe₂-Absorberschicht umgewandelt werden. Die XRD-Messungen an Schichten, die lediglich in der ersten Stufe selenisiert wurden zeigen jedoch, dass sich bereits CIGSe₂-Phasen gebildet haben. Allerdings sind in den Diffraktogrammen immer noch Reflexe von Mischphasen wie (In,Ga)Se und Cu₉Ga₄ sichtbar, sodass die Umwandlung noch nicht abgeschlossen ist (Abb. 8.6). Zudem ist in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchkanten ein ausgeprägtes Schichtsystem sichtbar, jedoch keine typische Kristallstruktur von CIGSe-Absorbern (Abb. 8.3).

Durch die Erhöhung der Prozesstemperatur in der zweiten Selenisierungsstufe auf über 500°C kommt es zum Abbau der Binärphasen und zur Bildung des CIGSe-Absorbers [Pur10, HLJ⁺13]. Durch eine Temperaturerhöhung während der Selenisierung im sequentiellen Prozess kann ein verstärktes Ineinanderdiffundieren von Indium und Gallium gefördert werden [LGW11, KHHS12]. Dadurch kommt es einerseits zu einem höheren Ga-Gehalt am Frontkontakt und somit zu einer Steigerung der Leerlaufspannung, wodurch wiederum die Effizienz steigt [BKH⁺96, LAL⁺12]. Andererseits reduziert eine erhöhte Temperatur laterale Inhomogenitäten und die damit verbundenen Bandlückenfluktuationen, welche einen signifikanten Einfluss auf die Effizienz der Solarzellen haben [GB07, WMR05, LGF⁺10, HLJ⁺13]. Im folgenden Kapitel wird der Einfluss der Selenisierungstemperatur der zweiten Stufe auf die Absorberbildung und die Zelleigenschaften untersucht.

9.1 Erste Hochtemperaturserie

In einer ersten Hochtemperaturserie wurde die Selenisierungstemperatur schrittweise von 640°C auf 720°C (reale Temperaturen auf der Substratoberfläche ca.: 550°C bis 620°C) erhöht. Dabei wurden alle anderen Prozessparameter, wie der Selendruck und die Selenisierungsdauer, konstant gehalten. Auch in der ersten Selenisierungsstufe wurden die Vorläuferschichten 3 min bei einer konstanten Temperatur von 375°C selenisiert.

9.1.1 Elektrische Charakterisierung der ersten Hochtemperaturserie

Elektrische Kenndaten der Hochtemperatursolarzellen

Abbildung 9.1 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien der untersuchten Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie als Funktion der Selenisierungstemperatur. In Tabelle 9.1 ist zudem eine Auswahl der angepassten Diodenparametern der charakterisierten Solarzellen aufgelistet. Der vollständige Satz der Diodenparameter nach dem Eindiodenmodell ist im Anhang I in Tabelle I.1 gezeigt. Die dargestellten Solarzellen und die daraus bestimmten Diodenparameter entsprechen den Zellen, die sowohl für die EDX-Messungen als auch für die Lumineszenzuntersuchungen verwendet wurden. Die elektrischen Kenndaten aller Solarzellen aus der Serie sind grafisch im Anhang I in Abbildung I.2 dargestellt. Da die metallischen Kontakte der fertig

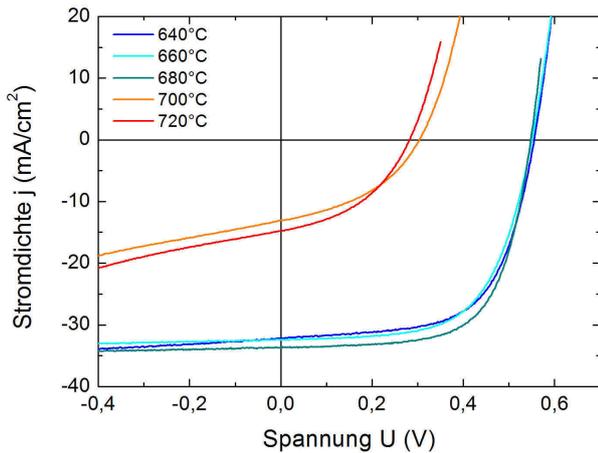


Abbildung 9.1: Unter einem AM 1,5-Sonnenspektrum gemessene Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie, bei der die Temperatur der zweiten Selenisierungsstufe zwischen 640°C und 720°C variiert wurde.

T_S (°C)	η (%)	FF	V_{oc} (mV)	j_{sc} (mA/cm ²)
640	11,3	0,63	555	32,3
660	11,1	0,63	551	32,4
680	12,2	0,66	548	33,7
700	1,6	0,41	304	13,2
720	1,7	0,43	282	14,8

Tabelle 9.1: Elektrische Kenndaten der in Abbildung 9.1 dargestellten Kennlinien der ersten Hochtemperaturserie (vollständige Darstellung der Kenndaten in Tabelle I.1 in Anhang I). Der relative Fehler beträgt jeweils 3% (für V_{oc} 1%).

prozessierten Solarzellen nicht optimiert wurden und die Zellen aufgrund weiterer Messungen eine unterschiedliche Fläche und einen unterschiedlichen Bedeckungsanteil mit den metallischen Kontakten aufweisen, beziehen sich die Kenndaten auf die aktive Zellfläche.

Im Temperaturbereich zwischen 640°C und 680°C ist in den dargestellten Kennlinien kein signifikanter Unterschied erkennbar. Die Steigerung der Effizienz auf 12,2 % der bei 680°C selenisierten, hier dargestellten Solarzelle resultiert im Wesentlichen aus einem erhöhten Kurzschlussstrom. Der Vergleich mit den anderen Zellen, die bei der selben Temperatur selenisiert wurden (Abb. I.1 in Anhang I), zeigt allerdings keine signifikante Erhöhung des Kurzschlussstroms bei 680°C. Bei den Solarzellen, die bei einer Temperatur von $T_S \geq 700^\circ\text{C}$ selenisiert wurden, kommt es zu einem drastischen Einbruch der Leerlaufspannung und der Kurzschlussstromdichte, sodass die Effizienz der Solarzellen auf unter 2% sinkt. Bei einer angenommenen homogenen Verteilung des Galliums ist eine geringe Verringerung des Kurzschlussstromes zu erwarten. Allerdings nicht so stark und nur in Kombination mit einer Steigerung der Leerlaufspannung [BKH⁺96, LAL⁺12]. Zur Untersuchung des Stromverlusts wurde an den selben Zellen die Externe Quanteneffizienz gemessen.

Externe Quanteneffizienz

Abbildung 9.2 zeigt die Externe Quanteneffizienz der Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie. Typischerweise kommt es bei einer Temperaturerhöhung zu einer Verschiebung der Absorptionskante bei großen Wellenlängen aufgrund der Erhöhung der minimalen Bandlücke durch die homogenere Verteilung des Galliums [KCU⁺09, LAL⁺12]. Im Temperaturbereich zwischen 640°C und 680°C ist in der Quanteneffizienz kein signifikanter Unterschied zu sehen. Erst ab einer Selenisierungstemperatur von 700°C ändert sich die EQE deutlich. Im Wellenlängenbereich von 380 nm bis 450 nm kommt es zu einer deutlichen Erhöhung der Quantenaus-

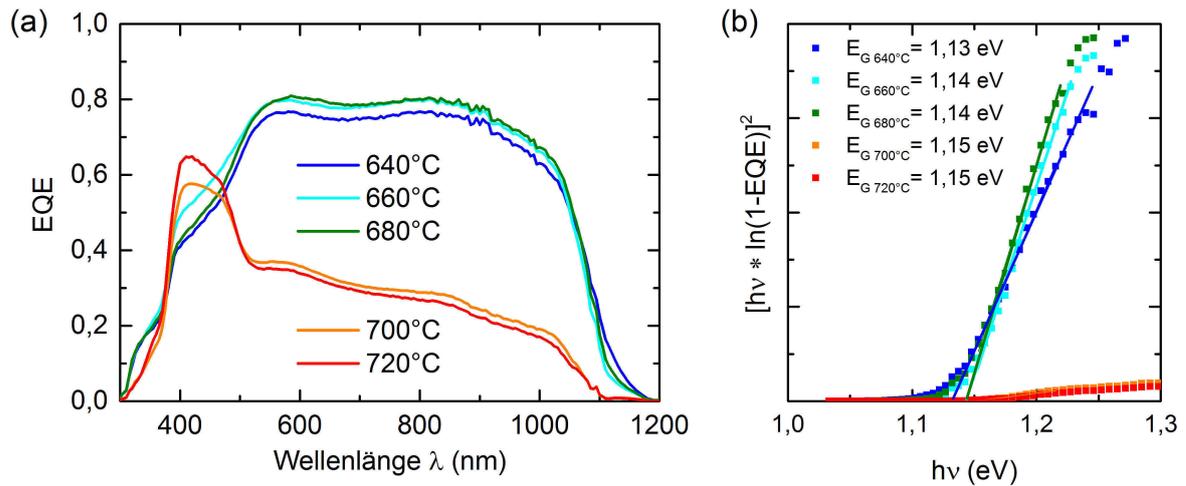


Abbildung 9.2: (a) Externe Quanteneffizienz der Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie. (b) Auftragung von $[h\nu \times \ln(1-EQE)]^2$ über $h\nu$ zur Bestimmung der Bandlücke ($E_{G,640^\circ\text{C}}=1,13\pm 0,02 \text{ eV}$; $E_{G,660^\circ\text{C}}=1,14\pm 0,03 \text{ eV}$; $E_{G,680^\circ\text{C}}=1,14\pm 0,02 \text{ eV}$; $E_{G,700^\circ\text{C}}=1,15\pm 0,04 \text{ eV}$; $E_{G,720^\circ\text{C}}=1,14\pm 0,07 \text{ eV}$). Der gemessene Strom bezieht sich auf die aktive Fläche der Solarzelle.

beute, wobei diese bei Wellenlängen $\lambda \geq 500 \text{ nm}$ auf unter 0,4 sinkt. Die Erhöhung im unteren Wellenlängenbereich kann durch eine verringerte CdS-Schichtdicke hervorgerufen werden. Durch die erhöhte Rekombination im CdS tragen die im Puffer absorbierten Ladungsträger nur kaum zum Kurzschlussstrom bei [PA06, Sie11]. Die Verringerung der Quanteneffizienz im Wellenlängenbereich, in dem hauptsächlich die im Absorber generierten freien Ladungsträger zur Quanteneffizienz beitragen, kann durch eine schlechtere Sammlung der Ladungsträger hervorgerufen worden sein. Ursachen dafür können sein:

- Die Dotierung: Durch eine Erhöhung der Nettodotierung verringert sich durch die höhere Ladungsträgerkonzentration die Raumladungszone, welche die Trennung generierter Ladungsträger in größerer Tiefe maßgeblich beeinflusst [SGR⁺13].
- Die Kornstruktur: Durch eine Verringerung der Korngröße können Korngrenzen als Rekombinationszentren wirken und somit den resultierenden Strom verringern [SGH98].
- Das Galliumprofil: Durch ein unvorteilhaftes Ga-Profil kann die Sammlung der induzierten Ladungsträger vor allem im langwelligen Spektralbereich stark vermindert werden [LES05].

In der Auftragung von $[h\nu \times \ln(1-EQE)]^2$ über der Photonenenergie $h\nu$ kann durch den Schnittpunkt der Geraden an der Absorptionskante mit der Abszissenachse das Minimum der Bandlücke bestimmt werden (Abb. 9.2b). Mit zunehmender Selenisierungstemperatur steigt die Bandlücke um wenige 10 meV an. Der Anstieg ist allerdings nicht signifikant und die annähernd konstante Bandlücke kann nicht den starken Einbruch der Leerlaufspannung erklären.

Nettodotierung und Weite der Raumladungszone

Die Messung der Kapazität in Abhängigkeit von der angelegten Gleichspannung ermöglicht die Bestimmung der Raumladungszone und die Berechnung der Nettodotierung. In Abbildung 9.3 ist von den Solarzellen der ersten Hochtemperaturserie die berechnete Nettodotierung in

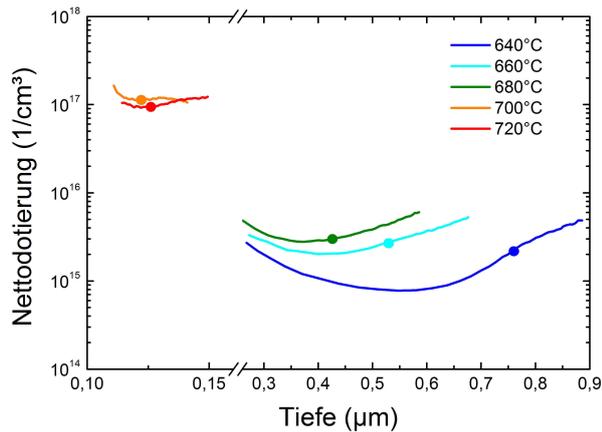


Abbildung 9.3: Netdotation als Funktion der Tiefe der Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie. Die Punkte markieren die Weite der Raumladungszone und die Netdotation bei 0 V. Gemessen bei einer Temperatur von 300 K und einer Messfrequenz von 100 kHz.

T_S (°C)	Raumladungszone (μm)	Netdotation ($1/\text{cm}^3$)
640	$0,77 \pm 0,09$	$(2,41 \pm 0,11) \cdot 10^{15}$
660	$0,53 \pm 0,09$	$(2,71 \pm 0,12) \cdot 10^{15}$
680	$0,42 \pm 0,10$	$(3,13 \pm 0,09) \cdot 10^{15}$
700	$0,12 \pm 0,02$	$(1,13 \pm 0,17) \cdot 10^{17}$
720	$0,13 \pm 0,01$	$(9,67 \pm 0,34) \cdot 10^{16}$

Tabelle 9.2: Netdotation und Weite der Raumladungszone der in Abbildung 9.3 vermessenen Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie bei 0 V. Gemessen bei einer Temperatur von 300 K und einer Messfrequenz von 100 kHz.

Abhängigkeit von der Entfernung zum pn-Übergang aufgetragen. Die eingezeichneten Punkte markieren die Ausdehnung der Raumladungszone und die Netdotation bei einer angelegten Gleichspannung von 0 V. Die dazugehörigen Weiten der Raumladungszone und die Netdotationen bei 0 V sind in Tabelle 9.2 aufgelistet.

Mit steigender Selenisierungstemperatur sinkt die Weite der Raumladungszone deutlich von $0,77 \mu\text{m}$ auf $0,12 \mu\text{m}$. Ausschlaggebend für die Verringerung der Raumladungszone ist eine signifikante Erhöhung der Netdotation um zwei Größenordnungen auf bis zu $1,1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Eine mögliche Ursache für die gesteigerte Netdotation ist eine mögliche Abnahme der für Cu-armen CIGSe typischen Kompensation des Absorbermaterials durch eine Verringerung der Kupferarmut in der Schicht [SR10] (siehe Kapitel 2.2). Mit steigendem Kupfergehalt kommt es zu einer verringerten Besetzung der Kupferleerstellen durch Gruppe-III-Elemente, welche Donatorniveaus bilden. Durch die abnehmende Anzahl von Donatorniveaus kommt es zu einer schwächeren Kompensation der p-Dotierung und somit zu einer gesteigerten Netdotation. Die damit verbundene Abnahme der Raumladungszone kann eine Ursache für die schlechter Sammlung der Ladungsträger im Absorber sein.

9.1.2 Struktur und Stöchiometrie der ersten Hochtemperaturserie

Morphologie der Solarzellen

Der Einfluss von Korngrenzen in der Absorberschicht auf die Effizienz der Solarzelle ist bislang umstritten (siehe Kapitel 2.5). Es ist allerdings anzunehmen, dass Bandverbiegungen an den Korngrenzen zumindest für eine Art der Ladungsträger als Barriere wirken können und somit einen Einfluss auf die Sammlung haben können. Die Betrachtung elektronenmikroskopischer Aufnahmen von Bruchkanten ermöglicht die Untersuchung der Kornstruktur hinsichtlich Anzahl und Größe der Körner.

In Abbildung 9.4a,c,e sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchkanten dreier un-

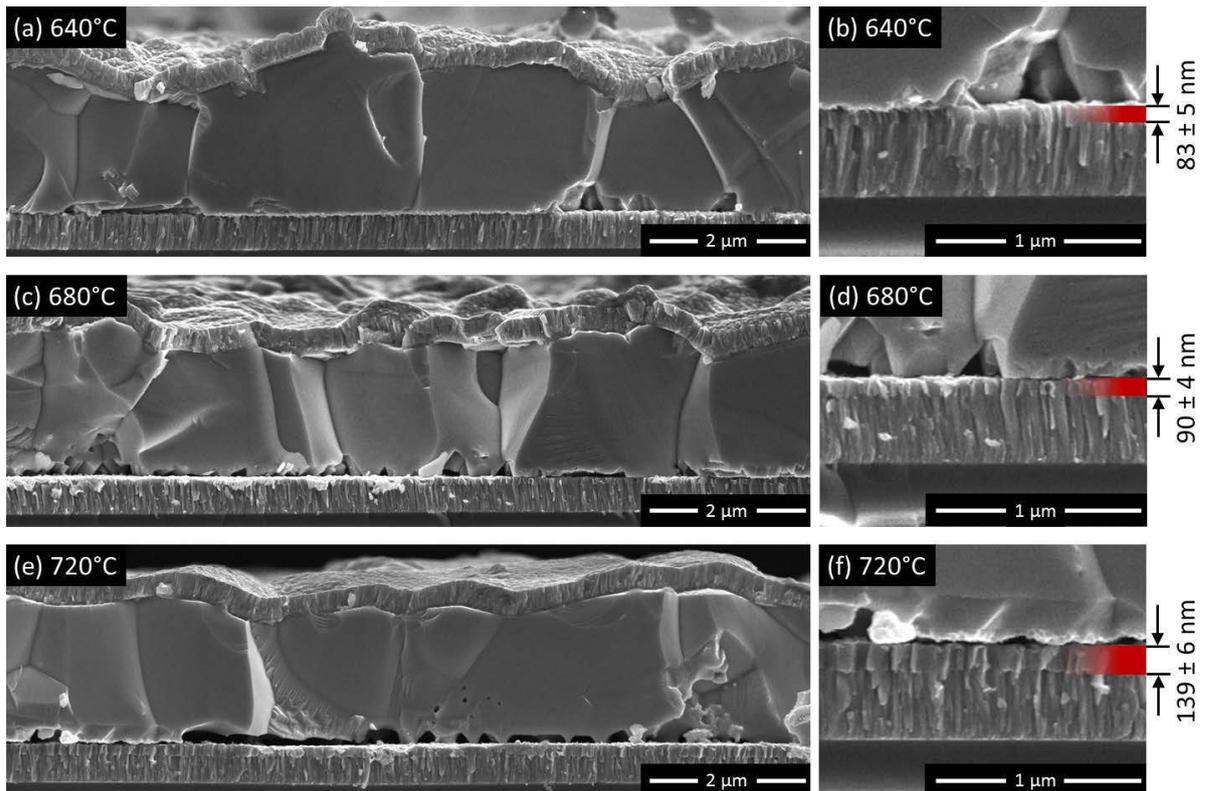


Abbildung 9.4: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchkanten der Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie mit detaillierteren Abbildungen der Absorber/Rückkontakt-Grenzfläche: (a) und (b) 640°C; (c) und (d) 680°C; (e) und (f) 720°C.

terschiedlicher Solarzellen abgebildet, die bei 640°C, 680°C bzw. 720°C in der zweiten Stufe selenisiert wurden. Im Vergleich zeigen alle drei Absorberschichten etwa die gleiche Kornstruktur und Korngröße. Die Körner reichen jeweils vom Rückkontakt bis zum Frontkontakt und haben eine Ausdehnung von bis zu 3 µm. Die Kornstruktur kann somit nicht die Ursache für die geringere Sammlung der Ladungsträger bei höheren Selenisierungstemperaturen sein. Bei der Betrachtung der Grenzfläche zwischen dem Mo-Rückkontakt und der Absorberschicht fällt auf, dass mit zunehmender Selenisierungstemperatur die Kontaktfläche abnimmt. Es kommt vermehrt zur Ausbildung kleiner Hohlräume an der Grenzfläche. Eine geringe Anzahl von Hohlräumen schadet der Effizienz der Solarzellen im Allgemeinen nicht und kann sogar vorteilhaft sein [RRS⁺15]. Eine große Anzahl von Hohlräumen verhindert allerdings den Transport der generierten Ladungsträger zum Rückkontakt und kann somit die Kurzschlussstromdichte verringern.

Zur genaueren Betrachtung der Mo/Absorber-Grenzfläche wurden Ausschnitte der Bruchkanten mit erhöhter Vergrößerung dargestellt (Abb. 9.4b,d,f). Bei allen Selenisierungstemperaturen ist an der Grenzfläche die Ausbildung einer homogenen MoSe₂-Schicht zu erkennen, die den gesamten Mo-Rückkontakt bedeckt. Die Ausbildung der MoSe₂-Schicht ist ein Zeichen, dass die Absorberbildung abgeschlossen ist, da sich MoSe₂ in der Regel erst bildet, wenn ausreichend Selen in den Absorber eingebaut wurde [KHHS12]. Es fällt auf, dass die Schichtdicke mit zunehmender Temperatur signifikant ansteigt. Die starke Ausbildung der MoSe₂-Schicht

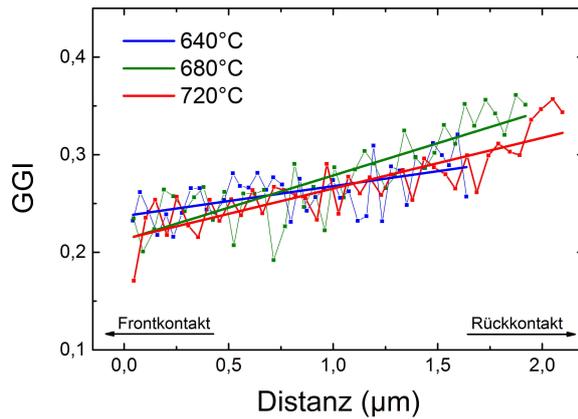


Abbildung 9.5: Mit EDX an Lamellen gemessene Galliumprofile der Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie. Gemessen an ca. 200 nm dicken Lamellen mit einer Elektronenenergie von 30 keV.

T_S (°C)	Ga/Ga+In	Cu/Ga+In
640	$0,27 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,03$
660	$0,28 \pm 0,03$	$0,97 \pm 0,03$
680	$0,26 \pm 0,03$	$0,97 \pm 0,03$
700	$0,23 \pm 0,03$	$1,08 \pm 0,03$
720	$0,28 \pm 0,03$	$1,02 \pm 0,03$

Tabelle 9.3: Integraler Gallium- und Kupfergehalt aus EDX-Messungen der Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie. Gemessen mit einer Elektronenenergie von 20 keV.

an der Grenzfläche bei hohen Selenisierungstemperaturen ist ein Zeichen dafür, dass die Selenisierungszeit bei hohen Temperaturen zu lang ist [DSVL13]. Dieses Verhalten wurde im vergleichbaren Temperaturbereich auch von Abou-Ras et al. beobachtet [ARKB⁺05]. Zwar ist die MoSe_2 -Schicht für die Bildung eines ohmschen Kontaktes von entscheidender Bedeutung, jedoch kann eine dicke Schicht die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle verschlechtern [DSVL13]. Im n-leitenden Halbleiter MoSe_2 kann der Transport der Löcher behindert werden, was die Kurzschlussstromdichte verringert und den Serienwiderstand erhöht.

Stöchiometrie der Absorberschicht

Die Verteilung von Gallium in der Absorberschicht hat einen signifikanten Einfluss auf die Leerlaufspannung und die Kurzschlussstromdichte der Solarzellen. Mit EDX-Messungen an dünnen Lamellen kann der Ga-Gehalt lokal bestimmt werden. In Abbildung 9.5 sind die an Lamellen gemessenen Galliumprofile für drei unterschiedliche Selenisierungstemperaturen dargestellt. Im Vergleich der verschiedenen Temperaturen in der zweiten Selenisierungsstufe zeigen sich im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikanten Unterschiede. Jeweils ist ein leichter Anstieg der Ga-Konzentration zum Rückkontakt erkennbar. Die Ga-Konzentration steigt bei allen Proben von ca. 0,23 auf ca. 0,32 an. Der ansteigende Verlauf zum Rückkontakt begünstigt in der Regel die Sammlung der Ladungsträger und kann nicht die Ursache für die schlechten Sammlungseigenschaften bei hohen Selenisierungstemperaturen sein. Auf Grund der gemessenen Ga-Konzentration von ca. 0,23 am Frontkontakt, kann die geringe Leerlaufspannung der Solarzellen nicht durch den Ga-Anteil am pn-Übergang erklärt werden.

Die erhöhte Nettodotierung (Tab. 9.2) ist allerdings ein Anzeichen für einen zunehmenden Kupfergehalt in der Schicht [SGR⁺13]. Mit EDX-Messungen kann dies qualitativ untersucht werden. In Tabelle 9.3 ist der integrale Kupfergehalt im Verhältnis zu den Gruppe-III-Elementen aufgelistet. Mit zunehmender Selenisierungstemperatur steigt in der Tat der Anteil an Kupfer in Bezug auf Gallium und Indium signifikant an. Ab einer Selenisierungstemperatur $T_S = 700^\circ\text{C}$ wechselt die Stöchiometrie der Schichten von Cu-arm zu Cu-reich.

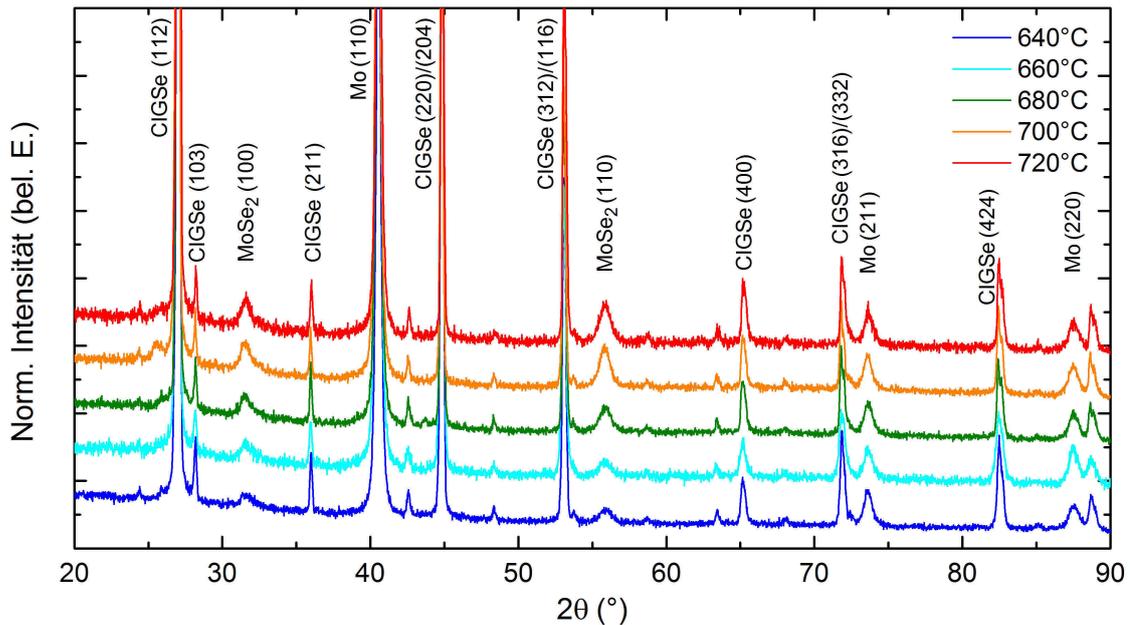


Abbildung 9.6: Auf den Mo-Reflex normierte Röntgendiffraktogramme der Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie mit der Zuordnung der markantesten Chalkopyrit-, Molybdän- und Molybdändiselenidreflexe [VCVC85, CTG⁺96, WKNN01, AVM04, ARKB⁺05, LSLZ06, IBS⁺07, KPAC07, RMK⁺99, JfCT⁺13, WHH⁺14].

Phasenbildung während der Hochtemperatureselenisierung

In Abbildung 9.6 sind die Diffraktogramme der Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie dargestellt. Es fällt auf, dass unabhängig von der Selenisierungstemperatur neben dem Mo-Reflex deutliche Reflexe von Chalkopyritphasen sichtbar sind, wobei der Reflex der (112)-Chalkopyritphase am stärksten ausgeprägt ist. Im Vergleich zu den Diffraktogrammen der Vorläuferschichten, welche in der ersten Selenisierungsstufe selenisiert wurden, sind keine Reflexe von Metallseleniden mehr erkennbar (Abb. 8.6). Ebenso hat sich die Cu₉Ga₄-Phase vollständig aufgelöst und in die Chalkopyritphasen umgewandelt. An den Winkelpositionen der einzelnen Reflexe ist keine Verschiebung mit ansteigender Selenisierungstemperatur erkennbar.

Neben den Reflexen des Mo-Rückkontakts und denen der Chalkopyritphasen sind im Winkelbereich von $2\theta \approx 31,6^\circ$ und $2\theta \approx 55,9^\circ$ deutliche Reflexe von MoSe₂ sichtbar, welche mit zunehmender Selenisierungstemperatur stärker ausgeprägt sind. Die Abhängigkeit von der Temperatur korreliert mit der Zunahme der MoSe₂-Schichtdicke, welche ebenso in den elektronenmikroskopischen Abbildungen sichtbar ist (Abb. 9.4).

9.1.3 Optische Eigenschaften der Absorberschichten

Mit Hilfe von Lumineszenzuntersuchungen ist es möglich, eine potentielle Bandlückenaufweitung durch eine homogenere Galliumverteilung sichtbar zu machen. Zudem kann die Vermutung der Kupferverarmung bei hohen Selenisierungstemperaturen untersucht werden. Darüber hinaus kann anhand von leistungsabhängigen Lumineszenzspektren eine Aussage über die Absorberhomogenität getroffen werden (Kap. 3.3).

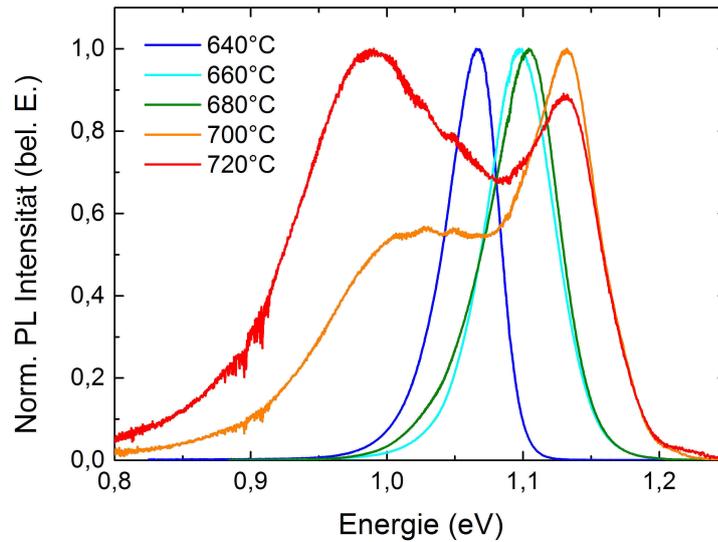


Abbildung 9.7: Normierte Photolumineszenzspektren der Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie, bei der die Temperatur der zweiten Selenisierungsstufe zwischen 640°C und 720°C variiert wurde, gemessen bei einer Temperatur von ca. 4 K und einer Anregungsleistung von 480 μW (ca. 16 mW/cm^2).

In Abbildung 9.7 sind Photolumineszenzspektren von Solarzellen dargestellt, die in der zweiten Selenisierungsstufe im Temperaturbereich zwischen 640°C und 720°C selenisiert wurden. Im Bereich der Selenisierungstemperatur von $T_S \leq 680^\circ\text{C}$ kommt es mit zunehmender Temperatur zu einer leichten Verschiebung der Lumineszenzmaxima zu höheren Energien. Ursache dafür kann ein erhöhter Ga-Anteil am Frontkontakt sein [PAY⁺ 12], sowie der erhöhte Kupferanteil im Verhältnis zu Gallium und Indium [SR10]. Ab einer Selenisierungstemperatur von $T_S \geq 700^\circ\text{C}$ wird das Lumineszenzsignal deutlich schwächer (erkennbar am stärkeren Rauschen der Spektren) und es sind in den Lumineszenzspektren zwei Maxima zu sehen. Neben einem Maximum bei 1,13 eV ist ein zweites, breiteres Maximum bei geringerer Energie zu sehen, das sich mit zunehmender Selenisierungstemperatur weiter zu geringeren Energien verschiebt. Dagegen scheint das höherenergetische Lumineszenzmaxima nicht mehr von der Selenisierungstemperatur abhängig zu sein. Zudem fällt auf, dass die Intensität des niederenergetischen Maximums im Verhältnis zum höherenergetischen ansteigt. Das Auftreten mehrerer Maxima kann ebenfalls ein Anzeichen für einen Cu-reichen Absorber sein [SR10].

Um die gemessenen Lumineszenzspektren genauer zu charakterisieren und die Maxima einzelnen Übergängen zuordnen zu können, wurden intensitäts- und temperaturabhängige Photolumineszenzmessungen an den Solarzellen durchgeführt. In Abbildung 9.8 sind die Lumineszenzmessungen in Abhängigkeit der Anregungsleistung und der Messtemperatur für die Zellen dargestellt, die bei einer Temperatur von 640°C bzw. 720°C selenisiert wurden. Bei der Solarzelle, die in der zweiten Stufe bei 640°C selenisiert wurde, kommt es mit zunehmender Anregungsleistung zu einer deutlichen Blauverschiebung (Abb. 9.8a). Mit zunehmender Temperatur ist dagegen eine signifikante Rotverschiebung des Lumineszenzmaximums zu beobachten (Abb. 9.8c). Dieses intensitäts- und temperaturabhängige Verhalten der Lumineszenz zeigt, dass es sich bei diesem Übergang um einen Donator-Akzeptor-Übergang (DA) eines stark kompensier-

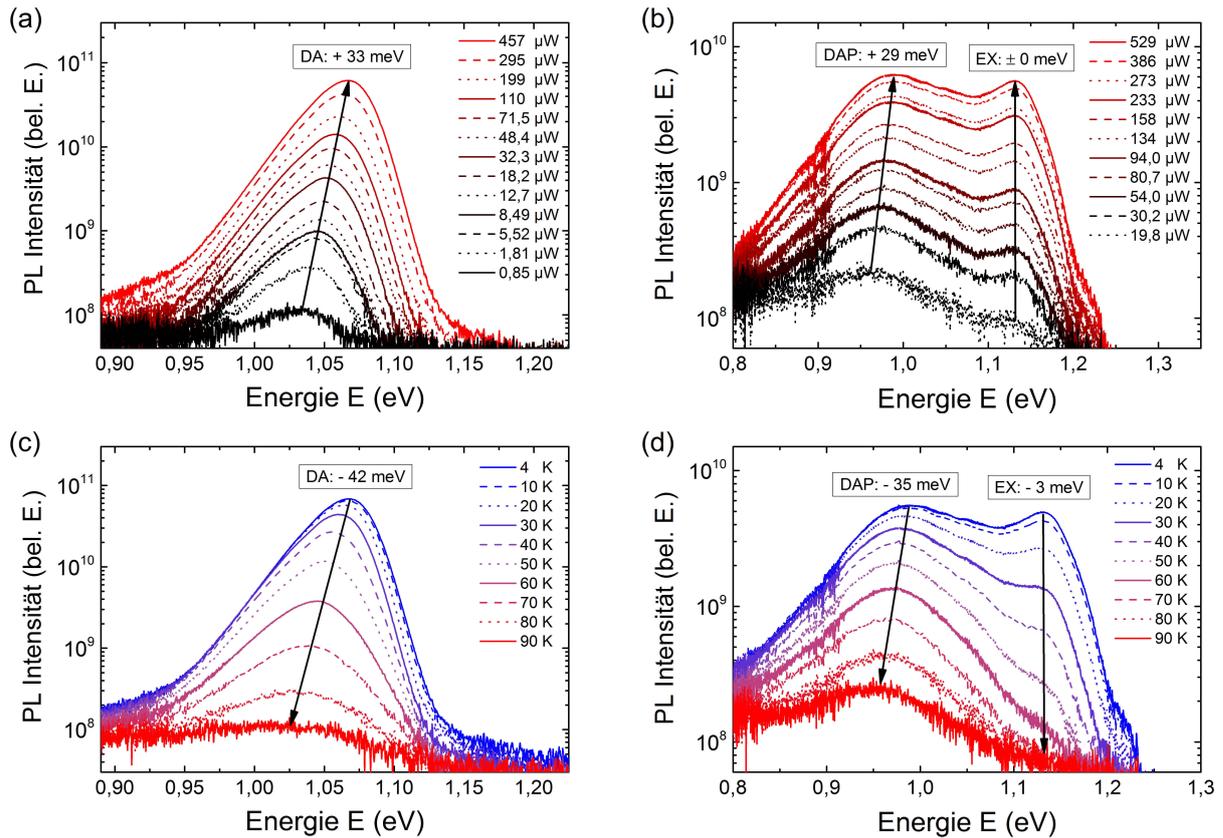


Abbildung 9.8: Photolumineszenzspektren als Funktion der Anregungsleistung (a),(b) und als Funktion von der Messtemperatur (c),(d) der Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie bei einer Selenisierungstemperatur von 640°C (a),(c) bzw. 720°C (b),(d) in der zweiten Selenisierungsstufe. Die leistungsabhängigen Lumineszenzuntersuchungen wurden bei einer Temperatur von ca. 4 K gemessen und die temperaturabhängigen Spektren bei einer konstanten Anregungsleistung von ca. $480\ \mu\text{W}$ (ca. $16\ \text{mW}/\text{cm}^2$).

ten Halbleiters handelt (siehe Tab. 3.1). Die beiden Lumineszenzmaxima der Solarzelle, die bei 720°C selenisiert wurden, zeigen ein unterschiedliches Verhalten bei der Variation der Anregungsleistung (Abb. 9.8b) und der Messtemperatur (Abb. 9.8d). Bei dem höherenergetischen Lumineszenzmaximum bei 1,13 eV ist keine energetische Verschiebung durch die Erhöhung der Anregungsleistung zu beobachten. Durch eine Erhöhung der Messtemperatur kommt es lediglich zu einer geringen Rotverschiebung von wenigen meV. Dieses intensitäts- und temperaturabhängige Verhalten ist charakteristisch für einen exzitonischen Übergang (EX) (siehe Tab. 3.1). Das niederenergetische Lumineszenzmaximum zeigt dagegen die typische Abhängigkeit eines Donator-Akzeptor-Übergangs (DA). Mit zunehmender Anregungsleistung ist eine deutliche Blauverschiebung erkennbar und mit der Erhöhung der Messtemperatur eine gut sichtbare Rotverschiebung.

Das sich mit der Selenisierungstemperatur ändernde Lumineszenzverhalten der Solarzellen deutet ebenfalls auf eine Änderung der Stöchiometrie des Absorbermaterials. Die Änderung der Lumineszenz von einem Donator-Akzeptor-Übergang zu mehreren Übergängen, bei denen auch exzitonische Übergänge auftreten, ist wiederum mehrfach beim Übergang von Cu-armen zu Cu-reichen Absorberschichten beobachtet worden [BSALS01, SR10].

Zur detaillierteren Charakterisierung der dominanten Lumineszenzmaxima wurde die Inten-

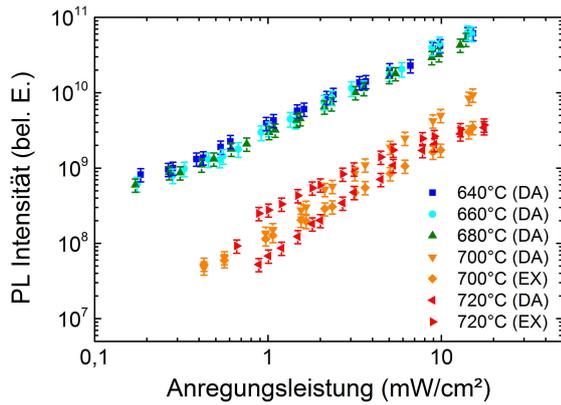


Abbildung 9.9: Grafische Auftragung der Lumineszenzintensität als Funktion der Anregungsleistung der Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie.

	k	
	DA	EX
640°C	1,03 ± 0,02	
660°C	1,14 ± 0,02	
680°C	1,07 ± 0,01	
700°C	1,19 ± 0,02	1,52 ± 0,02
720°C	1,04 ± 0,06	1,47 ± 0,05

Tabelle 9.4: Lumineszenzintensität als Funktion der Anregungsleistung der Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie.

sität und die energetische Position der Maxima über der Anregungsleistung aufgetragen. Die Änderung der Intensität und die energetische Verschiebung erlauben eine genauere Zuordnung der einzelnen Übergänge zu physikalischen Modellen [SR10]. Darüber hinaus ist die Höhe der energetischen Verschiebung ein Maß für den Grad der Kompensation und die Amplitude der Potentialfluktuationen im Absorber. In Abbildung 9.9 ist die Lumineszenzintensität der Solarzellen der ersten Hochtemperaturserie über der Anregungsleistung aufgetragen. In Tabelle 9.4 ist der Exponent k aus Gleichung 3.7 für die einzelnen Lumineszenzmaxima aufgelistet. Im Vergleich der einzelnen Donator-Akzeptor-Übergänge sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Der Exponent k liegt bei allen Zellen leicht oberhalb von $k = 1$. Theoretisch sollte der Exponent für Donator-Akzeptor-Übergänge $k < 1$ sein [SLZ92, BSALS01, SR10]. Allerdings ist die Leistungsabhängigkeit für DA-Übergänge vergleichsweise komplex. Der Exponent k ist temperaturabhängig und kann dadurch Werte größer als eins annehmen [SR10]. Die exzitonenischen Übergänge zeigen dagegen einen deutlich höheren k -Wert. Allerdings erreicht dieser auch nicht den theoretischen Wert von knapp zwei [SR10]. Der Wert von $k = 2$ kann allerdings nur erreicht werden, wenn die Konzentration an freien Elektronen und Löchern proportional zur Anregungsleistung ist. Durch das gleichzeitige Auftreten von nicht strahlender Rekombination und anderen optischen Übergängen ist für k ein Wert kleiner als zwei zu erwarten [SLZ92, SR10]. In Abbildung 9.10 ist die energetische Position der Lumineszenzmaxima als Funktion der Anregungsleistung dargestellt. In Tabelle 9.5 ist der Parameter β entsprechend Gleichung 3.10 aufgelistet, der die mittlere energetische Verschiebung der Maxima pro Größenordnung der Anregungsleistung beschreibt. Werte für $\beta \geq 10$ meV/Dekade sind typisch für stark kompensierte Halbleiter und den daraus resultierenden Quasi Donator-Akzeptor-Übergängen [BSALS01, SR10]. Bei den Solarzellen, die bei $T_S \leq 680^\circ\text{C}$ selenisiert wurden, ist eine kleine Verringerung der leistungsabhängigen Verschiebung β mit zunehmender Selenisierungstemperatur zu erkennen. Eine mögliche Ursache für die Verringerung von β ist die Zunahme des Kupferanteils im Verhältnis zu Gallium und Indium (siehe Tab. 9.3) und die daraus resultierende Abnahme der Kompensation bzw. die Amplitudenverringerng der Potentialfluktuationen [BSALS01].

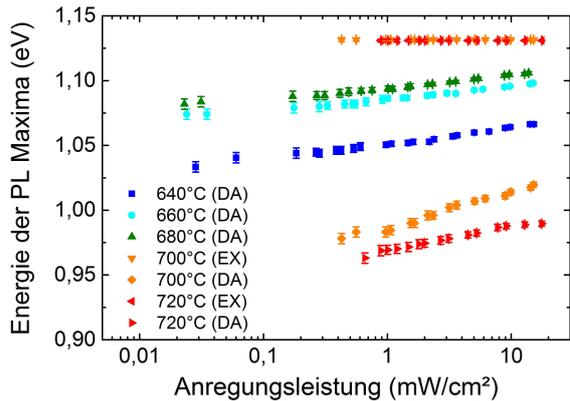


Abbildung 9.10: Grafische Auftragung der Energie der Lumineszenzmaxima als Funktion der Anregungsleistung der Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie.

	β (meV/Dekade)	
	DA	EX
640°C	$14,1 \pm 0,2$	
660°C	$10,7 \pm 0,3$	
680°C	$10,8 \pm 0,2$	
700°C	$27,5 \pm 1,0$	$0,0 \pm 0,2$
720°C	$18,0 \pm 0,8$	$0,0 \pm 0,2$

Tabelle 9.5: Energetische Verschiebung der Lumineszenzmaxima als Funktion der Anregungsleistung der Solarzellen aus der ersten Hochtemperaturserie.

Bei Temperaturen $T_S \geq 700^\circ\text{C}$ erhöht sich β für den niederenergetischen Donator-Akzeptor-Übergang deutlich. Trotz der erhöhten Nettodotierung durch den erhöhten Kupferanteil im Absorber und der damit verbundenen verringerten Kompensation scheinen sich stärkere Potentialfluktuationen ausgebildet zu haben. Für den exzitonen Übergang ergibt sich durch die konstante Position des Maximums bei der Veränderung der Anregungsleistung $\beta = 0$.

9.1.4 Zusammenfassende Diskussion der ersten Hochtemperaturserie

Im sequentiellen Prozess kommt es im Allgemeinen zur Ausbildung eines deutlich ansteigenden Galliumprofils zum Rückkontakt [BKH⁺96, LAL⁺12, JfCT⁺13, WHH⁺14]. Das dadurch fehlende Gallium am Frontkontakt sorgt für eine Verringerung der Leerlaufspannung und somit zu einer Verringerung der Effizienz der Solarzellen [WMR05, GB07, LGF⁺10]. Darüber hinaus beeinflussen lokale Inhomogenitäten und die daraus resultierenden Bandlückenfluktuationen ebenfalls die Effizienz. Eine Erhöhung der Prozesstemperatur während der Absorberbildung kann zu einer homogeneren Galliumverteilung [BKH⁺96, KHHS12, LAL⁺12] und zu einer Reduzierung von Inhomogenitäten durch die Verringerung der Potentialfluktuationen führen. Zudem begünstigt eine erhöhte Temperatur die Bildung großer Körner [STC⁺14].

In der ersten Hochtemperaturserie konnte im Temperaturbereich der zweiten Selenisierungsstufe von $640^\circ\text{C} \leq T_S \leq 720^\circ\text{C}$ ²⁹ keine homogenere Galliumverteilung im Absorber gemessen werden. Mit quantitativen EDX-Messungen an Lamellen wurde jeweils ein gleichmäßiger Anstieg der Galliumkonzentration (GGI) von 0,23 zu 0,32 gemessen. Im Vergleich mit der Literatur fällt auf, dass der integrale Galliumgehalt niedriger ist als der in aktuellen Rekordzellen [JHW⁺14a]. Eine Erhöhung der Galliumkonzentration während der Abscheidung der Vorläuferschicht könnte somit bereits zu einer Steigerung der Leerlaufspannung führen. Trotz der konstanten Galliumverläufe kommt es ab einer Selenisierungstemperatur von $T_S \geq 700^\circ\text{C}$ zu einer erheblichen Verringerung der Effizienz der Solarzellen durch einen Einbruch der

²⁹ reale Temperaturen auf der Substratoberfläche ca.: $550^\circ\text{C} \leq T_S \leq 620^\circ\text{C}$

Leerlaufspannung und der Kurzschlussstromdichte. Obwohl sich die Galliumkonzentration am Frontkontakt mit steigender Selenisierungstemperatur nicht ändert, deuten die Lumineszenzuntersuchungen auf eine Aufweitung der Bandlücke hin.

Qualitative EDX-Messungen zeigen neben einer konstanten integralen Galliumkonzentration eine signifikante Erhöhung des Cu/(Cu+Ga)-Verhältnisses. Trotz der konstanten Zusammensetzung der Vorläuferschichten kommt es zu einer Verringerung von Gruppe-III-Elemente, sodass die zunächst Cu-armen Vorläuferschichten mit zunehmender Temperatur während der Absorberbildung Cu-reich werden. Der Kupferreichtum führt zu einer Aufweitung der Bandlücke um einige 10 meV. Diese Bandlückenaufweitung in Abhängigkeit des Kupfergehalts wurde bereits für CuInSe₂- [GRL⁺12] und CuGaSe₂-Schichten [Sch02] beobachtet. Trotz der vergrößerten Bandlücke kommt es allerdings zu einer Verringerung der Leerlaufspannung [Sch02, SGR⁺13]. Siebentritt et al. [SGR⁺13] begründen den Einbruch der Leerlaufspannung mit einer erhöhten Grenzflächenrekombination an der CdS/Absorber-Grenzfläche. Bedingt durch die hohe Dotierung kommt es vermehrt zu einer tunnelunterstützten Rekombination am pn-Übergang. Die erhöhte Nettodotierung der Cu-reichen Solarzellen bzw. der Solarzellen, die bei einer erhöhten Selenisierungstemperatur prozessiert wurden, konnte auch mit Kapazitäts-Spannungs-Messungen nachgewiesen werden. Obwohl die p-Dotierung in CIGSe-Schichten vor allem durch die Kupferleerstellen hervorgerufen wird [ZWZKY98, DHM⁺99, BSALS01], steigt bei Cu-armen Schichten bis zum Erreichen des Stöchiometriepunktes die Anzahl an unbesetzten Kupferleerstellen [GRL⁺12], da V_{Cu} bei Kupferarmut zunehmend mit Gruppe-III-Elementen besetzt werden, welche Donatorzustände bilden. Somit sinkt mit zunehmendem Kupfergehalt die Kompensation der durch V_{Cu} hervorgerufenen p-Dotierung und die Nettodotierung steigt. Aufgrund der erhöhten Dotierung kommt es zu einer Verringerung der Raumladungszone, was ein Grund für die in der externen Quanteneffizienz sichtbar schlechtere Sammlung der freien Ladungsträger ist, welche im Absorber generiert werden. Eine Verringerung der Quanteneffizienz mit steigendem Kupfergehalt wurde ebenfalls in der Dissertation von S. Schuler für CuGaSe₂ gezeigt [Sch02].

Die Abnahme der für CIGSe-Schichten üblichen Kompensation erklärt zudem das Verhalten der Lumineszenzspektren. Mit der Abnahme der Kompensation in den Cu-reichen Schichten verschiebt sich das Lumineszenzmaximum zu höheren Energien, da die Amplitude der Potentialfluktuationen abnimmt [DHM⁺99]. Zudem sind bei den Cu-reichen Schichten mehrere Lumineszenzmaxima erkennbar. Ein vergleichbares Verhalten der Lumineszenz mit zunehmendem Kupfergehalt wurde bereits mehrfach für CuInSe₂- und CuGaSe₂-Schichten veröffentlicht [BSALS01, SRZLS04, SR10]. Das Auftreten unterschiedlicher Übergänge im Vergleich zwischen Cu-reichen und Cu-armen Schichten kann mit einem sich ändernden Defektmodell erklärt werden. So zeigten Siebentritt et al. [Sie02, SRZLS04] bei CuGaSe₂-Schichten, dass das Intensitätsverhältnis zweier Donator-Akzeptor-Übergänge mit dem Kupfergehalt variiert.

Die Ursache für den Kupferreichtum in den Schichten, welche bei Temperaturen $T_S \geq 700^\circ\text{C}$ selenisiert wurden, ist ein Verlust von Gruppe-III-Elemente. Dieser entsteht vor allem, wenn

während der Selenisierung zu wenig Selen angeboten wird. Da die Phasen- und Absorberbildung durch die Temperaturerhöhung schneller abläuft [Pur10] ist es entscheidend, ausreichend Selen zur Verfügung zu stellen. Kommt es zu einem Selenmangel während der Prozessierung, so bilden sich flüchtige In_2Se - [PAL⁺98, JBRR87, KSYK95] bzw. Ga_2Se -Phasen [LRR⁺95, NDMG10, Mor13] wodurch ein Verlust von Gruppe-III-Elementen entsteht. Für die Prozessierung bei hohen Temperaturen über 700°C ist daher besonders darauf zu achten, dass ausreichend Selen angeboten wird. Darüber hinaus weist die mit zunehmender Selenisierungstemperatur anwachsende MoSe_2 -Schicht darauf hin, dass die Absorberbildung bereits vor Beendigung der zweiten Stufe vollständig abgeschlossen ist. Durch die Temperaturerhöhung ist also eine Reduzierung der Prozesszeit möglich, welche bei der zweiten Hochtemperaturserie umgesetzt wurde [Oer14].

9.2 Zweite Hochtemperaturserie

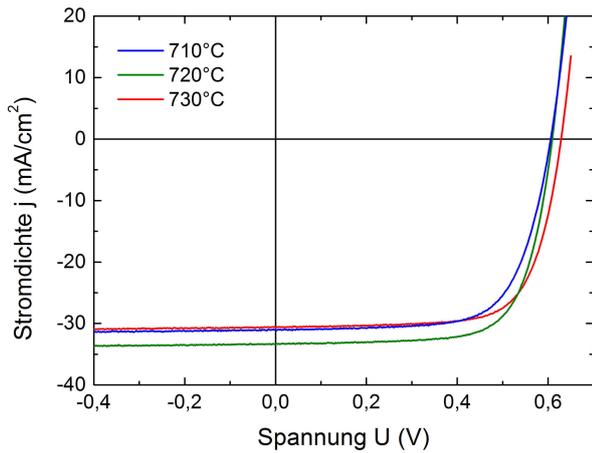
Mit den Ergebnissen aus der ersten Hochtemperaturserie (Kapitel 9.1) wurde der Prozess für eine zweite Serie angepasst. Zunächst wurde zur Erhöhung des integralen Galliumgehalts ein anderes Cu/Ga-Mischtarget verwendet, mit einem Mischverhältnis $\text{Cu/Ga} = 70/30$. Darüber hinaus wurde die zweite Selenisierungsstufe angepasst. Dabei wurde insbesondere der Selendruck erhöht, um den Verlust von Gruppe-III-Elementen zu unterdrücken und die Absorberbildung mit der gewünschten Stöchiometrie zu unterstützen [LSLZ06]. Zudem wurde die Haltezeit auf bis zu 2 min deutlich verkürzt (siehe Kapitel 4), da die Absorberbildung bei den verwendeten Selenisierungstemperaturen von 710°C bis 730°C ³⁰ deutlich schneller abläuft.

9.2.1 Elektrische Charakterisierung der zweiten Hochtemperaturserie

Elektrische Kenndaten der Hochtemperatursolarzellen

In Abbildung 9.11 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der untersuchten Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie dargestellt. In Tabelle 9.6 ist zudem eine Auswahl von Diodenparametern der charakterisierten Solarzellen aufgelistet. Der vollständige Satz der Diodenparameter nach dem Eindiodenmodell ist im Anhang I in Tabelle I.2 gezeigt. Im Vergleich zur ersten Hochtemperaturserie fällt auf, dass im Temperaturbereich von $T_S \geq 700^\circ\text{C}$ gut funktionierende Solarzellen hergestellt werden konnten. Vergleicht man die gut funktionierenden Solarzellen der ersten Serie mit denen der zweiten, so ist eine Steigerung der Leerlaufspannung um 50 - 80 meV zu erkennen. Diese Erhöhung ist vor allem auf den erhöhten Galliumgehalt der Vorläuferschicht zurückzuführen. Gleichzeitig reduziert sich trotz der zu vermutenden Aufweitung der Bandlücke nicht der Strom. Das ist ein deutliches Anzeichen, dass sich zusätzlich die Sammlungseigenschaften verbessert haben. Zudem ist eine Steigerung der Leerlaufspannung mit zunehmender Selenisierungstemperatur von 23 meV erkennbar, die beispielsweise durch eine erhöhte Galliumkonzentration am Frontkontakt hervorgerufen worden sein kann.

³⁰ Reale Temperaturen auf der Substratoberfläche ca.: 620°C bis 650°C .



T_s (°C)	η (%)	FF	V_{OC} (mV)	j_{sc} (mA/cm ²)
710	12,9	0,69	605	31,0
720	14,4	0,71	608	33,3
730	13,7	0,72	628	30,6

Abbildung 9.11: Unter einem AM 1,5-Sonnenspektrum gemessene Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie, bei der die Temperatur der zweiten Selenisierungsstufe zwischen 710°C und 730°C variiert wurde.

Tabelle 9.6: Elektrische Kenndaten der in Abbildung 9.11 dargestellten Kennlinien der zweiten Hochtemperaturserie (vollständige Darstellung der Kenndaten in Tabelle I.2 in Anhang I). Der relative Fehler beträgt jeweils 3% (für V_{OC} 1%).

Darüber hinaus fällt auf, dass in der Auswertung aller bei den Selenisierungstemperaturen prozessierten Solarzellen die Streuung der elektrischen Kenndaten im Vergleich zur ersten Hochtemperaturserie gesunken ist (Abb. I.2 und I.3 in Anhang I).

Externe Quanteneffizienz

Die externe Quanteneffizienz der Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie zeigt keinen signifikanten Einfluss der Selenisierungstemperatur (Abb. 9.12a). Die Quanteneffizienz besitzt den typischen Stufenverlauf im kurzwelligen Bereich durch die Absorption der ZnO-Schicht und des CdS-Puffers, einen geraden Verlauf entsprechend der Absorption im Absorber und einen Abfall bedingt durch die Bandlücke des Absorbers im langwelligen Spektralbereich. Die

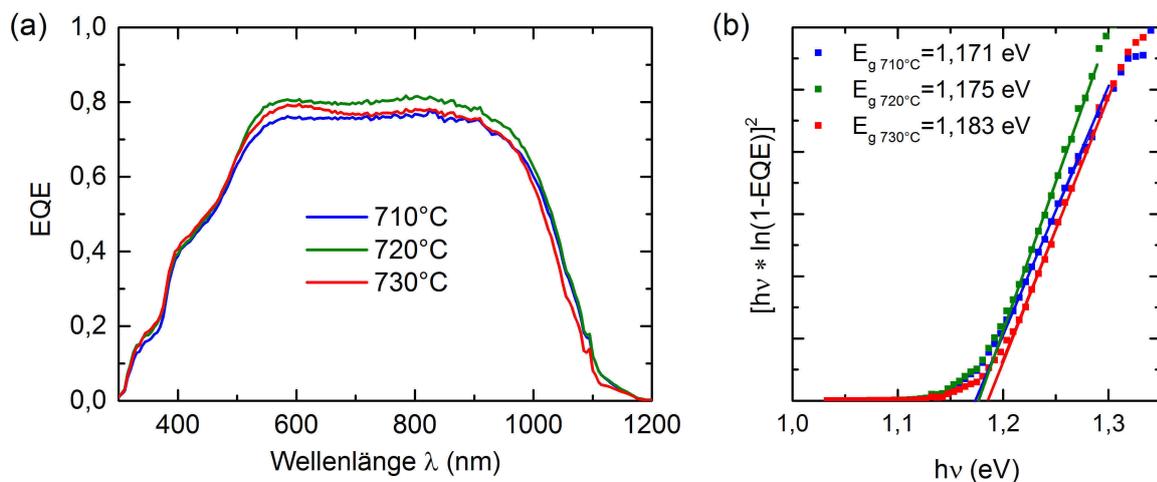


Abbildung 9.12: (a) Externe Quanteneffizienz der Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie; (b) Auftragung von $[hv \times \ln(1-EQE)]^2$ über hv zur Bestimmung der Bandlücke ($E_{G,710^\circ C} = 1,17 \pm 0,01$ eV; $E_{G,720^\circ C} = 1,18 \pm 0,01$ eV; $E_{G,730^\circ C} = 1,18 \pm 0,01$ eV). Der gemessene Strom bezieht sich auf die aktive Fläche der Solarzelle.

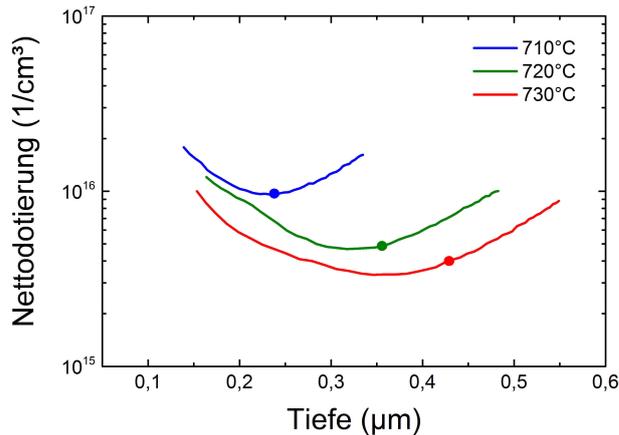


Abbildung 9.13: Nettodotierung als Funktion der Tiefe der Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie. Die Punkte markieren die Weite der Raumladungszone und die Nettodotierung bei 0 V. Gemessen bei einer Temperatur von 300 K und einer Messfrequenz von 100 kHz.

T_S (°C)	Raumladungszone (μm)	Nettodotierung ($1/\text{cm}^3$)
710	$0,24 \pm 0,02$	$(9,56 \pm 0,12) \cdot 10^{15}$
720	$0,36 \pm 0,02$	$(4,86 \pm 0,18) \cdot 10^{15}$
730	$0,42 \pm 0,02$	$(3,91 \pm 0,16) \cdot 10^{15}$

Tabelle 9.7: Nettodotierung und Weite der Raumladungszone der in Abbildung 9.13 vermessenen Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie bei 0 V. Gemessen bei einer Temperatur von 300 K und einer Messfrequenz von 100 kHz.

Absorptionskante ist in Abbildung 9.12b durch die Auftragung von $[\text{hv} \times \ln(1-\text{EQE})]^2$ über hv genauer dargestellt. Die mit linearer Anpassung bestimmten Bandlücken der Absorberschichten zeigen eine Erhöhung der Bandlückenminima mit zunehmender Selenisierungstemperatur. Damit korrelieren diese Ergebnisse sehr gut mit der ansteigenden Leerlaufspannung und verstärken die Vermutung einer homogeneren Galliumverteilung in der Absorberschicht.

Nettodotierung und Weite der Raumladungszone

In Abbildung 9.13 ist die Nettodotierung als Funktion der Tiefe dargestellt. Die in der Abbildung mit einem Punkt markierten Weiten der Raumladungszone und die Nettodotierungen entsprechen den Werten bei einer angelegten Gleichspannung von 0 V und sind in Tabelle 9.7 aufgelistet. Entgegen der ersten Hochtemperaturserie reduziert sich die Nettodotierung mit zunehmender Selenisierungstemperatur, wodurch sich die Raumladungszone weiter in den Absorber ausdehnt. Die ausgedehnte Raumladungszone begünstigt vor allem die Sammlung der durch die Beleuchtung generierten freien Ladungsträger und reduziert die tunnelunterstützte Rekombination an der CdS/Absorber-Grenzfläche [SGR⁺13]. Allerdings fällt auf, dass die Nettodotierung bei allen drei Selenisierungstemperaturen bis zu einem Faktor 2 höher ist als die der funktionierenden Zellen aus der ersten Hochtemperaturserie ($640^\circ\text{C} \leq T_S \leq 680^\circ\text{C}$, Abb. 9.3). Die leicht erhöhte Nettodotierung bewirkt in der Absorberschicht eine Verbesserung der Transporteigenschaften aufgrund der geringeren Defektdichte, geringeren Potentialfluktuationen und die damit verbundene erhöhte Mobilität der Ladungsträger [SGR⁺13, DWH⁺98, GHB⁺01].

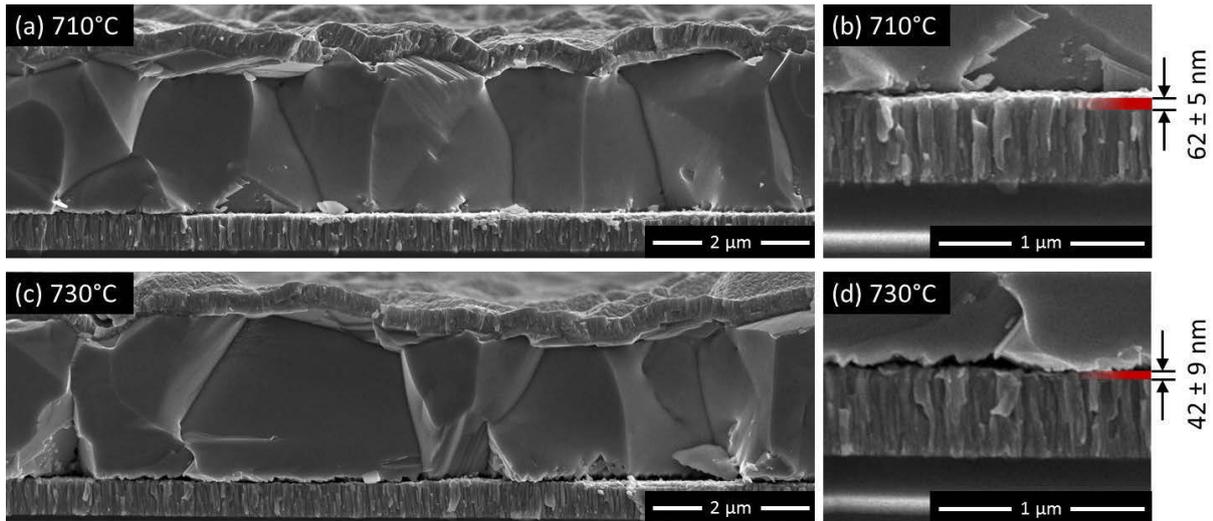


Abbildung 9.14: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchkanten der Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie mit detaillierteren Abbildungen der Absorber/Rückkontakt-Grenzfläche: (a) und (b) 710°C; (c) und (d) 730°C.

9.2.2 Struktur und Stöchiometrie der zweiten Hochtemperaturserie

Morphologie der Solarzellen

In Abbildung 9.14a und c sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchkanten zweier Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie dargestellt. Die Kornstruktur ändert sich nicht als Funktion der Selenisierungstemperatur. Die Ausdehnung der Körner erstreckt sich über die gesamte Schichtdicke und die laterale Ausdehnung beträgt ca. 2 - 3 μm . Damit sollten die Korngrenzen jeweils keinen signifikanten Einfluss auf die Effizienz der Solarzellen haben.

Die Mo/Absorber-Grenzfläche ist in Abbildung 9.14b und d zur genaueren Betrachtung mit erhöhter Vergrößerung dargestellt. Die deutliche Ausprägung der MoSe_2 -Schicht zwischen dem Rückkontakt und dem Absorber ist ein offensichtliches Zeichen dafür, dass die Absorberbildung trotz der verkürzten Haltezeit abgeschlossen ist [KHHS12]. Im Vergleich zur ersten Hochtemperaturserie hat sich bei den vergleichbaren Temperaturen die MoSe_2 -Schichtdicke deutlich reduziert. Trotz erhöhten Selenangebots konnte die Schichtdicke durch die Reduzierung der Haltezeit verringert werden [KHHS12], da bei Selenisierungstemperaturen $T_S > 580^\circ\text{C}$ die Selenisierungsdauer einen größeren Einfluss auf die MoSe_2 -Schichtdicke hat als die Temperatur [ARKB⁺05, KHHS12]. So verringert sich die Dicke der MoSe_2 -Schicht entgegen der ersten Hochtemperaturserie mit zunehmender Temperatur durch die Verringerung der Haltezeit auf ca. 42 nm.

Darüber hinaus fällt auf, dass sich an der MoSe_2 /Absorber-Grenzfläche mit der Erhöhung der Selenisierungstemperatur vermehrt kleine Hohlräume bilden, die den Kontakt zum Rückkontakt verschlechtern. In den Strom-Spannungs-Kennlinien ist allerdings kein Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen erkennbar (Abb. 9.11).

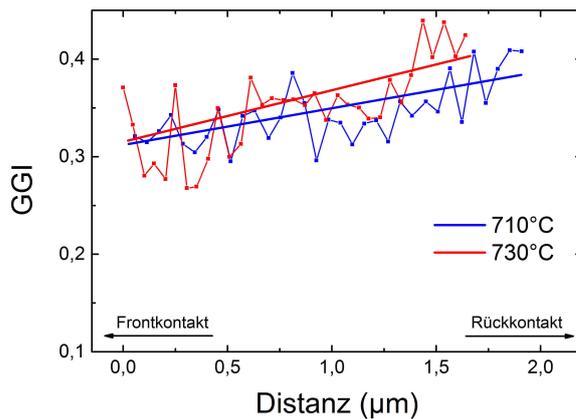


Abbildung 9.15: Mit EDX an Lamellen gemessene Galliumprofile der Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie. Gemessen an ca. 200 nm dicken Lamellen mit einer Elektronenenergie von 30 keV.

T_S (°C)	Ga/Ga+In	Cu/Ga+In
710	$0,31 \pm 0,03$	$0,94 \pm 0,03$
720	$0,31 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,03$
730	$0,32 \pm 0,03$	$0,94 \pm 0,03$

Tabelle 9.8: Integraler Gallium- und Kupfergehalt aus EDX-Messungen der Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie. Gemessen mit einer Elektronenenergie von 20 keV.

Stöchiometrie der Absorberschicht

Ob die Erhöhung der Leerlaufspannung auf eine erhöhte Galliumkonzentration am Frontkontakt zurückzuführen ist, kann anhand quantitativer EDX-Messungen an Lamellen überprüft werden. In Abbildung 9.15 sind die Galliumprofile der Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie dargestellt. Im Vergleich der einzelnen Zellen sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Zwar ist der Galliumgehalt im Vergleich zur ersten Hochtemperaturserie erhöht, allerdings ist diese Erhöhung mit der erhöhten integralen Ga-Konzentration zu begründen. Der Verlauf hat sich dagegen nicht signifikant verändert. Das Galliumprofil steigt vom Front- zum Rückkontakt an, lediglich der Anstieg scheint etwas flacher zu sein als in der ersten Serie. Allerdings lässt sich diese Vermutung im Rahmen der Messgenauigkeit nicht nachweisen.

Der integrale Galliumgehalt (GGI) als Funktion der Selenisierungstemperatur ist wie in der ersten Serie konstant und entspricht der Zusammensetzung, welche bei der Kathodenzerstäubung durch die Targets vorgegeben wurde. Darüber hinaus ist in der zweiten Serie auch der integrale Kupfergehalt im Verhältnis zu den Gruppe-III-Elementen (CGI) nahezu konstant. Damit wurde gezeigt, dass es während der zweiten Selenisierungsstufe nicht zu einem Kupferreichtum in der Absorberschicht kam, wie in der ersten Hochtemperaturserie.

Phasenbildung während der Hochtemperatureselenisierung

In den Diffraktogrammen der zweiten Hochtemperaturserie (Abb. 9.16) sind die gleichen Reflexe zu erkennen wie in der ersten Serie. Allerdings sind die Reflexe der Chalkopyritphasen aufgrund des erhöhten integralen Galliumgehalts um ca. $0,1^\circ$ zu höheren Winkeln verschoben [Sch15a]. Zudem fällt im Vergleich der beiden Serien auf, dass sich die Reflexe der MoSe_2 -Schicht nicht so stark ausprägen und mit steigender Selenisierungstemperatur abnehmen. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit der lokalen Betrachtung der Bruchkanten im Elektronenmikroskop (Abb. 9.14). Die Reduzierung der Haltezeit und die damit geringere Ausbildung der MoSe_2 -Schicht ist somit auch in den Diffraktogrammen sichtbar.

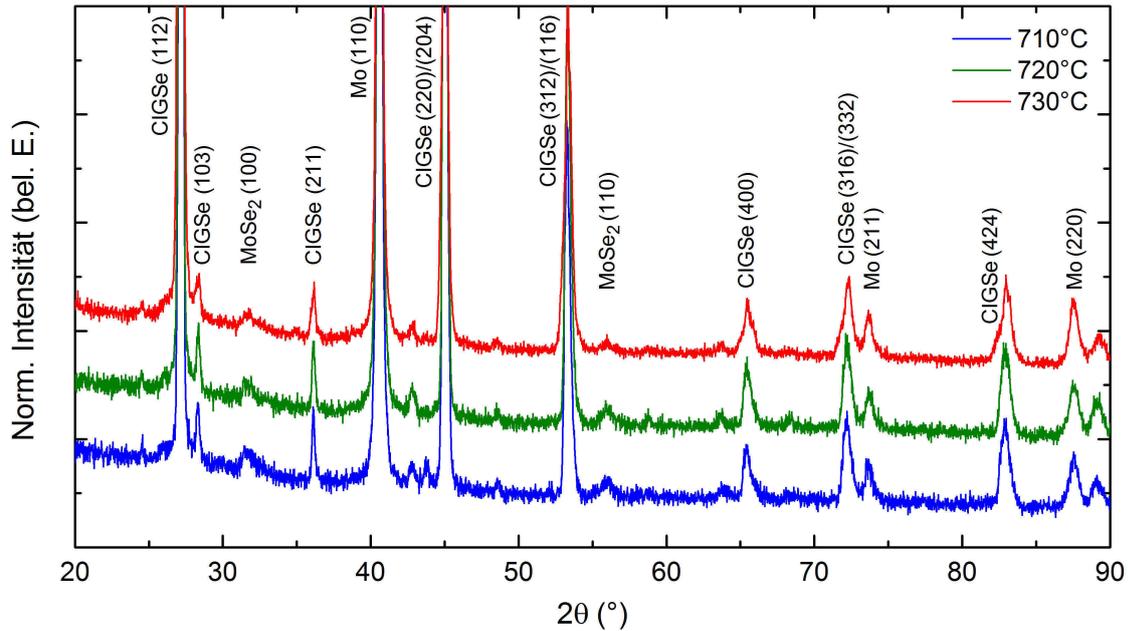


Abbildung 9.16: Auf den Mo-Reflex normierte Röntgendiffraktogramme der Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie mit der Zuordnung der markantesten Chalkopyrit-, Molybdän- und Molybdändiselenidreflexen [VCVC85, CTG⁺96, WKNN01, AVM04, ARKB⁺05, LSLZ06, IBS⁺07, KPAC07, RMK⁺99, JfCT⁺13, WHH⁺14].

9.2.3 Optische Eigenschaften der Absorberschichten

Die erste Hochtemperaturserie zeigte einen signifikanten Einfluss der Selenisierungstemperatur auf die Spektren der Photolumineszenzmessungen. Bei Selenisierungstemperaturen $T_S \geq 700^\circ\text{C}$ kam es aufgrund des Kupferreichtums zur Ausbildung mehrerer Lumineszenzmaxima. Die Lumineszenzspektren der zweiten Hochtemperaturserie (Abb. 9.17) zeigen dagegen jeweils nur ein dominierendes Lumineszenzmaximum. Eine zu erwartende systematische energetische Verschiebung der Lumineszenzmaxima von 27 meV (nach Gleichung 2.1) aufgrund des um 5 % erhöhten integralen Galliumgehalts kann im Rahmen der Absorberhomogenität nicht nachgewiesen werden. Darüber hinaus verschiebt sich allerdings die Lumineszenz zu höheren Energien mit zunehmender Selenisierungstemperatur, entsprechend der Spektren der Cu-armen Solarzellen ($T_S \leq 680^\circ\text{C}$) aus der ersten Serie (Abb. 9.7). Als Ursache für die energetische Verschiebung kann ein zunehmender Kupfergehalt durch die EDX-Messung ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 9.2.2). Da die Anregung bei der Photolumineszenz vor allem sehr oberflächennah erfolgt, ist eine steigende Galliumkonzentration am Frontkontakt eine mögliche Ursache für die energetische Verschiebung der Lumineszenzmaxima, die unter Umständen nicht durch die EDX-Messungen aufgelöst werden konnte.

Zur detaillierteren Untersuchung der Lumineszenz wurden die Lumineszenzspektren als Funktion der Anregungsleistung und der Messtemperatur gemessen. In Abbildung 9.18a ist die Lumineszenz der bei 730°C selenisierten Solarzelle als Funktion der Anregungsleistung dargestellt. In der logarithmischen Darstellung fällt auf, dass offenbar zwei Übergänge zum Lumineszenzsignal beitragen. Neben dem dominanten Maximum bei 1,10 eV ist ein zweites, schwächeres Ma-

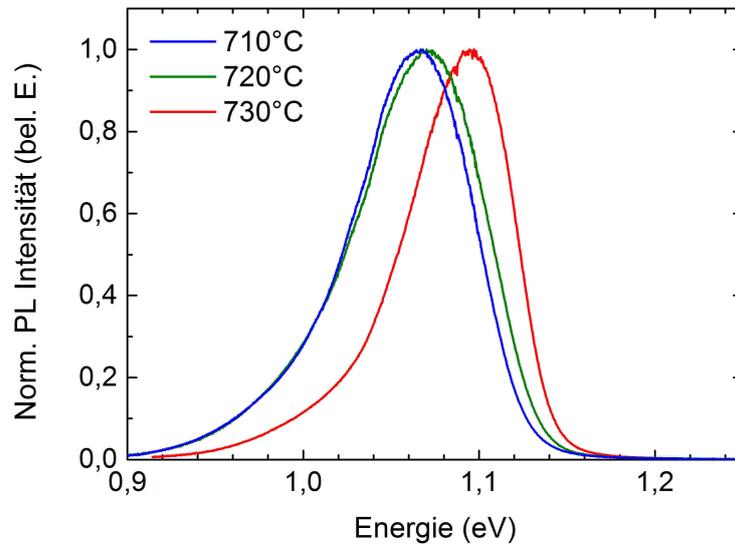


Abbildung 9.17: Photolumineszenzspektren der Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie, bei der die Temperatur der zweiten Selenisierungsstufe zwischen 710°C und 730°C variiert wurde, gemessen bei einer Temperatur von ca. 4 K und einer Anregungsleistung von 480 μW (ca. 16 mW/cm^2).

ximum bei 0,99 eV zu sehen. Das Auftreten mehrerer Maxima wurde bereits von Bacewicz et al. [BZT03] und Shirakata et al. [SOIN09] beobachtet. Beide Übergänge zeigen ein typisches Verhalten eines Donator-Akzeptor-Übergangs (DA). Mit zunehmender Anregungsleistung kommt es zu einer deutlichen Blauverschiebung beider Lumineszenzmaxima um mehrere meV. Dagegen kommt es durch die Erhöhung der Messtemperatur zu einer signifikanten Rotverschiebung um mehrere 10 meV (Abb. 9.18b).

In Abbildung 9.19 wurde die Lumineszenzintensität des dominanten Maximums über der Anregungsleistung aufgetragen. Die Abnahme der Intensität als Funktion der Leistung ermöglicht die Bestimmung des Exponenten k der Gleichung 3.7, die in Tabelle 9.9 aufgelistet sind. Unabhängig von der Selenisierungstemperatur ist der Wert des Exponenten leicht über eins, was ebenfalls typisch für einen Donator-Akzeptor-Übergang ist. Zwar sollte theoretisch $k < 1$

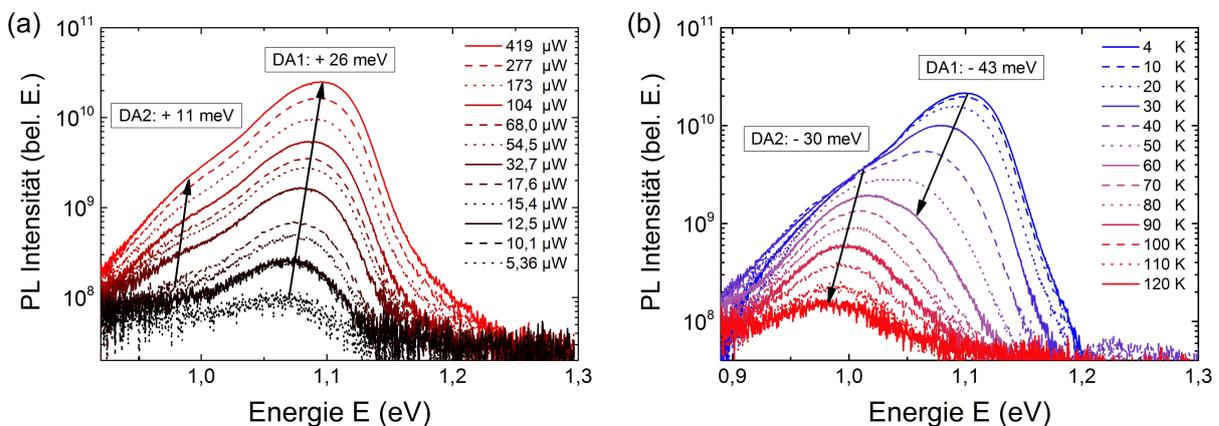


Abbildung 9.18: Photolumineszenzspektren als Funktion von der Anregungsleistung (a) und der Messtemperatur (b) von der Solarzelle aus der zweiten Hochtemperaturserie, die bei einer Temperatur von 730°C in der zweiten Selenisierungsstufe prozessiert wurde ((a) gemessen bei einer konstanten Messtemperatur von ca. 4 K; (b) gemessen bei einer konstanten Anregungsleistung von ca. 480 μW (ca. 16 mW/cm^2)).

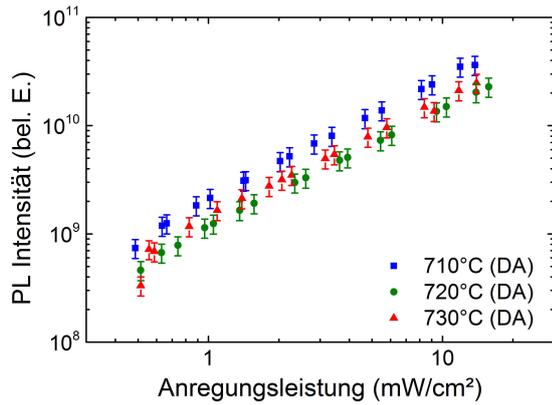


Abbildung 9.19: Grafische Auftragung der Lumineszenzintensität als Funktion der Anregungsleistung der Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie.

	k
	DA
710°C	1,15 ± 0,03
720°C	1,15 ± 0,03
730°C	1,08 ± 0,04

Tabelle 9.9: Lumineszenzintensität als Funktion der Anregungsleistung der Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie.

sein [SLZ92, SR10], allerdings verursacht nicht strahlende Rekombination eine Erhöhung von k . Des Weiteren ist in Abbildung 9.20 die energetische Position des dominanten Donator-Akzeptor-Übergangs als Funktion der Anregungsleistung dargestellt. In Tabelle 9.10 ist β entsprechend Gleichung 3.10 als die mittlere energetische Verschiebung der Maxima pro Größenordnung der Anregungsleistung aufgelistet. Für alle Solarzellen der zweiten Hochtemperaturserie ist β jeweils größer als 10 meV/Dekade. Somit handelt es sich bei den Absorberschichten um stark kompensierte Halbleiter und bei den optischen Übergängen um Quasi Donator-Akzeptor-Übergänge [BSALS01, SR10]. Mit zunehmender Selenisierungstemperatur ist eine geringe Verringerung von β zu beobachten. Eine mögliche Ursache für die Verringerung von β ist eine Zunahme der Absorberhomogenität mit steigender Selenisierungstemperatur. Durch eine Steigerung der Homogenität verringern sich die Amplitude der Potentialfluktuationen durch laterale Stöchiometrieänderungen [BSALS01].

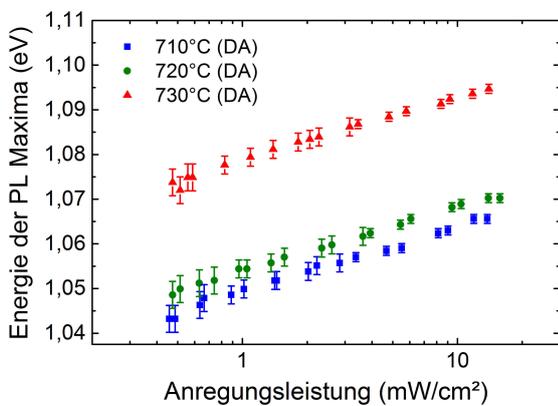


Abbildung 9.20: Grafische Auftragung der Energie der Lumineszenzmaxima als Funktion der Anregungsleistung von den Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie.

	β (meV/Dekade)
	DA
710°C	14,7 ± 0,3
720°C	14,3 ± 0,2
730°C	13,7 ± 0,3

Tabelle 9.10: Energetische Verschiebung der Lumineszenzmaxima als Funktion der Anregungsleistung von den Solarzellen aus der zweiten Hochtemperaturserie.

9.2.4 Zusammenfassende Diskussion der zweiten Hochtemperaturserie

Durch die Erhöhung des Selenangebots in der zweiten Selenisierungsstufe ist es möglich, auch bei Temperaturen größer als 700°C hocheffiziente Solarzellen herzustellen. Im Vergleich zur ersten Hochtemperaturserie konnte die Leerlaufspannung um bis zu 73 mV erhöht werden. Da die Steigerung der Leerlaufspannung nicht allein durch einen um 5 % erhöhten integralen Galliumgehalt erklärt werden kann [WZ95] ist anzunehmen, dass das Galliumprofil bei den Selenisierungstemperaturen von bis zu 730°C (reale Temperatur: ca. 650°C) etwas flacher geworden ist und sich somit mehr Gallium am Frontkontakt befindet. Im Rahmen der Messgenauigkeit der EDX-Messungen an den Lamellen konnte allerdings keine erhöhte Galliumkonzentration am Frontkontakt durch eine homogenere Verteilung nachgewiesen werden, lediglich der Anstieg durch den erhöhten Galliumanteil.

Trotz der Steigerung der Leerlaufspannung ist die Stromdichte der Solarzellen konstant geblieben. Da durch die Aufweitung der Bandlücke weniger Photonen absorbiert werden können, deutet das entweder auf eine bessere Sammlung der generierten Ladungsträger im Absorber oder auf eine verringerte Rekombination hin. Die Messungen der externen Quanteneffizienz zeigen jedoch keine signifikanten Unterschiede in der Sammlung der Ladungsträger. Dagegen ist im Vergleich zur ersten Serie eine Erhöhung der Füllfaktoren und eine Verringerung der Diodenidealitätsfaktoren zu erkennen (Vergleich Tabelle I.1 & I.2 im Anhang I). Vor allem die niedrigeren Idealitätsfaktoren suggerieren eine verringerte Rekombination an der Absorber/Puffer-Grenzfläche [WH91, BK05]. Darüber hinaus deutet die Verringerung der Nettodotierung mit der Erhöhung der Selenisierungstemperatur auf eine Vergrößerung der Raumladungszone hin, die nicht wie in der ersten Hochtemperaturserie auf ein Kupferreichtum zurückzuführen ist. Durch die größere Raumladungszone wird die tunnelunterstützte Rekombination verringert [SGR⁺13]. Eine mögliche Ursache für die Verringerung der Nettodotierung ist eine geringe Defektdichte durch eine gesteigerte Homogenisierung des Absorbers. Diese Vermutung wird durch die intensitätsabhängigen Photolumineszenzmessungen bestätigt, die eine leichte Reduzierung der Potentialfluktuationen zeigen.

Durch die Erhöhung der Selenisierungstemperatur ist es notwendig, die Haltezeit der zweiten Stufe zu reduzieren. Die erste Hochtemperaturserie hat gezeigt, dass sich mit zunehmender Temperatur die MoSe_2 -Schicht bei gleichbleibender Selenisierungsdauer stärker ausbildet. Da bei Selenisierungstemperaturen $T_S > 580^{\circ}\text{C}$ die Selenisierungsdauer einen größeren Einfluss auf die MoSe_2 -Schichtdicke hat als die Temperatur [ARKB⁺05, KHHS12], muss die Haltezeit deutlich reduziert werden. In der zweiten Hochtemperaturserie wurde diese schrittweise auf bis zu 2 min reduziert. Da sich nach dieser Zeit trotzdem noch eine MoSe_2 -Schicht ausbildet, ist anzunehmen, dass die Absorberbildung bereits abgeschlossen ist [KHHS12]. Durch die Reduzierung der Haltezeit konnte die MoSe_2 -Schichtdicke wieder auf ca. 42 nm verringert werden. Dies zeigt sich auch in den Röntgendiffraktogrammen durch die Reduzierung der Reflexintensität.

9.3 Zusammenfassende Diskussion der zweiten Selenisierungsstufe

In der zweiten Selenisierungsstufe werden die Binärphasen und die einzelnen bereits gebildeten Chalkopyritphasen vollständig in die Absorberschicht umgewandelt. Dabei spielt vor allem die Selenisierungstemperatur eine entscheidende Rolle. In der Literatur wurde bereits mehrfach ein signifikanter Einfluss der Temperatur auf das Galliumprofil und somit auf die Effizienz der Solarzelle gezeigt. Da sich im sequentiellen Prozess in der Regel zu wenig Gallium am Frontkontakt befindet, sind geringe Leerlaufspannungen eine Folge. Um dies zu ändern, sollte durch eine Temperaturerhöhung während der zweiten Selenisierungsstufe das Ineinanderdiffundieren von Indium und Gallium gefördert werden [LSLZ06, LGW11, KHHS12].

In den mit EDX an Lamellen gemessenen Galliumprofilen ist allerdings kein signifikanter Einfluss der Selenisierungstemperatur auf das Galliumprofil zu erkennen. Lediglich der Vergleich zwischen den beiden Serien zeigt eine leicht homogenere Galliumverteilung in der zweiten Serie. Diese Homogenisierung kann jedoch nicht eindeutig auf die Selenisierungstemperatur zurückgeführt werden, da in der zweiten Serie zusätzlich der integrale Galliumgehalt erhöht wurde. Einen Einfluss der Temperatur auf das Galliumprofil wurde bereits von Basol et al. [BKH⁺96], Liang et al. [LAL⁺12] und Kim et al. [KHHS12] gezeigt, allerdings in einem Temperaturbereich von 425°C bis 575°C. In den beiden Hochtemperaturserien, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, variiert die Selenisierungstemperatur allerdings bei höheren Temperaturen zwischen 640°C und 730°C (reale Temperaturen: 550°C und 650°C). Offensichtlich hat die Temperatur oberhalb von 550°C nur noch einen geringen Einfluss auf das Galliumprofil.

Mit zunehmender Selenisierungstemperatur wird die Prozesskontrolle immer wichtiger. Vor allem das Selenangebot ist für die Absorberbildung und dessen Eigenschaften von entscheidender Bedeutung [KK15]. Durch die schneller ablaufende Absorberbildung bei höheren Selenisierungstemperaturen kann es durch einen Selenmangel zum Verlust von Gruppe-III-Elementen kommen. Bei Selenmangel bilden sich zunehmend flüchtige Metallselenidphasen [PK14], die beispielsweise das Cu/(Ga+In)-Verhältnis verändern. Somit bilden sich unter Selenmangel In₂Se- [PAL⁺98, JBRR87, KSYK95] bzw. Ga₂Se-Phasen [LRR⁺95, NDMG10, Mor13], welche die Schicht verlassen können. Das dadurch ansteigende Cu/Ga+In-Verhältnis verändert die Eigenschaften der Solarzelle maßgeblich. In der ersten Hochtemperaturserie kam es aufgrund des Selenmangels während der Selenisierung zur Bildung einer Cu-reichen Absorberschicht mit deutlichen Einbußen in der Effizienz der Solarzellen. Dieser Selenmangel konnte in der zweiten Hochtemperaturserie durch die Erhöhung des Selendruckes ausgeglichen werden.

Da die Absorberbildung bei höheren Temperaturen schneller abläuft, bildete sich in der ersten Hochtemperaturserie eine mit zunehmender Selenisierungstemperatur anwachsende MoSe₂-Schicht aus. Weil sich die MoSe₂-Schicht in der Regel erst ausbildet, wenn die Absorberbildung abgeschlossen ist [KHHS12], kann die Selenisierungsdauer reduziert werden. In der zweiten Hochtemperaturserie war es möglich, die Haltezeit der zweiten Selenisierungsstufe bis auf zwei Minuten zu verkürzen.

10 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird der sequentielle Zweistufenprozess für die Prozessierung von Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzellen detailliert untersucht. Dieser industrienaher Prozess ermöglicht durch die Aufteilung der Selenisierung in zwei Stufen mehr Variationsmöglichkeiten, um mittels Prozessparametern die Phasenbildung zu beeinflussen. Vor allem die Verteilung von Gallium ist von großer Bedeutung für die Leerlaufspannung sowie für die Sammlung der Ladungsträger und somit für die Effizienz der Solarzelle.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Prozessschritte und deren Einfluss auf die Schichtstruktur und die Galliumverteilung im Detail untersucht:

- Die Abscheidung der metallischen Vorläuferschichten und die Möglichkeit bereits während der Abscheidung die Morphologie der späteren Absorberschicht zu beeinflussen.
- Der Einfluss der ersten Selenisierungsstufe auf die Zelleigenschaften. Dabei wurde vor allem die Temperatur in der ersten Stufe variiert. Abbruchexperimente von teilselenisierten Vorläuferschichten ermöglichten die genaue Charakterisierung dieser Stufe.
- In der zweiten Stufe wurde in zwei Hochtemperaturserien sowohl der Einfluss der Prozesstemperatur als auch der Haltezeit untersucht.

Zur detaillierten Untersuchung der einzelnen Schichten nach jedem Teilprozess war es notwendig, eine Messmethode zu entwickeln, die es ermöglicht mit einer hohen Ortsauflösung die Schichten zu charakterisieren. Da zur Anregung der K-Linien für die energiedispersiver Röntgenspektroskopie die Elektronenenergie nicht reduziert werden konnte, musste das Anregungsvolumen geometrisch verringert werden. Durch die Präparation von dünnen Lamellen wurde ein Großteil der Volumens geometrisch abgeschnitten. Dadurch wurde bei einer Lamellendicke von 50 nm eine laterale Auflösung ca. 25 nm erreicht.

Darüber hinaus ermöglicht die EDX-Messung an dünnen Lamellen die quantitative Bestimmung der Elementkonzentration. Bei dünnen Lamellen kann die Fluoreszenz und die Reabsorption von emittierten Röntgenquanten vernachlässigt werden. Damit ist die EDX-Intensität lediglich von der Ordnungszahl der Elemente abhängig und somit proportional zur Konzentration. Der Proportionalitätsfaktor konnte mit Hilfe einer Solarzelle mit bekannter tiefenabhängiger Zusammensetzung bestimmt werden. Damit war es möglich, die Galliumkonzentration mit hoher Auflösung in Abhängigkeit der Schichttiefe lokal zu bestimmen.

Ebenso wurde mit der Kathodolumineszenz an dünnen Lamellen der Galliumgradient sichtbar gemacht. Darüber hinaus zeigten die Lumineszenzuntersuchungen deutliche Inhomogenitäten innerhalb von Körnern, welche die Effizienz von Solarzellen maßgeblich beeinflussen können. Zudem konnte an den untersuchten Korngrenzen an den mit einem Ionenstrahl präparierten Oberflächen und Querschnitten keine wie in der Literatur beobachtete Rotverschiebung nachgewiesen werden.

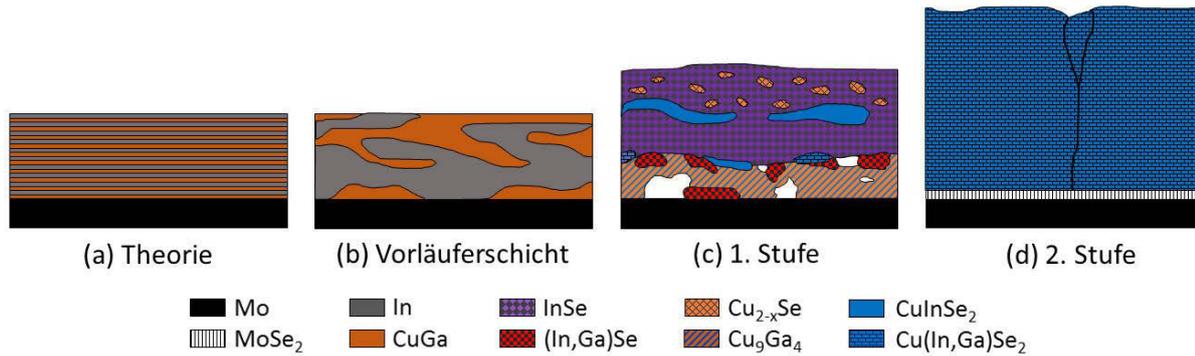


Abbildung 10.1: Schematische Zusammenfassung der Messergebnisse hinsichtlich der Schichtstruktur während der einzelnen Prozessschritte: (a) Schichtfolge der metallischen Vorläuferschichten; (b) Stöchiometrie der abgeschiedenen Vorläuferschichten; (c) Schichtstruktur nach der ersten Selenisierungsstufe; (d) Schichtstruktur nach der zweiten Selenisierungsstufe.

Während der Abscheidung der Vorläuferschichten wurde versucht, durch eine veränderte Abscheidegeometrie den Galliumgradienten in den resultierenden CIGSe-Solarzellen zu beeinflussen. Dafür wurden die Schichtdicken der einzelnen Metallschichten variiert. An Lamellen der fertig prozessierten Solarzellen konnte allerdings kein Einfluss der Abscheidegeometrie auf die Galliumverteilung nachgewiesen werden. Es bildete sich jeweils ein konstanter Anstieg des Galliums zum Rückkontakt aus. Als Ursache wurde eine vollständige Durchmischung der Vorläuferschichten während der Kathodenerstäubung identifiziert (Abb. 10.1b). Um diese Durchmischung zu reduzieren, ist es notwendig den Energieeintrag während der Kathodenerstäubung zu minimieren. Die kann durch eine Reduzierung der Abscheideleistung erfolgen oder durch die Kühlung des Substrats.

Um den Einfluss der ersten Selenisierungsstufe auf die darauf folgende Absorberbildung zu untersuchen, wurde die Temperatur der ersten Stufe variiert. In den elektrischen Kenndaten der fertig prozessierten Solarzellen zeigte sich ein signifikanter Einfluss der Temperatur. Mit zunehmender Selenisierungstemperatur stieg die Leerlaufspannung bei gleichzeitiger Abnahme der Kurzschlussstromdichte. Die daraus getroffene Annahme, dass durch die Temperaturerhöhung das Gallium homogener in der Schicht verteilt wurde, konnte mit quantitativen EDX-Messungen an dünnen Lamellen bestätigt werden. Zur detaillierteren Untersuchung wurde die Selenisierung bei zwei Proben nach der ersten Stufe abgebrochen und die Schichten detailliert charakterisiert. An elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Bruchkanten und Lamellen zeigte sich ein deutliches Schichtsystem, das nicht dem der Vorläuferschichten entspricht. Mit EDX-Messungen konnte eine Entmischung der Metallselenide und einer CuGa-Legierung nachgewiesen werden. Zudem konnte mit XRD-Messungen nachgewiesen werden, dass sich nach der ersten Stufe bereits Chalkopyritphasen gebildet haben. Mit zunehmender Temperatur kommt es vermehrt zur Bildung von Ga-haltigen Selenid- und Chalkopyritphasen. Das zeigte sich auch in den EDX-Messungen an Lamellen durch den teilweisen Abbau der CuGa-Phase und dem Einbau von Selen in diese Schicht, was bei der niedrigen Temperatur nicht nachgewiesen werden konnte. Durch hochauflösende Kathodolumineszenzmessungen an

dünnen Lamellen konnte erstmals an einem Querschnitt gezeigt werden, dass die Bildung von CIGSe-Phasen an den Grenzflächen der hier nachgewiesenen Schichten stattfindet (Abb. 10.1c). Die erste Selenisierungsstufe bietet somit durch die Änderung der Selenisierungstemperatur und die damit verbundene geänderte Phasenkinetik in der zweiten Stufe eine Möglichkeit, das Galliumprofil im sequentiellen Prozess zu verändern. Für einen optimalen Galliumgradienten von CIGSe-Solarzellen ohne Schwefel am Frontkontakt ist eine Substrattemperatur von ca. 365°C zu wählen. Bei dieser Temperatur sorgt die erhöhte Galliumkonzentration am Frontkontakt für eine Steigerung der Leerlaufspannung bei gleichzeitiger unterstützender Sammlung durch einen mäßigen Galliumgradienten.

Die zweite Selenisierungsstufe wurde in zwei Serien untersucht, wobei die erste Stufe nicht variiert wurde. In der ersten Hochtemperaturserie wurde lediglich die Temperatur während der zweiten Selenisierungsstufe erhöht. Es zeigte sich, dass es bei gleich bleibendem Selendruck aufgrund des schneller ablaufenden Prozesses zu einem Selenmangel kommt. Dadurch bilden sich flüchtige Metallselenide und es kommt zum Verlust von Gruppe-III-Elementen. Zudem zeigte sich bei konstant gehaltener Selenisierungsdauer und ansteigender Temperatur eine sehr stark ausprägende MoSe₂-Schicht am Rückkontakt, welche einen Einfluss auf die Zelleigenschaften haben kann.

In der zweiten Serie wurde sowohl der Selendruck als auch die Selenisierungsdauer angepasst. Es hat sich gezeigt, dass dadurch auch bei einer Substrattemperatur von 650°C sehr gut funktionierende Solarzellen hergestellt werden können. Ein direkter Einfluss der Temperatur in der zweiten Stufe auf die Galliumverteilung konnte nicht nachgewiesen werden. Lediglich die elektrischen Kenndaten beider Hochtemperaturserien zeigten mit zunehmender Selenisierungstemperatur eine geringere Streuung. Die dadurch anzunehmende gesteigerte Homogenität der Absorberschichten konnte mit intensitätsabhängigen Lumineszenzuntersuchungen bestätigt werden. Ein weiterer Vorteil der Temperaturerhöhung ist die Reduzierung der Prozesszeit, welche vor allem bei der industriellen Anwendung von großer Bedeutung ist.

Der geringe Einfluss der Selenisierungstemperatur auf das Galliumprofil der Solarzellen in der zweiten Stufe kann durch eine erhöhte Natriumkonzentration hervorgerufen werden. Durch die Erhöhung der Temperatur erhöht sich die Natriumabgabe aus dem Glassubstrat [LKP01]. Es ist anzunehmen, dass durch die geringe Diffusionsgeschwindigkeit mit Natrium die Interdiffusion von Gallium und Indium gehemmt wird [RBK⁺03, LWP14]. Um den Einfluss der temperaturabhängigen Natriumabgabe des Glassubstrats auszugleichen, kann die Schichtdicke bzw. der Abscheidendruck des Mo-Rückkontaktes an die Selenisierungstemperatur angepasst werden [Oer12]. Eine bessere Kontrolle über die Natriumkonzentration im Absorber kann durch eine definierte Na-haltige Vorläuferschicht ermöglicht werden, wobei die Natriumdifusion aus dem Glassubstrat mit einer Barrierschicht unterdrückt wird. Es ist anzunehmen, dass dann auch in der zweiten Selenisierungsstufe der Galliumgradient beeinflusst werden kann.

A Leerlaufspannung in Abhängigkeit von der Bandlücke

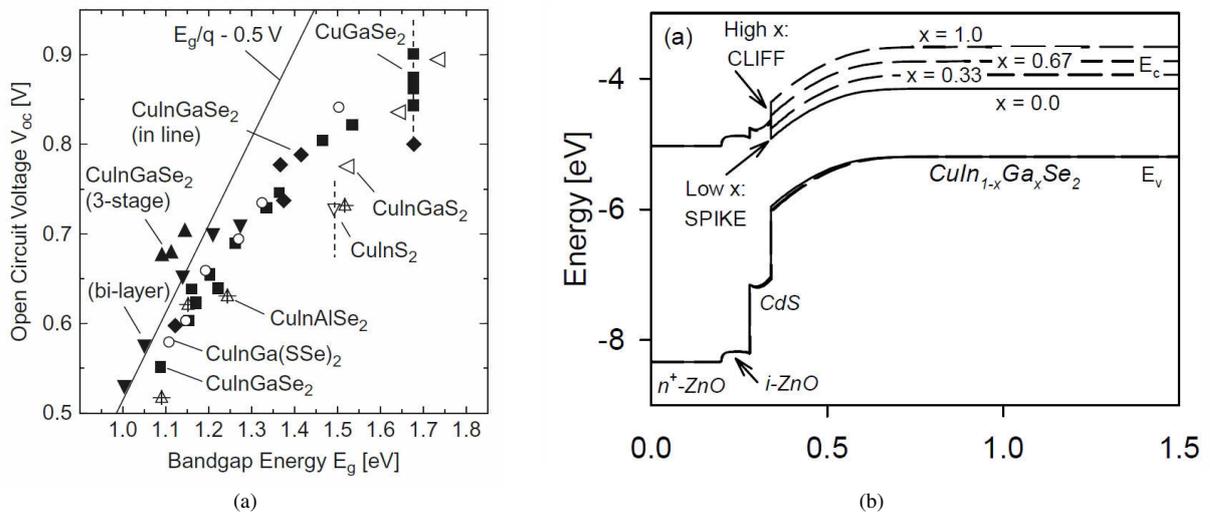


Abbildung A.1: (a) Leerlaufspannung verschiedener Kupfer-Chalkopyrite mit variierender Bandlücke der Absorberschichten [MMC12]. (b) Simuliertes Banddiagramm einer CdS/CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-Solarzelle mit verschiedenen Ga-Konzentrationen x (unter Beleuchtung) [Pud05].

B Theoretisches Anregungsvolumen und Anregungsdichte

B.1 Anregungsvolumen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie

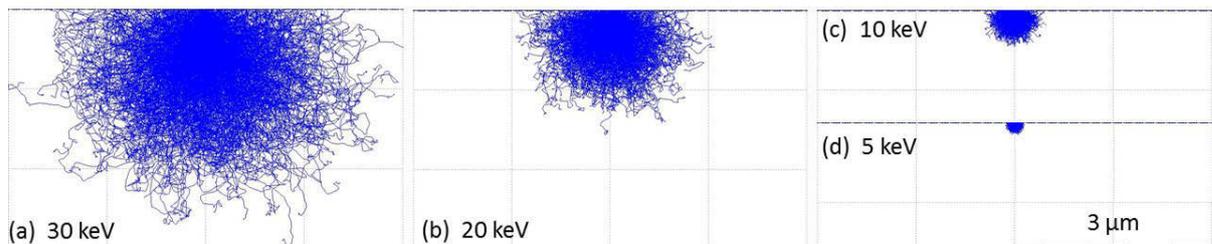


Abbildung B.1: Anregungsvolumen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie. Monte Carlo Simulationen mit dem Programm *CASINO* v2.42 [DCJ⁺07]. (a) 30 keV; (b) 20 keV; (c) 10 keV; (d) 5 keV.

B.2 Mittlere Anregungsdichte mit Kanaya-Okayama-Reichweite

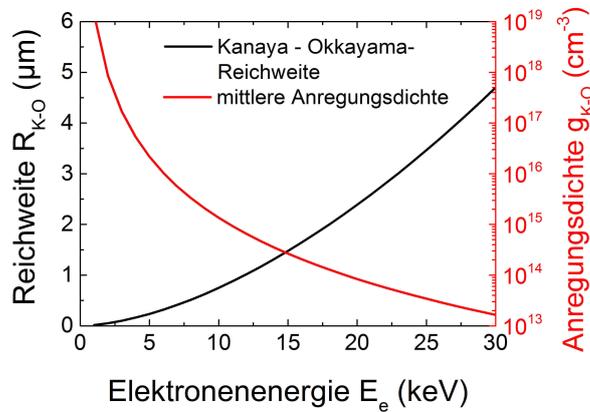


Abbildung B.2: Kanaya-Okayama-Reichweite und mittlere Anregungsdichte nach Gleichungen 3.1 und 3.2 ($A = 81,2$; $Z = 35,4$; $\rho = 5,85 \text{ g cm}^{-3}$; $E_{ELP} = 3 \cdot 1,15 \text{ eV}$; $n = \frac{1}{2} Y_{be} = 0,17$).

B.3 Anregungsdichte aus 3D Energieverlustprofilen

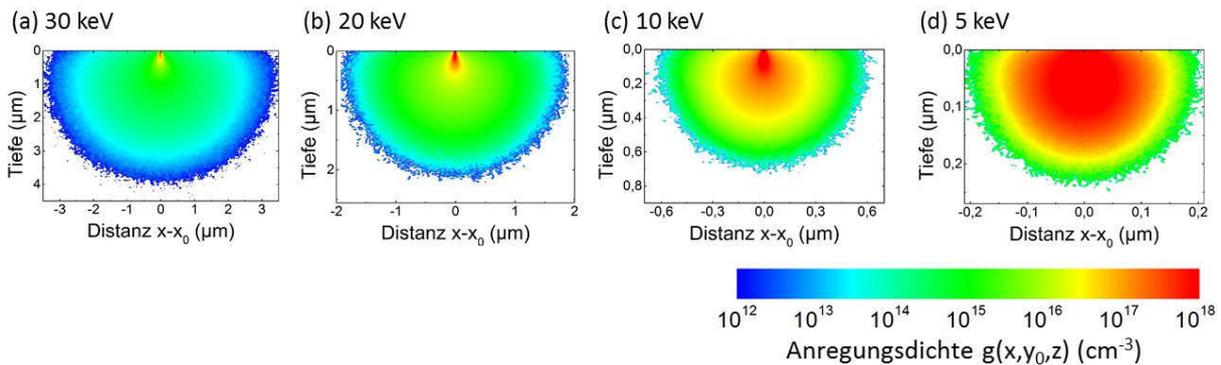


Abbildung B.3: Aus den mit *CASINO* v2.42 simulierten Energieverlustprofilen berechnete Anregungsdichte entlang der y_0 -Ebene in Abhängigkeit von der Energie der senkrecht zur Oberfläche eingestrahlt Elektronen von 5 - 30 keV. Die Simulationen erfolgten mit 10^7 Elektronen in einer ausreichend dicken $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$ -Schicht.

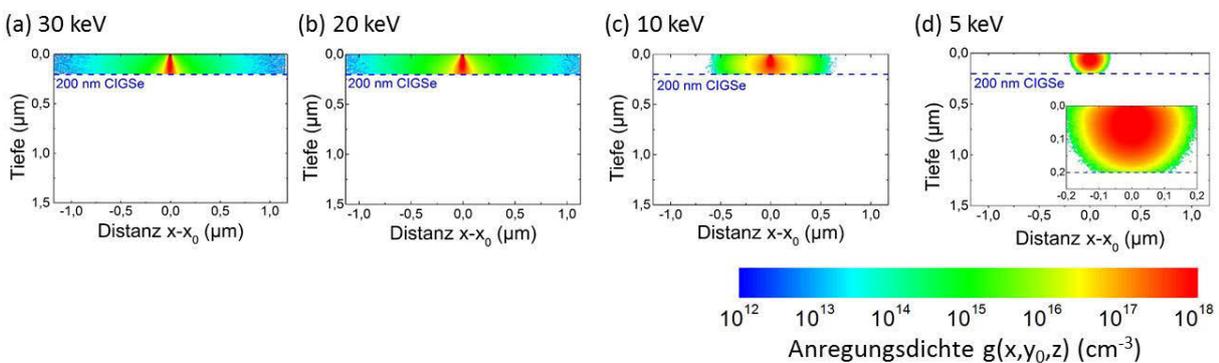


Abbildung B.4: Aus den mit *CASINO* v2.42 simulierten Energieverlustprofilen berechnete Anregungsdichte entlang der y_0 -Ebene in Abhängigkeit von der Energie der senkrecht zur Oberfläche eingestrahlt Elektronen von 5 - 30 keV. Die Simulationen erfolgten mit 10^7 Elektronen in einer 200 nm dicken Lamelle.

C Prozessparameter

C.1 Prozessparameter zur Abscheidung des Rück- und Frontkontaktes und der Fensterschicht

Kontakt	Schicht	Element	Schicht- dicke (nm)	Druck	Dauer	Leistung
				p_{Ar} (mbar)	t (s)	P (W)
Rück- kontakt	1	Mo	100	$2 \cdot 10^{-2}$	100	250
	2	Mo	400	5 bzw. $7 \cdot 10^{-3}$	210	800
Fenster- schicht	1	i:ZnO	70	$2,96 \cdot 10^{-3}$	780	150
	2	Al:ZnO	300	$2,15 \cdot 10^{-2}$	1200	200
Front- kontakt	1	Mo	800	$2 \cdot 10^{-3}$	100	800
	2	Cu	2×400	$1 \cdot 10^{-3}$	2×150	400
	3	Mo	800	$2 \cdot 10^{-3}$	50-60	800

Tabelle C.1: Prozessparameter zur Abscheidung des Rück- und Frontkontaktes, sowie der Fensterschicht. Die zweite Schicht des Rückkontaktes wurde in der ersten Hochtemperaturserie bei höherem Argondruck abgeschieden, um die Na-Diffusion zu erhöhen.

C.2 Selenisierungstemperaturen

Serie	Proben	1. Selenisierungsstufe		2. Selenisierungsstufe	
		T_{sub} (°C)	t (min)	T_{sub} (°C)	t (min)
Vorläufer- schichten	homogenes Ga	360 bzw. 400	4	620	8,5
	+25% Ga am FK	360 bzw. 400	4	620	8,5
	+50% Ga am FK	360 bzw. 400	4	620	8,5
HTS1	640°C	340°C	4	640	8,5
	660°C	340°C	4	660	8,5
	680°C	340°C	4	680	8,5
	700°C	340°C	4	700	8,5
	720°C	340°C	4	720	8,5
HTS2	710°C	375°C	3	710	4
	720°C	375°C	3	720	3
	730°C	375°C	3	730	2

Tabelle C.2: Zusammengefasste Parameter der Selenisierungsprozesse der untersuchten Solarzellen: Substrat-Heizertemperatur T_{sub} ; Haltezeiten t der Substrat-Heizertemperaturen.

D Präparation von Lamellen

Die Verwendung eines Ionenstrahls zur Herstellung dünner Folien und feiner Spitzen ist bereits seit den 1970er Jahren etabliert [Bar70, WSR74]. Die Präparation der untersuchten Lamellen erfolgte mit Ga-Ionen an einer Ionenfeinstrahlanlage (*Helios Nanolab 600i*), entsprechend der Beschreibung von R.M. Langford [Lan06]. Vor dem Freistellen der Lamelle wird eine ca. 1-2 μm dicke Platinschicht aufgebracht. Dazu wird eine organische Verbindung gasförmig in die Kammer eingelassen [$(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_p\text{CH}_3)$] [KBBT13]. Diese Verbindung kann entweder mit dem Elektronenstrahl (EBID³¹) oder mit dem Ionenstrahl (IACVD³²) aufgebrochen werden. Das dadurch frei werdende Platin setzt sich an der Stelle des fokussierten Strahls ab. Um die Probenoberfläche nicht zu beschädigen, wird zunächst der Elektronenstrahl mit einer geringen Beschleunigungsspannung von 3 kV verwendet, darüber kann dann der Ionenstrahl verwendet werden, um die restliche Platinschicht abzuscheiden [VHRR⁺06]. Darauf folgend wird der Bereich um den Platinstreifen mittels Ionenstrahl freigestellt. Die Lamelle hat zu diesem Zeitpunkt eine Dicke von ca. 2 - 5 μm . Um ein eventuelles Ablösen der Absorber vom Rückkontakt vorzubeugen, wird an den Rändern der Lamelle zusätzlich Platin abgeschieden, welches darüber hinaus den Abtransport von Ladungsträgern während späteren Untersuchungen unter dem Rasterelektronenmikroskop fördert. Um die nun freistehende Lamelle vom Substrat zu lösen, wird ein metallischer Mikromanipulator an die Oberkante der Lamelle mittels Platinabscheidung befestigt. Anschließend wird die Lamelle mit Hilfe des Ionenstrahls vom Substrat getrennt (Abb. D.1a) und zur weiteren Ausdünnung mittels Platinabscheidung an einem TEM-Gitter befestigt (Abb. D.1b). Die verwendeten Nickel-Gitter eignen sich vor allem durch die hohe elektrische Leitfähigkeit, gute Wärmeleitfähigkeit und da sich die charakteristische Röntgenstrahlung nicht mit den Linien der Elementen der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle überlagert. Nachdem die Lamelle an dem Nickelgitter befestigt wurde, wird sie schrittweise bis zur gewünschten Lamellendicke ausgedünnt (Abb. D.1c). Um die Schäden an der Oberfläche zu minimieren, wird mit abnehmender Schichtdicke die Beschleunigungsspannung schrittweise von 30 kV auf 8 kV verringert und der Strahlstrom von ca. 230 pA auf ca. 26 pA.

Allerdings entstehen trotz Verringerung der Leistung nano-strukturierte Agglomerate an den freigestellten Oberflächen mit Durchmesser von ca. 50 nm [ARMR⁺12, LSJ⁺12]. EDX-Messungen zeigten in den Nanostrukturen eine deutliche Anreicherung von Cu, bei gleichzeitiger Verringerung der Se-Konzentration [ARMR⁺12, LSJ⁺12]. Durch die vergleichsweise hohe Bindungsenergie von Kupfer (3,50 eV) ist der Abtrag durch das Sputtern am geringsten (Ga: 2,82 eV; In: 2,49 eV und Se: 2,46 eV) [SCGG05]. Zudem weist Kupfer einen vergleichsweise hohen Diffusionskoeffizienten von 10^{-8} - 10^{-9} cm^2/s auf [GCL⁺97]. Um die Ausbildung der Agglomerate zu verringern, wird im letzten Schritt der Ausdünnung zusätzlich XeF₂ als reaktives Gas verwendet [ARMR⁺12, SSO⁺15]. Durch die Verwendung von XeF₂ kann es an der

³¹ engl.: electron beam induced deposition

³² engl.: ion assisted chemical vapor deposition

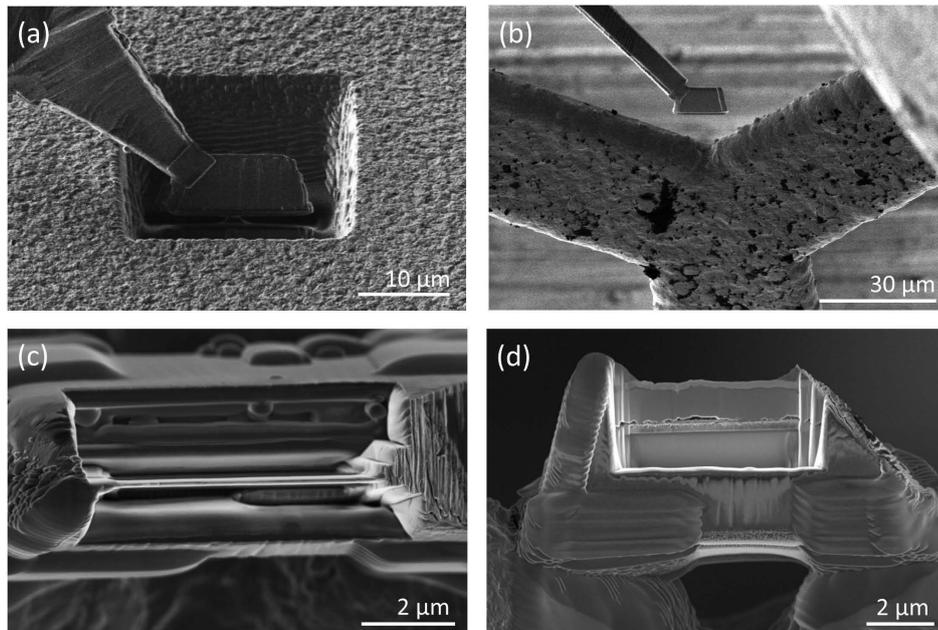


Abbildung D.1: Präparation der Lamellen: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Cu(In,Ga)Se_2 -Lamelle während des Trennens vom Substrat (a), vor dem Befestigen auf dem TEM-Gitter (b) und nach dem schrittweisen Ausdünnen in der Draufsicht (c) und dem Querschnitt (d).

Oberfläche zur Bildung von nicht flüchtigen Kupferfluoriden kommen [LCHL97], welche die Oberflächendiffusion und -mobilität und damit die Bildung der Kupferagglomerate reduzieren [ARMR⁺12].

Da es während der EDX- und CL-Messungen häufig zu Aufladungen der Lamellen kommt [Til13], wurden die in dieser Arbeit untersuchten Lamellen mit einer ca. 50 nm dicken leitfähigen Schicht Kohlenstoff bedampft. Kohlenstoff eignet sich insbesondere durch die geringe Energie seiner charakteristischen Röntgenstrahlung von lediglich $C_K = 277 \text{ eV}$ [TLA⁺09]. Diese Energie kann gut von der charakteristischen Röntgenstrahlung der Elemente der Solarzelle getrennt werden und beeinflusst die Messung der quantitativen Elementkonzentration nicht signifikant.

Zusätzlich beeinträchtigen transmittierten Elektronen die EDX-Messung, welche wiederum Röntgenquanten in der Lamelle und im Probenhalter erzeugen können. In dieser Arbeit wurde ein Probenhalter verwendet, der im Wesentlichen aus Kupfer bestand und mit einer ca. 100 nm dicken Goldschicht beschichtet wurde. Da die Energien der Au_L und Cu_K -Linien energetisch ausreichen, um beispielsweise die In_L -Linie in der Absorberschicht anzuregen, wurde versucht diesen Absorptionseffekt mit einer dicken Kohlenstoffschicht zu unterdrücken. Kohlenstoff eignet sich wiederum durch die geringe Energie seiner charakteristischen Röntgenstrahlung, die nicht von den Absorberelementen absorbiert werden kann. Um eine ausreichend dicke Schicht von mehreren $10 \mu\text{m}$ Kohlenstoff zu deponieren, wurde Leit-C (CCC³³) der Firma *Plano GmbH* verwendet, welches typischerweise zum Befestigen von Proben in Elektronenmikroskopen verwendet wird. Aufgrund der Zusammensetzung entstehen im Leit-C keine zusätzlichen Signale bei der Röntgenanalyse, abgesehen vom Kontinuum (Bremsstrahlung) und der C_K -Linie.

³³ Conductive Carbon Cement

E Versuchsaufbauten

E.1 Photolumineszenzaufbau

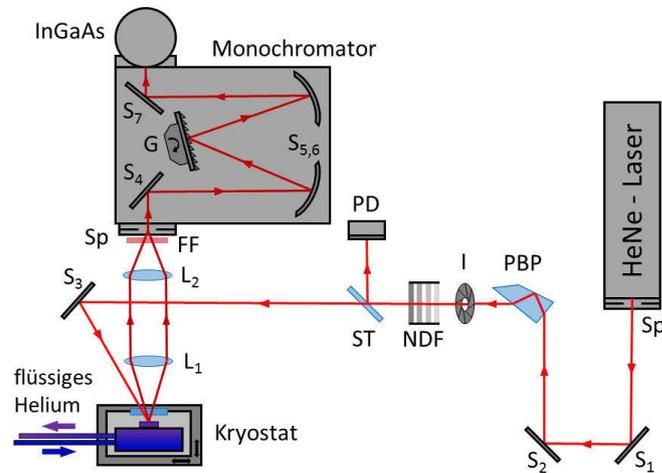


Abbildung E.1: Schematische Darstellung des Photolumineszenzaufbaus: Der HeNe-Laser (kontinuierlich) wird über die Spiegel S_1 und S_2 über ein Pellin-Broca-Prisma (BPP) geführt und mit Hilfe der Irisblende (I) justiert. Die Abschwächung der Laserleistung erfolgt über mehrere Neutrale-Dichte-Filter (NDF), welche nach Bedarf eingesetzt werden. Die Messung der Laserleistung erfolgt über einen Strahlteiler (ST) mit einer Photodiode während der gesamten Messzeit. Der Laserstrahl wird über den Spiegel S_3 in den Kryostat gelenkt, welcher die Probe mit flüssigen Helium auf ca. 4 K abkühlt. Das Lumineszenzsignal der Probe wird mit der Linse L_1 zu einem parallelen Strahl gebündelt und mit der Linse L_2 auf den Eingangsspalt des Monochromators fokussiert. Über die Spiegel S_4 - S_6 wird das Lumineszenzsignal auf ein Blazegitter gelenkt und spektral zerlegt, bevor es von einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten InGaAs-Array detektiert wird.

E.2 Kathodolumineszenzaufbau

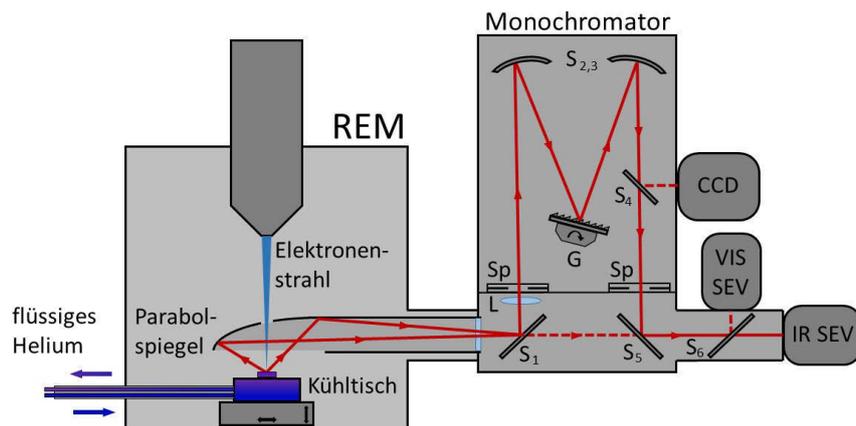


Abbildung E.2: Schematische Darstellung des Kathodolumineszenzaufbaus: Der fokussierte Elektronenstrahl trifft auf die Probe, die sich auf dem Probenhalter des Durchflusskryostats befindet. Die emittierte Strahlung wird mit Hilfe eines Parabolspiegels gesammelt und in den Monochromator gelenkt. Für polychromatische Messungen wird der Strahl durch die herausfahrbaren Spiegel ($S_{1,5}$) direkt auf die Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) gelenkt. Für monochromatische Messungen wird die Strahlung über die Spiegel S_1 und S_2 auf ein Blazegitter gelenkt und spektral zerlegt. Die Detektion erfolgt wahlweise über zwei SEV (für den sichtbaren Spektralbereich sowie den infraroten) oder über eine CCD-Kamera.

F Lumineszenz an Korngrenzen

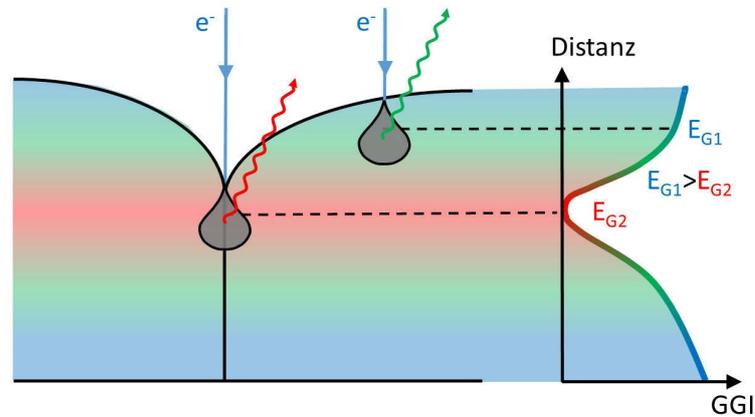


Abbildung F.1: Schematische Darstellung der gemessenen Lumineszenz an Korngrenzen mit geringerer Schichtdicke im Vergleich zum Korn einer CIGSe-Solarzelle mit doppeltem Ga-Gradienten (GGI) zum Front- und Rückkontakt (übertrieben dargestellt).

G Lumineszenz des TEM-Netzes und des Probenhalters

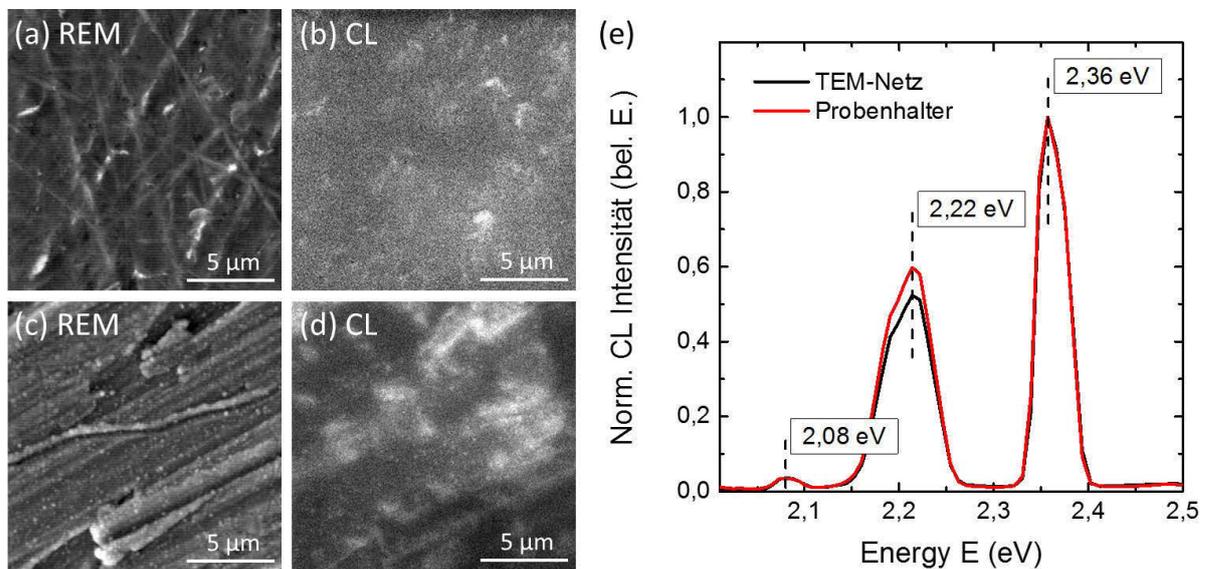


Abbildung G.1: Lumineszenzsignal des TEM-Netzes (Ni), an dem die Lamellen typischerweise befestigt werden und dem Probenhalter (Cu mit Au-Beschichtung): (a) und (b) REM- und Polychromatisches CL-Bild des TEM-Netzes; (c) und (d) REM- und Polychromatisches CL-Bild des Probenhalters; (e) Lumineszenzspektrum des TEM-Netzes und des Probenhalters, gemessen bei einer Temperatur von 4 K, einer Elektronenenergie von 30 keV und einem Strahlstrom von ca. 1 nA.

H Lamellenpräparation von Vorläuferschichtsystemen

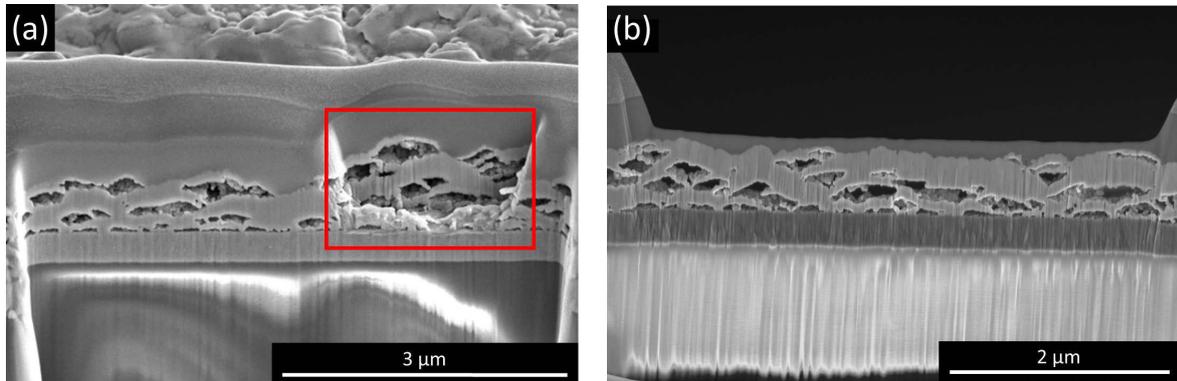


Abbildung H.1: (a) Elektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Galliumionen präparierten Querschnitts eines Vorläuferschichtsystems, präpariert mit einer Beschleunigungsspannung von 16 kV und einem Strahlstrom von 50 pA. Der rot markierte Ausschnitt wurde bei geringerer Intensität präpariert (5 kV, 15 pA). (b) Elektronenmikroskopische Aufnahme einer aus einem Vorläuferschichtsystem präparierten Lamelle.

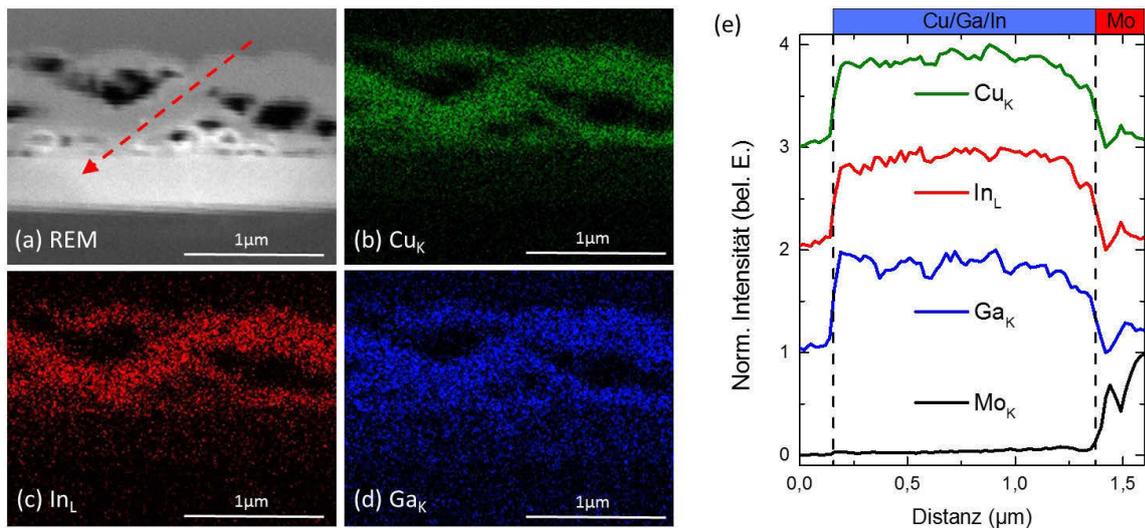


Abbildung H.2: Energiedispersive Röntgenspektroskopie an einer ca. 300 nm dicken Lamelle eines homogen abgeschiedenen Vorläuferschichtsystems: (a) Elektronenmikroskopische Aufnahme des Ausschnitts für die EDX-Messungen (b)-(d) der Elemente: Kupfer (b), Indium (c) und Gallium (d). (e) EDX-Linienscan entlang des Pfeils aus Abbildung (a).

I Elektrische Kenndaten der fertig prozessierten Solarzellen

I.1 Variation der Prozesstemperatur in der ersten Selenisierungsstufe

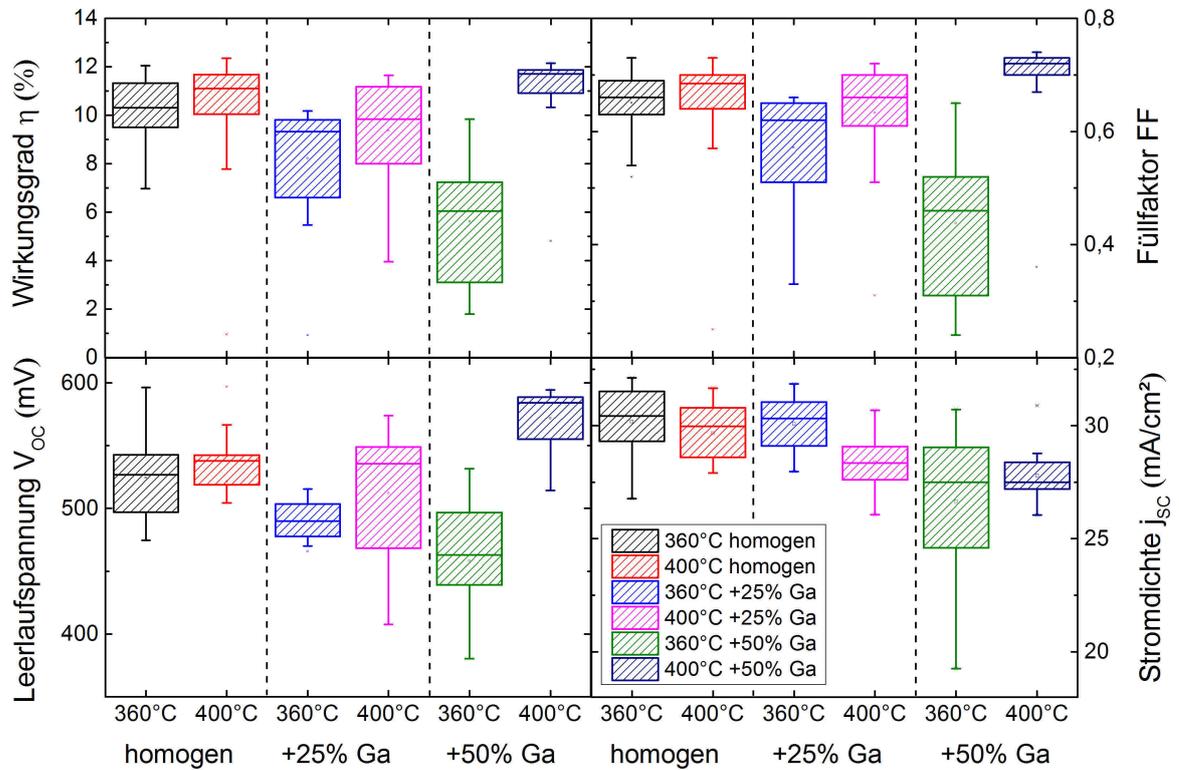


Abbildung I.1: Grafische Darstellung der elektrischen Kenndaten der Solarzellen, welche mit verschiedenen Vorläuferschichten entsprechend Abbildung 4.1 und bei 360°C bzw. 400°C in der ersten Selenisierungsstufe prozessiert wurden: (oben links) Wirkungsgrade; (oben rechts) Füllfaktor; (unten links) Leerlaufspannung; (unten rechts) Kurzschlussstromdichte [Kus14].

I.2 Variation der Prozesstemperatur in der zweiten Selenisierungsstufe

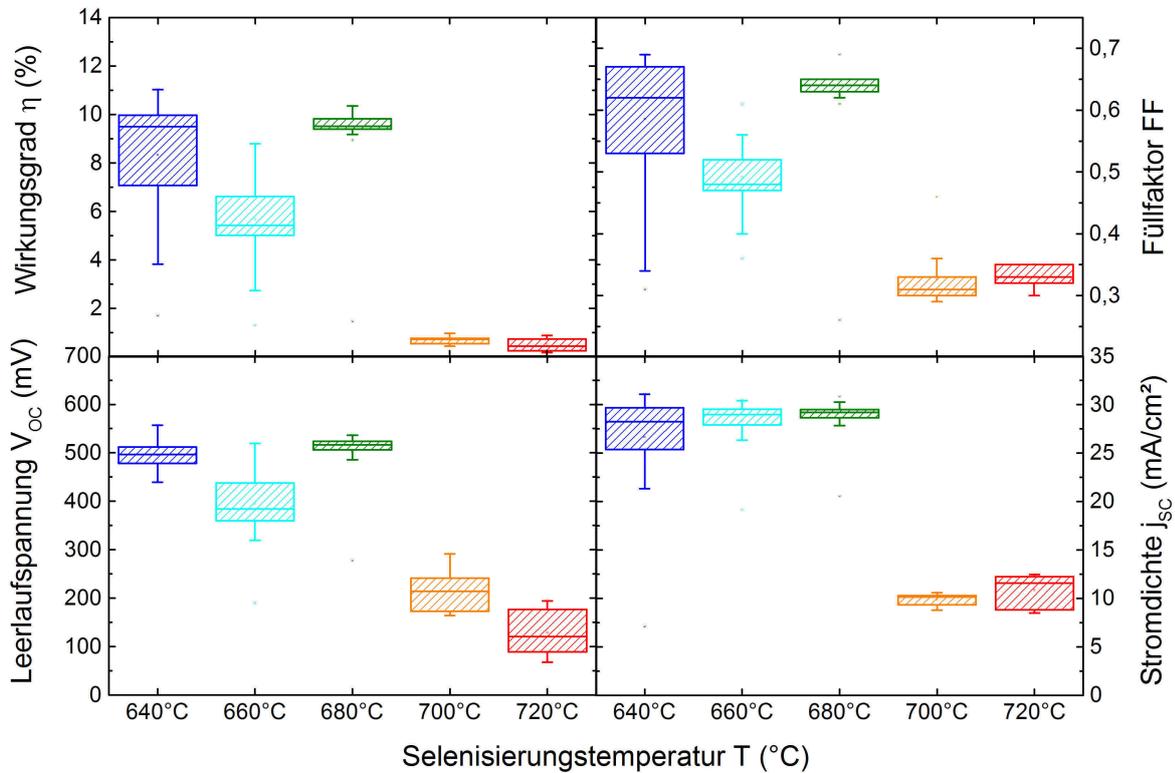


Abbildung I.2: Grafische Darstellung der elektrischen Kenndaten der Solarzellen, welche bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen in der zweiten Selenisierungsstufe prozessiert wurden (erste Hochtemperaturserie): (oben links) Wirkungsgrade; (oben rechts) Füllfaktor; (unten links) Leerlaufspannung; (unten rechts) Kurzschlussstromdichte [Kus14]. Die Kennlinien wurden unter Beleuchtung eines AM 1,5 Sonnenspektrums gemessen.

T_S (°C)	η (%)	FF	V_{OC} (mV)	j_{SC} (mA/cm ²)	n	R_S Ωcm^2	R_P Ωcm^2	j_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
640	11,3	0,63	555	32,3	2,14	0,47	197	1,3
660	11,1	0,63	551	32,4	2,55	0,45	584	7,6
680	12,2	0,66	548	33,7	2,09	0,29	650	1,2
700	1,6	0,41	304	13,2	3,77	0,60	65	80,9
720	1,7	0,43	282	14,8	7,17	0,73	65	118,5

Tabelle I.1: Elektrische Kenndaten der in Abbildung 9.1 dargestellten Kennlinien der ersten Hochtemperaturserie. An diesen Solarzellen wurden alle weiteren Charakterisierungsmethoden angewendet. Der relative Fehler beträgt jeweils 3% (für V_{OC} 1%) und resultiert aus der linearen Anpassung des Leitwerts dj/dV aus den Strom-Spannungs-Kennlinien [Wer88].

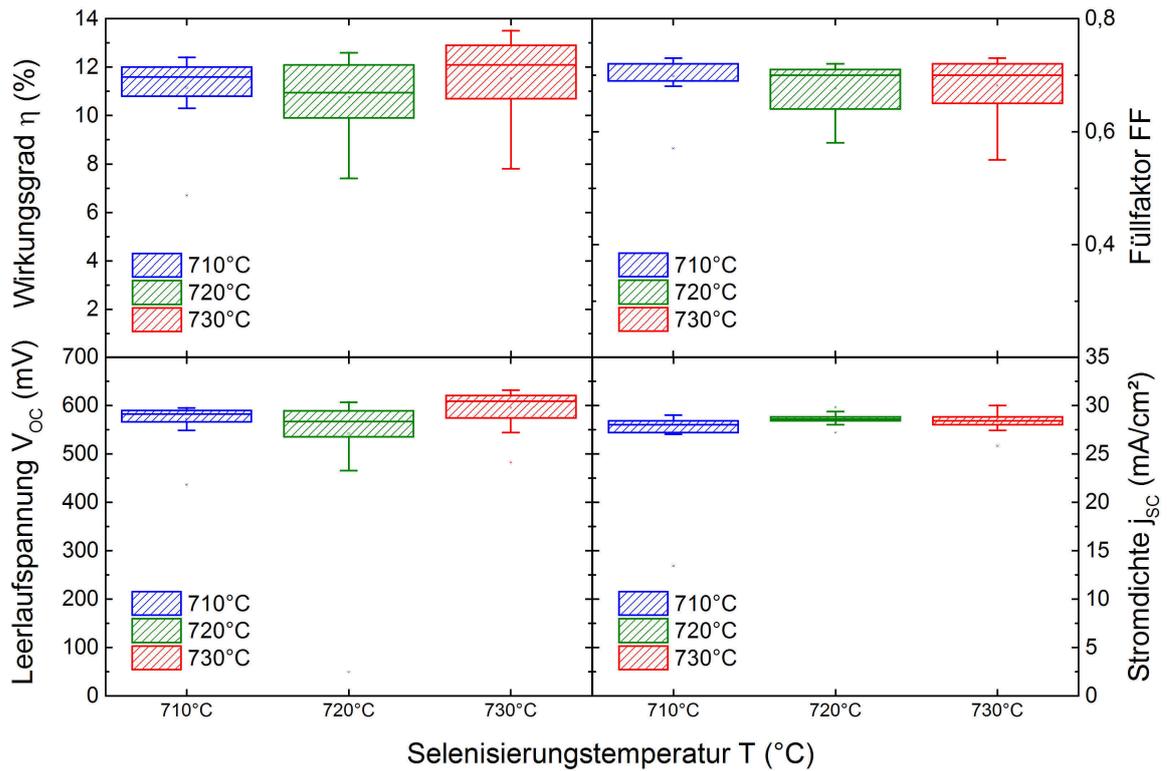


Abbildung I.3: Grafische Darstellung der elektrischen Kenndaten der Solarzellen, welche bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen in der zweiten Selenisierungsstufe prozessiert wurden (zweite Hochtemperaturserie): (oben links) Wirkungsgrade; (oben rechts) Füllfaktor; (unten links) Leerlaufspannung; (unten rechts) Kurzschlussstromdichte [Oer14]. Die Kennlinien wurden unter Beleuchtung eines AM 1,5 Sonnenspektrums gemessen.

T_S (°C)	η (%)	FF	V_{OC} (mV)	j_{SC} (mA/cm ²)	n	R_S Ωcm^2	R_P Ωcm^2	j_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
710	12,9	0,69	605	31,0	2,05	0,42	948	0,35
720	14,4	0,71	608	33,3	1,83	0,25	975	0,09
730	13,7	0,72	628	30,6	1,95	0,19	1048	0,12

Tabelle I.2: Elektrische Kenndaten der in Abbildung 9.11 dargestellten Kennlinien der zweiten Hochtemperaturserie. Die Kennlinien wurden unter einem AM 1,5 Sonnenspektrum gemessen und die Kenndaten auf die aktive Fläche berechnet. An diesen Solarzellen wurden alle weiteren Charakterisierungsmethoden angewendet. Der relative Fehler beträgt jeweils 3% (für V_{OC} 1%) und resultiert aus der linearen Anpassung des Leitwerts dj/dV aus den Strom-Spannung-Kennlinien [Wer88].

J Kathodolumineszenz der ersten Hochtemperaturserie

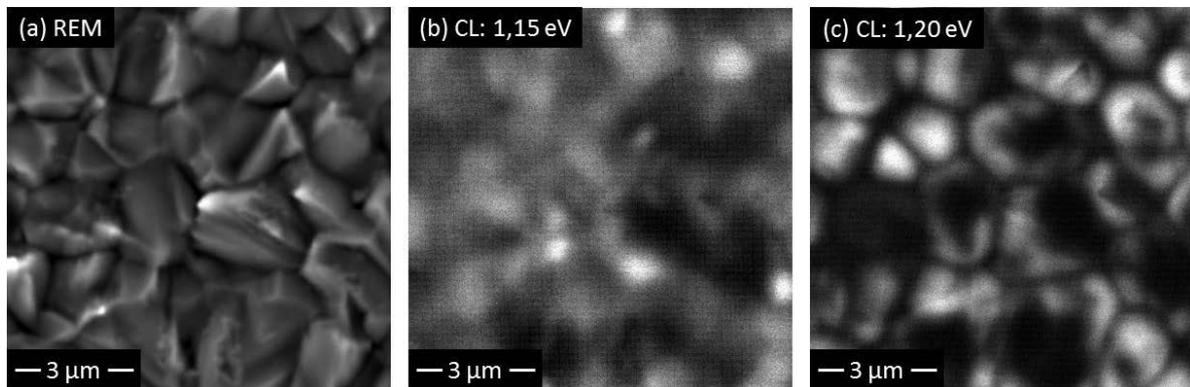


Abbildung J.1: Elektronenmikroskopische Aufnahme (a) und monochromatische Kathodolumineszenzbilder ((b) 1,15 eV und (c) 1,20 eV) der Solarzelle, welche in der zweiten Selenisierungsstufe bei 700°C selenisiert wurde. Gemessen bei einer Elektronenenergie von 10 keV, einem Strahlstrom von ca. 0,5 nA und bei einer Messtemperatur von ca. 10 K. Die Verschiebung der Lumineszenzpeaks im Vergleich zu den Photolumineszenzspektren entsteht durch die unterschiedliche Anregung und Anregungsdichte beider Messmethoden sowie der geringfügig unterschiedlichen Messtemperatur.

Literatur

- [ABD⁺05] ASSMANN, L.; BERNÈDE, J.C.; DRICI, A.; AMORY, C.; HALGAND, E.; MORSLI, M.: Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties. In: *Applied Surface Science* **246** (2005), S. 159–166
- [ACT⁺95] ALBIN, David S.; CARAPPELLA, Jeffrey J.; TUTTLE, John R.; CONTRERAS, Miguel A.; GABOR, Andrew M.; NOUFI, Rommel; TENNANT, Andrew L.: *Recrystallization method to selenization of thin-film Cu(In,Ga)Se₂ for semiconductor device applications*. – US Patent 5436204A (25.Juli 1995)
- [AG15] AG, Manz: *16 Prozent: Manz erzielt neuen Weltrekord bei Wirkungsgrad von CIGS-Dünnschicht-Solarmodulen*. Pressemitteilung vom 27.04.2015, Reutlingen, 2015
- [AGR⁺02] ALONSO, M.I.; GARRIGA, M.; RINCÓN, C.A. D.; E.HERNÁNDEZ; LEÓN, M.: Optical functions of chalcopyrite CuGa_xIn_{1-x}Se₂ alloys. In: *Applied Physics A* **74** (2002), S. 659–664
- [AKDBAS10] AL-KUHAILI, M.F.; DURRANI, S.M.A.; BAKHTIARI, I.A.; AL-SHUKRI, A.M.: Optical constants and thermocoloration of pulsed laser deposited molybdenum oxide thin films. In: *Optics Communications* **283** (2010), S. 2857–2862
- [Alb06] ALBERTS, V.: Structural and in-depth compositional features of homogeneous pentenary chalcopyrite alloys prepared with a reproducible deposition technology. In: *Journal of Applied Physics D* **39** (2006), S. 25–29
- [Alb09] ALBERTS, V.: Band gap optimization in Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)₂ by controlled Ga and S incorporation during reaction of Cu-(In,Ga) intermetallics in H₂Se and H₂S. In: *Thin Solid Films* **517** (2009), S. 2115–2120
- [AMB⁺07] AZULAY, Doron; MILLO, Oded; BALBERG, Isaac; SCHOCK, Hans-Werner; VISOLY-FISHERC, Iris; CAHEN, David: Growth of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by coevaporation using alkaline precursors. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **91** (2007), S. 85–90
- [AOMD98] ARTAUD, M.C.; OUCHEN, F.; MARTIN, L.; DUCHEMIN, S.: CuInSe₂ thin films grown by MOCVD: characterization, first devices. In: *Thin Solid Films* **324** (1998), S. 115–123
- [ARCF⁺11] ABOU-RAS, D.; CABALLERO, R.; FISCHER, C.-H.; KAUFMANN, C.A.; LAUERMANN, I.; MAINZ, R.; MÖNIG, H.; SCHÖPKE, A.; STEPHAN, C.; STREECK, C.; SCHORR, S.; EICKE, A.; DÖBELI, M.; GADE, B.; HINRICHS, J.; NUNNEY, T.; DIJKSTRA, H.; HOFFMANN, V.; KLEMM, D.; EFIMOVA, V.; BERGMAIER, A.; DOLLINGER, G.; WIRTH, T.; UNGER, W.; ROCKETT, A.A.; PEREZ-RODRIGUEZ, A.; ALVAREZ-GARCIA, J.; IZQUIERDO-ROCA, V.; SCHMID, T.; CHOI, P.-P.; MÜLLER, M.; BERTRAM, F.; CHRISTEN, J.; KHATRI, H.; COLLINS, R.W.; MARSILLAC, S.; KÖTSCHAU, I.: Comprehensive Comparison of Various Techniques for the Analysis of Elemental Distributions in Thin Films. In: *Microscopy and Microanalysis* **17** (2011), S. 728–751
- [ARKB⁺05] ABOU-RAS, D.; KOSTORZ, G.; BREMAUD, D.; KÄLIN, M.; KURDES AU, F.V.; TIWARI, A.N.; DÖBELI, M.: Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells. In: *Thin Solid Films* **480-481** (2005), S. 433–438
- [ARKK⁺09] ABOU-RAS, D.; KOCH, C.T.; KÜSTNER, V.; AKEN, P.A. van; JAHN, U.; CONTRERAS, M.A.; CABALLERO, R.; KAUFMANN, C.A.; SCHEER, R.; UNOLD, T.; SCHOCK, H.-W.: Grain-boundary types in chalcopyrite-type thin films and their correlations with film texture and electrical properties. In: *Thin Solid Films* **517** (2009), S. 2545–2549

- [ARKR⁺05] ABOU-RAS, D.; KOSTORZ, G.; ROMEO, A.; RUDMANN, D.; TIWARI, A.N.: Structural and chemical investigations of CBD- and PVD-CdS buffer layers and interfaces in Cu(In,Ga)Se₂-based thin film solar cells. In: *Thin Solid Films* **480 - 481** (2005), S. 118 – 123
- [ARMR⁺12] ABOU-RAS, D.; MARSEN, B.; RISSOM, T.; FORST, F.; BAUER, F.; EFIMOVA, V.; HOFFMANN, V.; A.EICKE: Enhancements in specimen preparation on Cu(In,Ga)(S,Se)₂. In: *Micron* **43** (2012), S. 470 – 474
- [ARSC⁺12] ABOU-RAS, Daniel; SCHMIDT, Sebastian S.; CABALLERO, Raquel; UNOLD, Thomas; SCHOCK, Hans-Werner; KOCH, Christoph T.; SCHAFFER, Bernhard; SCHAFFER, Miroslava; CHOI, Pyuck-Pa; COJOCARU-MIRÉDIN, Oana: Confined and Chemically Flexible Grain Boundaries in Polycrystalline Compound Semiconductors. In: *Advanced energy Materials* **2012(2)** (2012), S. 992 – 998
- [ARSS07] ABOU-RAS, D.; SCHORR, S.; SCHOCK, H. W.: Grain-size distributions and grain boundaries of chalcopyrite-type thin films. In: *Journal of Applied Crystallography* **40** (2007), S. 841 – 848
- [ARSS⁺12] ABOU-RAS, Daniel; SCHAFFER, Bernhard; SCHAFFER, Miroslava; SCHMIDT, Sebastian S.; CABALLERO, Raquel; UNOLD, Thomas: Direct Insight into Grain Boundary Reconstruction in Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ with Atomic Resolution. In: *Physical Review Letters* **108** (2012), S. 075502
- [AS15] (AGEE-STAT), Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien-Statistik: *Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland im Jahr 2014*. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, 2015
- [AVM04] ANDRIESH, A.C.A.M.; VERLAN, V.I.; MALAHOVA, L.A.: Controlled deposition of CIGSE solar cells. In: *Thin Solid Films* **451 - 452** (2004), S. 237 – 240
- [Bar70] BARBER, D.J.: Thin Foils of Non-Metals made for Electron Microscopy by Sputter-Etching. In: *Journal of Material Science* **5** (1970), S. 1 – 8
- [BEDW⁺97] B. EGAAS, Miguel A. C.; DIPPO, P.; WEBB, J.; GRANATA, J.; RAMANATHAN, K.; ASHER, S.; SWARTZLANDER, A.; NOUFI, R.: On the role of Na and modifications to Cu(In,Ga)Se₂ absorber materials using thin-MF (M=Na, K, Cs) precursor layers. In: *IEEE Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record* **26** (1997), S. 359 – 362
- [Ber05a] BERGMANN, Jörg: Rietveld Analysis Program BGMN. In: <http://www.bgmn.de/index.html> (20.04.2015) (2005)
- [Ber05b] BERWIAN, Patrick: *Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Bildungskinetik von CuInSe₂-basierten Halbleiter-Dünnschichten für die Solarzellenherstellung*. Dissertation (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg), 2005
- [BGK⁺96] BÄUME, P.; GUTOWSKI, J.; KURTZ, E.; HOMMEL, D.; LANDWEHR, G.: Intensity-dependent energy and lineshape variation of donor-acceptor-pair bands in highly compensated ZnSe:N. In: *Journal of Crystal Growth* **159** (1996), S. 252 – 256
- [BHB⁺00] BRAUNGER, D.; HARISKOS, D.; BILGER, G.; RAU, U.; SCHOCK, H.W.: Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films. In: *Thin Solid Films* **361 - 362** (2000), S. 161 – 166
- [BK05] BAYHAN, H.; KAVASOGLU, A. S.: Tunnelling enhanced recombination in polycrystalline CdS/CdTe and CdS/Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells. In: *Solid-State Electronics* **49** (2005), S. 991 – 996

- [BKH⁺96] BASOL, Bülent M.; KAPUR, Vijay K.; HALANI, Arvind; LEIDHOLM, Craig R.; SHARP, Jon; SITES, James R.; SWARTZLANDER, Amy; MATSON, Richard; ULLAL, Harin: Cu(In,Ga)Se₂ thin films and solar cells prepared by selenization of metallic precursors. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films* **14**(4) (1996), S. 2251 – 2256
- [BKRR00] BARKSHIRE, Ian; KARDUCK, Peter; REHBACH, Werner P.; RICHTER, Silvia: High-Spatial-Resolution Low-Energy Electron Beam X-Ray Microanalysis. In: *Mikrochimica Acta* **132** (2000), S. 113 – 128
- [BKRR13] BARKSHIRE, Ian; KARDUCK, Peter; REHBACH, Werner P.; RICHTER, Silvia: Extraordinary Sunlight Absorption and One Nanometer Thick Photovoltaics Using Two-Dimensional Monolayer Materials. In: *Nano Letters* **13** (2013), S. 3664 – 3670
- [BO92] BLOOD, P.; ORTON, J.W.: *The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States*. Academic Press, San Diego, 1992
- [BPCD⁺10] BARREAU, N.; PAINCHAUD, T.; COUZINIÉ-DEVY, F.; ARZEL, L.; KESSLER, J.: Recrystallization of CIG-Se layers grown by three-step processes: A model based on grain boundary migration. In: *Acta Materialia* **58** (2010), S. 5572 – 5577
- [BRB⁺12] BHOSALE, J.; RAMDAS, A.K.; BURGER, A.; A.MUNOZ; ROMERO, A.H.; CARDONA, M.; LAUCK, R.; KREMER, R.K.: Temperature dependence of band gaps in semiconductors: Electron-phonon interaction. In: *Physical Review B* **86** (2012), S. 195208
- [BSALS01] BAUKNECHT, A.; SIEBENTRITT, S.; ALBERT, J.; LUX-STEINER, M.Ch.: Radiative recombination via intrinsic defects in Cu_xGa_ySe₂. In: *Journal of Applied Physics* **89**(8) (2001), S. 4391 – 4400
- [BSG⁺00] BAUKNECHT, A.; SIEBENTRITT, S.; GERHARD, A.; HARNEIT, W.; BREHME, S.; ALBERT, J.; RUSHWORTH, S.: Defects in CuGaSe₂ thin films grown by MOCVD. In: *Thin Solid Films* **361-362** (2000), S. 426 – 431
- [BZT03] BACEWICZ, R.; ZUK, P.; TRYKOZKO, R.: Photoluminescence study of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. In: *Opto Electronics Review* **11**(4) (2003), S. 277 – 280
- [Caz89] CAZAUX, J.: Minimum detectable dimension, resolving power and quantification of scanning Auger microscopy at high lateral resolution. In: *Surface and Interface Analysis* **14**(6-7) (1989), S. 354 – 366
- [CBP⁺11] CHIRILA, Adrian; BUECHELER, Stephan; PIANEZZI, Fabian; BLOESCH, Patrick; GRETENER, Christina; UHL, Alexander R.; FELLA, Carolin; KRANZ, Lukas; PERRENOUD, Julian; SEYRLING, Sieghard; VERMA, Rajneesh; NISHIWAKI, Shiro; ROMANYUK, Yaroslav E.; BILGER, Gerhard; TIWARI, Ayodhya N.: Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films. In: *Nature Materials* **10** (2011), S. 857 – 861
- [CDCB⁺11] COUZINIE-DEVY, F.; CADEL, E.; BARREAU, N.; ARZEL, L.; PAREIGE, P.: Atom probe study of Cu-poor to Cu-rich transition during Cu(In,Ga)Se₂ growth. In: *Applied Physics Letters* **99** (2011), S. 232108
- [CKK⁺03] CHUNG, C.H.; KIM, S.D.; KIM, H.J.; ADURODIJA, F.O.; YOON, K.H.; SONG, J.: Phase formation and control of morphology in sputtered Cu–In alloy layers. In: *Solid State Communications* **126** (2003), S. 185 – 190

- [CL75] CLIFF, G.; LORIMER, G.W.: The quantitative analysis of thin specimens. In: *Journal of Microscopy* **103** (1975), S. 203–207
- [CMCAR⁺11] COJOCARU-MIRÉDIN, Oana; CHOI, Pyuck-Pa; ABOU-RAS, Daniel; SCHMIDT, Sebastian S.; CABALLERO, Raquel; RAABE, Dierk: Characterization of Grain Boundaries in Cu(In,Ga)Se₂ Films Using Atom-Probe Tomography. In: *IEEE Journal of Photovoltaics: Conference Record* **1**(2) (2011), S. 207–212
- [CMCWR11] COJOCARU-MIRÉDIN, O.; CHOI, P.; WURZ, R.; RAABE, D.: Atomic-scale characterization of the CdS/CuInSe₂ interface in thin-film solar cells. In: *IEEE Journal of Photovoltaics: Conference Record* **98** (2011), S. 103504
- [CME⁺11] CONTRERAS, Miguel A.; MANSFIELD, Lorelle M.; EGAAS, Brian; LI, Jian; ROMERO, Manuel; NOUFI, Rommel; RUDIGER-VOIGT, Eveline; MANNSTADT, Wolfgang: Improved Energy Conversion Efficiency in wide Bandgap Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells. In: *IEEE Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record* **37** (2011), S. 26–31
- [CME⁺12] CONTRERAS, Miguel A.; MANSFIELD, Lorelle M.; EGAAS, Brian; LI, Jian; ROMERO, Manuel; NOUFI, Rommel; RUDIGER-VOIGT, Eveline; MANNSTADT, Wolfgang: Wide bandgap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with improved energy conversion efficiency. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20** (2012), S. 843–850
- [CMM⁺98] CHICHIBU, S.; MIZUTANI, T.; MURAKAMI, K.; SHIODA, T.; KURAFUJI, T.; NAKANISHI, H.; NIKI, S.; FONS, P.J.; YAMADA, A.: Band gap energies of bulk, thin-film, and epitaxial layers of CuInSe₂ and CuGaSe₂. In: *Journal of Applied Physics* **83** (1998), S. 3678–3689
- [CMOA12] CHOWDHURY, Farzana A.; MORISAKI, Takuya; OTSUKI, Joe; ALAM, M. S.: Annealing effect on the optoelectronic properties of graphene oxide thin films. In: *Applied Nanoscience* **3** (2012), S. 477–483
- [CN89] CAHEN, David; NOUFI, Rommel: Defect chemical explanation for the effect of air anneal on CdS/CuInSe₂ solar cell performance. In: *Applied Physics Letters* **54** (1989), S. 558–560
- [CRP⁺13] CHIRILA, Adrian; REINHARD, Patrick; PIANEZZI, Fabian; BLOESCH, Patrick; UHL, Alexander R.; FELLA, Carolin; KRANZ, Lukas; KELLER, Debora; GRETENER, Christina; HAGENDORFER, Harald; JAEGER, Dominik; ERNI, Rolf; NISHIWAKI, Shiro; BUECHELER, Stephan; TIWARI, Ayodhya N.: Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells. In: *Nature Materials* **12** (2013), S. 1107–1111
- [CRT⁺02] CONTRERAS, M.A.; ROMERO, M.J.; TO, B.; HASOON, F.; NOUFI, R.; WARD, S.; RAMANATHAN, K.: Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells. In: *Thin Solid Films* **403-404** (2002), S. 204–211
- [CTG⁺96] CONTRERAS, Miguel A.; TUTTLE, John; GABOR, Andrew; TENNANT, Andrew; RAMANATHAN, Kannan; ASHER, Sally; FRANZ, Amy; KEANE, James; WANG, L.; NOUFI, Rommel: High efficiency graded bandgap thin-film polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* **41-42** (1996), S. 231–246
- [CYY⁺14] CHEN, D.S.; YANG, J.; YANG, Z.B.; XUA, F.; DU, H.W.; MA, Z.Q.: Improvement of band gap profile in Cu(InGa)Se₂ solar cells through rapid thermal annealing. In: *Materials Research Bulletin* **54** (2014), S. 48–53

- [DCJ⁺07] DROUIN, Dominique; COUTURE, Alexandre R.; JOLY, Dany; TASTET, Xavire; AIMEZ, Vincent; GAUVIN, Raynald: CASINO V2.42 - A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. In: *Scanning* **29** (2007), S. 91 – 101
- [DHM⁺99] DIRNSTORFER, I.; HOFMANN, D. M.; MEISTER, D.; MEYER, B. K.; RIEDL, W.; KARG, F.: Postgrowth thermal treatment of Cu(In,Ga)Se₂: Characterization of doping levels in In-rich thin films. In: *Journal of applied Physics* **85**(3) (1999), S. 1423–1428
- [DHSK⁺00] DULLWEBER, T.; HANNA, G.; SHAMS-KOLAHIA, W.; SCHWARTZLANDER, A.; CONTRERAS, M.A.; NOUFI, R.; SCHOCK, H.W.: Study of the effect of gallium grading in Cu(In,Ga)Se₂. In: *Thin Solid Films* **361 - 362** (2000), S. 478–481
- [Dit13] DITTMAR, Michael: The end of cheap uranium. In: *Science of the Environment* **461 - 462** (2013), S. 792–796
- [DJS05] DELPHINE, S. M.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C.: Pulsed electrodeposition and characterization of molybdenum diselenide thin film. In: *Materials Research Bulletin* **40** (2005), S. 135–147
- [DKL⁺94] DHERE, Neelkanth G.; KUTTATH, Shanker; LYNN, Kevin W.; BIRKMIRE, W.; SHAFARMAN, William N.: Polycrystalline CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin film PV solar cells prepared by two-stage selenization process using Se vapor. In: *Photovoltaic Energy Conversion: Conference Record* **24** (1994), S. 190–193
- [DL96] DHERE, Neelkanth G.; LYNN, Kevin W.: CuIn_xGa_xSe₂ thin film solar cells by two-selenizations process using Se vapor. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* **41 - 42** (1996), S. 190–193
- [DLM⁺01] DULLWEBER, T.; LUNDBERG, O.; MALMSTRÖM, J.; BODEGARD, M.; STOLT, L.; RAU, U.; SCHOCK, H.W.; WERNER, J.H.: Back surface band gap gradings in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. In: *Thin Solid Films* **387** (2001), S. 11–13
- [DMB⁺08] DRICI, A.; MEKHNACHE, M.; BOURAOU, A.; KACHOUANE, A.; BERNÈDE, J.C.; AMARA, A.; GUERIOUNE, M.: Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ co-evaporated thin films from simple tungsten baskets—Influence of the gallium source. In: *Materials Chemistry and Physics* **110** (2008), S. 76–82
- [DSVL13] DUCHATELET, A.; SAVIDAND, G.; VANNIER, R.N.; LINCOT, D.: Optimization of MoSe₂ formation for Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells by using thin superficial molybdenum oxide barrier layers. In: *Thin Solid Films* **545** (2013), S. 94–99
- [Dut58] DUTTON, David: Fundamental Absorption Edge in Cadmium Sulfide. In: *Physical Review* **112**(3) (1958), S. 785–792
- [DWH⁺98] DIRNSTORFER, I.; WAGNER, Mt.; HOFMANN, D.M.; LAMPERT, M.D.; KARG, F.; MEYER, B.K.: Characterization of CuIn(Ga)Se₂ Thin Films III. In-Rich Layers. In: *phys. stat. sol. (a)* **168** (1998), S. 163–175
- [Edo12] EDOFF, Markia: Thin Film Solar Cells: Research in an Industrial Perspective. In: *AMBIO* **41** (Supplement 2) (2012), S. 112–118
- [EG13] ELSHKAKI, Ayman; GRAEDEL, T.E.: Dynamic analysis of the global metals flows and stocks in electricity generation technologies. In: *Journal of Cleaner Production* **59** (2013), S. 260–273
- [Ege05] EGERTON, Ray F.: Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM. In: *Springer Science + Business Media, Inc.* (2005)

- [EGS⁺98] EISGRUBER, I.L.; GRANATA, J.E.; SITES, F.R.; HOU, J.; KESSLER, J.: Blue-photon modification of nonstandard diode barrier in CuInSe₂ solar cells. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **53** (1998), S. 367–377
- [ELSC09] ERSLEV, Peter T.; LEE, Jin W.; SHAFARMAN, William N.; COHEN, J. D.: The influence of Na on metastable defect kinetics in CIGS materials. In: *Thin Solid Films* **517** (2009), S. 2277–2281
- [EPS02] EBERSPACHER, C.; PAULS, K.; SERRA, J.: Non-vacuum processing of CIGS solar cells. In: *Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record* **29** (2002), S. 684–687
- [FBH⁺96] FRIEDLMEIER, T.M.; BRAUNGER, D.; HARISKOS, D.; KAISER, M.; WANKA, H.N.; SCHOCK, H.W.: Nucleation and growth of the CdS buffer layer on Cu(In,Ga)Se₂ thin films. In: *IEEE Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record* **25** (1996), S. 845–848
- [FPBO⁺14] FRISK, C.; PLATZER-BJÖRKMAN, C.; OLSSON, J.; SZANIAWSKI, P.; WÄTJEN, J.T.; FJÄLLSTRÖM, V.; SALOMÉ, P.; EDOFF, M.: Optimizing Ga-profiles for highly efficient Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cells in simple and complex defect models. In: *IEEE Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record* **47** (2014), S. 485104
- [GB07] GÜTAY, L.; BAUER, G.H.: Spectrally resolved photoluminescence studies on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with lateral submicron resolution. In: *Thin Solid Films* **515** (2007), S. 6212–6216
- [GBM⁺13] GABRIEL, Sophie; BASCHWITZ, Anne; MATHONNIÈRE, Gilles; FIZAINE, Florian; ELEOUE, Tommy: Building future nuclear power fleets: The available uranium resources constraint. In: *Resources Policy* **38** (2013), S. 458–469
- [GCL⁺96] GUILLEMOLES, Jean F.; COWACHE, Pierre; LUSSON, Alain; FEZZAA, Kamel; BOISIVON, Frederic; VEDEL, Jacques; ; LINCOT, Daniel: One step electrodeposition of CuInSe₂: Improved structural, electronic, and photovoltaic properties by annealing under high selenium pressure. In: *Journal of Applied Physics* **79** (1996), S. 7294–7302
- [GCL⁺97] GARTSMAN, Konstantin; CHERNYAK, Leonid; LYAHOVITSKAYA, Vera; CAHEN, David; DIDIK, Vladimir; KOZLOVSKY, Vitaliy; MALKOVICH, Roald; SKORYATINA, Elena; USACHEVA, Valentina: Direct evidence for diffusion and electromigration of Cu in CuInSe₂. In: *Journal of Applied Physics* **82** (1997), S. 4282–4285
- [GEH⁺15] GREEN1, Martin A.; EMERY, Keith; HISHIKAWA, Yoshihiro; WARTA, Wilhelm; DUNLOP, Ewan D.: Solar cell efficiency tables (Version 45). In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **23** (2015), S. 1–9
- [GGB⁺02] GUIMARD, D.; GRAND, P.P.; BODEREAU, N.; COWACHE, P.; GUILLEMOLES, J.F.; LINCOT, D.; TAUNIER, S.; FARAH, M. B.; MOGENSEN, P.: Copper indium diselenide solar cells prepared by electrodeposition. In: *Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record* **29** (2002), S. 692–695
- [GGH98] GORDILLO, G.; GRIZÁLEZ, M.; HERNANDEZ, L.C.: Structural and electrical properties of DC sputtered molybdenum films. In: *Solar energy Materials & Solar Cells* **51** (1998), S. 327–337
- [GH05] GOETZBERGER, A.; HOFFMANN, V.U.: *Photovoltaic Solar Energy Generation*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2005
- [GH09] GUILLÉN, C.; HERRERO, J.: Structure, optical and electrical properties of Al:ZnO thin films deposited by DC sputtering at room temperature on glass and plastic substrates. In: *Physica Status Solidi A* **206**(7) (2009), S. 1531–1536

- [GHB⁺01] GERHARD, A.; HARNEIT, W.; BREHME, S.; BAUKNECHT, A.; FIEDELER, U.; LUX-STEINER, M.Ch.; SIEBENTRITT, S.: Acceptor activation energies in epitaxial CuGaSe₂ grown by MOVPE. In: *Thin Solid Films* **387** (2001), S. 67–70
- [Glo05] GLOECKLER, M.: Device physics of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells. In: *Dissertation (Colorado State University, Fort Collins)* (2005)
- [Gra95] GRANQVIST, C.G.: *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. North-Holland, Amsterdam, 1995
- [GRL⁺12] GÜTAY, Levent; REGESCH, David; LARSEN, Jes K.; AIDA, Yasuhiro; DEPREURAND, Valérie; REDINGER, Alex; CANEVA, Sabina; SCHORR, Susan; STEPHAN, Christiane; VIDAL, Julien; BOTTI, Silvana; SIEBENTRITT, Susanne: Feedback mechanism for the stability of the band gap of CuInSe₂. In: *Physical Review B* **86** (2012), S. 045216
- [GSAM97] GRANATA, J.E.; SITES, J.R.; ASHER, S.; MATSON, R.J.: Quantitative incorporation of sodium in CuInSe₂ and Cu(In,Ga)Se₂ photovoltaic devices. In: *Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record* **26** (1997), S. 387–390
- [GTB⁺96] GABOR, Andrew M.; TUTTLE, John R.; BODE, Michael H.; FRANZ, Amy; TENNANT, Andrew L.; CONTRERAS, Miguel A.; NOUFI, Rommel; JENSEN, D. G.; HERMANN, Allen M.: Band-gap engineering in Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown from (In,Ga)₂Se₃ precursors. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* **41/42** (1996), S. 247–260
- [GTS⁺94] GABOR, Andrew M.; TUTTLE, John.R.; SCHWARTZLANDER, Amy; ANDREW.L.TENNANT; CONTRERAS, Miguel.A.; NOUFI, Rommel: Band-gap engineering in Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown from (In,Ga)₂Se₃ precursors. In: *Photovoltaic Energy Conversion: Conference Record* **24** (1994), S. 83–86
- [GW92] GOLDSTEIN, J.I.; WILLIAMS, D.B.: X-ray Microanalysis and Electron Energy Loss Spectrometry in the Analytical Electron Microscope: Review and Future Directions. In: *Microbeam Analysis* **1** (1992), S. 29–53
- [GYL93] GISLASON, H.P.; YANG, B.H.; LINNARSSON, M.: Shifting photoluminescence bands in high-resistivity Li-compensated GaAs. In: *Physical Review B* **47** (1993), S. 9418–9424
- [Haa11] HAARSTRICH, Jakob: *Interface modification by ion implantation and optical characterization of high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*. Dissertation (Friedrich-Schiller-Universität Jena), 2011
- [HCD⁺06] HANKARE, P.P.; CHATE, P.A.; DELEKAR, S.D.; BHUSE, V.M.; ASABE, M.R.; JADHAV, B.V.; GARADKAR, K.M.: Structural and opto-electrical properties of molybdenum diselenide thin films deposited by chemical bath method. In: *Journal of Crystal Growth* **291** (2006), S. 40–44
- [HEF⁺99] HESKE, C.; EICH, D.; FINK, R.; UMBACH, E.; BUUREN, T. van; BOSTEDT, C.; TERMINELLO, L. J.; KAKAR, S.; GRUSH, M.M.; CALLCOTT, T. A.; HIMPSEL, F.J.; EDERER, D.L.; PERERA, R.C.C.; RIEDL, W.; KARG, F.: Observation of intermixing at the buried CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell heterojunction. In: *Applied Physics Letters* **74** (1999), S. 1451–1453
- [HGS⁺06] HANNA, G.; GLATZEL, T.; SADEWASSER, S.; OTT, N.; U. RAU, H.P. S.; WERNER, J.H.: Texture and electronic activity of grain boundaries in Cu(In,Ga)Se₂ thin films. In: *Appl. Phys. A* **82** (2006), S. 1–7

- [HIS98] HERBERHOLZ, R.; IGALSON, M.; SCHOCK, H.W.: Distinction between bulk and interface states in CuInSe₂/CdS/ZnO by space charge spectroscopy. In: *Journal of Applied Physics* **83**(1) (1998), S. 318–325
- [HJRS00] HANNA, G.; JASENEK, A.; RAU, U.; SCHOCK, H.W.: Open Circuit Voltage Limitations in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Thin-Film Solar Cells – Dependence on Alloy Composition. In: *Physica Status Solidi A* **179** (2000), S. R7
- [HKJK13] HAN, Jaesung; Koo, Jaseok; JUNG, Hosub; KIM, Woo K.: Comparison of thin film properties and selenization behavior of CuGaIn precursors prepared by co-evaporation and co-sputtering. In: *Journal of Alloys and Compounds* **552** (2013), S. 131–136
- [HKLS⁺15] HARNDT, Susanna; KAUFMANN, Christian A.; LUX-STEINER, Martha C.; KLENK, Reiner; NÜRNBERG, Reiner: Grain boundary assisted photocurrent collection in thin film solar cells. In: *EPJ Photovoltaics* **6** (2015), S. 60101
- [HKN⁺98] HASHIMOTO, Y.; KOHARA, N.; NEGAMI, T.; NISHITANI, N.; WADA, T.: Chemical bath deposition of Cds buffer layer for CIGS solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* **50** (1998), S. 71–77
- [HKW⁺14] HERRMANN, Dirk; KRATZERT, Philipp; WEEKE, Stefan; ZIMMER, Martin; DJORDJEVIC-REISS, Jovana; HUNGER, Ralf; LINDBERG, Peter; WALLIN, Erik; LUNDBERG, Olle; STOLT, Lars: CIGS Module Manufacturing with High Deposition Rates and Efficiencies. In: *IEEE Photovoltaic Specialist Conference: Conference Talk* **40** (2014), S. 2775–2777
- [HLJ⁺13] HAN, Junfeng; LIAO, Cheng; JIANG, Tao; XIE, Huamu; ZHAO, Kui; M.-P.BESLAND: Investigation of copper indium gallium selenide material growth by selenization of metallic precursors. In: *Journal of Crystal Growth* **382** (2013), S. 56–60
- [HMK⁺96] HEITZ, R.; MOLL, E.; KUTZER, V.; WIESMANN, D.; LUMMER, B.; HOFFMANN, A.; BROSER, I.; BÄUME, P.; J. SÖLLNER, W. T.; HEUKEN, M.: Influence of compensation on the luminescence of nitrogen-doped ZnSe epilayers grown by MOVPE. In: *Journal of Crystal Growth* **159** (1996), S. 307–311
- [HMR⁺12] HAARSTRICH, J.; METZNER, H.; RONNING, C.; UNDISZ, A.; RISSOM, T.; KAUFMANN, C.A.; SCHOCK, H.W.: Luminescence properties of Ga-graded Cu(In,Ga)Se₂ thin films. In: *Thin Solid Films* **520** (2012), S. 3657–3662
- [HOB⁺93] HEDSTRÖM, Jonas; OHLSEN, Hakan; BODEGARD, Marika; KYLNER, Angela; STOLT, Lars: ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with improved performance. In: *IEEE Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record* **23** (1993), S. 364–371
- [HRS⁺99] HERBERHOLZ, R.; RAU, U.; SCHOCK, H.W.; HAALBOOM, T.; GÖDECKE, T.; ERNST, F.; BEILHARZ, C.; BENZ, K.W.; CAHEN, D.: Phase segregation, Cu migration and junction formation in Cu(In, Ga)Se₂. In: *The European Physical Journal Applied Physics* **6** (1999), S. 131–139
- [HS04] HEGEDUS, S.S.; SHAFARMAN, W.N.: Thin-Film Solar Cells: Device Measurements and Analysis. In: *Res. Appl.* **12** (2004), S. 155–176
- [HS07] HAWKES, Peter W.; SPENCE, John C.: Science of Microscopy. In: *Springer Science + Business Media* (2007)
- [HSA⁺10] HAFEMEISTER, Michael; SIEBENTRITT, Susanne; ALBERT, Jürgen; LUX-STEINER, Martha C.; SADEWASSER, Sascha: Large Neutral Barrier at Grain Boundaries in Chalcopyrite Thin Films. In: *Physical Review Letters* **104** (2010), S. 196602

- [HSG⁺06] HETZER, M.J.; STRZHEMECHNY, Y.M.; GAO, M.; GOSS, S.; CONTRERAS, M.A.; ZUNGER, A.; BRILLSON, L.J.: On microscopic compositional and electrostatic properties of grain boundaries in polycrystalline $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* **24** (2006), S. 1739–1745
- [HSMB07] HANKET, G.M.; SHAFARMAN, W.N.; McCANDLESS, B.E.; BIRKMIRE, R.W.: Incongruent reaction of Cu -, InGa ... intermetallic precursors in H_2Se and H_2S . In: *Journal of Applied Physics* **102** (2007), S. 074922
- [HSP05] HARISKOS, D.; SPIERING, S.; POWELLA, M.: Buffer layers in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells and modules. In: *Thin Solid Films* **480-481** (2005), S. 99–109
- [IBS⁺07] IHLAL, A.; BOUABID, K.; SOUBANE, D.; NYA, M.; AIT-TALEB-ALI, O.; AMIRA, Y.; OUTZOURHIT, A.; NOUET, G.: Comparative study of sputtered and electrodeposited $\text{CI}(\text{S,Se})$ and CIGSe thin films. In: *Thin Solid Films* **515** (2007), S. 5852–5856
- [IRL⁺11] IKEDA, Shigeru; RYOKAMAI; LEE, Sun M.; YAGI, Tetsuro; HARADA, Takashi; MATSUMURA, Michio: A superstrate solar cell based on $\text{In}_2(\text{Se,S})_3$ and $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$ thin films fabricated by electrodeposition combined with annealing. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **515** (2011), S. 1446–1451
- [IYFN09] ISHIZUKA, Shogo; YAMADA, Akimasa; FONS, Paul; NIKI, Shigeru: Flexible $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells fabricated using alkali-silicate glass thin layers as an alkali source material. In: *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **1** (2009), S. 013102
- [IYI⁺09] ISHIZUKA, Shogo; YAMADA, Akimasa; ISLAM, Muhammad M.; SHIBATA, Hajime; FONS, Paul; SAKURAI, Takeaki; AKIMOTO, Katsuhiko; NIKI, Shigeru: Na-induced variations in the structural, optical, and electrical properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films. In: *Journal of Applied Physics* **106** (2009), S. 034908
- [JBRR87] JACKSON, S.C.; BARON, B.N.; ROCHELEAU, R.E.; RUSSELL, T.W.F.: A Chemical Reaction Model for Physical Vapor Deposition of Compound Semiconductor Films. In: *American Institute of Chemical Engineers Journal* **33** (1987), S. 711–721
- [JfCT⁺13] JUN-FENG, Han; CHENG, Liao; TAO, Jiang; HUA-MUB, Xie; KUI, Zhao; BESLAND, M.-P.: An optimized In-CuGa metallic precursors for chalcopyrite thin films. In: *Thin Solid Films* **545** (2013), S. 251–256
- [JHL⁺11] JACKSON, Philip; HARISKOS, Dimitrios; LOTTER, Erwin; PAETEL, Stefan; WUERZ, Roland; MENNER, Richard; WISCHMANN, Wiltraud; POWALLA, Michael: New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20%. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **19** (2011), S. 894–897
- [JHM⁺03] JIANG, Chun-Sheng; HASOON, F.S.; MOUTINHO, H.R.; AL-THANI, H.A.; ROMERO, M.J.; AL-JASSIM, M.M.: Direct evidence of a buried homojunction in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells. In: *Applied Physics Letters* **82**(1) (2003), S. 127–129
- [JHW⁺14a] JACKSON, Philip; HARISKOS, Dimitrios; WUERZ, Roland; KIOWSKI, Oliver; BAUER, Andreas; FRIEDLMEIER, Theresa M.; POWALLA, Michael: Compositional investigation of potassium doped $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells with efficiencies up to 20.8%. In: *Phys. Status Solidi RRL* **8** (2014), S. 219–222

- [JHW⁺14b] JACKSON, Philip; HARISKOS, Dimitrios; WUERZ, Roland; KIOWSKI, Oliver; BAUER, Andreas; FRIEDLMEIER, Theresa M.; POWALLA, Michael: Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%. In: *Phys. Status Solidi RRL* **9** (2014), S. 1882–1906
- [JNA⁺04] JIANG, C.-S.; NOUFI, R.; ABUSHAMA, J.A.; RAMANATHAN, K.; MOUTINHO, H.R.; PANKOW, J.; AL-JASSIM, M.M.: Local built-in potential on grain boundary of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. In: *Applied Physics Letters* **84** (2004), S. 3477–3479
- [JZ84] JAFFE, J.E.; ZUNGER, Alex: Theory of the band-gap anomaly in ABC₂ chalcopyrite semiconductors. In: *Physical Review B* **29**(4) (1984), S. 29–31
- [KAL⁺99] KAMPMANN, A.; ABKEN, A.; LEIMKÜHLER, G.; RECHID, J.; SITTINGER, V.; WIETLER, T.; REINEKE-KOCH, R.: A Cadmium-free CuInSe₂ Superstrate Solar Cell Fabricated by Electrodeposition Using a ITO/In₂Se₃/CuInSe₂/Au Structure. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **7** (1999), S. 129–135
- [Kar12] KARG, Franz: High Efficiency CIGS Solar Modules. In: *Energy Procedia* **15** (2012), S. 275–282
- [KBBT13] KE, Xiaoxing; BITTENCOURT, Carla; BALS, Sara; TENDELOO, Gustaaf V.: Low-dose patterning of platinum nanoclusters on carbon nanotubes by focused-electron-beam-induced deposition as studied by TEM. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* **4** (2013), S. 77–86
- [KCS98] KRONIK, Leeor; CAHEN, David; SCHOCK, Hans W.: Effects of Sodium on Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and its Solar Cell Performance. In: *Advanced Materials* **10** (1998), S. 31–36
- [KCU⁺09] KAUFMANN, C.A.; CABALLERO, R.; UNOLD, T.; HESSE, R.; KLENK, R.; SCHORR, S.; NICHTERWITZ, M.; H.-W.SCHOCK: Depth profiling of Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown at low temperatures. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93** (2009), S. 859–863
- [KD93] KENWAY, P.B.; DUKE, P.J.: *X-Ray Optics and Microanalysis 1992: Proceedings of the 13th INT Conference*. IOP Publishing Ltd, London, 1993. – ISBN 0–7503–0255–0
- [KHD⁺97] KEYES, Brian M.; HASOON, Falah; DIPPO, Pat; BALCIOGLU, Ahmet; ABULFOTUH, Fuad: Influence of Na on the electro-optical properties of Cu(In,Ga)Se₂. In: *Photovoltaic Specialists Conference, 1997., Conference Record* **26** (1997), S. 479–482
- [KHH⁺14] KUO, Shou-Yi; HSIEH, Ming-Yang; HSIEH, Dan-Hua; KUO, Hao-Chung; CHEN, Chyong-Hua; LAI, Fang-I: Device Modeling of the Performance of Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells with V-Shaped Bandgap Profiles. In: *International Journal of Photoenergy* **2014** (2014), S. 186579
- [KHHS12] KIM, Kihwan; HANKET, Gregory M.; HUYNH, Trang; SHAFARMAN, William N.: Three-step H₂Se/Ar/H₂S reaction of Cu-In-Ga precursors for controlled composition and adhesion of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin films. In: *Journal of Applied Physics* **111** (2012), S. 083710
- [KK15] KOO, Jaseok; KIM, Woo K.: Control of Se layer thickness in two-step selenization and sulfurization of CuGa/In/Seprecursors. In: *Materials Letters* **157** (2015), S. 183–187
- [KKO⁺10] KANAI, Kaname; KOIZUMI, Kenji; OUCHI, Satoru; TSUKAMOTO, Yoshiaki; SAKANOU, Kei; OUCHI, Yuki; SEKI, Kazuhiko: Electronic structure of anode interface with molybdenum oxide buffer layer. In: *Organic Electronics* **11** (2010), S. 188–194
- [Kle68] KLEIN, Claude A.: Bandgap Dependence and Related Features of Radiation Ionization Energies in Semiconductors. In: *Journal of Applied Physics* **39** (1968), S. 2029–2038

- [Kle01] KLENK, Reiner: Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells. In: *Thin Solid Films* **387** (2001), S. 135–140
- [Kli07] KLINGSHIRN, Claus F.: *Semiconductor Optics (Third Edition)*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007
- [KMN⁺99] KIMURA, Ryuhei; MOURI, Takuhei; NAKADA, Tokio; NIKI, Shigeru; LACROIX, Yves; MATSUZAWA, Takeo; TAKAHASHI, Kiyoshi; KUNIOKA, Akio: Photoluminescence Properties of Sodium Incorporated in CuInSe₂ Thin Films. In: *Japanese Journal of Applied Physics* **38** (1999), S. L289–L291
- [KMN11] KYOUNGKIM, WOO; M.HANKET, Gregory; N.SHAFARMAN, William: Ga homogenization by simultaneous H₂Se/H₂S reaction of Cu-Ga-Inprecursor. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **95** (2011), S. 235–238
- [Kne15] KNEBEL, Alexander: *Die deutsche Bevölkerung will mehr Erneuerbare Energien: Repräsentative Akzeptanzumfrage zeigt hohe Zustimmung für weiteren Ausbau*. Agentur für Erneuerbare Energien (AEE), 2015
- [KO72] KANAYA, K.; OKAYAMA, S.: Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* **5** (1972), S. 43–58
- [KPAC07] KIM, W.K.; PAYZANT, E.A.; ANDERSON, T.J.; CRISALLE, O.D.: In situ investigation of the selenization kinetics of Cu-Ga precursors using time-resolved high-temperature X-ray diffraction. In: *Thin Solid Films* **515** (2007), S. 5837–5842
- [KPH⁺93] KARG, F.; PROBST, V.; HARMS, H.; RIMMASCH, J.; RIEDL, W.; KOTSCHY, J.; HOLZ, J.; TREICHLER, R.; EIBL, O.; MITWALSKY, A.; KIENDL, A.: Novel rapid-thermal-processing for CIS thin-film solar cells. In: *Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record* **23** (1993), S. 441–446
- [KRI⁺03] KELLER, J.; R.SCHLESIGER; I.RIEDEL; J.PARISI; G.SCHMITZ; A.AVELLAN; T.DALIBOR: Depth profile of the lattice constant of the Cu-poor surface layer in (Cu₂Se)_{1-x}(In₂Se₃)_x evidenced by grazing incidence X-ray diffraction. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **64** (2003), S. 1559–1563
- [KRI⁺13] KELLER, J.; R.SCHLESIGER; I.RIEDEL; J.PARISI; G.SCHMITZ; A.AVELLAN; T.DALIBOR: Grain boundary investigations on sulfurized Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells using atom probe tomography. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **117** (2013), S. 592–598
- [KRT04] KAELIN, M.; RUDMANN, D.; TIWARI, A.N.: Low cost processing of CIGS thin film solar cells. In: *Solar energy* **77** (2004), S. 749–756
- [KSYK95] KUSHIYA, Katsumi; SHIMIZU, Akira; YAMADA, Akira; KONAGAI, Makoto: Development of High-Efficiency CuIn_xIn_{1-x}Se₂ Thin-Film Solar Cells by Selenization with Elemental Se Vapor in Vacuum. In: *Japanese Journal of Applied Physics* **34**(1) (1995), S. 54–60
- [Köt03] KÖTSCHAU, Immo M.: *Strukturelle Eigenschaften von Cu(In,Ga)(Se,S)₂*. Dissertation (Universität Stuttgart), 2003
- [Kus14] KUSCH, Alexander: *Elektrische und strukturelle Untersuchungen an sequenziell prozessierten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen*. Masterarbeit (Friedrich-Schiller-Universität Jena), 2014

- [KYS⁺10] KAWAMURA, Masahiro; YAMADA, Tomoyuki; SUYAMA, Naoki; YAMADA, Akira; KONAGAI, Makoto: Grain Boundary Evaluation of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Solar Cells. In: *Japanese Journal of Applied Physics* **49** (2010), S. 062301
- [LAL⁺12] LIANG, Haifan; AVACHAT, Upendra; LIU, Wei; DUREN, Jeroen van; LE, Minh: CIGS formation by high temperature selenization of metal precursors in H₂Se atmosphere. In: *Solid-State Electronics* **76** (2012), S. 95 – 100
- [Lan06] LANGFORD, Richard M.: Focused Ion Beams Techniques for Nanomaterials Characterization. In: *Microscopy Research and Techniques* **69** (2006), S. 538 – 549
- [Lap61] LAPPE, F.: The Energy of Electron-Hole Pair Formation by X-Rays in PbO. In: *J. Phys. Chem. Solids* **20** (1961), S. 173 – 176
- [LCHL97] LEE, Sung-Kwon; CHUN, Sung-Soon; HWANG, Chan Y.; LEE, Won-Jong: Reactive Ion Etching Mechanism of Copper Film in Chlorine-based Electron Cyclotron Resonance Plasma. In: *Japanese Journal of Applied Physics* **36** (1997), S. 55 – 60
- [LCW⁺09] LIN, Shih-Yuan; CHEN, Ying-Chung; WANG, Chih-Ming; HSIEH, Po-Tsung; SHIH, Shun-Chou: Post-annealing effect upon optical properties of electron beam evaporated molybdenum oxide thin films. In: *Applied Surface Science* **255** (2009), S. 3868 – 3874
- [LDT03] LEO, G.; DRIGO, A.V.; TRAVERSE, A.: Cd doping at the CuInSe₂/CdS heterojunction. In: *Journal of applied Physics* **93** (2003), S. 9380 – 9382
- [Lea82] LEAMY, H.J.: Charge collection scanning electron microscopy. In: *Journal of Applied Physics* **53** (1982), S. R51 – R80
- [LES05] LUNDBERG, O.; EDOFF, M.; STOLT, L.: The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells. In: *Thin Solid Films* **480 - 481** (2005), S. 520 – 525
- [LGF⁺10] LUDWIG, Christian D. R.; GRUHN, Thomas; FELSER, Claudia; SCHILLING, Tanja; WINDELN, Johannes; KRATZER, Peter: Indium-Gallium Segregation in CuIn_xGa_{1-x}Se₂: An Ab Initio–Based Monte Carlo Study. In: *Physical Review Letters* **105** (2010), S. 025702
- [LGW11] LUDWIG, Christian D. R.; GRUHN, Thomas; WINDELN, Claudia Felser and J.: Spatial inhomogeneities and defect structures in CIGS and CIS materials: An ab-initio based Monte Carlo study. In: *IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* **37** (2011), S. 02757
- [LH09] LUQUE, A.; HEGEDUS, S.: *Handbook of Photovoltaik Science and Engineering*. Wiley Verlag, 2009
- [LKK⁺00] LEE, Jeong C.; KANG, Ki H.; KIM, Seok K.; YOON, Kyung H.; PARK, I J.; SONG, Jinsoo: RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se₂-based solar cell applications. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **64** (2000), S. 185 – 195
- [LKP01] LAMMER, M.; KLEMM, U.; POWALLA, M.: Sodium co-evaporation for low temperature Cu(In,Ga)Se₂ deposition. In: *Thin Solid Films* **387** (2001), S. 33 – 36
- [LO81] LEVANYUK, A.P.; OSIPOV, V.V.: Edge luminescence of direct-gap semiconductors. In: *Sov. Phys. Usp.* **24(3)** (1981), S. 187 – 215
- [Lor87] LORIMER, G.W.: Quantitative X-ray microanalysis of thin specimens in the transmission electron microscope; a review. In: *Mineralogical Magazine* **51** (1987), S. 49 – 60

- [LOW14] LAVRENKO, Tetiana; OTT, Thomas; WALTER, Thomas: Impact of sulfur and gallium gradients on the performance of thin film Cu(In,Ga)(Se,S)₂ solar cells. In: *Thin Solid Films* **582** (2014), S. 51–55
- [LRR⁺95] LUDVIKSSON, A.; RUMANER, L.E.; ROGERS, J.W.; JR.; OHUCHI, F.S.: Vacuum sublimation of GaSe: a molecular source for deposition of GaSe. In: *Journal of Crystal Growth* **151** (1995), S. 114–120
- [LSJ⁺12] LEE, Ji Y.; SEONG, Won K.; JOE, Minwoong; LEE, Kwang-Ryeol; PARK, Jong-Ku; MOON, Myoung-Woon; YANGA, Cheol-Woong: In-situ observation of ion beam-induced nanostructure formation on a Cu(In,Ga)Se₂ Surface. In: *Surface and Interface Analysis* **44** (2012), S. 1542–1546
- [LSLZ06] LI, Wei; SUN, Yun; LIU, Wei; ZHOU, Lin: Fabrication of Cu(In,Ga)Se₂ thin films solar cell by selenization process with Se vapor. In: *Solar Energy* **80** (2006), S. 191–195
- [LWP14] LAEMMLE, A.; WUERZ, R.; POWALLA, M.: Investigation of the effect of potassium on Cu(In,Ga)Se₂ layers and solar cells. In: *Thin Solid Films* **582** (2014), S. 27–30
- [LYF⁺12] LUCKERT, F.; YAKUSHEV, M.V.; FAUGERAS, C.; KAROTKI, A.V.; MUDRYI, A.V.; MARTIN, R.W.: Excitation power and temperature dependence of excitons in CuInSe₂. In: *Journal of Applied Physics* **111** (2012), S. 093507
- [MARR⁺14] MÜLLER, Mathias; ABOU-RAS, Daniel; RISSOM, Thorsten; BERTRAM, Frank; CHRISTEN, Jürgen: Symmetry dependent optoelectronic properties of grain boundaries in polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films. In: *Journal of Applied Physics* **115** (2014), S. 023514
- [MC03] MARKVART, T.; CASTANER, L.: *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*. Elsevier Advanced Technology, Oxford, 2003
- [MD91] MASSÉ, G.; DJESSAS, K.: Study of CuGa_xIn_{1-x}Se₂ and CuGa_xIn_{1-x}Te₂ Compounds. In: *J. Phys. Chem. Solids* **52** (1991), S. 999–1004
- [MDHS05] MAM, K.; DUROSE, K.; HALLIDAY, D.P.; SZCZERBAKOW, A.: A preliminary study of CdS for solar cells using combined TEM and cathodoluminescence. In: *Thin Solid Films* **480-481** (2005), S. 236–240
- [MEE⁺90] MITCHELL, Kim W.; EBERSPACHER, Chris; ERMER, James H.; PAULS, Karen L.; PIER, Dave N.: CuInSe₂ Cells and Modules. In: *IEEE Transactions on electron devices* **37** (1990), S. 410–417
- [MFC⁺09] MÖNIG, H.; FISCHER, Ch.-H.; CABALLERO, R.; KAUFMANN, C.A.; ALLSOP, N.; GORGOI, M.; KLENK, R.; SCHOCK, H.-W.; LEHMANN, S.; LUX-STEINER, M.C.; LAUERMANN, I.: Surface Cu depletion of Cu(In,Ga)Se₂ films: An investigation by hard X-ray photoelectron spectroscopy. In: *Acta Materialia* **57** (2009), S. 3645–3651
- [MG03] MARTÍNEZ, M.A.; GUILLÉN, C.: Comparison between large area dc-magnetron sputtered and e-beam evaporated molybdenum as thin film electrical contacts. In: *Journal of Materials Processing Technology* **143-144** (2003), S. 326–331
- [MGS⁺02] MANNO, D.; GIULIO, M.Di.; SERRA, A.; SICILIANO, T.; MICOCCI, G.: Physical properties of sputtered molybdenum oxide thin films suitable for gas sensing applications. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* **35** (2002), S. 228–233
- [MHA⁺14] MURATA, Masashi; HIRONIWA, Daisuke; ASHIDA, Naoki; CHANTANA, Jakapan; AOYAGI, Kenta; KATAOKA, Naoya; MINEMOTO, Takashi: Optimum bandgap profile analysis of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells

- with various defect densities by SCAPS. In: *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014), S. 04ER14
- [MHS98] MIYAKE, Hideto; HAGINOYA, Tetsuo; SUGIYAMA, Koichi: THM growth and characterization of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ solid solutions. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* **50** (1998), S. 51 – 56
- [MJWT⁺03] MEEDER, A.; JÄGER-WALDAU, A.; TEZLEVAN, V.; ARUSHANOV, E.; SCHEDEL-NIEDRIG, T.; LUX-STEINER, M.Ch.: Temperature dependence of the exciton gap in monocrystalline CuGaSe_2 . In: *Journal of Physics: Condensed Matter* **15** (2003), S. 6219 – 6227
- [MKN⁺03] MOHAMED, S.H.; KAPPERTZ, O.; NGARUIYA, J.M.; PEDERSEN, T.P. L.; DRESE, R.; WUTTIG, M.: Correlation between structure, stress and optical properties in direct current sputtered molybdenum oxide films. In: *Thin Solid Films* **429** (2003), S. 135 – 143
- [MMC12] McEVOY, Augustin; MARKVART, Tom; CASTANER, Luis: *Practical Handbook of Photovoltaik: Fundamentals and Applications*. Elsevier Ltd., 2012. – ISBN 978-0-12-385934-1
- [MMS⁺05] MARRÓN, D. F.; MEEDER, A.; SADEWASSER, S.; WÜRZ, R.; KAUFMANN, C. A.; GLATZEL, Th.; SCHEDEL-NIEDRIG, Th.; LUX-STEINER, M. C.: Lift-off process and rear-side characterization of CuGaSe_2 chalcopyrite thin films and solar cells. In: *Journal of Applied Physics* **97** (2005), S. 094915
- [MNM⁺14] MANSFIELD, Lorelle M.; NOUFI, Rommel; MUZZILLO, Christopher P.; DEHART, Clay; BOWERS, Karen; TO, Bobby; PANKOW, Joel W.; REEDY, Robert C.; RAMANATHAN, Kannan: Enhanced Performance in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells Fabricated by the Two-Step Selenization Process With a Potassium Fluoride Postdeposition Treatment. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* **4**(6) (2014), S. 1650 – 1654
- [Mor13] MOREL, Don: *ADVANCED 2-STEP, SOLID SOURCE DEPOSITION APPROACH TO THE MANUFACTURE OF CIGS SOLAR MODULES*. – US Patent 8,563,354 B1 (22.Oktober 2013)
- [MSM⁺05] MARRÓN, D. F.; SADEWASSER, S.; MEEDER, A.; GLATZEL, Th.; LUX-STEINER, M. C.: Electrical activity at grain boundaries of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films. In: *Physical Review B* **71** (2005), S. 033306
- [MVG⁺03] MUDRYI, A.V.; VICTOROV, I.A.; GREMENOK, V.F.; PATUK, A.I.; SHAKIN, I.A.; YAKUSHEV, M.V.: Optical spectroscopy of chalcopyrite compounds CuInS_2 , CuInSe_2 and their solid solutions. In: *Thin Solid Films* **431-432** (2003), S. 197 – 199
- [MWA13] MUNGAN, Elif S.; WANG, Xufeng; ALAM, Muhammad A.: Modeling the Effects of Na Incorporation on CIGS Solar Cells. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* **3**(1) (2013), S. 451 – 456
- [MWA⁺15] MÖCKEL, Stefan A.; WERNICKE, Tobias; ARZIG, Matthias; KÖDER, Philipp; BRANDL, Marco; AHMADC, Rameez; DISTASO, Monica; PEUKERT, Wolfgang; HOCK, Rainer; WELLMANN, Peter J.: Low temperature formation of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ solar cell absorbers by all printed multiple species nanoparticulate $\text{Se} + \text{Cu-In} + \text{Cu-Ga}$ precursors. In: *Thin Solid Films* **582** (2015), S. 60 – 68
- [MWL⁺01] MORKEL, M.; WEINHARDT, L.; LOHMÜLLER, B.; HESKE, C.; UMBACH, E.; RIEDL, W.; ZWEIGART, S.; KARG, F.: Flat conduction-band alignment at the $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$ thin-film solar-cell heterojunction. In: *Applied Physics Letters* **79**(27) (2001), S. 4482 – 4484
- [NAHD84] NOUFI, R.; AXTON, R.; HERRINGTON, C.; DEB, S.K.: Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe_2 . In: *Applied Physics Letters* **45**(6) (1984), S. 668 – 670

- [NAJR99] NILES, David W.; AL-JASSIM, Mowafak; RAMANATHAN, Kannan: Direct observation of Na and O impurities at grain surfaces of CuInSe₂ thin films. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* **17** (1999), S. 291 – 296
- [NARA⁺10] NAGHAVI, N.; ABOU-RAS, D.; ALLSOP, N.; BARREAU, N.; BÜCHELER, S.; ENNAOUI, A.; FISCHER, C.-H.; GUILLEN, C.; HARISKOS, D.; HERRERO, J.; KLENK, R.; KUSHIYA, K.; LINCOT, D.; MENNER, R.; NAKADA, T.; PLATZER-BJÖRKMAN, C.; SPIERING, S.; TIWARI, A.N.; TÖRNDAHL, T.: Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)₂ based thin film photovoltaics: present status and current developments. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **18** (2010), S. 411 – 433
- [NARS⁺09] NICHTERWITZ, M.; ABOU-RAS, D.; SAKURAI, K.; BUNDESMANN, J.; UNOLD, T.; SCHEER, R.; SCHOCK, H.W.: Influence of grain boundaries on current collection in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells. In: *Thin Solid Films* **517** (2009), S. 2554 – 2557
- [NDMG10] NING, Zhang; DA-MING, Zhuang; GONG, Zhang: An investigation on preparation of CIGS targets by sintering process. In: *Materials Science and Engineering B* **166** (2010), S. 34 – 40
- [New87] NEWTON, James: *Uncommon Friends: Life with Thomas Edison, Henry Ford, Harvey Firestone, Alexis Carrel & Charles Lindbergh*. Mariner Books; 1st circulation: Harvest/HBJ Ed, 1987
- [NFY⁺96] NIKI, S.; FONS, P. J.; YAMADA, A.; KURAFUJI, T.; CHICHIBU, S.; NAKANISHI, H.; BI, W. G.; TU, C. W.: High quality CuInSe₂ films grown on pseudolatticematched substrates by molecular beam epitaxy. In: *Applied Physics Letters* **69** (1996), S. 647 – 649
- [NFY⁺03] NIKI, S.; FONS, P.J.; YAMADA, A.; LACROIX, Y.; SHIBATA, H.; OYANAGI, H.; NISHITANI, M.; NEGAMI, T.; WADA, T.: A Stacked Chalcopyrite Thin-Film Tandem Solar Cell with 1.2 V Open-Circuit Voltage. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **11** (2003), S. 243 – 248
- [NGT⁺95] NOUFI, Rommel; GABOR, Andrew M.; TUTTLE, John R.; TENNANT, Andrew L.; CONTRERAS, Miguel A.; ALBIN, David S.; CARAPPELLA, Jeffrey J.: *Method of fabricating high-efficiency Cu(In,Ga)(SeS)₂ thin films for solar cells*. – US Patent 5441897A (15.August 1995)
- [NIOK97] NAKADA, Tokio; IGA, Daisuke; OHBO, Hiroki; KUNIOKA, Akio: Effects of Sodium on Cu(In, Ga)Se₂-Based Thin Films and Solar Cells. In: *Japanese Journal of Applied Physics* **36** (1997), S. 732 – 737
- [NKK94] NAKADA, Tokio; KUME, Tomoyuki; KUNIOKA, Akio: Superstrate-type CuInSe₂ thin film solar cells with selenide buffer layers. In: *IEEE Photovoltaic Specialist Conference: Conference Record* **24** (1994), S. 95 – 98
- [NKK98] NAKADA, Tokio; KUME, Tomoyuki; KUNIOKA, Akio: Superstrate-type CuInSe₂-based thin film solar cells by a low-temperature process using sodium compounds. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* **24** (1998), S. 97 – 103
- [NM01] NAKADA, T.; MISE, T.: Superstrate-type CuInSe₂-based thin film solar cells by a low-temperature process using sodium compounds. In: *European Photovoltaic Solar Energy Conference* **17** (2001), S. 1027 – 1030
- [NMPH86] NOUFI, R.; MATSON, R.J.; POWELL, R.C.; HERRINGTON, C.: The Role of Oxygen in CuInSe, Thin Films and CdS/CuInSe₂ Devices. In: *Solar Cells* **16** (1986), S. 479 – 493

- [NT90] NEUMANN, H.; TOMLINSON, R.D.: Relation between electrical properties and composition in CuInSe₂ single crystals. In: *Solar Cells* **28** (1990), S. 301 – 313
- [NWB⁺13] NOTTHOFF, Christian; WINTERER, Markus; BECKEL, Andreas; GELLER, Martin; HEINDL, Jürgen: Spatial high resolution energy dispersive X-ray spectroscopy on thin lamellas. In: *Ultramicroscopy* **129** (2013), S. 30 – 35
- [NYH⁺14] NAKAMURA, Motoshi; YONEYAMA, Nobutaka; HORIGUCHI, Kyouhei; IWATA, Yasuaki; YAMAGUCHI, Koji: Recent R&D Progress in Solar Frontier's Small-sized Cu(InGa)(SeS)₂ Solar Cells. In: *IEEE Photovoltaic Specialist Conference: Conference Record* **40th** (2014), S. 107 – 110
- [Oer12] OERTEL, Michael: *Untersuchungen zur Reaktionskinetik und Rückkontaktmorphologie von CuInSe₂-Dünnschichtsolarzellen*. Dissertation (Friedrich-Schiller-Universität Jena), 2012
- [Oer14] OERTEL, Michael: Institut für Festkörperphysik. (2014)
- [Oer15] OERTEL, Michael: Institut für Festkörperphysik. (2015)
- [OHMW09] OERTEL, Michael; HAHN, Thomas; METZNER, Heinrich; WITTHUHN, Wolfgang: CuInSe₂ solar cells by sequential absorber layer processing. In: *Phys. Status Solidi C* **6** (2009), S. 1253 – 1256
- [OHR⁺04] OTT, N.; HANNA, G.; RAU, U.; J.H.WERNER; STRUNK, H.P.: Texture of Cu(In,Ga)Se₂ thin films and nanoscale cathodoluminescence. In: *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004), S. 85 – 89
- [OR15] OERTEL, M.; RONNING, C.: Dynamics of the phase formation process upon the low temperature selenization of Cu/In-multilayer stacks. In: *Journal of Applied Physics* **117** (2015), S. 105302
- [OSW03] ORGASSA, K.; SCHOCK, H.W.; WERNER, J.H.: Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. In: *Thin Solid Films* **431 - 432** (2003), S. 387 – 391
- [PA06] POORTMAN, Jef; ARKHIPOV, Vladimir: *Thin Film Solar Cells - Fabrication, Characterization and Applikation*. Wiley Verlag, Chichester, 2006
- [PAL⁺98] PARRETTA, A.; ADDONIZIO, M.L.; LORETI, S.; QUERCIA, L.; JAYARAJ, M.K.: An investigation on the growth of thin chalcopyrite CuInSe₂ films by selenization of Cu-In alloys in a box. In: *Journal of Crystal Growth* **183** (1998), S. 196 – 204
- [Pan04] PANKOVE, Jacques I.: *Optical Progresses in Semiconductors*. Dover Publications, Inc., New York, 2004
- [PAY⁺12] PARK, MyoungGuk; AHN, SeJin; YUN, Jae H.; GWAK, Jihye; CHO, Ara; AHN, SeoungKyu; SHIN, Keeshik; NAM, Dahyun; CHEONG, Hyeonsik; YOON, Kyunghoon: Characteristics of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin films deposited by a direct solution coating process. In: *Journal of Alloys and Compounds* **513** (2012), S. 68 – 74
- [PBLKS03] PLATZER-BJORKMAN, C.; LU, J.; KESSLER, J.; STOLT, L.: Interface study of CuInSe₂/ZnO and Cu(In,Ga)Se₂/ZnO devices using ALD ZnO buffer layers. In: *Thin Solid Films* **431 - 432** (2003), S. 321 – 325
- [PJW⁺13] POWALLA, Michael; JACKSON, Philip; WITTE, Wolfram; HARISKOS, Dimitrios; PAETEL, Stefan; TSCHAMBER, Carsten; WISCHMANN, Wiltraud: High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ cells and modules. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **119** (2013), S. 51 – 58

- [PK14] PARK, Junhyun; KIM, Woo K.: Effect of sputtering conditions of co-sputtered Cu–In–Ga precursors on Cu(InGa)Se₂ photovoltaic absorber formation. In: *Thin Solid Films* **572** (2014), S. 61–67
- [PKA⁺05] PUDOV, A.O.; KANEVCE, A.; ALTHANI, H.A.; SITES, J.R.; HASOON, F.S.: Secondary barriers in CdS-CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells. In: *Journal of Applied Physics* **97** (2005), S. 064901
- [PKL⁺11] PARK, Hyeonwook; KIM, Sung C.; LEE, Sang-Hwan; Koo, Jaseok; LEE, Sung H.; JEON, Chan-Wook; YOON, Seokhyun; KIM, Woo K.: Effect of precursor structure on Cu(InGa)Se₂ formation by reactive annealing. In: *Thin Solid Films* **519** (2011), S. 7245–7249
- [PMt15] PACHAURI, Rajendra K.; MEYER, Leo; *The Core Writing Team: Climate Change 2014: Synthesis Report*. The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2015. – ISBN 978–92–9169–143–2
- [PPB⁺03] PALM, J.; PROBST, V.; BRUMMER, A.; STETTER, W.; TÖLLE, R.; NIESEN, T.P.; VISBECK, S.; HERNANDEZ, O.; WENDL, M.; VOGT, H.; CALWER, H.; FREIENSTEIN, B.; KARG, F.: CIS module pilot processing applying concurrent rapid selenization and sulfurization of large area thin film precursors. In: *Thin Film Solids* **431 - 432** (2003), S. 514–522
- [PPK04] PALM, Jörg; PROBST, Volker; KARG, Franz H.: Second generation CIS solar modules. In: *Solar Energy* **77** (2004), S. 757–765
- [PPS⁺04] PALM, J.; PROBST, V.; STETTER, W.; TOELLE, R.; VISBECK, S.; CALWER, H.; NIESEN, T.; VOGT, H.; HERNÁNDEZ, O.; M. WENDL, F.H. K.: CIGSSe thin film PV modules: from fundamental investigations to advanced performance and stability. In: *Thin Solid Films* **451 - 452** (2004), S. 544–551
- [PR07] PARISH, Chad M.; RUSSEL, Phillip E.: *Advances in Imaging and Electron Physics (Vol. 147): Scanning Cathodoluminescence Microscopy*. Elsevier Academic Press, San Diego, 2007
- [PRC⁺14] PIANEZZI, Fabian; REINHARD, Patrick; CHIRILA, Adrian; BISSIG, Benjamin; NISHIWAKI, Shiro; BUECHELER, Stephan; TIWARI, Ayodhya N.: Unveiling the effects of post-deposition treatment with different alkaline elements on the electronic properties of CIGS thin film solar cells. In: *Phys.Chem.Chem.Phys.* **16** (2014), S. 8843–8851
- [PRR⁺94] PROBST, V.; RIMMASCH, J.; RIEDL, W.; STETTER, W.; HOLZ, J.; HARMS, H.; KARG, F.; SCHOCK, H.W.: The impact of controlled sodium incorporation on rapid thermal processed Cu(InGa)Se₂-thin films and devices. In: *IEEE Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record* **24** (1994), S. 144–147
- [PSC⁺05] PUDOV, A.O.; SITES, J.R.; CONTRERAS, M.A.; NAKADA, T.; SCHOCK, H.W.: CIGS J-V distortion in the absence of blue photons. In: *Thin Solid Film* **480 - 481** (2005), S. 273–278
- [PSR⁺01] PROBST, V.; STETTER, W.; RIEDL, W.; VOGT, H.; WENDL, M.; CALWER, H.; ZWEIGART, S.; UFERT, K.-D.; FREIENSTEIN, B.; CERVA, H.; KARG, F.H.: Rapid CIS-process for high efficiency PV-modules: development towards large area processing. In: *Thin Solid Films* **387** (2001), S. 262–267
- [Pud05] PUDOV, A.O.: *Impact of Secondary Barriers on CIGSSe Solar-Cells Operation*. Dissertation (Colorado State University), 2005
- [Pur10] PURWINS, Michael: *Phasenbildung und Reaktionskinetik bei der Herstellung des Chalkopyrit-Solarzellenmaterials Cu(In,Ga)(Se,S)₂*. Dissertation (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg), 2010

- [PWJ⁺14] POWALLA, Michael; WITTE, Wolfram; JACKSON, Philip; PAETEL, Stefan; LOTTER, Erwin; WUERZ, Roland; KESSLER, Friedrich; TSCHAMBER, Carsten; HEMPEL, Wolfram; HARISKOS, Dimitrios; MENNER, Richard; BAUER, Andreas; SPIERING, Stefanie; AHLWEDE, Erik; FRIEDLMEIER, Theresa M.; BLÁZQUEZ-SÁNCHEZ, David; KLUGIUS, Ines; WISCHMANN, Wiltraud: CIGS Cells and Modules With High Efficiency on Glass and Flexible Substrates. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* **4**(1) (2014), S. 440–446
- [PZ03] PERSSON, Clas; ZUNGER, Alex: Anomalous Grain Boundary Physics in Polycrystalline CuInSe₂: The Existence of a Hole Barrier. In: *Physical Review Letter* **91**(26) (2003), S. 266401
- [PZL⁺96] PUECH, K.; ZOTT, S.; LEOA, K.; RUCHK, M.; SCHOCK, H.-W.: Determination of minority carrier lifetimes in CuInSe₂ thin films. In: *Appl. Phys. Lett.* **69**(22) (1996), S. 3375–3377
- [PZLZ05] PERSSON, Clas; ZHAO, Yu-Jun; LANY, Stephan; ZUNGER, Alex: n-type doping of CuInSe₂ and CuGaSe₂. In: *Physical Review B* **72** (2005), S. 035211
- [Rau98] RAU, U.: Prospects for in situ junction formation in CuInSe₂ based solar cells. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **55** (1998), S. 15–22
- [Rau99] RAU, U.: Tunneling-enhanced recombination in Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells. In: *Applied Physics Letters* **74** (1999), S. 111–113
- [Raz12] RAZA, Hassan: *Graphene Nanoelectronics: Metrology, Synthesis, Properties and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. – ISBN 978–3–642–20467–8
- [RB13] ROHSTOFFE (BGR), Bundesanstalt für Geowissenschaften u.: *Energiestudie: Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen*. BGR, 2013
- [RBH⁺99] RAU, U.; BRAUNGER, D.; HERBERHOLZ, R.; SCHOCK, H.W.; GUILLEMOLES, J.-F.; KRONIK, L.; CAHEN, David: Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ films and devices. In: *Journal of Applied Physics* **86** (1999), S. 497–505
- [RBK⁺03] RUDMANN, D.; BILGER, G.; KÄELIN, M.; HAUG, F.-J.; ZOGG, H.; TIWARI, A.N.: Effects of NaF coevaporation on structural properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. In: *Thin Solid Films* **431 - 432** (2003), S. 37–40
- [RBZT05] RUDMANN, D.; BRÉMAUD, D.; ZOGG, H.; TIWARI, A. N.: Na incorporation into Cu(In,Ga)Se₂ for high-efficiency flexible solar cells on polymer foils. In: *Journal of Applied Physics* **97** (2005), S. 084903
- [RCE⁺08] REPINS, Ingrid; CONTRERAS, Miguel A.; EGAAS, Brian; DEHART, Clay; SCHARF, John; PERKINS, Craig L.; TO, Bobby; NOUFI, Rommel: 19,9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Solar Cell with 81,2% Fill Factor. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **16** (2008), S. 235–239
- [RCK⁺04] RUDMANN, D.; CUNHA, A. F.; KÄELIN, M.; KURDES AU, F.; ZOGG, H.; TIWARI, A. N.; BILGER, G.: Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells due to post-deposition Na incorporation. In: *Applied Physics Letters* **84** (2004), S. 1129–1131
- [RCP⁺14] RAGHUWANSHI, M.; CADEL, E.; PAREIGE, P.; DUGUAY, S.; COUZINIE-DEVY, F.; ARZEL, L.; BARREAU, N.: Influence of grain boundary modification on limited performance of wide bandgap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. In: *Applied Physics Letters* **105** (2014), S. 013902

- [RDT⁺11] ROMERO, Manuel J.; DU, Hui; TEETER, Glenn; YAN, Yanfa; AL-JASSIM, Mowafak M.: Comparative study of the luminescence and intrinsic point defects in the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films used in photovoltaic applications. In: *Physical Review B* **84** (2011), S. 165324
- [Reg04] REGA, Niklas: *Photolumineszenz von epitaktischen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten*. Dissertation, Hahn–Meitner–Institut, Berlin, 2004
- [Rei98] REIMER, Ludwig: Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. In: *Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1998* (1998)
- [RFM⁺11] RAZYKOV, T.M.; FERKIDES, C.S.; MOREL, D.; STEFANAKOS, E.; ULLAL, H.S.; UPADHYAYA, H.M.: Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. In: *Solar Energy* **85** (2011), S. 1580–1608
- [RG86] RINCÓN, C.; GONZÁLEZ, J.: Temperature dependence of the bandgap in CuInSe_2 . In: *Solar Cells* **16** (1986), S. 357–362
- [rGS00] ÅRD, Marika B.; GRANATH, Karin; STOLT, Lars: Growth of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films by coevaporation using alkaline precursors. In: *Thin Solid Films* **361 - 362** (2000), S. 9–16
- [RGW04] RAU, U.; GRABITZ, P. O.; WERNER, J. H.: Resistive limitations to spatially inhomogeneous electronic losses in solar cells. In: *Applied Physics Letters* **85** (2004), S. 6010–6012
- [RJNAJ05] ROMERO, Manuel J.; JIANG, Chun-Sheng; NOUFI, Rommel; AL-JASSIM, Mowafak: Lateral electron transport in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ investigated by electro-assisted scanning tunneling microscopy. In: *Applied Physics Letters* **87** (2005), S. 172106
- [RJS⁺00] RAU, U.; JASENEK, A.; SCHOCK, H.W.; ENGELHARDT, F.; MEYER, Th.: Electronic loss mechanisms in chalcopyrite based heterojunction solar cells. In: *Thin Solid Films* **361 - 362** (2000), S. 298–302
- [RKA⁺03] ROMERO, M.J.; K.M.JONES; ABUSHAMA, J.; YAN, Y.; AL-JASSIM, M.M.; NOUFI, R.: Surface-layer band gap widening in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films. In: *Applied Physics Letters* **83** (2003), S. 4731–4733
- [RLH⁺03] ROCKETT, A.; LIAO, D.; HEATH, J.T.; COHEN, J.D.; STRZHEMECHNY, Y.M.; BRILLSON, L.J.; K.RAMANATHAN; W.N.SHAFARMAN: Near-surface defect distributions in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. In: *Thin Solid Films* **431 - 432** (2003), S. 301–306
- [RM99] RINCÓN, C.; MÁRQUEZ, R.: Defect physics of the CuInSe_2 chalcopyrite semiconductor. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60** (1999), S. 1865–1873
- [RMK⁺99] RISSOM, Thorsten; MAINZ, Roland; KAUFMANN, Christian A.; CABALLERO, Raquel; EFIMOVA, Varvara; HOFFMANN, Volker; SCHOCK, Hans-Werner: Examination of growth kinetics of copper rich $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -films using synchrotron energy dispersive X-ray diffractometry. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60** (1999), S. 1865–1873
- [RMP⁺09] REPINS, I.L.; METZGER, W.K.; PERKINS, C.L.; LI, J.V.; CONTRERAS, M.A.: Measured minority-carrier lifetime and CIGS device performance. In: *IEEE Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record* **34** (2009), S. 978–983
- [RN91] RAUD, S.; NICOLET, M.-A.: Study of the $\text{CuInSe}_2/\text{Mo}$ thin film contact stability. In: *Condensed Matter Film Behaviour* **201** (1991), S. 361–371

- [RPB⁺15] REINHARD, Patrick; PIANEZZI, Fabian; BISSIG, Benjamin; CHIRILA, Adrian; BLÖSCH, Patrick; NISHIWAKI, Shiro; BUECHELER, Stephan; TIWARI, Ayodhya N.: Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells and Modules — A Boost in Efficiency Due to Potassium. In: *IEEE Journal of Photovoltaics: Conference Record* **5** (2015), S. 656–663
- [RRC⁺03] ROMERO, Manuel J.; RAMANATHAN, Kannan; CONTRERAS, Miguel A.; AL-JASSIM, Mowafak M.; NOUFI, Rommel; SHELDON, Peter: Cathodoluminescence of Cu(In,Ga)Se₂ thin films used in high-efficiency solar cells. In: *Applied Physics Letters* **83** (2003), S. 4770–4772
- [RRS⁺15] RICHTER, Michael; RIEDEL, Ingo; SCHUBBERT, Christian; ERAERDS, Patrick; PARISI, Jürgen; DALIBOR, Thomas; PALM, Jörg: Simulation study of the impact of interface roughness and void inclusions on Cu(In,Ga)(Se,S)₂ solar cells. In: *Physica Status Solidi A* **212** (2015), S. 298–306
- [RRT⁺12] ROMERO, Manuel J.; REPINS, Ingrid; TEETER, Glenn; CONTRERAS, Miguel A.; AL-JASSIM, Mowafak; ; NOUFI, Rommel: A Comparative Study of the Defect Point Physics and Luminescence of the Kesterites Cu₂ZnSnS₂ and Cu₂ZnSnSe₄ and Chalcopyrite Cu(In,Ga)Se₂. In: *IEEE Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record* (2012), S. 1–5
- [RS99] RAU, U.; SCHOCK, H.W.: Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges. In: *Applied Physics A: Material Science & Processing* **69** (1999), S. 131–147
- [RS01] RAU, U.; SCHMIDT, M.: Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar-cells - aspects of heterojunction formation. In: *Thin Solid Films* **387** (2001), S. 141–146
- [RSA⁺05] REGA, N.; SIEBENTRITT, S.; ALBERT, J.; NISHIWAKI, S.; ZAJOGIN, A.; LUX-STEINER, M.Ch.; R. KNIESE, M.J. R.: Excitonic luminescence of Cu(In,Ga)Se₂. In: *Thin solid Films* **480-481** (2005), S. 286–290
- [RSB⁺03a] REGA, N.; SIEBENTRITT, S.; BECKERS, I.E.; BECKMANN, J.; ALBERT, J.; LUX-STEINER, M.: Defect spectra in epitaxial CuInSe₂ grown by MOVPE. In: *Thin solid Films* **431-432** (2003), S. 186–189
- [RSB⁺03b] REGA, N.; SIEBENTRITT, S.; BECKERS, I.E.; BECKMANN, J.; ALBERT, J.; LUX-STEINER, M.: MOVPE of epitaxial CuInSe₂ on GaAs. In: *Journal of Crystal Growth* **248** (2003), S. 169–174
- [RSE⁺98] RATI, U.; SCHMITT, M.; ENGELHARDT, F.; SEIFERT, O.; PARISI, J.; RIEDL, W.; RIMMASCH, J.; KARG, F.: Impact of Na and S incorporation on the electronic transport mechanisms of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. In: *Solid State Communicatms* **107** (1998), S. 59–63
- [RSK⁺96a] RUCKH, M.; SCHMID, D.; KAISER, M.; SCHÄFFLER, R.; SCHOCK, T. Walterand H.: Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. In: *IEEE Photovoltaic Specialist Conference: Conference Record* **24** (1996), S. 156–159
- [RSK⁺96b] RUCKH, M.; SCHMID, D.; KAISER, M.; SCHÄFFLER, R.; WALTER, T.; SCHOCK, H.W.: Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. In: *Solar energy Materials & Solar Cells* **41-42** (1996), S. 335–343
- [RTS09] RAU, Uwe; TARETTO, Kurt; SIEBENTRITT, Susanne: Grain boundaries in Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin-film solar cells. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **96** (2009), S. 221–234
- [Sad06] SADEWASSER, S.: Surface potential of chalcopyrite films measured by KPFM. In: *phys. stat. sol a* **203(11)** (2006), S. 2571–2580

- [Sad07] SADEWASSER, Sascha: Microscopic characterization of individual grain boundaries in Cu-III-VI₂ chalcopyrites. In: *Thin Solid Films* **515** (2007), S. 6136–6141
- [SARA⁺11] SADEWASSER, S.; ABOU-RAS, D.; AZULAY, D.; BAIER, R.; BALBERG, I.; CAHEN, D.; COHEN, S.; GARTSMAN, K.; GANESAN, K.; KAVALAKKATT, J.; LI, W.; MILLO, O.; RISSOM, Th.; ROSENWAKS, Y.; SCHOCK, H.-W.; SCHWARZMAN, A.; UNOLD, T.: Nanometer-scale electronic and microstructural properties of grain boundaries in Cu(In,Ga)Se₂. In: *Thin Solid Films* **519** (2011), S. 7341–7346
- [SBR96] SCHROEDER, David J.; BERRY, Gene D.; ROCKETT, Angus A.: Gallium diffusion and diffusivity in CuInSe₂ epitaxial layers. In: *Applied Physics Letters* **69** (1996), S. 4068–4070
- [SBR⁺05] SIEBENTRITT, Susanne; BECKERS, Inge; RIEMANN, Till; CHRISTEN, Jürgen; HOFFMANN, Axel; DWORZAK, Matthias: Reconciliation of luminescence and Hall measurements on the ternary semiconductor CuGaSe₂. In: *Applied Physics Letters* **86** (2005), S. 091909
- [SCGG05] SEAH, M.P.; CLIFFORD, C.A.; GREEN, F.M.; GILMORE, I.S.: An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: for argon ions. In: *Surface and Interface Analysis* **37** (2005), S. 444–458
- [Sch02] SCHULER, Steffen: *Transporteigenschaften und Defekte in polykristallinen CuGaSe₂-Schichten und Heterostrukturen*. Dissertation (Freie Universität Berlin), 2002
- [Sch15a] SCHENK, Paul: *Röntgendiffraktometrie an Cu(In, Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzellen*. Bachelorarbeit (Friedrich Schiller Universität Jena), 2015
- [Sch15b] SCHÖPPE, Philipp: Institut für Festkörperphysik. (2013-2015)
- [SCY⁺00] SUGIYAMA, Takeshi; CHAISITSAK, Sutichai; YAMADA, Akira; KONAGAI, Makoto; KUDRIAVTSEV, Yuriy; GODINES, Antonio; VILLEGAS, Antonio; ASOMOZA, Rene: Formation of pn Homojunction in Cu(InGa)Se₂ Thin Film Solar Cells by Zn Doping. In: *Japanese Journal of Applied Physics* **39** (2000), S. 4816–4819
- [SDA⁺95] SCOFIELD, John H.; DUDA, A.; ALBIN, D.; BALLARD, B.L.; PREDECKI, P.K.: Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells. In: *Thin Solid Films* **260** (1995), S. 26–31
- [SE84] SHKLOVSKIJ, B.J.; EFROS, A.L.: *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1984
- [SER⁺07] SIEBENTRITT, Susanne; EISENBARTH, Tobias; ROCKETT, Angus; ALBERT, Jürgen; SCHUBERT-BISCHOFF, Peter; LUX-STEINER, Martha C.: Epitaxially grown single grain boundaries in chalcopyrites. In: *Journal of Physics.: Condensed Matter* **19** (2007), S. 016004
- [SGH98] SITES, James R.; GRANATA, J.E.; HILTNER, J.F.: Losses due to polycrystallinity in thin-film solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* **55** (1998), S. 43–50
- [SGR⁺13] SIEBENTRITT, Susanne; GÜTAY, Levent; REGESCH, David; AIDA, Yasuhiro; DEPRÉDURAND, Valérie: Why do we make Cu((In,Ga)Se₂ solar cells non-stoichiometric? In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **119** (2013), S. 18–25
- [SGS⁺03] SADEWASSER, S.; GLATZEL, Th.; SCHULER, S.; NISHIWAKI, S.; KAIGAWA, R.; LUX-STEINER, M.Ch.: Kelvin probe force microscopy for the nano scale characterization of chalcopyrite solar cell materials and devices. In: *Thin Solid Films* **431-432** (2003), S. 257–261

- [SHK⁺04] SCHULMEYER, T.; HUNGER, R.; KLEIN, A.; JAEGERMANN, W.; NIKI, S.: Photoemission study and band alignment of the CuInSe₂ (001)/CdS heterojunction. In: *Applied Physics Letters* **84** (2004), S. 3067 – 3069
- [SHM⁺10] SATHE, D.J.; HANKARE, P.P.; MANIKSHETE, A.H.; CHATE, P.A.; PATIL, A.A.: Structural, optical and microscopic studies of tungsten substituted molybdenum diselenide thin films. In: *Journal of Alloys and Compounds* **499** (2010), S. 187 – 193
- [SHP⁺14] SOHN, So H.; HAN, Noh S.; PARK, Yong J.; PARK, Seung M.; AN, Hee S.; KIM, Dong-Wook; MIN, Byoung K.; SONG, Jae K.: Band gap grading and photovoltaic performance of solution-processed Cu(In,Ga)S₂ thin-film solar cells. In: *Phys.Chem.Chem.Phys.* **16** (2014), S. 27112
- [Sie02] SIEBENTRITT, Susanne: Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells. In: *Thin Solid Films* **403-404** (2002), S. 1 – 8
- [Sie11] SIEBENTRITT, Susanne: What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells? In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **95** (2011), S. 1471 – 1476
- [SKS⁺12] SCHNOHR, C.S.; KÄMMER, H.; STEPHAN, C.; SCHORR, S.; STEINBACH, T.; RENSBERG, J.: Atomic-scale structure and band-gap bowing in Cu(In,Ga)Se₂. In: *Physical Review B* **85** (2012), S. 245204
- [SLH⁺04] SONG, Jiyon; LI, Sheng S.; HUANG, C.H.; CRISALLE, O.D.; ANDERSON, T.J.: Device modeling and simulation of the performance of Cu(In_{1-x},Ga_x)Se₂ solar cells. In: *Solid-State Electronics* **48** (2004), S. 73 – 79
- [SLZ92] SCHMIDT, T.; LISCHKA, K.; ZULEHNER, W.: Exciton-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors. In: *Physical Review B* **45(16)** (1992), S. 8989 – 8994
- [SOIN09] SHIRAKATA, Sho; OHKUBO, Katsuhiko; ISHII, Yasuyuki; NAKADA, Tokio: Effects of CdS buffer layers on photoluminescence properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93** (2009), S. 988 – 992
- [SP10] SINGH, Udai P.; PATRA, Surya P.: Progress in Polycrystalline Thin-Film Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells. In: *International Journal of Photoenergy* **2010** (2010)
- [SPC⁺07] SOLÉ, V.A.; PAPILLON, E.; COTTE, M.; WALTER, Ph.; SUSINI, J.: A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. In: *Spectrochimica Acta Part B* **62** (2007), S. 63 – 68
- [SPLS06] SIEBENTRITT, S.; PAPHANASIOU, N.; LUX-STEINER, M.Ch.: Potential fluctuations in compensated chalcopyrites. In: *Physica B* **376-377** (2006), S. 831 – 833
- [SQ61] SHOCKLEY, William; QUEISSER, Hans J.: Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells. In: *Journal of Applied Physics* **32** (1961), S. 510 – 519
- [SR10] SIEBENTRITT, S.; RAU, U.: *Wide-Gap Chalcopyrites*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010
- [SRGS93] SCHMID, D.; RUCKH, M.; GRUNWALD, F.; SCHOCK, H.W.: Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂. In: *Journal of Applied Physics* **73(6)** (1993), S. 2902
- [SRS96] SCHMID, Dieter; RUCKH, Martin; SCHOCK, Hans W.: A comprehensive characterization of the interfaces in Mo/CIS/CdS/ZnO solar cell structures. In: *Solar energy Materials & Solar Cells* **41-42** (1996), S. 281 – 294

- [SRZLS04] SIEBENTRITT, Susanne; REGA, Niklas; ZAJOGIN, Alexander; LUX-STEINER, Martha C.: Do we really need another PL study of CuInSe_2 ? In: *phys. stat. sol. (c)* **1** No. 9 (2004), S. 2304–2310
- [SS03] SIEBENTRITT, Susanne; SCHULER, Steffen: Defects and transport in the wide gap chalcopyrite CuGaSe_2 . In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **64** (2003), S. 1621–1626
- [SSB⁺02] STRZHEMECHNY, Y. M.; SMITH, P.E.; BRADLEY, S.T.; LIAO, D. X.; ROCKETT, A.A.; RAMANATHAN, K.; BRILLSON, L.J.: Strategies to increase CdTe solar-cell voltage. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**(6) (2002), S. 2441–2448
- [SSN⁺04] SCHULER, Steffen; SIEBENTRITT, Susanne; NISHIWAKI, Shiro; REGA, Niklas; BECKMANN, Joerg; BREHME, Stephan; LUX-STEINER, Martha C.: Self-compensation of intrinsic defects in the ternary semiconductor CuGaSe_2 . In: *Physical Review B* **69** (2004), S. 045210
- [SSO⁺15] SCHÖPPE, Philipp; SCHNOHR, Claudia S.; OERTEL, Michael; KUSCH, Alexander; JOHANNES, Andreas; ECKNER, Stefanie; BURGHAMMER, Manfred; MARTÍNEZ-CRIADO, Gema; REISLÖHNER, Udo; RONNING, Carsten: Improved Ga grading of sequentially produced Cu(In,Ga)Se_2 solar cells studied by high resolution X-ray fluorescence. In: *Applied Physics Letters* **106** (2015), S. 013909
- [STC⁺14] SUNG, Huan-Hsin; TSAI, Du-Cheng; CHANG, Zue-Chin; KUO, Bing-Hau; LIN, Yi-Chen; LIN, Tien-Jen; LIANG, Shih-Chang; SHIEU, Fuh-Sheng: Ga gradient behavior of CIGS thin films prepared through selenization of CuGa/In stacked elemental layers. In: *Surface & Coatings Technology* **259** (2014), S. 335–339
- [Sto13] STOLL, David: Herstellung von Cu(In,Ga)Se_2 Solarzellen in einem sequentiellen Prozess. In: *Diplomarbeit (Friedrich Schiller Universität Jena)* (2013)
- [STS⁺09] SPIESS, Lothar; TEICHERT, Gerd; SCHWARZER, Robert; BEHNKEN, Herfried; GENZEL, Christoph: Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker. In: *Vieweg + Teubner | GWV Fachverlag GmbH, Wiesbaden* (2009)
- [STS⁺14] SCHÖNHERR, Sven; TILLE, Alexander; SCHÖPPE, Philipp; OERTEL, Michael; REISLÖHNER, Udo; RONNING, Carsten: High lateral resolution energy dispersive X-ray spectroscopy and cathodoluminescence on lamellae of CIGSe solar cells. In: *IEEE Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record* **40** (2014), S. 1699–1703
- [SZW⁺11] SCHLEUSSNER, Sebastian; ZIMMERMANN, Uwe; WÄTJEN, Timo; LEIFER, Klaus; EDOFF, Marika: Effect of gallium grading in Cu(In,Ga)Se_2 solar-cell absorbers produced by multi-stage coevaporation. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **95** (2011), S. 721–726
- [Til13] TILLE, Alexander: *Energiedispersive Röntgenspektroskopie und Kathodolumineszenz Messungen an CIGSe-/CIGSe Lamellen*. Bachelorarbeit (Friedrich Schiller Universität Jena), 2013
- [TKR01] TURCU, M.; KÖTSCHAU, I.M.; RAU, U.: Band alignments in the Cu(In,Ga)(S,Se)_2 alloy system determined from deep-level defect energies. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **73** (2001), S. 769–772
- [TKR02] TURCU, M.; KÖTSCHAU, I.M.; RAU, U.: Composition dependence of defect energies and band alignments in the $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)(Se}_{1-y}\text{S}_y\text{)}_2$ alloy system. In: *Journal of Applied Physics* **91** (2002), S. 1391–1399

- [TLA⁺09] THOMPSON, Albert; LINDAU, Ingolf; ATTWOOD, David; LIU, Yanwei; GULLIKSON, Eric; PIANETTA, Piero; ROBINSON, Malcom Howells A.; KIM, Kwang-Je; SCOFIELD, James; KIRZ, Janos; UNDERWOOD, James; KORTRIGHT, Jeffrey; WILLIAMS, Gwyn; WINICK, Herman: *X-Ray Data Booklet: Center for X-Ray Optics and Advanced Light Source*. Lawrence Berkeley National Laboratory University of California, Berkeley, 2009
- [TPR02] TURCU, M.; PAKMA, O.; RAU, U.: Interdependence of absorber composition and recombination mechanism in Cu(In,Ga)(Se,S)₂ heterojunction solar cells. In: *Applied Physics Letters* **80** (2002), S. 2598–2600
- [TPSN15] TESKE, Sven; PREGGE, Thomas; SIMON, Sonja; NAEGLER, Tobias: energy [r]evolution a sustainable world energy outlook 2015: 100% renewable energy for all. In: *World Energy Scenario 5th edition 2015* (2015)
- [TPYC13] THONGKHAM, W.; PANKIEW, A.; YOODEE, K.; CHATRAPORN, S.: Enhancing efficiency of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on flexible stainless steel foils using NaF co-evaporation. In: *Solar Energy* **92** (2013), S. 189–195
- [TRQP91] TINOCO, T.; RINCÓN, C.; QUINTERO, M.; PÉREZ, G.Sánchez: Phase Diagram and Optical Energy Gaps for CuIn_yGa_{1-y}Se₂ Alloys. In: *Physica Status Solidi A* **124** (1991), S. 427–434
- [TRW05] TARETTO, K.; RAU, U.; WERNER, J.H.: Numerical simulation of grain boundary effects in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells. In: *Thin Solid Films* **480-481** (2005), S. 8–12
- [TSK72] TELL, B.; SHAY, J.L.; KASPER, H.M.: Room-Temperature Electrical Properties of Ten I-III-VI₂ Semiconductors. In: *Journal of Applied Physics* **43**(5) (1972), S. 2469–2470
- [TYCB84] TIEDJE, Tom; YABLONOVITCH, Eli; CODY, George D.; BROOKS, Bonnie G.: Limiting Efficiency of Silicon Solar Cells. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* **31** (1984), S. 711–716
- [TYL11] TAN, Xiao-Hui; YE, Sheng-Lin; ; LIU, Xu: Increasing surface band gap of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by post depositing an In-Ga-Se thin layer. In: *Optics Express* **19**(7) (2011), S. 6609–6615
- [USA14] USA, Information Resources Management A.: *Nanotechnology: Concepts, Methodologies, Tools, and Applications*. Information Science Reference (an imprint of IG Global), 2014. – ISBN 978-1-4666-5125-8
- [VAR⁺09] VOLOBUJEVA, O.; ALTOSAAR, M.; RAUDOJA, J.; MELLIKOV, E.; GROSSBERG, M.; KAUPMEES, L.; BARVINSCHI, P.: SEM analysis and selenization of Cu–In alloy films produced by co-sputtering of metals. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93** (2009), S. 11–14
- [VCVC85] VILLARS, P.; CALLVERT, L.D.; VILLARS, Pierre; CALLVERT, Lauriston D.: Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. In: *Metals Park, Ohio: ASM International* (1985). ISBN 0871704161
- [VHRR⁺06] VILA, A.; HERNANDEZ-RAMIREZ, F.; RODRIGUEZ, J.; CASALS, O.; ROMANO-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J.R.; ABID, M.: Fabrication of metallic contacts to nanometre-sized materials using a focused ion beam (FIB). In: *Materials Science and Engineering C* **26** (2006), S. 1063–1066
- [VKP06] VOORWINDEN, Georg; KNIESE, Robert; POWALLA, Michael: In-line Cu(In,Ga)Se₂ co-evaporation processes with graded band gaps on large substrates. In: *Thin Solid Films* **431-432** (2006), S. 538–542

- [VLP⁺06] VIRTUANI, A.; LOTTER, E.; POWALLA, M.; RAU, U.; WERNER, J. H.; ACCIARRI, M.: Influence of Cu content on electronic transport and shunting behavior of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. In: *Journal of Applied Physics* **99** (2006), S. 014906
- [WAF⁺12] WUERZ, R.; A.EICKE; F.KESSLER; S.PAETEL; S.EFIMENKO; C.SCHLEGEL: CIGS thin-film solar cells and modules on enamelled steel substrates. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **100** (2012), S. 132 – 137
- [WARA⁺15] WITTE, Wolfram; ABOU-RAS, Daniel; ALBE, Karsten; BAUER, Gottfried H.; BERTRAM, Frank; BOIT, Christian; BRÜGGEMANN, Rudolf; CHRISTEN, Jürgen; DIETRICH, Jens; EICKE, Axel; HARISKOS, Dimitrios; MAIBERG, Matthias; MAINZ, Roland; MEESSEN, Max; MÜLLER, Mathias; NEUMANN, Oliver; ORGIS, Thomas; PAETEL, Stefan; POHL, Johan; RODRIGUEZ-ALVAREZ, Humberto; SCHEER, Roland; SCHOCK, Hans-Werner; UNOLD, Thomas; WEBER, Alfons; POWALLA, Michael: Gallium gradients in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **23** (2015), S. 717 – 733
- [WBQ95] WERNER, Jürgen H.; BRENDDEL, Rolf; QUEISSER, Hans J.: Radiative efficiency limit of terrestrial solar cells with internal carrier multiplication. In: *Applied Physics Letters* **67** (1995), S. 1028 – 1030
- [WC09] WILLIAMS, David B.; CARTER, C. B.: *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, Band 3*. Springer Science + Business Media, 2009. – ISBN 978-0-387-76500-6
- [Wer88] WERNER, J.H.: Schottky Barrier and pn-Junction I/V Plots - Small Signal Evaluation. In: *Applied Physics A* **47** (1988), S. 291 – 300
- [WH91] WERNER, J.H.; H.H.GÜTTLER: Barrier inhomogeneities at Schottky contacts. In: *Journal of Applied Physics* **69** (1991), S. 1522 – 1533
- [WHH⁺14] WU, Tsung-Ta; HUANG, Jyun-Hong; HU, Fan; CHANG, Chia ho; LIU, Wen-Long; WANG, Tsang-Hsiu; SHEN, Chang-Hong; SHIEH, Jia-Min; CHUEH, Yu-Lun: Toward high efficiency and panel size 30 x 40 cm² Cu(In,Ga)Se₂ solar cell: Investigation of modified stacking sequences of metallic precursors and pre-annealing process without Se vapor at low temperature. In: *Nano Energy* **10** (2014), S. 28 – 36
- [WHS96] WALTER, T.; HERBERHOLZ, R.; SCHOCK, H.W.: Distribution of Defects in Polycrystalline Chalcopyrite Thin Films. In: *Solid State Phenomena* **51 - 52** (1996), S. 309 – 316
- [WKNN01] WADA, T.; KOHARA, N.; NISHIWAKI, S.; NEGAMI, T.: Characterization of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface in CIGS solar cells. In: *Thin Solid Films* **387** (2001), S. 118 – 122
- [WMR05] WERNER, Jürgen H.; MATTHEIS, Julian; RAU, Uwe: Efficiency limitations of polycrystalline thin film solar cells: case of Cu(In,Ga)Se₂. In: *Thin Solid Films* **480 - 481** (2005), S. 399 – 409
- [Wür05] WÜRFEL, Peter: *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005
- [WS13] WANG, Yi-Chih; SHIEH, Han-Ping D.: Improvement of bandgap homogeneity in Cu(In,Ga)Se₂ thin films using a modified two- step selenization process. In: *Applied Physics Letters* **103** (2013), S. 153502
- [WS14] WANG, Yi-Chih; SHIEH, Han-Ping D.: Double-graded bandgap in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells by low toxicity selenization process. In: *Applied Physics Letters* **105** (2014), S. 073901

- [WSR74] WALLS, J.M.; SOUTHWORTH, H.N.; RUSHTON, G.J.: The preparation of field electronfield-ion emitters by ion etching. In: *Pergamon Press Ltd* **24** (1974), S. 475–479
- [WSW⁺08] WELLINGS, J.S.; SMANTILLEKE, A.P.; WARREN, P.; HEAVENS, S.N.; DHARMADASA, I.M.: Comparison of electrodeposited and sputtered intrinsic and aluminium-doped zinc oxide thin films. In: *Semiconductor Science and Technology* **23** (2008), S. 125003
- [WZ95] WEI, S.H.; ZUNGER, A.: Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys. In: *Journal of Applied Physics* **78** (1995), S. 3846–3856
- [WZZ98] WEI, Su-Huai; ZHANG, S.B.; ZUNGER, Alex: Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties. In: *Applied Physics Letters* **72** (1998), S. 3199–3201
- [WZZ99] WEI, Su-Huai; ZHANG, S.B.; ZUNGER, Alex: Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe₂. In: *Journal of Applied Physics* **85** (1999), S. 7214–7218
- [WZZ06] WEI, Su-Huai; ZHANG, S.B.; ZUNGER, Alex: Spontaneous Hillock Growth on Indium Film Surface. In: *Chinese Physics Letters* **23**(7) (2006), S. 1880–1883
- [YBVM15] YIN, G.; BRACKMANN, V.; V.HOFFMANN; M.SCHMID: Enhanced performance of ultra-thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells deposited at low process temperature. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **132** (2015), S. 142–147
- [YC10] YU, Peter Y.; CARDONA, Manuel: *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties (Fourth Edition)*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010
- [YH86] YACOBI, B.G.; HOLT, D.B.: Cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors. In: *Journal of Applied Physics* **59** (1986), S. R1–R24
- [YJN⁺07] YAN, Yanfa; JIANG, C.-S.; NOUFI, R.; WEI, Su-Huai; MOUTINHO, H. R.; AL-JASSIM, M. M.: Electrically Benign Behavior of Grain Boundaries in Polycrystalline CuInSe₂ Films. In: *Physical Review Letters* **99** (2007), S. 235504
- [YYMI00] YOSHINO, Kenji; YOKOYAMA, Hirosumi; MAEDA, Kouji; IKARI, Tetsuo: Crystal growth and photoluminescence of CuIn_xGa_{1-x}Se₂ alloys. In: *Journal of Crystal Growth* **211** (2000), S. 476–479
- [Zac15] ZACHER, Winfried: Umwelt und Gesundheit: Gefahr aus Kohlekraftwerken. In: *Deutsches Ärzteblatt* **112**(26) (2015), S. A–1178 / B–986 / C–958
- [zAL⁺05] ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Ya. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.-J.; MORKOÇ, H.: A comprehensive review of ZnO materials and devices. In: *Journal of applied Physics* **98** (2005), S. 041301
- [ZFM⁺09] ZOPPI, G.; FORBES, I.; MILES, R. W.; DALE, P. J.; SCRAGG, J. J.; PETER, L. M.: Cu₂ZnSnSe₄ Thin Film Solar Cells Produced by Selenisation of Magnetron Sputtered Precursors. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **17** (2009), S. 315–319
- [ZLL15] ZHAO, Jijun; LIU, Lizhao; LI, Fen: *Graphene Oxide: Physics and Applications*. Springer Briefs in Physics, 2015. – ISBN 978-3-662-448-44828-1
- [ZLRS97] ZOTT, S.; LEO, K.; RUCKH, M.; SCHOCK, H.-W.: Radiative recombination in CuInSe₂ thin films. In: *J. Appl. Phys.* **82** (1997), S. 356–367

-
- [ZR11] ZUSER, Anton; RECHBERGER, Helmut: Considerations of resource availability in technology development strategies: The case study of photovoltaics. In: *Resources, Conservation and Recycling* **56** (2011), S. 56–65
- [ZSK⁺95] ZWEIGART, S.; SCHMID, D.; KESSLER, J.; DITTRICH, H.; SCHOCK, H.W.: Studies of the growth mechanism of polycrystalline CuInSe₂ thin films prepared by a sequential process. In: *Journal of Crystal Growth* **146** (1995), S. 233–238
- [ZSK⁺14] ZWEIGART, S.; SCHMID, D.; KESSLER, J.; DITTRICH, H.; SCHOCK, H.W.: Fabricating highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells at low glass-substrate temperature by active gallium grading control. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **120** (2014), S. 253–258
- [ZWZKY98] ZHANG, S.B.; WEI, Su-Huai; ZUNGER, Alex; KATAYAMA-YOSHIDA, H.: Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor. In: *Physical Review B* **57**(16) (1998), S. 9642–9656
- [ZZW97] ZUNGER, Alex; ZHANG, S.B.; WEI, Su-Huai: Revisiting the defect physics in CuInSe₂ and CuGaSe₂. In: *IEEE Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record* **26** (1997), S. 313–318

Liste der Publikationen und Präsentationen

Ph. Schöppe, C.S. Schnohr, M. Oertel, S. Schönherr, E. Butz, A. Johannes, S. Eckner, M. Burghammer, G. Martínez-Criado, U. Reislöhner und C. Ronning: *Compositional variations of Cu(In,Ga)Se₂ absorbers detected with highly focused X-ray fluorescence analysis*. vorgestellt als Poster auf dem Material Research Society (MRS) Fall Meeting (2015)

Ph. Schöppe, C.S. Schnohr, M. Oertel, S. Schönherr, A.Kusch, A. Johannes, S. Eckner, M. Burghammer, G. Martínez-Criado, U. Reislöhner und C. Ronning: *Spatially resolved X-ray fluorescence on Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells*. vorgestellt als Poster auf dem ESRF Users Meeting (2015)

D.Wang, Y. Yan, P. Schaaf, T. Sharp, S. Schönherr, C. Ronning und R. Ji: *ZnO/porous-Si and TiO₂/porous-Si nanocomposite nanopillars*. J. Vac. Sci. Technol. A **33** (2015) 01A102

S. Schönherr, A. Tille, Ph. Schöppe, M. Oertel, U. Reislöhner und C. Ronning: *High lateral resolution dispersive energy dispersive X-ray spectroscopy and cathodoluminescence on lamella of CIGSe solar cells*. Photovoltaic Specialist Conference (PVSC) 2014 IEEE, **40** (2014) 1699-1703

S. Schönherr, A. Tille, Ph. Schöppe, M. Oertel, U. Reislöhner und C. Ronning: *High lateral resolution dispersive energy dispersive X-ray spectroscopy and cathodoluminescence on lamella of CIGSe solar cells*. vorgestellt als Poster auf der Photovoltaic Specialist Conference (PVSC) 2014 IEEE, 40 (2014)

S. Schönherr, A. Kusch, Ph. Schöppe, M. Oertel, U. Reislöhner und C. Ronning: *EDX - measurements on lamellae of CIGSe solar cells*. vorgestellt als Vortrag auf der DPG-Frühjahrstagung (2014) HL 112.3

G. Jia, G. Andrä, A. Gawlik, S. Schönherr, J. Plentz, B. Eisenhawer, T. Pliewischkies, A. Dellith und F. Falk: *Nanotechnology enhanced solar cells prepared on laser-crystallized polycrystalline thin Films (<10 μm)*. Solar Energy Materials, **126** (2014) 62-67

G. Jia, A. Gawlik, J. Bergmann, B. Eisenhawer, S. Schönherr, G. Andra und F. Falk: *Silicon Nanowire Solar Cells With Radial p-n Heterojunction on Crystalline Silicon Thin Films: Light Trapping Properties*. IEEE Journal of Photovoltaics **4** NO. 1 (2014) 28-32

D. Wang, S. Schönherr, R. Ji, A. Herz, C. Ronning und P. Schaaf: *Ordered arrays of patterned nanoporous silicon*. J. Micromech. Microeng. **23** (2013) 074004

D. Wang, S. Schönherr, S. Dua, C. Ronning und P. Schaaf: *Luminescent ordered arrays of nanoporous silicon nanopillars and silicon nanopillars with nanoporous shells*. *Materials Letters* **98** (2013) 186-189

S. Schönherr, J. Haarstrich, U. Reislöhner, T. Rissom, H.W. Schock und C. Ronning : *Photoluminescence of CuInXGa1 XSe2 absorbers and solar cells*. vorgestellt als Poster auf der DPG-Frühjahrstagung (2012) DS 44.8

C. Kraft, A. Brömel, S. Schönherr, M. Hädrich, U. Reislöhner, P. Schley, G. Gobsch, R. Goldhahn c, W. Wesch and H. Metzner: *Phosphorus implanted cadmium telluride solar cells*. *Thin Solid Films* **519** NO. 1 (2011) 7153-7155

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Die verschiedenen Vorläuferschichtgeometrien und die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen mit der Variation der Prozesstemperatur in der ersten Selenisierungsstufe, sowie die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen der ersten Hochtemperaturserie wurden von Alexander Kusch prozessiert im Rahmen seiner Masterarbeit. Ebenso erfolgte die Messung der elektrischen Kenndaten aller Solarzellen aus den einzelnen Serien durch Alexander Kusch.
2. Die CuInSe_2 -Solarzellen und die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen der zweiten Hochtemperaturserie wurden von Dr. Michael Oertel prozessiert. Ebenso erfolgt die Aufnahme der elektrischen Kenndaten durch Dr. Michael Oertel.
3. Die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorberschichten der Referenzprobe mit bekanntem Ga-Gradienten wurden von Dr. Thorsten Rissom am HZB abgeschieden.
4. Die Präparation sowie die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Lamellen an der Ionenfeinstrahlanlage (Helios Nanolab 600i) erfolgten durch Philipp Schöppe.
5. Die Ga-Profile der Referenzprobe wurden von folgenden Personen gemessen: TEM-EDX: Jakob Haarstrich im Rahmen seiner Dissertation, SIMS: Dr. W. Mannstadt und V. Scheumann der SchottAG in Mainz und GIXRD: Dr. Michael Oertel.
6. Die XRD-Diffraktogramme der ersten und zweiten Hochtemperaturserie wurden von Paul Schenk im Rahmen seiner Bachelorarbeit gemessen.
7. Die XRD-Diffraktogramme der teilselenisierten Vorläuferschichten wurden von Dr. Michael Oertel gemessen.
8. Die Bestimmung der lateralen Auflösung an den $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Lamellen erfolgte durch Alexander Tille im Rahmen seiner Bachelorarbeit.
9. Die Aufnahme jeglicher in dieser Arbeit gezeigten STEM-Bilder erfolgt durch Philipp Schöppe.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand

EHRENWÄRTLICHE ERKLÄRUNG

hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für die Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Prüfungsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 28. Dezember 2015

Sven Schönherr

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mir auf irgendeine Art und Weise bei der Erstellung dieser Arbeit behilflich waren.

Zuallererst möchte ich natürlich meinem Betreuer Prof. Dr. Carsten Ronning danken, dass er es mir ermöglichte, im Institut für Festkörperphysik der Friedrich Schiller Universität zu promovieren. Zudem bin ich ihm sehr dankbar, dass er mir die Möglichkeit gab, im Bereich der Photovoltaik zu arbeiten, obwohl die Stelle zunächst nicht dafür vorgesehen war. Darüber hinaus bin ich sehr dankbar für den Freiraum in der Gestaltung meines Themas und der Umsetzung meiner Ideen. Zahlreiche nationale und internationale Dienstreisen, wie zur IEEE PVSC Denver, Quantsol Summerschool, ESRF Grenoble, Weiterbildung zum Laserschutzbeauftragten, ComCIGSII-Projekttreffen und DPG-Frühjahrstagungen, waren stets eine angenehme und gewinnbringende Abwechslung zum Laboralltag und halfen mir in vielen Bereichen meiner wissenschaftlichen und persönlichen Entwicklung. Zudem waren die Anmerkungen von Prof. Ronning bezüglich Messergebnisse und die Erstellung dieser Arbeit stets sehr hilfreich. Zusätzlich danke ich Carsten für die angenehme Arbeitsatmosphäre in *seinem* roten Haus, die sicherlich ohne ihm nicht so wäre. Beispielsweise sorgten die Semesterabschlusspartys und die Läufe stets für ein lockeres und angenehmes Miteinander.

Mein Dank gilt auch dem Zweitgutachter und Korreferent Prof. Dr. Thomas Hannappel sowie Prof. Dr. Johannes Windeln und Prof. Dr. Rutger Schlatmann, die sich bereit erklärten, als Drittgutachter zu fungieren.

Ein großer Dank geht auch an Dr. Udo Reislöhner, der mich erst zur Promotion ermutigte. Zudem hatte er in den letzten Jahren immer ein offenes Ohr für Fragen. Darüber hinaus war es immer interessant, mit ihm über nicht-physikalische Themen zu reden. Im Nachhinein ist es fast traurig, dass wir nie im selben Büro saßen.

Danken möchte ich auch meinen zahlreichen Bürokollegen, denen ich so einige Lachfalten zu verdanken habe! Dabei gilt mein Dank vor allem meinem jahrelangen Gegenüber, Dr. Michael Oertel, mit dem ich mich allein schon mit Blicken verständigen konnte. Danke für die Präparation der zahlreichen Solarzellen und anderer spezieller Schichten. Darüber hinaus danke ich ihm für die langjährige Freundschaft, in der wir auch zahlreiche Freizeitaktivitäten teilen konnte.

Des Weiteren hab ich mit den Diplomanden Alina Schlotzhauer (ehem. Donat) und David Stoll sehr gute Freunde gewonnen. Aber auch dem Rest der *Chaoten* aus Raum 205 (Stefan Götz, Anika Brömel, Anja Harpf, Hannes Hempel, Ellen Butz, Alexander Kusch, Felix Lind, Walter Dickmann, Torsten Lindemann, Maximilian Zapf, Adebowale Ephraim Anthony, Tesfaye

Belete) danke ich für das tolle Miteinander. Zudem sei auch allen anderen Mitarbeitern der Photovoltaikgruppe gedankt, unabhängig vom Materialsystem.

Ein großer Dank geht auch an Philipp Schöppe für die zahlreichen Stunden am FIB und die damit verbundenen konstruktiven Diskussionen zur Verbesserung der Probenpräparation. Darüber hinaus danke ich ihm für sein stets offenes Ohr für die vielen teils wenig produktiven Gespräche, die allerdings auf anderer Ebene sehr hilfreich waren.

Zudem sei unabhängig der Arbeitsgruppen allen *Mitstreitern* in Richtung Promotion gedankt. Mit allen Doktoranden (Philipp Schöppe, Christoph Heisler, Jana Sommerfeld, Steffen Wolf, Robert Röder, Henry Holland-Moritz, Andreas Johannes, Davide Cammi, Martin Gnauck, Emanuel Schmidt, Stefanie Eckner) war es stets ein angenehmes und spaßiges Umfeld im Kampf gegen Stress, Lehre und kaputtes Equipment. Besonderen Dank geht dabei an Christoph für die wöchentlichen Eierkuchen, die mich unter anderem zum Laufen ermutigten. In diesem Zusammenhang sei vor allem Jana gedankt, die sich teilweise mehrmals wöchentlich dazu bereit erklärt hatte, früh vor dem Sonnenaufgang mit mir den Park zu durchlaufen. Zu den Läufern der späteren Stunden gehörten allerdings auch Christian Borschel (Danke für die ständigen Bestzeiten) und manchmal auch Davide und Steffen.

Gedankt seien an dieser Stelle auch meine zahlreichen Diplomanden, Masteranden und Bacheloranden (Alina, Alexander Tille, Atilla Lüttmerding, Torsten, Walter, Paul Schenk, Anthony) die unter meiner Aufsicht neben ihren Abschlüssen hoffentlich auch so viel Freude an der gemeinsamen Arbeit hatten wie ich.

Zudem danke ich allen technischen Mitarbeitern des Instituts wie Anja Mittelstädt, Carmen Voigt, Frank Jehn und Ulrich Barth und natürlich den Mitarbeitern des gelben Hauses wie Ronny Nawrodt, Holgar Mühlig und Ralf Neubert sowie der Werkstatt.

An diesem Punkt möchte ich nicht die *Work-Life-Balance* vergessen!

Ein großer Dank geht an Maria, die mich einen Großteil meines Lebens während der Promotion begleitete. Dankbar bin ich ihr vor allem für den Rückhalt und die stetigen Erinnerungen, dass das Leben nicht nur aus Arbeit besteht. Danke für die Überredungen zu zahlreichen Ausflügen, wunderschönen Urlauben und den kleinen Highlights im Alltag. Darüber hinaus bin ich ihr für ihre reflektierte und tolerante Art sehr dankbar, die meiner Meinung nach für meine persönliche Entwicklung sehr wichtig war. An dieser Stelle wünsche ich ihr alles Gute für ihren weiteren Lebensweg.

Zudem danke ich allen nicht-physikalischen Freunden des letzten Jahres, die mich vor allem in der Schreibphase durch Ablenkungen jeglicher Art unterstützen. Besonderen Dank geht dabei an Jacqueline für die schönen Abende zu zweit und die innere Ruhe während der Erstellung der Arbeit. Des Weiteren danke ich Anne und Theo, Jenny und Nadine, Daniel sowie alle, die hier nicht namentlich erwähnt wurden. Danke an alle für die schönen ablenkenden Stunden, leckeren Essen, lustigen Spieleabende, unterhaltsamen Videoabende, tollen Ausflüge, besonderen Gesänge und vieles mehr.

Ein großer Danke geht natürlich auch an meine Familie, deren Unterstützung ich mir immer sicher sein konnte. Besonders danke ich natürlich meiner Mutti Katrin, ohne die dieser akademische Weg in vielerlei Hinsicht sicher nicht in dieser Form möglich gewesen wäre. Obwohl Gerd mittlerweile ganz zur Familie gehört, sei ihm hier auch für seine stetig unkomplizierte Hilfsbereitschaft gedankt.

Gedankt sei natürlich auch allen Kontrolllesern, ohne die diese Arbeit sicherlich etwas schwieriger zu lesen wäre.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Sven Schönherr
Adresse	Gneisenaustraße 4 07743 Jena
Geboren	am 19.09.1985 in Gera
Familienstand	ledig
Staatsbürgerschaft	deutsch

Schulbildung

08/1992-07/1996	15. staatliche Grundschule Gera
08/1996-06/2004	Georg-Christoph-Lichtenberg Gymnasium Gera

Zivildienst

07/2004-04/2005	Pflegehilfskraft, Mobiler Sozialer Hilfsdienst der Sozialstation des Arbeiter-Samariter-Bundes Kreisverband Gera e.V.
------------------------	---

Studium und beruflicher Werdegang

10/2005-12/2010	Studium Physik, Studienrichtung Technische Physik (Diplom) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
10/2009-12/2010	Diplomarbeit: „Elektrische Charakterisierung von Dünnschichtsolarzellen“
01/2011-04/2011	wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena
04/2011-07/2015	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Jena, den 28. Dezember 2015

Sven Schönherr