

# **Untersuchung der lokalen Zusammensetzung und Mikrostruktur von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen**

## **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 Philipp Schöppe  
geboren am 24.12.1986 in Zeitz

**Gutachter:**

1. Prof. Dr. Carsten Ronning      Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Johannes Windeln      Wilhelm Büchner Hochschule Darmstadt
3. Prof. Dr. Roland Scheer      Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

**Tag der Disputation:** 06.02.2018

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle</b>	<b>5</b>
2.1	Eigenschaften der Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Absorberschicht . . . . .	5
2.2	Aufbau der Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Solarzelle . . . . .	7
2.3	Herstellungsprozesse . . . . .	11
2.3.1	Sequentieller Prozess . . . . .	11
2.3.2	Koverdampfung . . . . .	12
2.4	Bedeutung von Alkalimetallen in CuInGaSe <sub>2</sub> -Solarzellen . . . . .	12
2.4.1	Natrium in Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> . . . . .	13
2.4.2	Kalium in Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> . . . . .	14
2.4.3	Lithium, Rubidium und Cäsium in Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> . . . . .	15
2.5	Inhomogenitäten des Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Absorbers . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Messverfahren</b>	<b>17</b>
3.1	Elektrische Charakterisierung . . . . .	17
3.2	Bestimmung der Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse	18
3.2.1	Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse . . . . .	19
3.2.2	Anpassung und Auswertung von Röntgenfluoreszenzspektren .	21
3.2.3	Nano-Röntgenfluoreszenzanalyse . . . . .	22
3.3	Elektronenmikroskopische Messverfahren . . . . .	23
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie und Rastertransmissionselektronen- mikroskopie . . . . .	24
3.3.2	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	24
3.3.3	Elektronenrückstreubeugung . . . . .	24
3.3.4	Kathodolumineszenz . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Präparation von Lamellen</b>	<b>29</b>
4.1	Prinzip der Lamellenpräparation mit einem fokussierten Ionenstrahl . .	29
4.2	Optimierung der Lamellenpräparation unter Einsatz von XeF <sub>2</sub> . . . . .	32
<b>5</b>	<b>Einfluss der Selenisierungstemperatur auf sequentiell hergestellte Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen</b>	<b>33</b>
5.1	Morphologie . . . . .	33

5.2	Intensitätskarten der Elemente . . . . .	34
5.3	Konzentration der Absorberelemente . . . . .	36
5.4	Gallium- und Kupfer-zu-Gruppe-III-Verhältnis . . . . .	38
5.4.1	Normierung der XRF-Daten und laterale Ortsauflösung . . . . .	38
5.4.2	Abhängigkeit des Gallium- und Kupfer-zu-Gruppe-III-Verhältnisses von der Selenisierungstemperatur . . . . .	40
5.5	Zusammenfassende Diskussion . . . . .	44
<b>6</b>	<b>Charakterisierung von KF-nachbehandelten CIGS-Solarzellen</b>	<b>47</b>
6.1	Einfluss einer KF-Nachbehandlung auf sequentiell hergestellte CIGS-Solarzellen . . . . .	47
6.1.1	Probenpräparation und elektrische Kenndaten . . . . .	47
6.1.2	Untersuchung der lokalen Zusammensetzung von Probe K1 . . . . .	49
6.1.3	Mikrostrukturelle Charakterisierung der Probe K1 . . . . .	52
6.1.4	Untersuchung der lokalen Zusammensetzung von Probe K2 . . . . .	54
6.1.5	Mikrostrukturelle Charakterisierung der Probe K2 . . . . .	56
6.1.6	Vergleich mit einer KF-freien Referenz . . . . .	58
6.2	Lokale Zusammensetzung und Mikrostruktur einer mit KF nachbehandelten Hocheffizienz-CIGS-Solarzelle . . . . .	60
6.2.1	Lokale Zusammensetzung . . . . .	60
6.2.2	Mikrostruktur . . . . .	62
6.3	Zusammenfassende Diskussion . . . . .	64
<b>7</b>	<b>Der positive Effekt von Rubidium in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen</b>	<b>67</b>
7.1	Probenherstellung . . . . .	67
7.2	Elektrische Charakterisierung . . . . .	68
7.3	Nachweis von Rubidium . . . . .	70
7.4	Korrelation der Rb-Konzentration mit strukturellen und optoelektronischen Eigenschaften . . . . .	72
7.5	Quantifizierung des Rubidiums . . . . .	75
7.5.1	Minimal nachweisbare Konzentration an Rubidium . . . . .	76
7.5.2	Anpassung der Nano-XRF-Spektren . . . . .	77
7.5.3	Rubidiumkonzentration . . . . .	79
7.6	Verteilung der Elemente . . . . .	82
7.7	Zusammenfassende Diskussion . . . . .	86
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>89</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>I</b>
A.1	Reichweite der Galliumionen . . . . .	I
A.2	Misorientierung der mit KF behandelten Probe K1 . . . . .	II
A.3	EBSD-Karte einer Hocheffizienz-Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Solarzelle . . . . .	III

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>IV</b>
<b>Liste der Publikationen</b>	<b>XXI</b>
Veröffentlichungen in Fachzeitschriften . . . . .	XXI
Konferenzbeiträge . . . . .	XXII
<b>Ehrenwörtliche Erklärung</b>	<b>XXIII</b>
<b>Danksagung</b>	<b>XXV</b>



# 1 Einleitung

Das Abwenden einer möglichen Energiekrise ist eine der wichtigsten Aufgaben des 21. Jahrhunderts [1]. Auf Grund der stetig steigenden Weltbevölkerung und des wirtschaftlichen Wachstums steigt der Energieverbrauch der Menschheit immer weiter an [1]. Im Jahr 1973 betrug die von der Menschheit bereitgestellte Menge an Primärenergie  $7,1 \cdot 10^7$  GWh (entspricht  $255 \cdot 10^{18}$ J) und im Jahr 2015 bereits  $1,6 \cdot 10^8$  GWh (entspricht  $571 \cdot 10^{18}$ J), wobei der überwiegende Anteil aus fossilen Brennstoffen stammt [2]. Das Verbrennen von Kohle, Öl und Gas birgt jedoch große Probleme. Die fossilen Brennstoffe werden auf kurz oder lang aufgebraucht sein und wirken sich zudem drastisch auf das Klima aus [1, 3]. Großes Potential diese Probleme zu lösen bringen die erneuerbaren Energien, insbesondere die Photovoltaik (PV), mit sich. Die Sonne strahlt etwa das 10.000-fache an Energie von dem, was die Menschheit benötigt, auf die Erde. Theoretisch ließe sich also der komplette Energiebedarf der Menschheit über die Photovoltaik decken. Weltweit waren im Jahr 2016 etwa 300 GW an PV-Leistung installiert [4] und davon 41 GW in Deutschland [5]. Die PV-Industrie ist also offensichtlich ein Industriezweig, der sich bereits rentiert, aber der dennoch stetig ausgebaut werden muss, wenn die Energiewende gelingen soll. Das *Bundesministerium für Wirtschaft und Energie* sieht vor, dass bis zum Jahr 2025 ein Anteil von 40 bis 45 % des in Deutschland verbrauchten Stromes aus erneuerbaren Energiequellen stammen soll [5].

Um den Ausbau der PV stetig voran zu bringen, müssen die Herstellungskosten für Solarmodule weiter reduziert und der Wirkungsgrad erhöht werden. Eine entscheidende Rolle spielen dabei Dünnschichtsolarzellen, die einen hohen Wirkungsgrad mit einem geringem Materialaufwand kombinieren. Unter den verschiedenen, kommerziell genutzten Konzepten der Dünnschicht-Photovoltaik erreicht die  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzelle (CIGS) den höchsten Wirkungsgrad [6, 7] und übertrifft sogar den von Multikristallinem Silizium [8]. Neben der hohen Effizienz besitzt die CIGS-Solarzelle außerdem das Potential für geringe Kosten unter anderem durch eine effektive Nutzung der Ausgangsmaterialien, der Abscheidung auf großen Flächen und der monolithischen Verschaltung [9].

Auch wenn die CIGS-Solarzellen bereits sehr hohe Wirkungsgrade erreichen, gibt es dennoch eine Diskrepanz zur, von Shockley und Queisser vorhergesagten, theoretisch möglichen Grenze [10]. Für eine Solarzelle mit genau einem pn-Übergang und einer Bandlückenenergie von 1,2 eV liegt das theoretische mögliche Limit des Wirkungsgrads bei ca. 33 %.

des bei 32,7 % [11].

Sieht man sich die Entwicklung der letzten Jahre an, so ist dort ein stetiger Anstieg der Effizienzen zu beobachten [12–14] bis hin zum aktuellen Rekordwirkungsgrad von 22,6 % [6] (bzw. nicht extern zertifiziert: 22,8 % [7]). Der Grund für diesen signifikanten Anstieg des Wirkungsgrades liegt in der Anwendung einer Alkalinachbehandlung (PDT für engl.: Post Deposition Treatment) des Absorbers [6, 7, 12, 14, 15]. Die aktuelle Rekordzelle wurde durch eine Nachbehandlung mit RbF realisiert [6]. Es ist allerdings noch unklar auf welche Weise das eingebrachte Rb die Eigenschaften des Absorbers verbessert und warum es zu höheren Wirkungsgraden führt als eine Nachbehandlung mit KF [6]. Für eine weitere Optimierung der Solarzellen ist ein tieferes Verständnis der Effekte der Alkalimetalle auf die Eigenschaften des CIGS-Absorbers und dessen Grenzflächen notwendig.

Hinzu kommt die Tatsache, dass der Absorber Inhomogenitäten auf verschiedenen Größenskalen aufweist, die Einfluss auf die Eigenschaften und den Wirkungsgrad der Solarzelle nehmen können. Dazu zählen strukturelle Defekte wie Korngrenzen, Stapelfehler und Versetzungen [16–20], aber auch Variationen der lokalen Zusammensetzung, wie beispielsweise der tiefenabhängige Ga-Gradient [17, 21, 22] oder Domänen im Nanometerbereich mit variierendem Cu-Gehalt [23, 24].

Die Erlangung eines tieferen Verständnisses über die verschiedenen Inhomogenitäten setzt die Anwendung hochauflösender Messmethoden voraus. Typischerweise wird die lokale Zusammensetzung im Nano- und Subnanometerbereich anhand von elektronenmikroskopischen Verfahren [23, 25–29] oder mittels tomographischer Atomsonde (APT für engl.: Atom Probe Tomography) [25, 30–42] untersucht. Mit all diesen Methoden wird eine extrem hohe Ortsauflösung erreicht. Jedoch kann dabei immer nur ein kleiner Bereich der Probe untersucht werden. Hinzu kommt im Falle von energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektroskopie (EDX für engl.: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) häufig ein geringes Signal-zu-Rausch-Verhältnis [43]. Des Weiteren ist nach APT-Messungen die Probe zerstört, wodurch die Anwendung von komplementären Messmethoden nur im Vorfeld möglich ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuer methodischer Ansatz entwickelt, der eine Alternative zu den genannten Messmethoden darstellt. Dabei werden, unter Verwendung eines fokussierten Ionenstrahls (FIB für engl.: Focused Ion Beam), 150 bis 300 nm dünne Querschnittslamellen aus kompletten CIGS-Solarzellen entnommen und anhand von synchrotronbasierter Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) hinsichtlich ihrer lokalen Zusammensetzung charakterisiert. Dadurch kann mit einer Ortsauflösung von unter 100 nm und einer hohen Sensitivität bezüglich der Elementkonzentrationen ein Bereich von mehreren  $\mu\text{m}^2$  untersucht werden. Außerdem ist die Messung mit dem Synchrotronstrahl nahezu zerstörungsfrei, wodurch komplementäre Messverfahren auch im Nachhinein problemlos möglich sind.

Die Nano-Röntgenfluoreszenzanalyse in Kombination mit verschiedenen komplementären

---

tären elektronenmikroskopischen Verfahren wurde auf drei aktuell relevante Themen der CIGS-Forschung angewendet. Die dabei konkret beleuchteten Fragestellungen und der damit verbundene Aufbau der Arbeit werden im Folgenden kurz umrissen:

- In Kapitel 2 werden grundlegende Eigenschaften des Materials CIGS sowie der Aufbau und die Grundlagen einer CIGS-Solarzelle erläutert. Dabei wird neben speziellen Eigenschaften des Absorbers und den für diese Arbeit relevanten Herstellungsverfahren besonders auf die Rolle der Alkalimetalle sowie der Inhomogenitäten in CIGS eingegangen.
- Die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden und dazugehörigen Parameter werden in Kapitel 3 beschrieben, wobei der Schwerpunkt auf die Röntgenfluoreszenzanalyse und die Elektronenrückstreubeugung (EBSD für engl.: Electron Back Scatter Diffraction) gelegt wurde.
- In Kapitel 4 wird die Vorgehensweise bei der Präparation der Querschnittslamellen unter Verwendung eines fokussierten Ionenstrahls erklärt. Darüber hinaus werden die Besonderheiten bei der Lamellenpräparation aus CIGS-Solarzellen erläutert.
- In Kapitel 5 wird der Einfluss der Selenisierungstemperatur bei sequentiell prozessierten CIGS-Solarzellen [44–46] untersucht. Die sequentielle Herstellung von CIGS-Solarzellen ist für die Industrie sehr attraktiv, das zeigt auch der aktuelle inoffizielle Weltrekord mit einem Wirkungsgrad von 22,8 % [7]. Ein Problem des sequentiellen Prozesses besteht darin, dass sich Ga vor allem am Rückkontakt sammelt, wodurch die Bandlücke am pn-Übergang zu gering ausfällt [47]. Die Bandlücke am pn-Übergang kann dennoch angehoben werden indem S oberflächennah in den Absorber eingebaut wird [13]. Jedoch wird dafür  $\text{H}_2\text{S}$  verwendet [13], dessen Einsatz auf Grund seiner hohen Toxizität [48] bedenklich ist. Alternativ kann das Ga-Profil und somit die Bandlücke über die Variation der Temperatur während der Selenisierung in einem Zweistufenprozess eingestellt werden [27]. Bei diesem besonderen Prozess erfolgt die Bildung des Absorbers in zwei Stufen mit unterschiedlicher Temperatur [44, 46]. In der ersten kommt es zur Selenisierung der Vorläufermetalle und in der zweiten Stufe diffundieren diese Selenide zu  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  [27, 44, 46]. Im Rahmen dieses Kapitels wird der Einfluss der Temperatur während der ersten Stufe der Selenisierung auf die lokale Zusammensetzung untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse sind in [Schöppe et al., Appl. Phys. Lett. **106**, 013909 (2015)] veröffentlicht.
- Wie schon weiter oben erwähnt, hat die Anwendung einer Nachbehandlung des Absorbers mit KF zu einem signifikanten Anstieg des Wirkungsgrades geführt [12]. In Kapitel 6 werden mit KF nachbehandelte, sequentiell hergestellte Solar-

zellen [49] sowie eine Hocheffizienzsolarzelle, die von Dr. Philip Jackson am *Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)* mittels Koverdampfung hergestellt wurde [15], anhand von Nano-XRF hinsichtlich der lokalen Zusammensetzung untersucht. Dabei kann für die sequentiell hergestellten Solarzellen eine, durch die KF-Nachbehandlung hervorgerufene, Modifikation der Absorberoberfläche nachgewiesen werden. Zusätzlich konnten sowohl für die sequentiell hergestellten Solarzellen als auch für die Hocheffizienz zelle Variationen der Zusammensetzung an Korngrenzen beobachtet werden, welche mit strukturellen Eigenschaften korreliert werden konnten.

- In Kapitel 7 wird der Einfluss einer Nachbehandlung mit RbF anhand von Nano-XRF und komplementären elektronenmikroskopischen Verfahren untersucht und mit elektrischen Messungen korreliert. Die untersuchte Probe wurde von Dr. Roland Würz am ZSW hergestellt. Durch die Kombination der einzelnen Messverfahren kann die lokale Zusammensetzung mit der Mikrostruktur, den optoelektronischen Eigenschaften sowie den elektrischen Kenndaten korreliert werden, wodurch verschiedene positive Effekte des Rb in CIGS identifiziert werden konnten. Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels wurden in [Schöppe et al., *Nano Energy* (2017), akzeptiert und online abrufbar unter <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.10.063>] veröffentlicht.
- In Kapitel 8 werden die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf die daraus resultierenden Fragestellungen zukünftiger Arbeiten gegeben.

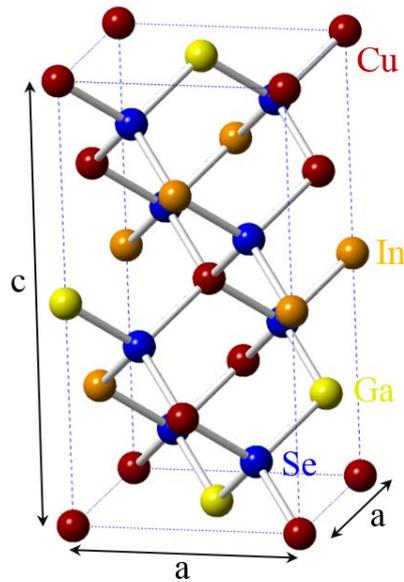
## 2 Grundlagen der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle

In diesem Kapitel werden zunächst die Eigenschaften des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Absorbers betrachtet, welcher das Herzstück der Solarzelle darstellt. Im Weiteren wird der prinzipielle Aufbau einer kompletten Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle erläutert und wie man diese herstellen kann. Abschließend erfolgt ein detaillierter Überblick über den aktuellen Kenntnisstand des Einflusses von Alkali-Elementen und Inhomogenitäten auf die Eigenschaften und Leistungsfähigkeit von CIGS-Solarzellen.

### 2.1 Eigenschaften der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Absorberschicht

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> ist ein direkter Halbleiter. Der damit verbundene sehr hohe Absorptionskoeffizient von  $\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$  [50] ermöglicht die Realisierung einer geringen Schichtdicke des Absorbers von gerade einmal 1 bis 2  $\mu\text{m}$  [51]. Die geringe Schichtdicke des Absorbers ermöglicht, neben der Verwendung herkömmlicher Glassubstrate, auch die Herstellung von mechanisch flexiblen Solarzellen/Modulen, durch die Verwendung flexibler Substrate wie beispielsweise Polymer- oder Metallfolien sowie ultra dünnes Glas [52–54]. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> ist also wegen der geringen Schichtdicke materialsparend und bietet zugleich vielseitige Einsatzmöglichkeiten auf Grund der Flexibilität. Neben dem geringen Materialeinsatz kann eine weitere Kostenreduktion durch die im Vergleich zur Herstellung von einkristallinen Schichten nicht so anspruchsvolle Herstellung polykristalliner CIGS-Absorber erzielt werden [47]. Die Polykristallinität führt dabei nicht zu nennenswerten Verlusten, da sich Korngrenzen in reinem CIGS nicht zwangsläufig negativ auf die elektrischen Eigenschaften auswirken [55]. Zusätzlich zu den bereits erwähnten Vorteilen sind hier noch die Langzeitstabilität sowie die kurze Energierücklaufzeit zu nennen [9, 56]. Das quarternäre System Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> kristallisiert in der Chalkopyrit-Struktur (Raumgruppe:  $I\bar{4}2d$ ) [57], der ein tetragonales Bravais-Gitter zu Grunde liegt. In Abbildung 2.1 ist die Einheitszelle gezeigt. Jedes Anion ist von vier Kationen umgeben und umgekehrt [58]. Dabei besetzen die Atome die Wyckoff-Positionen 4a, 4b und 8d für Cu, In/Ga und Se [58]. Es sei hier erwähnt, dass Se eine leichte Deplatzierung von der idealen tetraedrischen Gitterposition auf Grund der verschiedenen Eigenschaften der nächsten Nachbarn aufweist [58, 59].

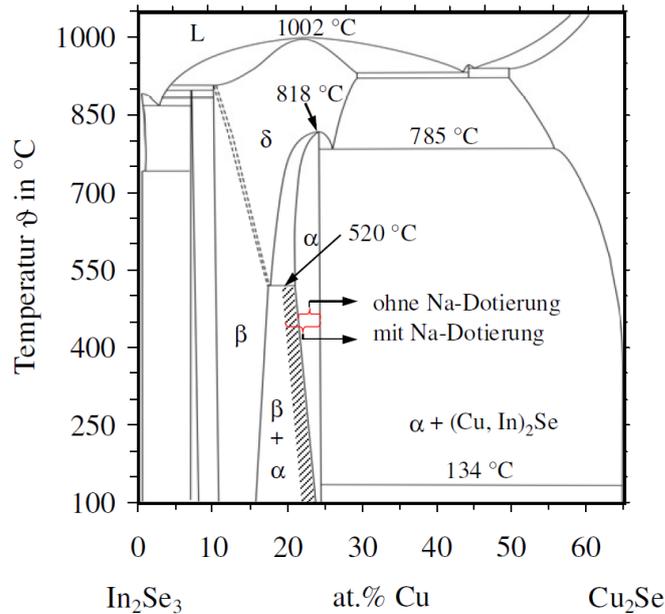
Die im Falle von Hocheffizienzzellen typische Phase ist die  $\alpha$ -Phase (1-1-2-Phase). Abbildung 2.2 zeigt den quasi-binären Ausschnitt zwischen In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> und Cu<sub>2</sub>Se aus dem



**Abbildung 2.1:** Tetragonale Einheitszelle der Chalkopyritstruktur. Jedes Anion ist von vier Kationen umgeben und umgekehrt.

CuInSe<sub>2</sub>-Phasendiagramm [60]. Für den für die Herstellung typischen Bereich zwischen 500 und 750°C kann die  $\alpha$ -Phase für einen Bereich des Cu-Gehalts von etwa 22-24,5 % existieren. Durch die Dotierung mit Na lässt sich der Existenzbereich der  $\alpha$ -Phase erweitern [60]. Die Stabilität der  $\alpha$ -Phase bei variierender Konzentration der Elemente resultiert in der Ausbildung vielzähliger intrinsischer Defekte.

Die intrinsische Dotierung ist eine weitere vorteilhafte Eigenschaft des CIGS, weswegen eine Fremddotierung nicht notwendig ist. Das ternäre System CuInSe<sub>2</sub> kann sowohl p- als auch n-leitend sein [61–63]. Im Gegensatz dazu wurde CuGaSe<sub>2</sub> immer nur p-leitend beobachtet [62, 64]. Für das quaternäre Verbundmaterial Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> wird ein p-leitendes Absorbermaterial favorisiert, da die Beweglichkeit der Elektronen höher ist als die der Löcher [65]. Als Ursache für die intrinsische p-Dotierung kommen Cu-Leerstellen ( $V_{Cu}^-$ ) in Frage, die als flache Akzeptoren fungieren [61, 66]. Indium auf Kupferplätzen ( $In_{Cu}$ ) bilden intrinsische Donatoren, welche die Kupferleerstellen passivieren können [61, 67]. Es bilden sich auf Grund ihrer geringen Bildungsenergie elektrisch neutrale ( $V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+}$ )-Defektpaare, was zur Folge hat, dass eine leichte Variation der Stöchiometrie kaum die Dotierung beeinflusst [47, 61, 67]. Rechnungen mittels Dichte Funktional Theorie (DFT) zeigen, dass  $In_{Cu}$  als flache Donatoren agieren und dass Defektkomplexe, die Kupferleerstellen enthalten, eine geringe Bindungsenergie aufweisen [68]. Neben den hier genannten Defekten existieren im CuInSe<sub>2</sub> bzw. CuGaSe<sub>2</sub> noch eine Vielzahl von intrinsischen Defekten und Defektkomplexen [61, 68, 69], die sich nachweislich selbst kompensieren können [70]. Auf Grund der Tatsache, dass sich die Defekte gegenseitig kompensieren, spricht man im Falle des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> von einem kompensierten Halbleiter.

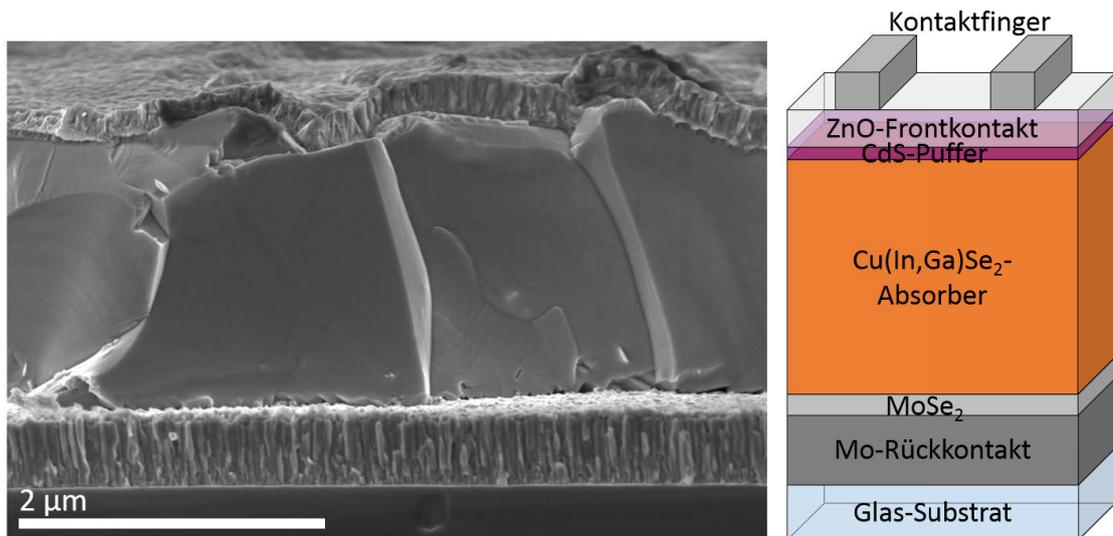


**Abbildung 2.2:** Quasi-binärer Ausschnitt zwischen In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> und Cu<sub>2</sub>Se aus dem CuInSe<sub>2</sub>-Phasendiagramm, übernommen aus Referenz [60].

## 2.2 Aufbau der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle

Eine CIGS-Solarzelle ist aus unterschiedlichen Schichten aufgebaut, die verschiedene Funktionen erfüllen. Hocheffiziente CIGS-Solarzellen werden in der Substratkonfiguration hergestellt. Abbildung 2.3 zeigt den Aufbau einer typischen CIGS-Solarzelle. Als Substrat wird standardmäßig Natriumsilikatglas verwendet, welches den Vorteil mit sich bringt, dass schon während der Herstellung bei hohen Temperaturen Natrium aus dem Glas in den Absorber diffundieren kann [71, 72]. Auf die Effekte von Na in CIGS wird in Kapitel 2.4.1 näher eingegangen. Als Alternative zum Glas finden auch flexible Substrate wie Metall-, Polymerfolien, oder ultra dünnes Glas Anwendung [52–54].

Auf das Substrat wird ein metallischer Rückkontakt aufgebracht, der einen ohmschen Kontakt zum Absorber bilden soll. Am besten eignet sich dafür das Übergangsmetall Molybdän, welches einen geringen spezifischen Widerstand von 10 bis 30  $\mu\Omega\text{cm}$  aufweist [73]. Außerdem verhält sich Mo während des Herstellungsprozesses chemisch inert gegenüber den Metallen des Absorbers, wodurch es zu keiner Diffusion von Mo in den Absorber kommt [74]. Die Abscheidung des etwa 500 nm dicken Rückkontaktes erfolgt typischerweise mittels Kathodenzerstäubung [75]. Bringt man Mo direkt mit dem CIGS-Absorber in Kontakt so entsteht eine unerwünschte Schottky-Barriere. Die Höhe der Barriere liegt bei CuInSe<sub>2</sub> zwischen 0,3 eV [76] und 0,8 eV [77]. Dass sich Mo dennoch hervorragend als Rückkontakt eignet liegt daran, dass während der Abscheideabscheidung ein Teil des Rückkontaktes zu MoSe<sub>2</sub> selenisiert [78, 79]. MoSe<sub>2</sub> besitzt eine Bandlücke zwischen 1,14 und 1,64 eV [78, 80, 81] und bildet einen favorisierten



**Abbildung 2.3:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts durch eine Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Zelle (links) zusammen dargestellt mit dem schematischen Aufbau (rechts).

ohmschen Kontakt zum Mo [78].

Das Herzstück der Solarzelle bildet der polykristalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Absorber, welcher auf den Rückkontakt abgeschieden wird. Es existieren verschiedene Herstellungsprozesse. Die besten Resultate erzielten Solarzellen, die entweder sequentiell [7] oder durch Koverdampfung [6] hergestellt wurden. Beide Prozessarten werden in Kapitel 2.3 näher erläutert. Die geringe Schichtdicke des Absorbers von etwa 2 μm wird durch den hohen Absorptionskoeffizienten ermöglicht [50, 51]. Die durchschnittliche Größe der Körner des Absorbers reicht von wenigen hundert nm bis zu deutlich über einem μm in Abhängigkeit vom Ga-Gehalt [82].

Da der Verbindungshalbleiter Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> über den gesamten Stöchiometriebereich von  $x = 0 \dots 1$  stabil ist, kann durch Variation des Galliumgehaltes  $x$  die Bandlücke zwischen  $E_g^{CuInSe_2} = 1.04 \text{ eV}$  und  $E_g^{CuGaSe_2} = 1.68 \text{ eV}$  [83, 84] angepasst werden. Dabei bewirkt der Einbau von Ga eine Erhöhung des Leitungsbandminimums bei nahezu konstantem Valenzbandmaximum [83, 84]. Zusätzlich zu der Variation des integralen Ga-Gehaltes, ist es auch möglich eine tiefenabhängige Ga-Verteilung zu realisieren [17, 21, 22] und folglich auch einen tiefenabhängigen Bandlückenverlauf. Durch eine geschickte Verteilung des Ga kann so der Wirkungsgrad der CIGS-Solarzelle optimiert werden. Ein detaillierter Überblick über verschiedene Ga-Profile und deren Vor- und Nachteile ist in Referenz [27] zu finden. Bei der Rekordzelle von Jackson et al. [6] weist das Ga-Profil einen Doppelgradienten auf. Dabei bewirkt ein zum Frontkontakt steigender Ga-Gehalt eine Reduzierung der Rekombination der Ladungsträger am pn-Übergang, was zu einem Anstieg der Leerlaufspannung führt [21, 85]. Außerdem sorgt der zweite, zum Rückkontakt hin ansteigende, Ga-Gradient dafür, dass die Minoritätsladungsträger (Elektronen) auf Grund des ansteigenden Leitungsbandminimums, vom

Rückkontakt weggetrieben werden [21], wodurch es zu einer besseren Sammlung der Ladungsträger kommt [85]. Damit auch die langwelligen Photonen absorbiert werden und somit zum Kurzschlussstrom beitragen können, sorgt ein wannenförmiger Verlauf des Ga-Profiles für ein Minimum der Bandlücke im Absorber [85].

Für Cu-arme Absorber, welche die besten optoelektronischen Eigenschaften zeigen [6, 12, 14, 15], kommt es an der Oberfläche zur Ausbildung einer Defektschicht, welche Cu-verarmt ist und eine Invertierung der Dotierung zeigt [86]. Eine mögliche Erklärung für die invertierte Oberfläche ist die Segregation einer Cu(In,Ga)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>-Phase, welche eine n-Leitung zeigt [87]. Bei einem anderen Ansatz geht man davon aus, dass flache Akzeptoren an der Oberfläche durch das damit verbundene elektrische Feld eine Elektromigration des Cu in den Absorber hinein bewirken und es so zur Entstehung der Cu-verarmten Oberfläche kommt [87, 88]. Mönig et. al wiesen experimentell eine stark räumlich begrenzte und vollständig an Cu verarmte Oberfläche nach [89]. Diese experimentellen Befunde sind in Einklang mit theoretischen Vorhersagen einer defektinduzierten Oberflächenrekonstruktion [90, 91]. Die stabile Kationen-abgeschlossene (112)-Oberfläche wird im Fall eines Cu-armen Wachstums durch das Vorhandensein von  $2V_{Cu}$  pro Einheitszelle elektrostatisch stabilisiert [89–91]. Dies entspricht einer totalen Cu-Verarmung an der Oberfläche [91]. Dabei sinken die oberen Indiumatome nahezu auf eine Ebene mit den Selenatomen [90]. Der so entstehende, vergrabene pn-Übergang zwischen der n-leitenden Defektphase und dem p-leitenden Rest des Absorbers wirkt sich positiv auf den Ladungsträgertransport und die Leerlaufspannung aus [86, 92]. Die Cu-Verarmung bewirkt eine Erhöhung der Bandlücke durch eine Verschiebung des Valenzbandes [93]. Dadurch vergrößert sich die Barrierenhöhe für die Löcher im Absorber, was zur Reduzierung der Grenzflächenrekombination [94] und somit zur Erhöhung der Leerlaufspannung ohne Verlust der Kurzschlussstromdichte führt [95].

Obwohl auf Grund der Cu-verarmten Oberfläche schon ein vergrabener pn-Übergang vorliegt hat sich gezeigt, dass die höchsten Wirkungsgrade unter Verwendung einer Pufferschicht erzielt wurden [6, 7, 12–15]. Dabei wird auf den p-leitenden Absorber ein n-leitender Puffer abgeschieden, welcher folgende Anforderungen erfüllen sollte, um gute optoelektronische Eigenschaften der Solarzelle zu gewährleisten:

- große Bandlücke und somit geringe Absorption [96]
- Bandanpassung zwischen Puffer und Absorber [96, 97] sowie zwischen Puffer und Fensterschicht [96]
- geringe Defektdichte an der Puffer-Absorber-Grenzfläche [96]
- Fermi-Niveau sollte sich in der Nähe des pn-Übergangs nah am Leitungsband des Absorbers befinden [96, 98]
- Gitteranpassung zum Absorber und zur Fensterschicht [96]
- geringe Schichtdicke, um möglichst viele Photonen zum Absorber durchzulassen,

aber dennoch dick genug um tunnelunterstützte Rekombination zu minimieren [92, 99]

- Schutz der Absorberoberfläche vor möglichen Schäden während der Abscheidung der Fensterschicht mittels Kathodenerstäubung [99, 100]
- Verfahren zur Pufferabscheidung sollten sich durch sehr gute Reproduzierbarkeit, geringe Kosten und Anwendbarkeit auf großer Flächen auszeichnen [96]

Als Pufferschicht kommen verschiedene Materialien in Frage. Bewährt haben sich vor allem Pufferschichten aus n-leitendem CdS [6, 12, 14, 15], welches sich durch eine große Bandlücke von 2,4... 2,5 eV sowie einer sehr guten Gitteranpassung auszeichnet [96, 100]. Die Schichtdicke beträgt typischerweise nur einige 10 nm. Das Aufbringen des CdS erfolgt in der Regel über chemische Badabscheidung (CBD für engl.: Chemical Bad Deposition). Dieses Verfahren hat allerdings den Nachteil, dass es sich als Nicht-Vakuum-Verfahren nicht direkt in eine sich im Vakuum befindende Produktionslinie integrieren lässt [100, 101]. Jedoch hat die Abscheidung durch CBD den großen Vorteil die Oberfläche zu reinigen und somit die Anzahl von Oberflächendefekte zu reduzieren [96]. Darüber hinaus kommt es zur Diffusion von Cd in die Absorberoberfläche [96, 100, 102]. In kupferverarmten Oberflächen bildet Cd Donatoren, die sich positiv auf die Eigenschaften der Solarzelle auswirken [96]. Gleichzeitig diffundiert Cu in den Puffer, was dort in einer Erhöhung der Photoleitfähigkeit resultiert [100].

Trotz der herausragenden Eigenschaften des CdS als Pufferschicht bleibt ein nicht verschwindendes Risiko für die Umwelt durch den Einsatz von Cd bei der Herstellung [96, 101]. Es gibt jedoch einige Alternativen, wie beispielsweise In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ZnS oder Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O [96]. Der aktuelle, nicht extern bestätigte, Weltrekord von  $\eta = 22,8\%$  wurde von *Solar Frontier* mit Hilfe eines Zn(O,S,OH)-Puffers erzielt. Ein umfassender Überblick über alternative Pufferverbindungen sowie über verschiedene Abscheidetechniken ist in Referenz [101] aufgeführt.

Um die durch den pn-Übergang von den Löchern getrennten Elektronen abzuführen, wird auf die Puffer-Schicht eine optisch transparente, leitfähige Fensterschicht aufgebracht. Dieser Frontkontakt setzt sich aus wenige zehn nm dickem intrinsischen ZnO (i:ZnO) und einige 100 nm dickem Aluminium dotierten ZnO (ZnO:Al) zusammen. Das i:ZnO sorgt auf Grund seines hohen spezifischen Widerstandes von etwa 10<sup>6</sup>Ωcm [103] dafür, dass sich elektrische Inhomogenitäten des Absorbers nicht allzu dominant auf die Leerlaufspannung auswirken [104, 105]. Die geringe Schichtdicke verhindert, dass trotz des hohen spezifischen Widerstandes der Stromtransport in vertikaler Richtung nicht maßgeblich behindert wird. Um die Elektronen möglichst effizient abführen zu können, folgt auf das i:ZnO das mit Aluminium dotierte ZnO. Neben der guten elektrischen Leitfähigkeit muss die Fensterschicht im sichtbaren Bereich optisch transparent sein. Diese Tatsache wird durch die hohe Bandlücke von ZnO gewährleistet, welche bei mittels Kathodenerstäubung abgeschiedenem i:ZnO bzw. ZnO:Al 3,39 eV

bzw. 3,45 eV [106] beträgt.

Um die Ladungsträger aus der Fensterschicht effizient sammeln zu können werden auf das ZnO metallische Kontaktfinger aufgebracht. Diese können beispielsweise aus Ni/Al/Ni bestehen [12]. Bei der Gestaltung der Kontaktfinger wird ein Optimum zwischen maximaler Stromsammlung und möglichst geringer Abschattung der darunter liegenden Schichten angestrebt. Zur weiteren Steigerung des Wirkungsgrades kann auf die fertige Zelle eine Antireflexschicht aus beispielsweise  $\text{MgF}_2$  aufgebracht werden [12, 14].

## 2.3 Herstellungsprozesse

Es existieren verschiedene Prozesse zur Absorberabscheidung. Ein Überblick über die verschiedenen Verfahren ist in Referenz [107] zu finden. Für die Herstellung im industriellen Rahmen müssen sich die Verfahren durch geringe Kosten, gute Reproduzierbarkeit und schnelle Prozessierung auszeichnen [47, 108]. In den letzten Jahren haben sich zur Abscheidung des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Absorbers zwei vakuum-basierte Verfahren in Forschung und Industrie etabliert: der sequentielle Prozess und die Koverdampfung. Mit beiden Verfahren wurden sehr hohe Effizienzen erzielt [6, 7]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl sequentiell hergestellte als auch mittels Koverdampfung prozessierte Solarzellen untersucht.

### 2.3.1 Sequentieller Prozess

Beim sequentiellen Prozess oder auch Zwei-Stufen-Prozess erfolgt die  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Bildung in zwei Schritten. Zunächst wird eine metallische Vorläuferschicht, die typischerweise aus mehreren Teilschichten besteht [7, 13, 27], mittels Kathodenzerstäubung auf den Mo-Rückkontakt abgeschieden. Die Kathodenzerstäubung ermöglicht das Abscheiden von homogenen Schichten [47] auf großer Fläche [51]. Im zweiten Schritt wird das Substrat unter Zugabe von Se erhitzt, was zur Bildung der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Chalkopyritphase führt. Die Zuführung des Se kann auf verschiedene Arten geschehen. Es kann bereits während der ersten Stufe als Schicht auf die metallische Vorläuferschicht aufgedampft werden. Beim anschließenden Erhitzen reagieren die Metalle dann mit Se zu  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . Um ein Entnetzen der Selenschicht und damit verbundene Inhomogenitäten zu vermeiden, muss das Aufheizen schnell erfolgen (RTP für engl.: Rapid Thermal Processing) [109, 110].

Alternativ kann das Se auch als Gas dem erhitzten Substrat zugeführt werden. Dabei wird entweder  $\text{H}_2\text{Se}$  verwendet [7, 13, 111, 112] oder elementares Se verdampft [46, 113, 114]. Hierbei wurde der höchste Wirkungsgrad mit  $\text{H}_2\text{Se}$  erzielt [7], welches allerdings den schwerwiegenden Nachteil besitzt hoch toxisch zu sein.

Eine entscheidende Schwäche des sequentiellen Prozesses ist, dass sich das Ga vorrangig am Rückkontakt sammelt, was somit auf Grund der geringen Ga-Konzentration am Frontkontakt eine Verminderung der Leerlaufspannung zur Folge hat [47]. Die Ursache liegt darin, dass sich während der an der Oberfläche beginnenden Selenisierung vorrangig Cu- und In-Selenide bilden und somit das Ga zum Rückkontakt getrieben wird [27, 115]. Es ist dennoch möglich die Bandlücke am Frontkontakt zu erhöhen indem Schwefel oberflächennah in den Absorber eingebaut wird [13], da auf diese Weise das Valenzbandmaximum verringert und das Leitungsbandminimum erhöht wird [84].

Die in dieser Arbeit untersuchten sequentiell prozessierten Zellen wurden von Dr. Michael Oertel, Alexander Kusch und Ellen Butz hergestellt. Typische Herstellungsparameter sind in den Referenzen [44, 46] zu finden. Auf die konkreten für diese Arbeit relevanten Parameter wird in den Kapiteln 5 und 6 eingegangen.

### 2.3.2 Koverdampfung

Solarzellen, deren Absorber aus der Koverdampfung resultieren, haben in den letzten Jahren, im Wechsel mit sequentiell hergestellten Proben [7, 13], immer wieder neue Rekordwirkungsgrade geliefert [6, 12, 14, 116, 117]. Bei der Koverdampfung werden alle Elemente des Absorbers gleichzeitig verdampft und auf dem Rückkontakt abgeschieden, wo instantan die Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bildung einsetzt. Über die Substrattemperatur und die Verdampfungsraten kann die Zusammensetzung des Absorbers reguliert werden [108, 116–118]. Ein wesentlicher Vorteil der Koverdampfung besteht in der Möglichkeit einen nahezu beliebigen tiefenabhängigen  $Ga/(Ga + In)$ -Gradienten einzustellen [118, 119].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben den sequentiell prozessierten Zellen auch Solarzellen untersucht, die mittels Koverdampfung von Dr. Philip Jackson und Dr. Roland Würz am *Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)* hergestellt wurden. Die Details der Herstellung sind in Referenz [15] sowie in den Kapiteln 6 und 7 zu finden.

## 2.4 Bedeutung von Alkalimetallen in CuInGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen

Bereits 1997 stellten Contreras et al. fest, dass die Hinzugabe von Alkalimetallen wie Na und K in den CIGS-Absorber zu einer Verbesserung der elektronischen Eigenschaften führt [120]. Jedoch fiel im Vergleich zu Na der gefundene Anstieg in der Leitfähigkeit für K deutlich geringer aus. In den folgenden Jahren konzentrierten sich die wissenschaftlichen Bemühungen vordergründig auf die Rolle des Na. Im Jahr 2013 lenkten Chirilă et al. erneut die Aufmerksamkeit auf K, da ihnen durch die Nachbehandlung

(PDT für engl.: Post Deposition Treatment) mit KF die Herstellung einer Rekordzelle mit einer Effizienz von 20,4 % gelang [12]. Unter Anwendung und Optimierung der Alkali-Nachbehandlung folgten zeitnah weitere Rekordzellen, hergestellt vom ZSW und *Solar Frontier* [6, 7, 14, 15].

Die Hinzugabe der Alkaliatome zum Absorber kann auf verschiedene Weisen geschehen:

- mittels Diffusion der Alkaliatome aus dem Glassubstrat [121, 122],
- durch Aufdampfen einer alkalihaltigen Vorläuferschicht (z.B. NaF) auf den Rückkontakt vor der Abscheidung des CIGS [123, 124],
- durch Koverdampfung während der CIGS-Abscheidung [125, 126] oder
- durch Aufdampfen einer alkalihaltigen Schicht auf den fertig prozessierten Absorber und anschließender thermischer Nachbehandlung (PDT) [6, 12, 127].

#### 2.4.1 Natrium in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

Das Hinzugeben von Natrium beeinflusst die strukturellen und elektronischen Eigenschaften des CIGS-Absorbers maßgeblich [124]. Wird Natrium während des Absorberwachstums angeboten, so stellt sich vermehrt eine (1 1 2)-Orientierung der Körner ein [121, 124, 125, 128]. Darüber hinaus beeinflusst Na auch die Korngröße. Sowohl eine Erhöhung [125] als auch eine Reduzierung [128] der Korngröße wurde beobachtet. Natrium segregiert überwiegend an den Kornoberflächen [129] bzw. Korngrenzen [25, 30, 32, 34, 39] und lässt sich nur mit einer sehr geringen Konzentration im Inneren der Körner nachweisen [30]. Während des Absorberwachstums kommt es an den Korngrenzen zur Bildung von Na<sub>2</sub>Se<sub>x</sub> [72]. Na<sub>2</sub>Se<sub>x</sub> haftet an der CIGS-Oberfläche und dient dort als Selenreservoir während des Wachstums [72]. Neben den strukturellen Veränderungen beeinflusst der Einbau von Na auch die elektronischen Eigenschaften der Solarzelle. Der Na-Einbau führt zu einer Erhöhung der Löcherkonzentration, was die elektrische Leitfähigkeit verbessert [120, 122]. Außerdem verbessert sich die Leerlaufspannung [122–124, 126, 130] und der Füllfaktor [124, 126, 130]. Die Verbesserung der elektrischen Eigenschaften wird in der Literatur auf verschiedene Mechanismen zurückgeführt. So führt beispielsweise der substitutionelle Einbau von Na auf Gruppe-III-Gitterplätzen zur Erhöhung der Löcherkonzentration [131]. Die Erhöhung der Löcherkonzentration lässt sich auch durch eine reduzierte Kompensation der p-Dotierung erklären. Durch den Einbau von Natrium in den Absorber kommt es zu einer Unterdrückung von V<sub>Cu-Se</sub>-Doppelleerstellen, welche als Donatoren fungieren [132]. Außerdem werden Selenleerstellen V<sub>Se</sub> neutralisiert indem Na die Entstehung von Oberflächenoxiden verstärkt [122]. Darüber hinaus baut sich Na substituierend ein indem es V<sub>Cu</sub> besetzt [120]. Dabei konkurriert es mit den III-Atomen um einen Kupferplatz,

wobei jedoch die Besetzung durch Na auf einem Kupferplatz  $\text{Na}_{\text{Cu}}$  am wahrscheinlichsten ist [120]. Auf Grund der unterschiedlichen Elektronegativität von Na und Cu bilden die quasi-neutralen  $\text{Na}_{\text{Cu}}$  lediglich schwache Donatorzustände [25]. Somit wird eine gewisse Anzahl an Donatorzuständen ( $\text{In}_{\text{Cu}}$ ) ausgelöscht, was zu einer Erhöhung der Löcherkonzentration führt [120]. Zusätzlich legen Simulationen von Mungan et al. nahe, dass Na Defekte an Korngrenzen passiviert [133]. Eine weitere nützliche Eigenschaft des Na ist die Beeinträchtigung der Diffusionseigenschaften von In und Ga [127, 134]. Bei durch Koverdampfung hergestellten Absorbern unterstützt die Zugabe von Na die Ausbildung eines  $\text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In})$ -Doppelgradienten [126]. Die Vorteile eines  $\text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In})$ -Doppelgradienten wurden bereits in Kapitel 2.2 erläutert. Die optimale Na-Konzentration liegt im Bereich zwischen 0,05–0,5 at.% [130]. Eine zu hohe Na-Konzentration (>1 at.% [130]) kann dagegen eine Verringerung der Effizienz bewirken [126].

#### 2.4.2 Kalium in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

Die erfolgreiche Anwendung einer KF-Nachbehandlung mit dem damit verbundenen Rekordwirkungsgrad von 20,4 % [12] hatte in den darauf folgenden Jahren einen signifikanten Anstieg des Wirkungsgrades zur Folge [7, 15]. Das nachträglich eingebrachte K ersetzt das bereits eingebaute Na über Ionenaustauschmechanismen [12, 135, 136]. Das eingebrachte K wird überwiegend an der Oberfläche [136, 137] und an den Korngrenzen nachgewiesen [25, 32]. An der Oberfläche des Absorbers bewirkt K eine Cu-Verarmung [12, 135]. Bei der anschließenden Abscheidung des Puffers mittels CBD diffundiert Cd in die modifizierte Oberflächenschicht und bildet dort  $\text{Cd}_{\text{Cu}}$ -Donatoren [12, 135]. Die dadurch erzeugte Verschiebung des Leitungsbandes in Richtung der Fermi-Energie führt zu einer Verschiebung von tiefen Akzeptorniveaus vollständig unter die Fermi-Energie, wodurch diese komplett besetzt sind, was eine Verringerung der Rekombination an der Puffer-Absorber-Grenzfläche bewirkt [135]. Dadurch kann die Pufferschicht deutlich in ihrer Dicke reduziert werden, wodurch die Absorption im Puffer vermindert wird [12, 135]. Somit bewirkt die durch die KF-Nachbehandlung hervorgerufene Modifikation des pn-Übergangs eine Erhöhung der Leerlaufspannung, des Füllfaktors sowie der Kurzschlussstromdichte [135]. Die durch das K induzierten kompositorischen Veränderungen sind nicht auf die oberste Atomlage der Oberfläche beschränkt, sondern reichen einige nm in den Absorber hinein [12, 138]. So könnte K durch die Korngrenzen diffundieren und dort analog zum Oberflächeneffekt eine starke Cu-Verarmung bewirken, was zu einer Reduzierung der Rekombination an den Korngrenzen führt [136, 138, 139]. Zusätzlich zur Cu-Verarmung kommt es auch zu einer starken Ga-Verarmung der Oberfläche [12, 137, 140]. Dabei entsteht eine dünne Schicht  $\text{KInSe}_2$ , welche auf Grund ihrer großen Bandlücke für eine Passivierung der Grenzfläche sorgt [137, 140].

### 2.4.3 Lithium, Rubidium und Cäsium in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

Neben Na und K wurde auch der Effekt anderer Alkaliatome auf die Zelleigenschaften untersucht. Contreras et al. fanden, dass Cs im Gegensatz zu Na und K keine Erhöhung der Leitfähigkeit bewirkt, sondern in einigen Fällen sogar eine Verringerung dieser zur Folge hatte [120].

Der Einsatz von LiF als Vorläuferschicht auf dem Mo resultiert in größeren Körnern, zu einer Erhöhung der (112)-Orientierung sowie zu einer leichten Steigerung der Effizienz [125]. Jedoch fallen diese Effekte im Vergleich zum Na deutlich schwächer aus.

Eine deutliche Steigerung der Effizienz bis hin zum Weltrekord gelang dem ZSW durch eine RbF-Nachbehandlung [6, 14]. Es ist allerdings nicht klar, warum Rb einen so vorteilhaften Einfluss auf die Zelleigenschaften hat. Jackson et al. konnten durch die RbF-Nachbehandlung einen stark ausgeprägten Ga-Gradienten realisieren ohne den zu erwartenden Verlust an Leerlaufspannung zu beobachten [14]. Typischerweise hat ein stark ausgeprägter Ga-Gradient den Nachteil ausgedehnte Defekte zu generieren [10]. Allerdings könnten diese möglicherweise vom Rb passiviert werden [14]. Bei der Nachbehandlung mit RbF bzw. CsF stellten Jackson et al. fest, dass Rb bzw. Cs bereits eingebautes Na und K aus dem Absorber verdrängen [6]. Ein Vergleich zwischen den Nachbehandlungen mit verschiedenen Alkalimetallen (K, Rb, Cs) zeigt, dass mit zunehmender Atommasse das Produkt aus Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte steigt und es zu einer Verbesserung der Diodenqualität kommt [6].

## 2.5 Inhomogenitäten des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Absorbers

Der CIGS-Absorber ist schon allein auf Grund seiner Polykristallinität inhomogen im Mikrometerbereich. Zu diesen strukturellen Inhomogenitäten, zu denen auch Korngrenzen zählen, kommen chemische Variationen über der Tiefe des Absorbers, wie beispielsweise der Ga-Gradient, hinzu [17, 21, 22]. Der Ga-Gehalt hat direkten Einfluss auf die Bandlücke und damit die Effizienz der Solarzelle (vergleiche Kapitel 2.2). Verkleinert man den Maßstab weiter hin in den Nanometerbereich, so lassen sich auch hier chemische Fluktuationen nachweisen. Domänen mit unterschiedlichem Kupfergehalt führen zu Potentialfluktuationen im Nanometerbereich [23, 24]. Selbst auf der subnanometer Skala liegen strukturelle Inhomogenitäten vor, die Einfluss auf die Bandlücke haben [58, 141].

Von entscheidender Bedeutung für die Optimierung des Absorbers ist das Verständnis der Rolle der Korngrenzen. Inzwischen werden Effizienzen von über 20 % erreicht, auch für deutlich verschiedene Korngrößen [142], also einer unterschiedlichen Dichte an Korngrenzen. Rechnungen mittels Dichte Funktional Theorie (DFT) haben gezeigt, dass Korngrenzen im CIGS keinen negativen Einfluss auf die Effizienz haben [55]. Numerische Simulationen zeigen hingegen, dass Defekte an Korngrenzen massiv den Wir-

kungsgrad von 20 % auf unter 12 % verringern können, sodass eine Passivierung der Korngrenzen erforderlich ist [143]. Experimentelle Befunde bestätigen den negativen Einfluss von Korngrenzen. Nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen<sup>1</sup> zeigen eine Verminderung der Kathodolumineszenz-Intensität (CL für engl.: Cathodoluminescence) sowie des Signals der Elektronenstrahl-Induzierten-Strommessung (EBIC für engl.: Electron Beam Induced Current), was mit einer Verringerung der Leerlaufspannung bzw. des Kurzschlussstroms einhergeht [17–20]. Im Gegensatz dazu haben  $\Sigma 3$ -Korngrenzen keinen negativen Einfluss auf die Zelleigenschaften, da sie keinen nennenswerten Einbruch des CL- und des EBIC-Signals zeigen [17–19]. Das CL- bzw. das EBIC-Signal liefert Aussagen über die Leerlaufspannung bzw. die Kurzschlussstromdichte [18]. Die Zusammensetzung an den Korngrenzen wurde von verschiedenen Gruppen mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS für engl.: Electron Energy Loss Spectroscopy) in Kombination mit hoch auflösender Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [25, 26, 28, 29] oder mittels tomographischer Atomsonde (APT für engl.: Atom Probe Tomography) [25, 30–42] untersucht. Dabei muss zwischen  $\Sigma 3$ -Korngrenzen und Nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen (im folgenden als "Random-Korngrenzen" bezeichnet<sup>2</sup>) unterschieden werden. Abou-Ras et al. fanden an {112}- $\Sigma 3$ -Korngrenzen, bei denen die dazugehörigen beiden Körner je mit einer Reihe Se-Ionen abschließen, eine Kupferverarmung bei gleichzeitiger Anreicherung an Indium [26]. Das bestätigt das theoretische Modell von Persson und Zunger, welches eine Adaption des Modells von Jaffe und Zunger für Oberflächenrekonstruktion ist [90], dass es zu einer atomaren Rekonstruktion kommt bei der In<sub>Cu</sub> die Oberflächen an der Korngrenze stabilisieren [144, 145]. Eine Oberflächenenergie minimierende atomare Rekonstruktion findet auch für Kationen terminierte {112}- $\Sigma 3$ -Korngrenzen statt [144, 145]. Dabei stabilisieren ladungsneutrale V<sub>Cu</sub><sup>3</sup> die Oberflächen, wodurch es zu einer Erniedrigung des Valenzbandminimums und somit zur Ausbildung einer Löcherbarriere an der Korngrenze kommt, was zu einer Reduzierung der Rekombination der Ladungsträger führt [144, 145].  $\Sigma 3$ -Korngrenzen können auch als ein Spezialfall von Stapelfehlern betrachtet werden [18]. Deswegen ist es nicht verwunderlich, dass für Se-Se terminierte Stapelfehler ebenfalls atomare Rekonstruktion durch eine gemessene Cu-Verarmung bei einer gleichzeitigen In-Anreicherung nachgewiesen wurde [18]. Untersuchungen an zufällig angeordneten Korngrenzen zeigen ebenfalls eine vom Korninneren abweichende Zusammensetzung. Systematisch ist dabei eine Antikorrelation von Cu und In, wobei entweder eine Cu-Verarmung bei gleichzeitiger In-Anreicherung oder das Gegenzugliche beobachtet wird [18, 25, 26, 28, 32, 33, 146].

<sup>1</sup> $\Sigma 3$ -Korngrenzen sind hochsymmetrische Zwillingkorngrenzen. Auf  $\Sigma 3$ - und Nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen wird in Kapitel 3.3.3 näher eingegangen.

<sup>2</sup>Zufällig angeordneten Korngrenzen werden im Englischen typischerweise als "random grain boundaries" bezeichnet.

<sup>3</sup>Die V<sub>Cu</sub> an rekonstruierten Oberflächen sind im Gegensatz zu denen im Korninneren ladungsneutral, da sie die überschüssige Ladung von Dipolen an der Oberfläche kompensieren [145].

## 3 Messverfahren

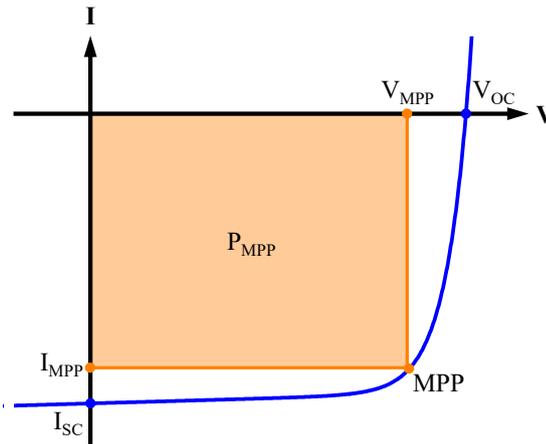
Um Proben im Hinblick auf ihre Zusammensetzung, deren Struktur sowie deren optoelektronischen Eigenschaften zu charakterisieren, wurde Synchrotron-basierte Röntgenfluoreszenzanalyse und eine Vielzahl von elektronenmikroskopischen Verfahren angewendet. Ferner werden die dadurch gewonnenen Ergebnisse mit den elektrischen Kenndaten der Proben korreliert. In diesem Kapitel sollen die Messprinzipien und die Messbedingungen für jedes Messverfahren kurz erläutert werden. Etwas ausführlicher wird dabei auf die Synchrotron-basierte Röntgenfluoreszenzanalyse eingegangen, da diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmalig erfolgreich auf dünne CIGS-Lamellen angewendet wurden ist. Des Weiteren wird auch die Vorgehensweise bei der Klassifizierung von Korngrenzen ausführlich erläutert.

### 3.1 Elektrische Charakterisierung

Um die elektrischen Kenndaten der CIGS-Solarzellen zu erhalten, wurden Strom-Spannungsmessungen (I-V) durchgeführt. Anstelle des Stromes  $I$  wird typischerweise die Stromdichte  $J$  angegeben, wodurch der Strom auf die Fläche der Solarzelle normiert ist. Für die sequentiell prozessierten Solarzellen wurden die I-V-Kennlinien unter Verwendung eines Keithley 2420 3A SourceMeter bei einer Beleuchtung unter simulierter 1,5 AM Bedingung mit einem Solar Simulator WXS-90S-5 des Herstellers WACOM Electric Co., Ltd aufgenommen. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung einer I-V-Kennlinie und definiert die wichtigsten elektrischen Kenndaten. Mit Hilfe dieser Parameter kann der Wirkungsgrad der Solarzelle  $\eta$  berechnet werden. Er ist definiert als das Verhältnis aus der maximal entnommenen elektrischen Leistung  $P_{MPP}$  (MPP für engl: Maximum Power Point) und der auf die Solarzelle eingestrahelten Leistung des Lichtes  $P_{Licht}$ . Die maximal entnommene elektrische Leistung  $P_{MPP}$  kann über die Leerlaufspannung  $V_{OC} = V(I = 0)$  und den Kurzschlussstrom  $I_{SC} = I(V = 0)$  folgendermaßen bestimmt werden [56]:

$$P_{MPP} = FF \cdot V_{OC} \cdot I_{SC} \quad \text{mit} \quad FF = \frac{V_{MPP} \cdot I_{MPP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}}. \quad (3.1)$$

Der Füllfaktor  $FF$  berechnet sich dabei aus dem Verhältnis der Flächen der Rechtecke, die durch  $V_{OC}$  und  $I_{SC}$  sowie der Spannung am Arbeitspunkt maximaler elektrischer



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung einer I-U-Kennlinie einer Solarzelle. Eingezeichnet sind die charakteristischen Größen Leerlaufspannung  $V_{OC}$  und Kurzschlussstrom  $I_{SC}$  sowie die Spannung  $V_{MPP}$  und der Strom  $I_{MPP}$  am Arbeitspunkt der maximalen Leistung (MPP für engl.: Maximum Power Point).

Leistung  $V_{MPP}$  und der Stromstärke am MPP  $I_{MPP}$  aufgespannt werden. Somit folgt für den Wirkungsgrad der Solarzelle [56]:

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{Licht}} = \frac{V_{MPP} \cdot I_{MPP}}{P_{Licht}} = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot I_{SC}}{P_{Licht}}. \quad (3.2)$$

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle fällt also umso höher aus, je höher die Leerlaufspannung sowie die Kurzschlussstromdichte sind und je mehr die Form der Kennlinie einem Rechteck entspricht.

Die elektrischen Messungen der mittels Koverdampfung prozessierten Solarzellen wurden am ZSW unter gleichen Bedingungen durchgeführt.

## 3.2 Bestimmung der Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse

Trifft Röntgenstrahlung auf Materie so können prinzipiell vier verschiedene Wechselwirkungsmechanismen zwischen Primärstrahl und Materie auftreten. Die Röntgenstrahlung kann zum einen elastisch (Rayleigh-Streuung) oder inelastisch (Compton-Streuung) an Elektronen gestreut werden oder zum anderen kann es zur Photoionisation kommen, wenn die Photonenenergie wenigstens der Bindungsenergie eines gebundenen Elektrons entspricht. Der vierte Wechselwirkungsprozess, die Paarbildung, findet nur für Energien  $\geq 1,022$  MeV statt. Dabei entsteht aus einem Photon, welches wenigstens die zweifache Ruheenergie eines Elektrons trägt, ein Elektron und ein Positron.

### 3.2.1 Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse

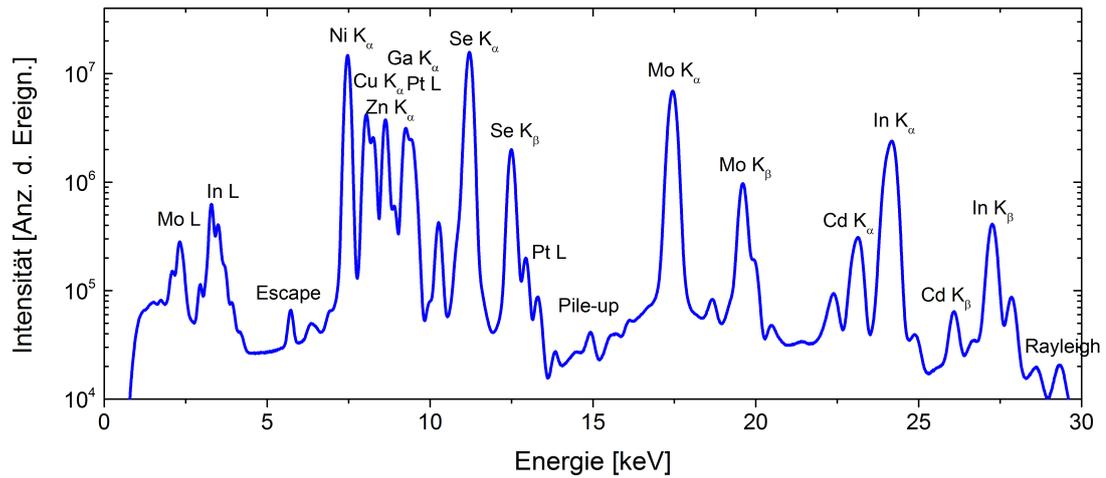
Trifft ein Röntgenquant, dessen Energie mindestens gleich der Bindungsenergie eines Elektrons ist, auf dieses Elektron, so wird das Röntgenquant absorbiert und das Elektron ins Kontinuum angehoben. Das nun ionisierte Atom strebt einen energetisch günstigeren Zustand an, was dazu führt, dass ein Elektron aus einer höheren Schale die entstandene Vakanz besetzt. Dabei wird ein Röntgenquant emittiert, dessen Energie gleich der Energiedifferenz zwischen den beim Übergang beteiligten Orbitalen entspricht. Die emittierte Röntgenstrahlung ist also charakteristisch für jedes Element. Eine Analyse der charakteristischen Strahlung einer Probe erlaubt demnach Rückschlüsse auf die Zusammensetzung. Dieses Prinzip wird bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF für engl.: X-Ray Fluorescence Analysis) angewendet. Für die Anregung mit einem monochromatischen Röntgenstrahl der Energie  $E_0$  und der Intensität  $I_0$ , welcher unter einem Einfallswinkel von  $\theta_{ein}$  zur Probenoberfläche, auf eine homogene, flache Probe trifft, ergibt sich die unter dem Winkel  $\theta_{aus}$  zur Probenoberfläche emittierte Intensität der Fluoreszenzstrahlung  $I_i(E_i)$  nach [147] folgendermaßen:

$$I_i(E_i) = I_0 \frac{G}{\sin \theta_{ein}} \varepsilon(E_i) a_i(E_0) \cdot \frac{1 - e^{\rho d \left[ \frac{\mu(E_0)}{\sin \theta_{ein}} + \frac{\mu(E_i)}{\sin \theta_{aus}} \right]}}{\frac{\mu(E_0)}{\sin \theta_{ein}} + \frac{\mu(E_i)}{\sin \theta_{aus}}}. \quad (3.3)$$

Hierbei ist  $\varepsilon$  die Detektoreffizienz und der Faktor  $G$  spiegelt die Geometrie des Detektors wider. Sowohl die Intensität der einfallenden als auch der charakteristischen Strahlung wird in der Probe abgeschwächt. Das wird mit dem zweiten Teil der Gleichung 3.3 berücksichtigt. Dabei ist  $d$  die Probendicke,  $\rho$  ihre Dichte und  $\mu(E_0)$  bzw.  $\mu(E_i)$  sind die totalen Massenschwächungskoeffizienten (beinhaltet Absorption und Streuung) der gesamten Probe. Der Faktor  $a_i(E_0)$  beinhaltet alle fundamentalen Größen, die mit der Emission der charakteristischen Röntgenstrahlung des  $i$ -ten Elements verbunden sind und kann wie folgt berechnet werden:

$$a_i(E_0) = w_i \tau_i(E_0) \omega_i p_i \left( 1 - \frac{1}{j_i} \right). \quad (3.4)$$

Der Massenanteil des  $i$ -ten Elements wird mit  $w_i$  angegeben;  $\tau_i(E_0)$  ist der totale photoelektrische Massenabsorptionskoeffizient des  $i$ -ten Elements bei der Energie  $E_0$ ;  $p_i$  ist der relative Anteil der totalen emittierten Photonenintensität der betrachteten Schalen-Serie;  $j_i$  beschreibt den sprunghaften Anstieg des Absorptionskoeffizienten bei einer Absorptionskante, genauer formuliert beschreibt  $j_i$  das Verhältnis aus Absorptionskoeffizient mit Absorptionskante und Absorptionskoeffizienten ohne Absorptionskante bei der Energie  $E_0$ ;  $\omega_i$  ist die Fluoreszenzausbeute, welche gleich dem Verhältnis aus Anzahl der emittierten charakteristischen Quanten und der Anzahl der vorliegenden Vakanzes ist. Hier wird also der konkurrierende Auger-Effekt mit berücksichtigt, bei dem die,



**Abbildung 3.2:** XRF-Spektrum einer etwa 260 nm dünnen Querschnittslamelle, präpariert aus einer kompletten CIGS-Solarzelle. Die Energie des Synchrotronstrahls betrug 29,34 keV. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Linien des Spektrums indiziert.

durch das Besetzen der Vakanz in einer inneren Schale durch ein Elektron einer höheren Schale, frei werdende Energie von einem gebundenen Elektron aufgenommen wird, wodurch dieses dann das Atom verlässt. Die Fluoreszenzausbeute genügt näherungsweise  $\omega = Z^4/(K + Z^4)$  [148], mit der Ordnungszahl  $Z$  und einer Konstanten  $K$ , welche  $10^6$  für K-Strahlung und  $10^8$  für L-Strahlung beträgt. Somit steigt  $\omega$  mit der Ordnungszahl.

Abbildung 3.2 zeigt ein XRF-Spektrum einer kompletten CIGS-Lamelle, welches die für die einzelnen Schichten typische Elemente zeigt, wie z.B. die Absorberelemente Cu, In, Ga, und Se sowie Zn aus dem Front- und Mo aus dem Rückkontakt. Außerdem sind im Spektrum noch deutlich K-Linien von Nickel und L-Linien von Platin zu sehen, deren Auftreten aus der Lamellenpräparation, die in Kapitel 4 beschrieben wird, herrührt. Neben den charakteristischen Linien finden sich im Spektrum noch weitere Linien. Am hochenergetischen Ende des Spektrums befindet sich bei 29,34 keV der elastisch gestreute Primärstrahl. Die Linien bei etwa 15 keV sind sogenannte Summenlinien (engl.: pile-up), welche entstehen, wenn der Detektor zwei oder mehrere Photonen gleichzeitig detektiert und diese als ein einzelnes Photon mit der summierten Energie der beteiligten Photonen interpretiert. Zusätzlich zu den Summenlinien sind in Abbildung 3.2 auch "Escape"-Linien zu sehen, z.B. um 6 keV. Diese entstehen, wenn es im Detektor in Folge einer erzeugten K-Schalen-Vakanz zur Aussendung von charakteristischer Röntgenstrahlung kommt, welche den Detektor verlässt und deren Energiemenge dann nicht mit detektiert werden kann. Im Falle dieser Arbeit wurden Siliziumdetektoren verwendet. Das hat zur Folge, dass im Spektrum "Escape"-Linien auftreten, die um 1,74 keV ( $\text{Si-K}_\alpha$ ) zu kleineren Energien der entsprechenden Hauptlinie verschoben sind.

### 3.2.2 Anpassung und Auswertung von Röntgenfluoreszenzspektren

Zur Auswertung der XRF-Daten wurde die frei erhältliche Software PyMca verwendet [149]. Hierbei wird zunächst eine Energiekalibrierung durchgeführt, um den Kanälen einen Energiewert zuzuordnen zu können. Die einzelnen Linien werden dann mit einer Gauß-Funktion angepasst. Um nicht jede Linie im Spektrum einzeln anpassen zu müssen, werden stattdessen Linien eines Elements zusammengefasst betrachtet. Das Spektrum einer Liniengruppe kann dann wie folgt wiedergegeben werden:

$$y_p(i) = A \sum_{j=1}^{N_L} g(i, E_j) R_j. \quad (3.5)$$

Dabei gibt der Parameter  $A$  die totale Anzahl der gemessenen Ereignisse für die gesamte Liniengruppe an,  $g(i, E_j)$  ist die Gauß-Funktion und  $R_j$  ist die relative Intensität der Linien mit  $\sum R_j = 1$ . Summiert wird in Gleichung 3.5 über die Anzahl  $N_L$  aller Linien in der Gruppe. An dieser Stelle wird noch nicht berücksichtigt, dass nicht die gesamte Fluoreszenzstrahlung vom Detektor erfasst werden kann. Ein Teil der Photonen wird bereits vor dem Detektor absorbiert. Um diesem Rechnung zu tragen, muss die relative Intensität in Gleichung 3.5 korrigiert werden:

$$R'_j = \frac{R_j T_A(E_j) [1 - T_D(E_j)]}{\sum_j R_j T_A(E_j) [1 - T_D(E_j)]}. \quad (3.6)$$

Der Korrekturfaktor  $T_A(E_j)$  schließt dabei alle absorbierenden Schichten, die zwischen der Probenoberfläche und der aktiven Schicht des Detektors liegen mit ein, wie beispielsweise Luft oder ein Be-Fenster. Von den charakteristischen Photonen, die die aktive Schicht des Detektors erreichen wird dort wiederum auch nur ein Teil absorbiert. Der relative Anteil der durch den Detektor transmittierten Photonen wird in Gleichung 3.6 mit  $T_A(E_j)$  bezeichnet. Gibt man dem Programm die Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe vor, kann die relative Intensität in Anlehnung an Gleichung 3.3 folgendermaßen bestimmt werden:  $R'_j = R''_j / \sum_j R''_j$  mit

$$R''_j = \frac{\omega_j P_j(E_0) R_j T_A(E_j) [1 - T_D(E_j)]}{\mu(E_0) + \mu(E_j) \frac{\sin \theta_{ein}}{\sin \theta_{aus}}} \cdot \left\{ 1 - e^{\left( \frac{\mu(E_0)}{\sin \theta_{ein}} + \frac{\mu(E_j)}{\sin \theta_{aus}} \right) \rho d} \right\}. \quad (3.7)$$

In Gleichung 3.7 wird nun zusätzlich zu Gleichung 3.6 noch die Absorption in der Probe selbst mitberücksichtigt. Ebenso kommt die Wahrscheinlichkeit das ein Elektron in der  $j$ -Schale fehlt  $P_j(E_0)$  sowie die Fluoreszenzausbeute der betrachteten Schale  $\omega_j$  hinzu. Wie schon in Kapitel 3.2.1 erwähnt, finden sich in einem XRF-Spektrum neben den charakteristischen Linien auch "Escape"-Linien, welche bei der Anpassung der XRF-

Spektren mit berücksichtigt werden sollten. Somit muss Gleichung 3.5 angepasst werden und es folgt:

$$y_p(i) = A \sum_{j=1}^{N_L} R'_j \left[ g(i, E_j) + \zeta g(i, E_j - E_{esc}) \right]. \quad (3.8)$$

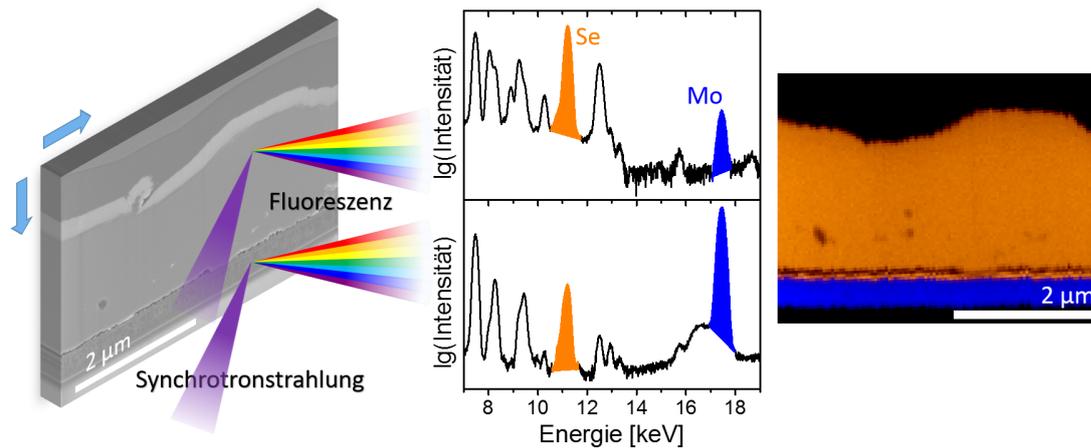
Hierbei ist  $\zeta$  das Verhältnis aus der Fläche unter der "Escape"-Linie und der Fläche unter der dazugehörigen charakteristischen Linie. Und  $E_{esc}$  ist die Energie der aus dem Detektor entkommenen Photonen. Um nun die Konzentration eines Elements aus dem XRF-Spektrum zu gewinnen muss zunächst die Fläche einer Liniengruppe  $A$  bestimmt werden. Sind sowohl der Raumwinkel des Detektors  $\Omega$  als auch die Intensität der eingestrahlten Photonen bekannt, kann über den folgenden Zusammenhang

$$A = I_0 w \frac{\Omega}{4\pi} \sum_j R'_j, \quad (3.9)$$

die Konzentration in Gewichtsprozent  $w$  des betrachteten Elements ermittelt werden.

### 3.2.3 Nano-Röntgenfluoreszenzanalyse

Ein Ziel dieser Arbeit ist es die lokale Zusammensetzung in CIGS-Solarzellen zu messen. Wie schon in Kapitel 2.5 erläutert, weist der CIGS-Absorber verschiedene Inhomogenitäten von der Mikrometer- bis hin zur Subnanometer-Skala auf. Es ist also essentiell, dass man Informationen über die Zusammensetzung gezielt aus räumlich begrenzten Bereichen gewinnt. Typischerweise werden dafür elektronenonenmikroskopische Verfahren [23, 25–29] oder die tomographische Atomsonde [25, 30–42] verwendet. Mit all diesen Methoden wird eine sehr hohe Ortsauflösung bis in den Subnanometerbereich hinein erreicht. Allerdings kann dabei immer nur ein räumlich stark eingegrenzter Bereich der Probe untersucht werden. Hinzu kommt für die energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie häufig ein geringes Signal-zu-Rausch-Verhältnis, auf Grund des durch die Bremsstrahlung erzeugten Untergrundes [43]. Darüber hinaus ist nach APT-Messungen die Probe zerstört, wodurch die Anwendung von komplementären Messmethoden nur im Vorfeld möglich ist. Um einen Kompromiss aus guter Ortsauflösung und gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu realisieren wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Ansatz verfolgt, der zwei etablierte Methoden vereint. Dabei werden dünne Querschnittslamellen, die aus kompletten CIGS-Solarzellen entnommen wurden, mittels Synchrotron-basierter XRF untersucht. Das Messprinzip der Nano-Röntgenfluoreszenzanalyse (Nano-XRF) ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Lamelle wird unter Verwendung von Piezo-Motoren schrittweise durch den fokussierten Synchrotronstrahl bewegt. Dabei wird bei jedem Schritt ein komplettes Röntgenfluoreszenzspektrum auf-



**Abbildung 3.3:** Messprinzip der Nano-Röntgenfluoreszenzanalyse am Beispiel einer CIGS-Lamellen: Die Probe wird schrittweise durch den Synchrotronstrahl bewegt (links). In jedem Punkt wird ein gesamtes Spektrum detektiert. Hier ist das exemplarisch für zwei Bereiche, einem im Absorber (mitte oben) und einem im Rückkontakt (mitte unten) gezeigt. Die Se- $K_{\alpha}$ -Linie ist hier orange und die Mo- $K_{\alpha}$ -Linie blau dargestellt. Anschließend werden aus den Spektren Konzentrationskarten der Elemente generiert. Rechts sind die Karten für Se und Mo zusammengelegt dargestellt.

genommen. Anschließend werden die Spektren mit dem Programm PyMca ausgewertet und in Konzentrationskarten der einzelnen Elemente umgerechnet [149]. Auf diese Weise kann ein Probenbereich von einigen  $\mu\text{m}^2$  untersucht werden. Darüber hinaus ist die Messung mit dem Röntgenstrahl zerstörungsfrei, wodurch anschließende komplementäre Messungen möglich sind.

Die Messungen wurden an der *European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)* in Grenoble/Frankreich an der *Beamline ID13* und an der *Beamline ID16B* [150] durchgeführt. Dabei wurde im Falle der *Beamline ID13* mit einer Energie des Primärstrahls von 14,9011 keV und im Falle der *Beamline ID16B* mit einer Energie von 29,34 keV bzw. 29,6 keV gemessen. Der Aufbau der *Beamline ID13* ermöglicht eine Ortsauflösung von unter 300 nm und der Aufbau der *Beamline ID16B* weniger als 100 nm.

### 3.3 Elektronenmikroskopische Messverfahren

Zur strukturellen Charakterisierung der Querschnittlamellen wurden verschiedene elektronenmikroskopische Messmethoden angewendet. Ein guter Überblick über die Grundlagen der Elektronenmikroskopie ist in Referenz [151] zu finden.

### 3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie und Rastertransmissionselektronenmikroskopie

Sowohl die Überwachung während des Präparationsprozesses der Lamellen sowie die erste Charakterisierung direkt im Anschluss erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie (engl.: Scanning Electron Mycroscopy, kurz SEM). Dafür wurde ein Helios NanoLab 600i von FEI verwendet, welches mit einer Feldemissionskathode ausgestattet ist. Die maximale Operationsspannung beträgt 30 kV und der maximale Strom 22 nA. Durch Anwendung des Immersionsmodus ist eine laterale Ortsauflösung von etwa 2 nm möglich. Da die Detektion der Sekundärelektronen nur Informationen über die Topographie und keine Information über die Kornstruktur der glatten Lamellen liefert, wurde dafür das Helios NanoLab 600i in Transmissionsgeometrie verwendet. Durch den STEM-Modus (engl.: Scanning Transmission Electron Microscopy) wird auf Grund des Beugungscontrastes die Kornstruktur der Lamellen sichtbar. Darüber hinaus können ausgedehnte Defekte detektiert werden und auch verschiedene Kornorientierungen sichtbar gemacht werden. Der STEM-Detektor besteht aus verschiedenen Segmenten, die verschiedene Betriebsmodi erlauben: Hellfeld, Dunkelfeld und HAADF (engl.: High Angle Annular Dark Field).

### 3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Für eine detaillierte Untersuchung der Korngrenzen sowie ausgedehnter Defekte an den dünnen Lamellen ist die Ortsauflösung des Helios NanoLab 600i auf Grund der maximalen Anregungsspannung von 30 keV nicht ausreichend. Daher wurden detaillierte TEM-Untersuchungen an einem JEOL JEM-3010 Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei einer Operationsspannung von 300 keV.

### 3.3.3 Elektronenrückstreubeugung

Die Elektronenrückstreubeugung (EBSD für engl.: Electron Back Scatter Diffraction) erlaubt die Bestimmung von Orientierungen mit einer Auflösung im Bereich einiger nm und wurde im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt um Korngrenzen des CIGS-Absorbers zu klassifizieren. Eine ausführliche Betrachtung der Grundlagen der Elektronenrückstreueung ist z.B. in Referenz [152] zu finden. Das Messprinzip ist folgendermaßen: Ein fokussierter Elektronenstrahl trifft auf die Probe, wobei die Elektronen diffus und inelastisch gestreut werden. Das hat zur Folge, dass es immer Elektronen gibt, die für eine Ebenenschar die Bragg-Bedingung

$$n\lambda = 2\pi d_{hkl} \sin(\Theta_B) \quad (3.10)$$

erfüllen. Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der Elektronen,  $n = 1, 2, 3, \dots$  eine ganze Zahl,  $d_{hkl}$  der Netzebenenabstand und  $\Theta_B$  der Bragg-Winkel. Durch die konstruktive Interferenz der unter dem Bragg-Winkel gestreuten Elektronen kommt es zur Entstehung zweier aufeinander stehender Kegel um die Normale der beteiligten Netzebenenschar. Die beiden Kegel schneiden einen Fluoreszenzschirm und bilden ein Band aus zwei näherungsweise Geraden, den Kikuchi-Linien. Der Winkelabstand des Kikuchi-Bandes beträgt genau  $2\Theta$ , woraus ersichtlich wird, dass jedem Band eine Ebenschar zugeordnet werden kann. Ferner gehört demnach zu einem Schnittpunkt verschiedener Kikuchi-Bänder eine Zonen-Achse. Mittels moderner Software-Algorithmen lassen sich die Kikuchi-Muster in der Regel automatisch indizieren, woraus man die Orientierung des untersuchten Probenbereichs gewinnt. Dabei wird die Orientierung  $\mathbf{R}$  jedes Messpunktes  $\mathbf{K}_K$  zum fixen Probenkoordinatensystem  $\mathbf{K}_P$  gemäß

$$\mathbf{K}_K = \mathbf{R}\mathbf{K}_P \quad (3.11)$$

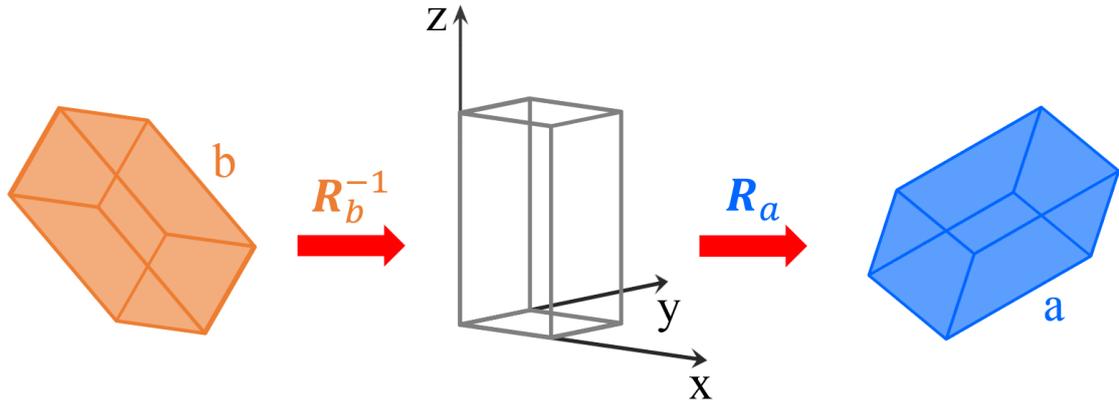
bestimmt [153]. Typischerweise wird die Orientierung durch drei Euler-Winkel ( $\varphi_1$ ,  $\Phi$ ,  $\varphi_2$ , Notation nach Bunge [153]) angegeben. Jedes Tripel von Euler-Winkeln beschreibt dabei die Verdrehung der entsprechenden Stelle der Probe gegenüber des fixen Probenkoordinatensystems. Euler-Winkel und Orientierungsmatrix sind lediglich eine unterschiedliche Parametrisierung um die Beziehung zwischen zwei Koordinatensystemen zu beschreiben. Aus den Euler-Winkeln kann somit direkt die dazugehörige Orientierungsmatrix  $\mathbf{R}$  wie folgt bestimmt werden [153, 154]:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_{\varphi_2} \mathbf{R}_{\Phi} \mathbf{R}_{\varphi_1} = \begin{pmatrix} \mathbf{X} & \mathbf{Y} & \mathbf{Z} \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

mit den Spalteneinträgen

$$\begin{aligned} \mathbf{X} &= \begin{pmatrix} \cos(\varphi_1) \cos(\varphi_2) - \sin(\varphi_1) \cos(\Phi) \sin(\varphi_2) \\ -\cos(\varphi_1) \sin(\varphi_2) - \sin(\varphi_1) \cos(\Phi) \cos(\varphi_2) \\ \sin(\varphi_1) \sin(\Phi) \end{pmatrix} \\ \mathbf{Y} &= \begin{pmatrix} \sin(\varphi_1) \cos(\varphi_2) + \cos(\varphi_1) \cos(\Phi) \sin(\varphi_2) \\ -\sin(\varphi_1) \sin(\varphi_2) + \cos(\varphi_1) \cos(\Phi) \cos(\varphi_2) \\ -\cos(\varphi_1) \sin(\Phi) \end{pmatrix} \\ \mathbf{Z} &= \begin{pmatrix} \sin(\Phi) \sin(\varphi_2) \\ \sin(\Phi) \cos(\varphi_2) \\ \cos(\Phi) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Aus den beiden Orientierungsmatrizen  $\mathbf{R}_a$  und  $\mathbf{R}_b$  zweier benachbarter Körner wird die Misorientierungsmatrix  $\mathbf{M}$  berechnet, welche das Koordinatensystem von Korn a  $\mathbf{K}_a$  in



**Abbildung 3.4:** Illustration der Bestimmung der Misorientierungsmatrix von Korn a und Korn b, die mit Gleichung 3.14 beschrieben wird. Das Koordinatensystem von Korn b wird zunächst ins Referenzkoordinatensystem gedreht und dann mit dem von Korn a in Übereinstimmung gebracht.

das von Korn b  $\mathbf{K}_b$  [152, 155] überführt:

$$\mathbf{K}_a = \mathbf{M}\mathbf{K}_b = \mathbf{R}_a\mathbf{R}_b^{-1}\mathbf{K}_b. \quad (3.14)$$

Abbildung 3.4 veranschaulicht Gleichung 3.14. Zunächst wird über  $\mathbf{R}_b^{-1}$  das Koordinatensystem des Kornes b in Koinzidenz mit dem Referenzsystem (Probenkoordinatensystem) gebracht. Im Anschluss erfolgt mittels  $\mathbf{R}_a$  eine Transformation zum Probenkoordinatensystem von Korn a. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass es entsprechend der Symmetrie des Kristallsystems mehrere gleichwertige Lösungen für  $\mathbf{M}$  gibt. Um die symmetrisch äquivalenten Lösungen zu berücksichtigen wird für jede symmetrisch äquivalente Lösung eine Symmetriematrix  $\mathbf{T}$  eingeführt [155]. Somit ergibt sich die jeweilige Misorientierungsmatrix  $\tilde{\mathbf{M}}$  entsprechend [155]:

$$\tilde{\mathbf{M}} = \mathbf{T}\mathbf{M}. \quad (3.15)$$

Für das tetragonale Kristallsystem ist es leicht ersichtlich, dass es acht symmetrisch äquivalente Lösungen gibt. Die ersten vier erhält man je durch Drehung um die z-Achse (ist parallel zu [001]) um  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$ . Die Symmetriematrix sieht demnach folgendermaßen aus:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.16)$$

wobei für  $\alpha$   $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$  einzusetzen ist. Die anderen vier Lösungen erhält man, indem man die gleichen Rotationen um die negative z-Achse ausführt. Man rotiert also zunächst  $180^\circ$  um die x- oder y-Achse und dann wieder um  $\alpha$  um die z-Achse. In

Matrixschreibweise bedeutet das:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.17)$$

Aus der Misorientierungsmatrix wird dann eine andere Parametrisierung berechnet, die Winkel-Axen-Notation:  $\Theta - \langle uvw \rangle$ . Dabei wird  $\mathbf{K}_b$  durch eine Drehung um die Drehachse  $\mathbf{r}$  um den Drehwinkel  $\Theta$  mit  $\mathbf{K}_a$  in Übereinstimmung gebracht [156]. Drehachse und Drehwinkel können direkt aus der Misorientierungsmatrix berechnet werden [156]:

$$\Theta = \arccos \left( \frac{1}{2} \left[ \tilde{M}_{11} + \tilde{M}_{22} + \tilde{M}_{33} - 1 \right] \right) \quad (3.18)$$

$$r_x : r_y : r_z = (\tilde{M}_{23} - \tilde{M}_{32}) : (\tilde{M}_{31} - \tilde{M}_{13}) : (\tilde{M}_{12} - \tilde{M}_{21}) \quad (3.19)$$

Entsprechend des Winkel-Axen-Paares erfolgt dann die Klassifizierung der Korngrenze anhand der CSL-Theorie [155]. In dieser Arbeit wird nur zwischen hochsymmetrischen  $\Sigma 3$ -Zwillingskorngrenzen und Nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen unterschieden [157]. Letztere werden im Folgenden als "Random-Korngrenzen" bezeichnet. Eine Korngrenze wurde als  $\Sigma 3$ -Korngrenze klassifiziert, wenn sie entweder eine  $60^\circ - \langle 221 \rangle_{tet}$ - oder eine  $70,53^\circ - \langle 110 \rangle_{tet}$ -Misorientierung aufweist [157].

Es ist natürlich möglich, dass zwei Körner eine Misorientierung aufweisen, die leicht von der idealen CSL-Misorientierung abweicht. Es ist also sinnvoll ein Kriterium zu verwenden, das festlegt zu bis welcher Abweichung eine Korngrenze noch als  $\Sigma 3$ -Korngrenze klassifiziert wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Brandon-Kriterium für die maximale Winkelabweichung  $\Theta_m$  verwendet [158]:

$$\Theta_{max} = \Theta_0 \Sigma^{-1/2}. \quad (3.20)$$

Dabei entspricht  $\Theta_0$  dem Grenzwinkel für Großwinkelkorngrenzen von  $15^\circ$  [158]. Mit  $\Sigma = 3$  ergibt sich eine maximale Winkelabweichung von  $\Theta_{max} = 8,66^\circ$ . Um die Winkelabweichung zwischen experimentell bestimmter Misorientierung  $\mathbf{M}_{exp}$  und idealer CSL-Misorientierung  $\mathbf{M}_{csl}$  zu bestimmen, wird zunächst die Differenzmisorientierungsmatrix  $\mathbf{M}_d$  berechnet [155]:

$$\mathbf{M}_d = \mathbf{M}_{exp} \mathbf{M}_{csl}^{-1}. \quad (3.21)$$

Aus der Spur von  $\mathbf{M}_d$  kann dann über

$$\Theta_d = \arccos\left(\frac{1}{2} [\text{Spur}(\mathbf{M}_d) - 1]\right) \quad (3.22)$$

die Winkelabweichung  $\Theta_d$  bestimmt werden. Eine Korngrenze wird nun als  $\Sigma 3$ -Korngrenze klassifiziert, wenn für ihre Winkelabweichung gilt [158]:

$$\Theta_d \leq \Theta_{max} = 8,66^\circ. \quad (3.23)$$

Es sei hier erwähnt, dass eine Korngrenze typischerweise mit fünf Parametern, drei für die Misorientierung und zwei für die Lage der Korngrenzenebene, beschrieben wird [159]. Über die hier beschriebene Vorgehensweise erhält man lediglich die drei Parameter der Misorientierung. Abou-Ras et al. haben für  $\text{CuInSe}_2$  gezeigt, dass bei dem überwiegenden Teil der Korngrenzen, die eine  $\Sigma 3$ -Misorientierung aufweisen, die Korngrenzenebene senkrecht zur Drehachse steht [19]. Damit ist die in dieser Arbeit verwendete Vorgehensweise, die Korngrenzen anhand ihrer Misorientierung zu klassifizieren hinreichend gerechtfertigt.

In dieser Arbeit kamen zwei EBSD-Systeme des *Otto-Schott-Institut für Materialforschung* (OSIM) der *Friedrich-Schiller-Universität Jena*, zum Einsatz. Zum einen wurde ein JEOL JSM 7001F SEM, das mit einem EDAX Trident Analyse System, welches eine Digiview 3 EBSD-Kamera enthält, verwendet. Und zum anderen wurde ein Oxford Nordlys EBSD Detektor in einer Auriga 60 CrossBeam Workstation von ZEISS genutzt.

### 3.3.4 Kathodolumineszenz

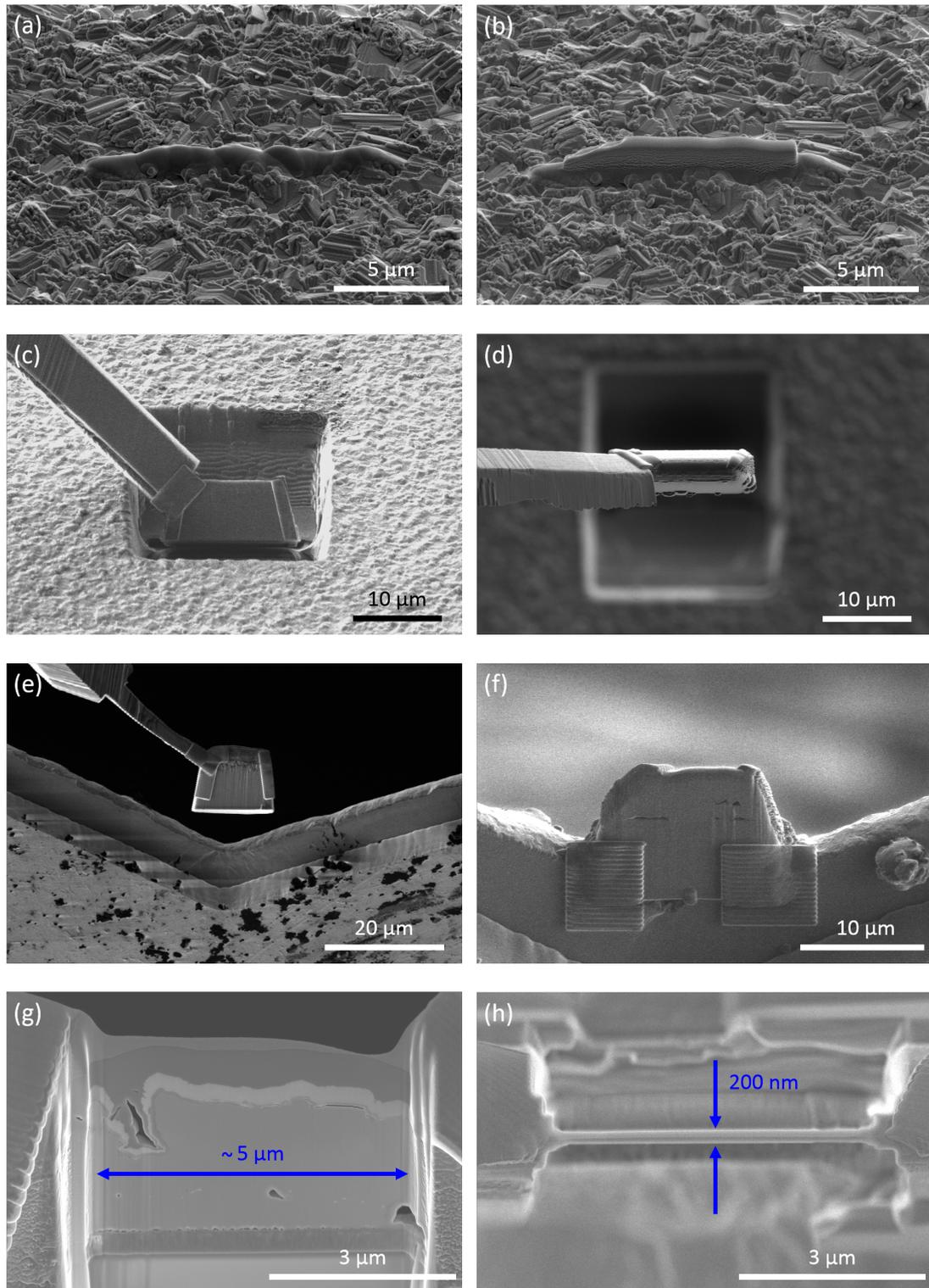
Um ortsaufgelöst die Rekombination von Ladungsträgern zu untersuchen, wurden Kathodolumineszenz-Messungen (CL für engl.: Cathodoluminescence) mit Hilfe eines Gatan mono CL3 Systems in einem Jeol JSM-6490 durchgeführt. Die Messungen fanden bei einer Temperatur von 8 K und einer Operationsspannung von 30 kV statt.

## 4 Präparation von Lamellen

Essentiell für diese Arbeit war die Präparation von Querschnittlamellen, da auf diese Weise die gezielte Untersuchung von stark räumlich begrenzten Bereichen, wie z.B. einzelnen Körnern und Korngrenzen des Absorbers, ermöglicht wurde. Ferner können mittels verschiedener Messverfahren Informationen über Zusammensetzung und Struktur aus genau diesen klar definierten Bereichen gewonnen werden. Die Präparation der Lamellen geschah mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (FIB für engl.: Focused Ion Beam). Dadurch wird nur ein geringer Bereich der Probe zerstört (siehe Abbildung 4.1c und d). Somit existiert der Großteil der Probe auch noch nach der Lamellenpräparation, wodurch weitere Messungen nicht ausgeschlossen sind. Im Folgenden wird die prinzipielle Vorgehensweise bei der Präparation von Lamellen mittels FIB dargestellt. Eine genaue Beschreibung findet sich in Referenz [160]. Des Weiteren wird auf die Besonderheiten bei der Präparation von CIGS-Lamellen für die anschließende Charakterisierung mittels Nano-XRF eingegangen.

### 4.1 Prinzip der Lamellenpräparation mit einem fokussierten Ionenstrahl

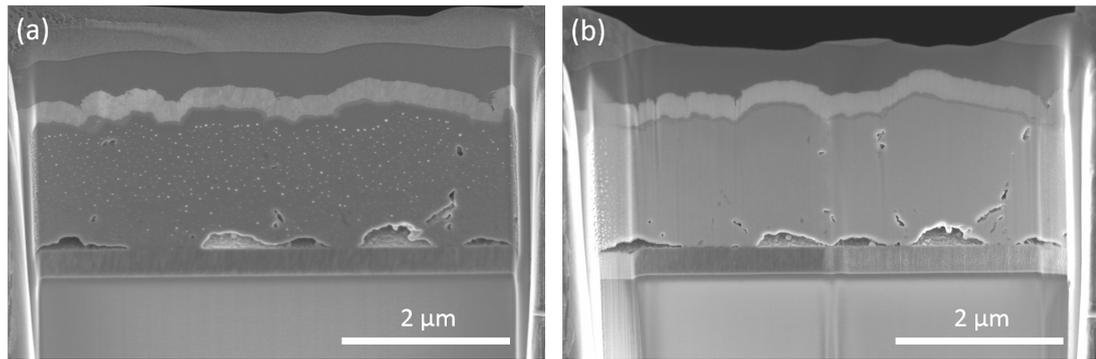
Die Lamellen wurden mit dem Zweistrahlssystem Helios NanoLab 600i von FEI präpariert, welches eine Zielpräparation eine Beobachtung des gesamten Präparationsprozesses durch den Elektronenstrahl ermöglicht. Abbildung 4.1 zeigt elektronen- und ionenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Einzelschritte der Lamellenpräparation. Im ersten Schritt wird auf die gewünschte Stelle aus der die Lamelle entnommen werden soll eine Schutzschicht aus Pt aufgetragen, welche zwei wesentliche Funktion erfüllt. Zum einen soll sie ein unerwünschtes Abtragen sowie Strahlenschäden der eigentlichen Lamelle während der weiteren Präparation verhindern. Zum anderen gleicht sie Unebenheiten der Probenoberfläche aus und beugt somit einem ungleichmäßigen Abtragen vor (curtain effect [161]) [160]. Das Aufbringen der Pt-Schicht erfolgt in zwei Teilschritten. Um Pt abscheiden zu können, wird als Ausgangsmaterial das organische Gas  $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_p\text{CH}_3)$  nahe der Abscheidestelle in die Probenkammer eingelassen. Um eine Schädigung der Probenoberfläche zu verringern, wird im ersten Teilschritt das Pt mittels elektronenstrahlinduzierter Abscheidung aufgebracht (FEBID für engl.: Focused-Electron-Beam-Induced Deposition)[162] (Abbildung 4.1a). Dabei bricht der Elek-



**Abbildung 4.1:** Elektronen- und Ionenmikroskopische Aufnahmen während der Lamellenpräparation: Aufbringen einer Pt-Schutzschicht zuerst mittels Elektronenstrahl (a), dann mit Hilfe des Ionenstrahls (b) bevor die Lamelle vom umliegenden Probenmaterial separiert wird. Anschließend wird die Lamelle an einen Mikromanipulator mittels Pt-Deposition fixiert (c) und vom Substrat getrennt (d). Die freischwebende Lamelle wird dann auf einem TEM-Netz befestigt (e,f). Anschließend wird die etwa 5  $\mu\text{m}$  dicke Lamelle (g) beidseitig Schritt für Schritt mit kleiner werdender Energie und kleiner werdendem Strom auf die gewünschte Dicke ausgedünnt. Hier ist eine Lamelle mit einer finalen Dicke von etwa 200 nm in Frontansicht (g) und Draufsicht (h) gezeigt.

tronenstrahl die Bindungen des organischen Gases auf, was zu einem gezielten Abscheiden des Pt führt. Die Energie des Elektronenstrahls wurde hier mit 3 keV gering gewählt, um eine Schonung der Probenoberfläche zu gewährleisten. Auf der nun geschützten Oberfläche wird im nächsten Teilschritt unter Verwendung des Ionenstrahls die restliche Pt-Schicht in analoger Weise abgeschieden (IACVD für engl.: Ion-Assisted Deposition)[163] (Abbildung 4.1b). Hierbei bewahrt die mittels FEBID abgeschiedene Schicht die Probenoberfläche vor einer Schädigung durch die 30 keV Ga-Ionen. Die Dicke der finalen Pt-Schutzschicht beträgt etwa 1,5 bis 3,0  $\mu\text{m}$ . Danach wird bei 30 keV und 47 nA das umliegende Material der Lamelle abgetragen (siehe Abbildung 4c). Im nächsten Schritt wird die Probe um  $52^\circ$  zum Ionenstrahl gekippt, da dies der Winkel zwischen Elektronen- und Ionensäule ist, und mittels IAVCD an einem Mikromanipulator befestigt. Gleichzeitig werden an beiden Seiten der Lamelle Pt-Stege abgeschieden, welche den Absorber mit dem Substrat fest verbinden (siehe Abbildung 4.1c), was ein Abplatzen der Absorberschicht während der weiteren Präparation verhindert. Die Lamelle wird nun mit einem feinen FIB-Schnitt vom Substrat getrennt. Durch Absenken des gesamten Probestisches werden Lamelle und Substrat kontrolliert voneinander gelöst, wie es in Abbildung 4.1d zu sehen ist. Im Anschluss wird die etwa 5  $\mu\text{m}$  dicke Lamelle an einem TEM-Netz mittels IACVD fixiert (Abbildung 4.1e und f). Typischerweise bestehen die TEM-Netze aus Kupfer. Da der CIGS-Absorber aber ebenfalls Kupfer enthält, wurden im Rahmen dieser Arbeit TEM-Netze aus Nickel verwendet, um keine Verfälschung bei kompositorischen Messmethoden zu bekommen. Zuletzt wird die Lamelle Schritt für Schritt ausgedünnt. Dazu wird sie  $1^\circ$  zum Ionenstrahl verkippt, um die Schädigung durch den Ionenstrahl möglichst gering zu halten und eine möglichst konstante Dicke über der Tiefe der Lamelle zu realisieren. Die Energie und der Strom der Ga-Ionen werden schrittweise verkleinert. Im letzten Schritt wurde eine Energie von 8 keV und ein Strom von 21 pA verwendet <sup>1</sup>. Für diese Parameter liegt das Maximum der Ga-Ionenverteilung etwa bei einer Tiefe von lediglich 2 nm (siehe Abbildung A.1 im Anhang A.1). Im Hinblick auf die finale Dicke der Lamelle, welche hier zwischen 150 und 300 nm liegt (vergleiche Abbildung 4.1 h), kann die Schädigung durch den Ionenstrahl also vernachlässigt werden. Die Dicke von 150 bis 300 nm wurde für die Nano-XRF-Messungen optimiert und stellt einen guten Kompromiss aus genügend emittierter Intensität der Röntgenfluoreszenzstrahlung und mechanischer Stabilität bei sehr guter Ortsauflösung dar. Somit können Informationen beispielsweise aus einzelnen Körnern des Absorbers gewonnen werden, da der Absorber eine typische Korngröße von 1  $\mu\text{m}$  aufweist.

<sup>1</sup>Für die Präparation von Lamellen für hochauflösende TEM-Untersuchungen sollte man die Energie weiter verringern



**Abbildung 4.2:** SEM-Aufnahmen einer  $\text{CuInSe}_2$ -Lamelle vor (a) und nach (b) dem finalen Ausdünnen. Der letzte Ausdünnschritt erfolgte mit einer Ionenenergie von 8 keV, einem Strom von 21 pA und unter Zuschaltung von  $\text{XeF}_2$ .

## 4.2 Optimierung der Lamellenpräparation unter Einsatz von $\text{XeF}_2$

Bei der Ionenbestrahlung von CIGS-Absorbern kommt es zur unerwünschten Formierung von Agglomeraten an der Oberfläche [164, 165]. Der Durchmesser der Agglomerate liegt in der Größenordnung von 50 nm und ihre Zusammensetzung weicht stark von der des Absorbers ab, was sich hauptsächlich in einer massiven Cu-Anreicherung innerhalb der Agglomerate widerspiegelt [164, 165]. Die Ursache für die Entstehung der Agglomerate ist eine Kombination aus Sputtern und Diffusion [164]. Kupfer hat mit 3,50 eV die höchste Bindungsenergie der Absorberelemente (In: 2,49 eV, Ga: 2,82 eV and Se: 2,46 eV)[166] und wird somit am wenigsten durch die Ga-Ionen abgetragen. Zusammen mit der hohen Mobilität des Cu kommt es zur Formierung der Agglomerate. Für eine zuverlässige Analyse der Zusammensetzung des Absorbers muss diesem Prozess entgegengewirkt werden. Die besten Erfolge zur Reduzierung der Agglomeratebildung wurden unter Hinzugabe des reaktiven Gases  $\text{XeF}_2$  während der Ionenbestrahlung erzielt [164]. Das reaktive Gas ermöglicht die Bildung von nichtflüchtigen Kupferfluoriden [167], welche die Mobilität und somit die Anreicherung von Cu an der Oberfläche reduzieren [164]. Dabei gelangen Abou-Ras et al. eine deutliche Verminderung des unerwünschten Effektes. Allerdings waren trotz der Behandlung mit  $\text{XeF}_2$  immer noch Agglomerate mit einem reduzierten Durchmesser von 20 nm sichtbar [164]. Für diese Arbeit wurde im letzten Ausdünnschritt ebenfalls  $\text{XeF}_2$  zugeschaltet. Abbildung 4.2 zeigt eine  $\text{CuInSe}_2$ -Lamelle vor und nach dem Einsatz von  $\text{XeF}_2$ . Vor der Verwendung des reaktiven Gases sind die Agglomerate noch deutlich sichtbar. Nach dem letzten Ausdünnschritt mit einer Ionenenergie von 8 keV und einem Strom von 21 pA sind keine Agglomerate mehr sichtbar. Das bedeutet, dass falls noch Agglomerate vorhanden sind, diese einen Durchmesser von deutlich unter 10 nm haben müssen.

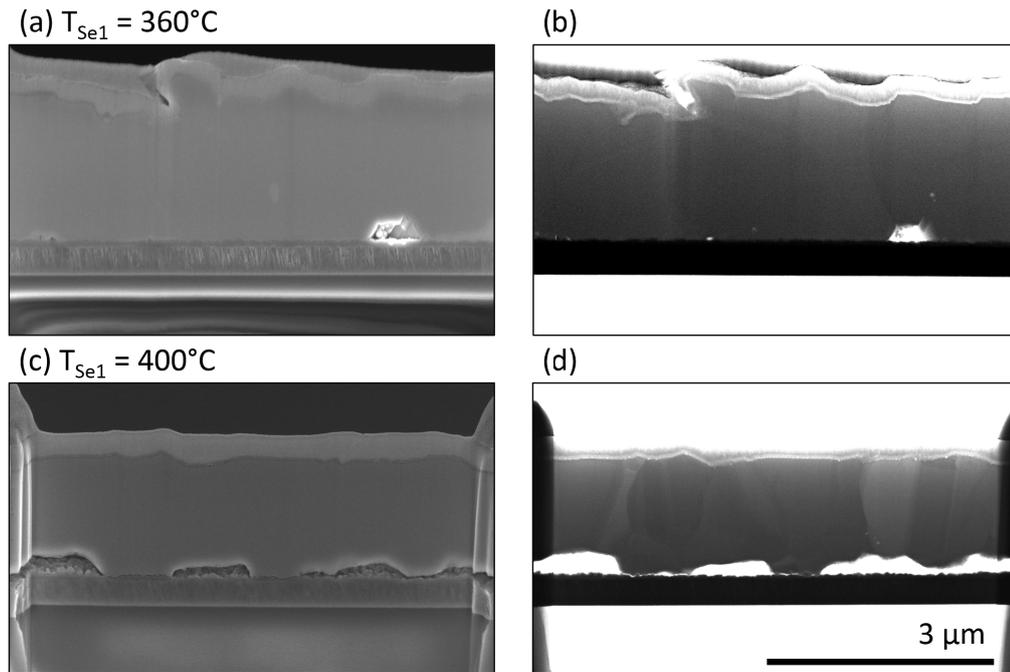
# 5 Einfluss der Selenisierungstemperatur auf sequentiell hergestellte Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Temperatur während der ersten Stufe der Selenisierung von sequentiell hergestellten CIGS-Solarzellen untersucht. Die Solarzellen wurden von Dr. Michael Oertel und Alexander Kusch [44–46] hergestellt. Es wurden zwei Solarzellen untersucht, die sich lediglich in der Selenisierungstemperatur  $T_{Se1}$  während der ersten Stufe der Selenisierung unterscheiden. Dabei betrug die Substrateizertemperatur 360°C bzw. 400°, was in etwa einer tatsächlichen Substrattemperatur von 350° bzw. 390° entspricht. Alle anderen Herstellungsparameter sind für diese beiden Proben gleich und in Referenz [27] nachzulesen. Somit lassen sich mögliche Unterschiede zwischen den Proben direkt auf die Selenisierungstemperatur zurückführen. Aus den beiden Solarzellen wurde, wie in Kapitel 4 beschrieben, je eine Querschnittslamelle via FIB heraus präpariert. Anschließend wurden die Lamellen elektronenmikroskopisch und mittels Nano-XRF charakterisiert.

## 5.1 Morphologie

Abbildung 5.1 zeigt SEM- und STEM-Aufnahmen zweier Lamellen aus Proben mit einer Selenisierungstemperatur von 360° und 400°C. Es lässt sich kein signifikanter Unterschied im Hinblick auf die Korngröße feststellen. Der Absorber beider Lamellen besteht überwiegend aus Körnern, die sich über die gesamte Tiefe des Absorbers erstrecken, womit vor allem vertikale Korngrenzen mit Größen von etwa 1 bis 3  $\mu\text{m}$  auftreten<sup>1</sup>. Ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Proben besteht im Hinblick auf den Kontakt zwischen Absorber und Rückkontakt. Die Aufnahmen der Probe mit der höheren Selenisierungstemperatur in den Abbildungen 5.1c und d zeigen vermehrt Hohlräume am Rückkontakt. Die Entstehung der Hohlräume wurde von S. Schönherr anhand von Abbruchexperimenten untersucht [27]. Nach der ersten Stufe der Selenisierung findet sich am Rückkontakt eine Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>-Phase. Nur im Falle der höheren Selenisierungstemperatur kommt es teilweise zur Selenisierung der Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>-Phase. Dabei wird ein Teil

<sup>1</sup>Es sei hier erwähnt, dass die Dicke der Lamellen für die Nano-XRF-Messungen optimiert ist. Damit verbunden ist die Kornstruktur in den STEM-Aufnahmen zwar sichtbar, aber nicht von optimaler Abbildungsqualität.

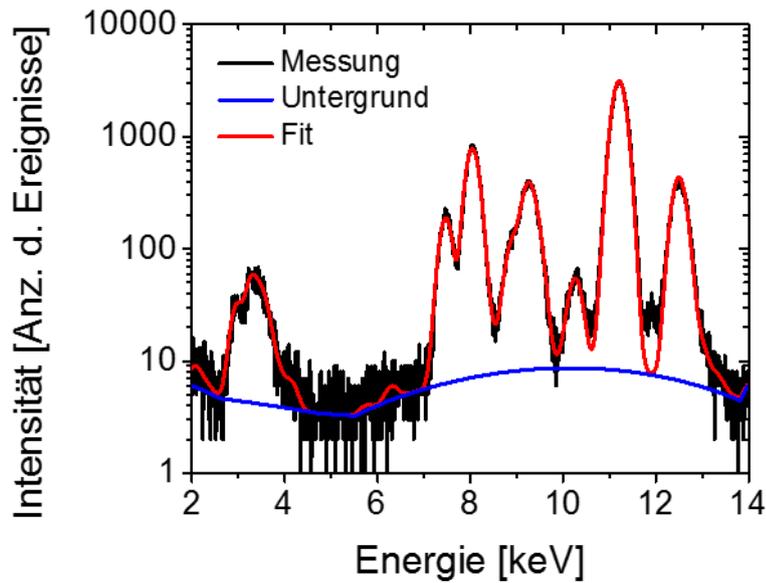


**Abbildung 5.1:** Vergleich der Morphologie zweier Lamellen aus Proben mit unterschiedlicher Temperatur während der ersten Stufe der Selenisierung. (a) SEM- und (b) STEM-Aufnahmen für die Probe mit  $T_{Se1} = 360^\circ\text{C}$  im Vergleich dargestellt mit den (c) SEM- und (d) STEM-Aufnahmen für die Probe mit  $T_{Se1} = 400^\circ\text{C}$ . Die Dicke der Lamellen beträgt 150-250 nm und 200-300 nm für  $360^\circ\text{C}$  bzw.  $400^\circ\text{C}$ . Der Skalenbalken in (d) gilt für alle Abbildungen.

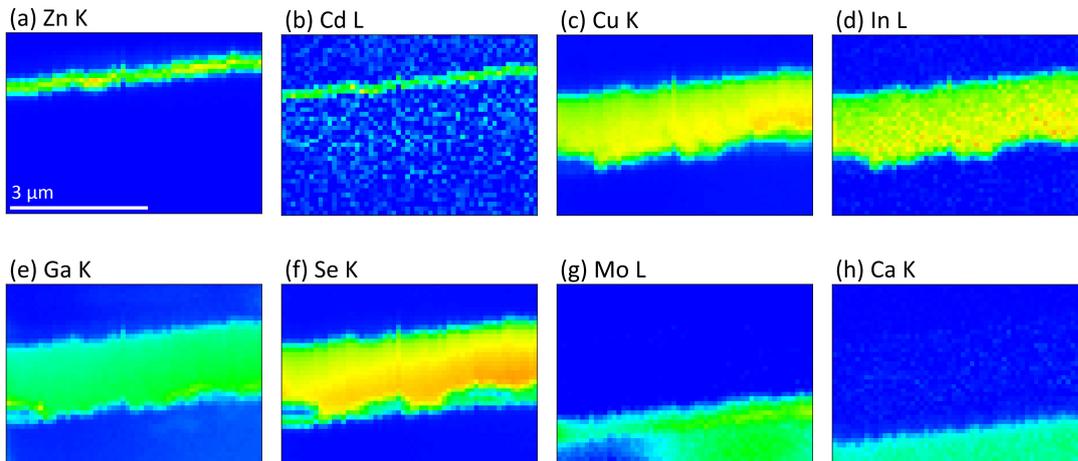
der metallischen Phase durch die Bildung von Cu- und Ga-Seleniden abgebaut und die Hohlräume bleiben zurück.

## 5.2 Intensitätskarten der Elemente

Um den Einfluss der Selenisierungstemperatur auf die Komposition des Absorbers zu untersuchen wurden Nano-XRF-Messungen an den beiden Lamellen aus Abbildung 5.1 an der *ID13 Beamline* des *ESRF/Grenoble* durchgeführt. Die Energie des Synchrotronstrahls betrug 14,9011 keV. Die Messung und Auswertung der Daten erfolgte, wie in den Kapiteln 3.2.2 und 3.2.3 beschrieben. Es wurde für jede Lamelle eine Fluoreszenzkarte aufgenommen, wobei an jeder Position (Pixel) der Lamelle ein vollständiges Spektrum aufgenommen wurde. Für die Auswertung wurde das Spektrum jedes Pixels mit dem Programm PyMca angepasst [149]. Das Spektrum eines Pixels und die dazugehörige Anpassung ist Abbildung 5.2 dargestellt. Die Anpassung ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum. Aus der Anpassung der Spektren wurden Intensitätskarten der Elemente gewonnen, welche für die Lamelle der Probe mit der höheren Selenisierungstemperatur von  $400^\circ\text{C}$  in Abbildung 5.3 gezeigt sind. Die Intensitätskarten repräsentieren die Intensität der entsprechenden charakteristischen Linie (K oder



**Abbildung 5.2:** XRF-Spektrum, gemessen an einem Punkt (Pixel) im Absorber der CIGS-Lamelle, die aus der Probe mit der höheren Temperatur während der ersten Stufe der Selenisierung präpariert wurde. Zusätzlich zum gemessenen Spektrum ist die mit PyMca [149] vorgenommene Anpassung der Spektren inklusive des angenommenen Untergrundes dargestellt.



**Abbildung 5.3:** Intensitätskarten einer Lamelle einer mit 400°C selenisierten Solarzelle gemessen via Nano-XRF. Die Intensitätskarten sind in Falschfarben dargestellt und die Größe der quadratischen Pixel beträgt 100 nm<sup>2</sup>. Der Skalenbalken in (a) gilt für alle Abbildungen.

L). Bis auf die leichten Elemente, wie beispielsweise Na<sup>2</sup>, wurden alle Elemente der Lamelle detektiert und können klar den entsprechenden Bereichen der Solarzelle zugeordnet werden. Für Cd, In und Ca wird hier im Vergleich zu den anderen Elementen ein deutlich geringeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis beobachtet. Der Grund dafür ist die geringe Fluoreszenzausbeute von Cd-L, In-L und Ca-K sowie die hohe Absorption der

<sup>2</sup>Die Nano-XRF-Messungen fanden an Luft statt. Somit ist es unmöglich leichtere Elemente als Si zu detektieren, da die entsprechende Fluoreszenzstrahlung von der Luft absorbiert wird.

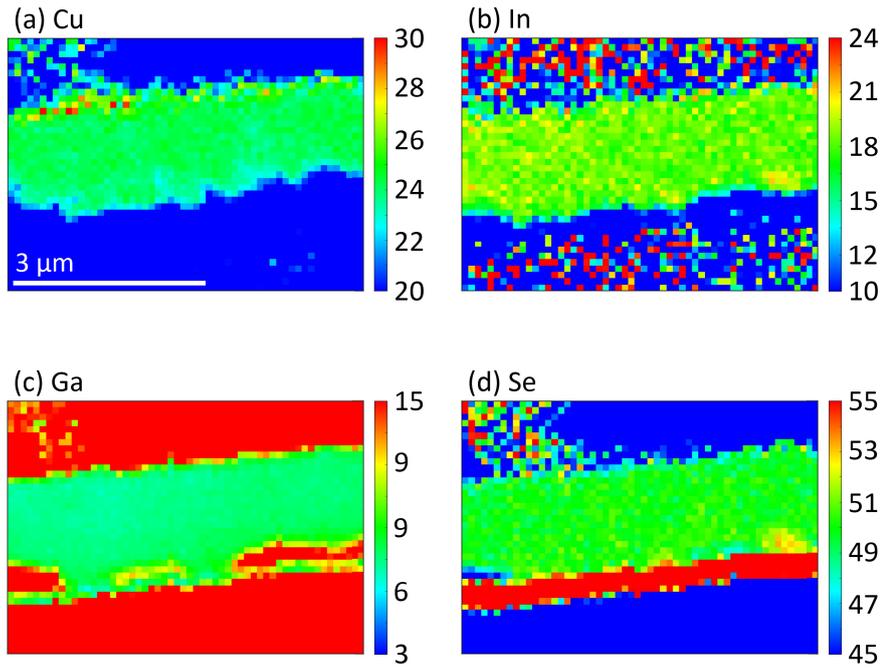
niederenergetischen Röntgenfluoreszenzstrahlung. Die Detektion eines Cd- oder eines Ca-Signals mitten im Absorber lässt sich auf zwei Effekte zurückführen, die elastische Streuung der Primärstrahlung im Absorber bzw. sekundäre Fluoreszenz. Im ersten Fall wird ein Teil des Primärstrahls elastisch vom Absorber beispielsweise in den Puffer gestreut, wo er die Cd-L-Linien anregen kann. Im zweiten Fall regt ein Teil der Fluoreszenzstrahlung aus dem Absorber niederenergetische Fluoreszenz an einer anderen Stelle der Lamelle an. Beispielsweise kann Cu-K-Strahlung aus dem Absorber die energetisch niedrigere Cd-L-Strahlung im Puffer anregen.

Im Gegensatz zum Signal von Cu, In und Ga ist das Se-Signal nicht auf den Absorber beschränkt, sondern wird auch im Rückkontakt detektiert (Abbildung 5.3f) und ist besonders unter den Hohlräumen gut sichtbar. Das ist ein Hinweis auf die Bildung einer dünnen MoSe<sub>2</sub>-Schicht an der Grenze zwischen Absorber und Rückkontakt. Diese Schicht ist deutlich in Abbildung 5.1(a) zu sehen und besitzt eine Dicke von etwa 50 nm. Darüber hinaus zeigen die Intensitätskarten in Abbildung 5.3 einen Anstieg der Signale der vier Absorberelemente hin zum Rückkontakt. Dieser Anstieg lässt sich auf die ansteigende Dicke der nicht plan-parallelen Lamelle um etwa 100 nm zurückführen. Bei der Angabe der folgenden Konzentrationen werden deswegen Verhältnisse angegeben, um so den Einfluss der Lamellendicke zu eliminieren.

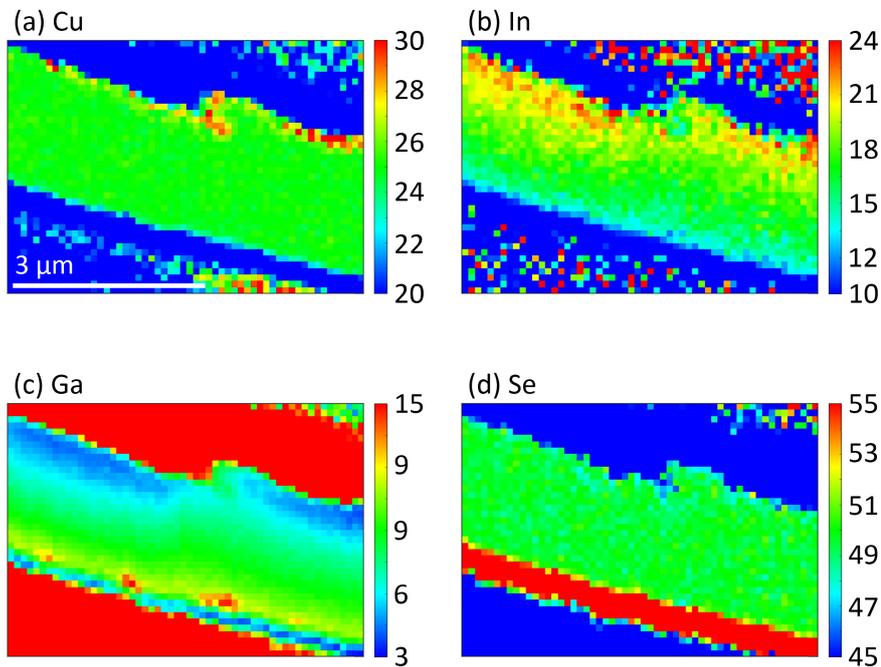
### 5.3 Konzentration der Absorberelemente

Die Konzentrationen der jeweiligen Elemente wurden mit PyMca aus den Intensitäten, wie in Kapitel 3.2.2 erläutert, berechnet. In den Abbildungen 5.4 und 5.5 sind die Konzentrationen der Absorberelemente in Atomprozent für die beiden Proben aus Abbildung 5.1 dargestellt. Die Pixel außerhalb des Absorbers zeigen keine verlässlichen Werte, da hier keine Konzentrationen an Cu, In, Ga oder Se vorliegen, wie es auch in Abbildung 5.3 zu sehen ist. Somit werden dort für die Konzentration in Atomprozent lediglich unbestimmte Verhältnisse gebildet.

Ein Vergleich der Abbildungen 5.4a und d mit den Abbildungen 5.5a und d zeigt, dass die Temperatur während der ersten Stufe der Selenisierung keinen Einfluss auf die Verteilung der Cu- und auch nicht auf die Verteilung der Selenkonzentration hat. Sowohl Cu als auch Se ist für beide Selenisierungstemperaturen homogen über den gesamten Absorber verteilt. Außerdem zeigt die Se-Karte für beide Selenisierungstemperaturen ein deutlich erhöhtes Signal am Rückkontakt, das von der bereits oben genannten MoSe<sub>2</sub>-Schicht herrührt. MoSe<sub>2</sub> weist offensichtlich eine höhere Atomkonzentration an Se auf als Cu(Ga,In)Se<sub>2</sub>. Die Ausbildung einer MoSe<sub>2</sub>-Schicht ist typisch für sehr gute CIGS-Solarzellen [78]. Einen signifikanten Unterschied zeigen die Karten der In- und Ga-Konzentration, welche in den Abbildungen 5.4b und c sowie in den Abbildungen 5.5b und c dargestellt sind. Im Falle der niedrigeren Selenisierungstemperatur ist ein eindeutig ansteigendes Ga-Signal bei gleichzeitig abfallendem Indium-Signal zum Rückkon-



**Abbildung 5.4:** Konzentration in Atomprozent der Absorberelemente einer Lamelle, präpariert aus einer mit 400°C selenisierten Solarzelle. Der Skalenbalken in (a) gilt für alle Abbildungen.



**Abbildung 5.5:** Konzentration in Atomprozent der Absorberelemente einer Lamelle, präpariert aus einer mit 360°C selenisierten Solarzelle. Der Skalenbalken in (a) gilt für alle Abbildungen.

takt zu beobachten. Im Unterschied dazu führt die höhere Selenisierungstemperatur von 400°C zu einer über der Tiefe des Absorbers homogenen Ga- und In-Konzentration. Diese Beobachtung wird in Abschnitt 5.4.2 genauer untersucht.

## 5.4 Gallium- und Kupfer-zu-Gruppe-III-Verhältnis

### 5.4.1 Normierung der XRF-Daten und laterale Ortsauflösung

Um eine möglichst hohe Genauigkeit bei der Quantifizierung der Konzentration zu erreichen, muss eine Referenzprobe mit bekannter Zusammensetzung und idealerweise gleicher Matrix mit gemessen werden. Dadurch können mögliche, von PyMca verursachte systematische Abweichungen bei der Berücksichtigung der Absorption und der Fluoreszenzausbeute der Proben ausgeglichen werden. Hier wurde eine Referenzprobe des *Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB)* mit bekanntem integralen  $[Ga] / ([Ga] + [In])$ -Verhältnis (GGI) von 0,3 sowie bekanntem integralen  $[Cu] / ([Ga] + [In])$ -Verhältnis (CGI) von 0,83 verwendet [168]. Die gemessenen Werte für das GGI- und CGI-Verhältnis wurden entsprechend

$$GGI = \frac{GGI_{mes}}{\langle GGI_{ref} \rangle} \cdot 0,3 \quad (5.1)$$

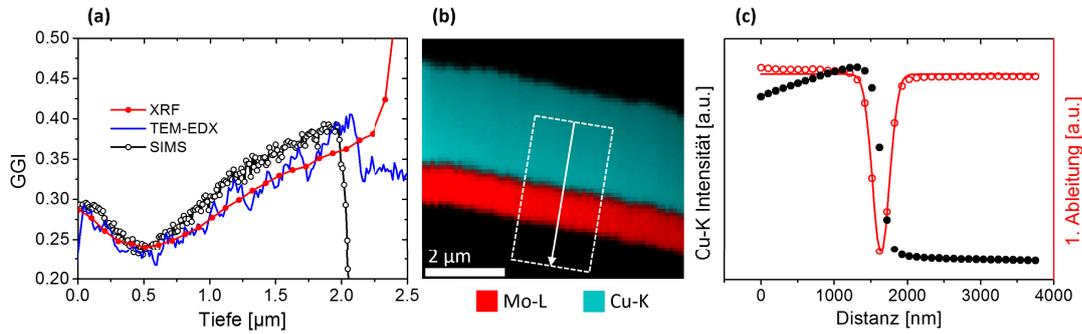
und

$$CGI = \frac{CGI_{mes}}{\langle CGI_{ref} \rangle} \cdot 0,83 \quad (5.2)$$

normiert. Dabei ist  $GGI_{mes}$  bzw.  $CGI_{mes}$  der gemessene Wert für das GGI- bzw. CGI-Verhältnis und  $\langle GGI_{ref} \rangle$  bzw.  $\langle CGI_{ref} \rangle$  das während der selben Strahlzeit gemessene, integrale GGI- bzw. CGI-Verhältnis der Referenzprobe. Die integralen Werte für das GGI- und CGI-Verhältnis wurden zu  $\langle GGI_{ref} \rangle = 0,38 \pm 0,06$  und  $\langle CGI_{ref} \rangle = 1,04 \pm 0,014$  bestimmt. In Abbildung 5.6a ist das mit Nano-XRF bestimmte GGI-Verhältnis der Referenzprobe in Abhängigkeit der Tiefe im Vergleich zu vorherigen TEM-EDX- und SIMS-Messungen (engl.: Secondary Ion Mass Spectroscopy) [168] dargestellt<sup>3</sup>. Die XRF-Daten sind in sehr guter Übereinstimmung mit den TEM-EDX-Daten. Auf Grund der hohen Intensität des Synchrotronstrahls und der fehlenden, durch Primärelektronen erzeugten Bremsstrahlung besitzen die XRF-Daten ein deutlich besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Durch Summierung über 10 Pixel<sup>4</sup> wird die Statistik noch weiter verbessert. Der Vergleich mit den SIMS-Daten ergibt ebenfalls eine gute Übereinstimmung allerdings nur für geringe Tiefen. Zum Rückkontakt hin steigt das mit SIMS erhaltene Profil deutlich stärker an. Dieser erhöhte Anstieg ist vermutlich ein Messartefakt, welcher sich auf Matrixeffekte zurückführen lässt [139].

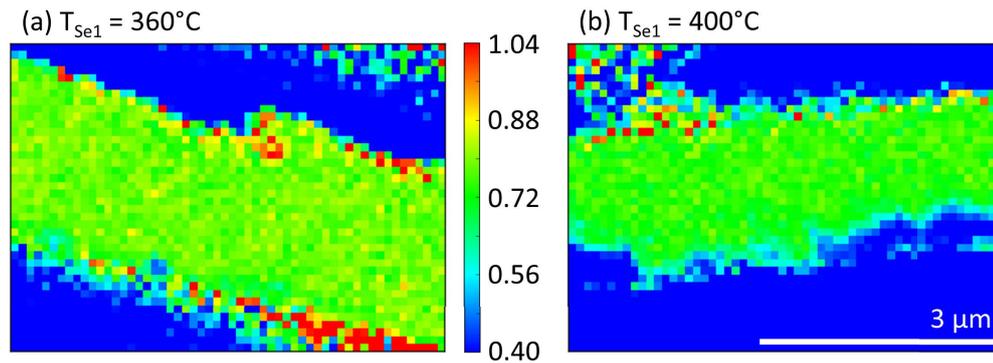
<sup>3</sup>An dieser Stelle werden nur für das GGI-Verhältnis die Ergebnisse der XRF-Messungen mit den Ergebnissen anderer Messverfahren verglichen, da für das CGI-Verhältnis keine anderen Messdaten vorlagen.

<sup>4</sup>Ein Pixel hat die Ausdehnung 100 nm x 100 nm



**Abbildung 5.6:** GGI-Verhältnis der Kalibrierungsprobe gemessen mittels Nano-XRF, aufgetragen über der Tiefe, dargestellt im Vergleich zu vorherigen TEM-EDX- und SIMS-Messungen [168] (a). Überlagerte Intensitätskarten der Cu-K und Mo-L-Linien der Referenzprobe (b). Aus dem mit der gestrichelten Linie eingeschlossenen Bereich wurde ein Linienprofil für Cu und Mo extrahiert. Dabei wurde über eine Breite von 20 Pixeln à 100 nm gemittelt. Das Cu-Profil und dessen 1. Ableitung sind in (c) dargestellt. An die 1. Ableitung wurde eine Gaußkurve angepasst (rote Kurve), deren Halbwertsbreite von 273 nm ein Maß für die Ortsauflösung ist.

Anhand der Referenzprobe wurde auch die Ortsauflösung dieser Messung ermittelt. Diese Probe eignet sich dafür sehr gut, da sie eine sehr scharf getrennte Grenzfläche zwischen Absorber und Rückkontakt aufweist, wie es in Abbildung 5.6b zu sehen ist. Dort sind die überlagerten Intensitätskarten von Cu und Mo dargestellt. Sowohl für das Cu- als auch für das Mo-Signal wurden Linienprofile senkrecht zur Absorber-Rückkontakt-Grenzfläche extrahiert, wie es in Abbildung 5.6b durch das rechteckige Kästchen mit dem weißen Pfeil gezeigt ist. Um aus den Linienprofilen die Ortsauflösung zu bestimmen, wurde zunächst die erste Ableitung der Profile ermittelt. Anschließend wurde je eine Gauß-Funktion an den Übergang vom Absorber zum Rückkontakt für das Cu- und das Mo-Signal sowie an den Übergang vom Rückkontakt zum Glas für das Mo-Signal angepasst. Die Halbwertsbreite der angepassten Gauß-Funktion entspricht der erreichten Ortsauflösung. Es wurden Linienprofile mit einer Breite eines Pixels und einer Breite von 20 Pixeln ausgewertet, wobei die Größe eines Pixels einer realen Distanz von 100 nm entspricht. Die Vorgehensweise ist exemplarisch für den Übergang vom Absorber zum Rückkontakt im Falle des Cu-Signals für eine Linienprofilbreite von 20 Pixeln in Abbildung 5.6c dargestellt. Dabei kommt eine Ortsauflösung von 273 nm heraus. Unter der Berücksichtigung der genannten Grenzflächen, des Cu und des Mo-Signals sowie der verschiedenen Linienprofilbreiten ergibt sich die erreichte Ortsauflösung zu  $(276 \pm 15)$  nm.



**Abbildung 5.7:** CGI-Karten zweier Lamellen aus Solarzellen, die unter exakt den gleichen Bedingungen bis auf die Temperatur während der ersten Selenisierungsstufe hergestellt worden sind. Es handelt sich hier um die gleichen Lamellen wie in Abbildung 5.1. Der Skalenbalken in (b) gilt für beide Abbildungen.

#### 5.4.2 Abhängigkeit des Gallium- und Kupfer-zu-Gruppe-III-Verhältnisses von der Selenisierungstemperatur

##### Kupfer-zu-Gruppe-III-Verhältnis

In Abbildung 5.7 sind die normierten CGI-Karten der Proben für die beiden unterschiedlichen Selenisierungstemperaturen aus 5.1 abgebildet. Der Absorber befindet sich in der Mitte der Karten. Die Regionen unter- und oberhalb des Absorbers enthalten kein Cu, Ga oder In, weswegen dort das CGI-Verhältnis nicht definiert ist. Für beide Proben liegt eine gleichermaßen homogene Verteilung des CGI-Verhältnisses über dem Absorber vor. Einen Unterschied ergibt das integrale CGI-Verhältnis, welches für die 360°C-Probe bei 0,79 und für die 400°C-Probe bei 0,75 liegt. Im Gegensatz dazu wurde von S. Schönherr ein Ansteigen des CGI-Verhältnisses mit Erhöhung der Temperatur während der zweiten Stufe der Selenisierung beobachtet, was sich durch einen Verlust von Gruppe-III-Elementen während der Selenisierung erklären lässt [27]. Allerdings sind die Temperaturen der zweiten Stufe deutlich höher als die der ersten. Eine mögliche Ursache für das hier gemessene verminderte CGI-Verhältnis könnte eine Variation der Abscheidegenauigkeit bei der Kathodenzerstäubung sein. Eventuell wurde das Sputter-Target während der Abscheidung der Vorläuferschichten nicht gleichmäßig abgetragen. Eine andere Erklärung könnte sein, dass es bei der XRF-Messung zur Abschattung des Detektors durch das Ni-Netzchen oder den dickeren Randbereichen der Lamelle gekommen ist. Dabei würde die In-L-Strahlung deutlich stärker absorbiert werden als die energiereichere Cu-K- und Ga-K-Strahlung. Außerdem könnte noch zusätzlich sekundäre Fluoreszenz hinzukommen. Diese Effekte würden selbstverständlich zu einer verfälschten Konzentration führen. Des Weiteren würde ein Unterschied in der Abschattung zwischen beiden Lamellen auch nicht durch die im vorherigen Abschnitt beschriebene Kalibrierung berücksichtigt werden. Wären die CGI-Verhältnisse auf Grund von

**Tabelle 5.1:** Elektrische Kenndaten der untersuchten Solarzellen, die bei 360°C bzw. 400°C selenisiert wurden. Aufgelistet sind die Leerlaufspannung  $V_{OC}$ , die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$ , der Füllfaktor  $FF$  sowie der Wirkungsgrad  $\eta$ .

$T_{Sel}$ in °C	$V_{OC}$ in mV	$J_{SC}$ in $\text{mAcm}^{-2}$	$\eta$ in %
360	527	31,5	11,0
400	597	28,0	12,1

Abschattungseffekten verfälscht, dann müsste sich dieser Effekt auch in den integralen Werten der GGI-Verhältnisse widerspiegeln<sup>5</sup>. Da diese aber für beide Lamellen nahezu identisch sind (wird im nächsten Abschnitt gezeigt), kann davon ausgegangen werden, dass der detektierte Unterschied der CGI-Verhältnisse signifikant ist.

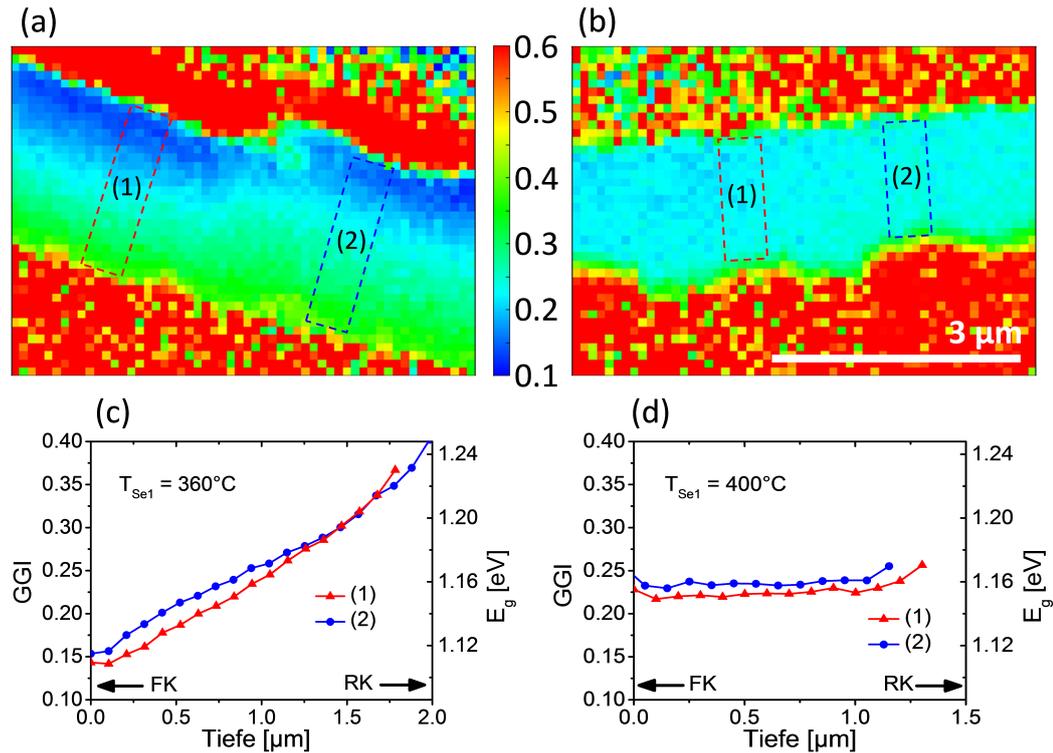
Der Cu-Gehalt beeinflusst die elektrischen Eigenschaften von CIGS-Solarzellen. Für Cu-arme Absorber ( $\text{CGI} < 1$ ) sinkt die Nettoladungsträgerkonzentration mit sinkendem Cu-Gehalt [27, 169] auf Grund einer erhöhten Kompensierung der Cu-Leerstellen [170]. Die geringere Nettodotierung bewirkt eine Vergrößerung der Raumladungszone, wodurch die erzeugten Ladungsträger besser getrennt werden, was zu einer Erhöhung der Kurzschlussstromdichte führt [170]. Für die hier untersuchten Zellen sind die elektrischen Kenndaten in Tabelle 5.1 zusammengetragen. Es zeigt sich, dass eine Erhöhung der Temperatur während der ersten Stufe der Selenisierung zu einem Verlust in der Kurzschlussstromdichte von  $3,5 \text{ mAcm}^{-2}$  führt. Dieser Verlust ist den eben beschriebenen Vorgängen entgegengesetzt. Daraus folgt, dass die erhöhte Selenisierungstemperatur noch weitere Veränderungen im Absorber bewirken muss, die einen Einfluss auf dessen elektrische Eigenschaften haben.

### Gallium-zu-Gruppe-III-Verhältnis

Abbildung 5.8 zeigt die normierten GGI-Karten. Wie schon aus den Ga- und In-Karten in Abbildung 5.5 und 5.4 ersichtlich ist, sorgt die höhere Selenisierungstemperatur für ein homogenes GGI-Profil über der Absorbiertiefe. Für eine genauere Betrachtung wurden aus den GGI-Karten Linienprofile extrahiert, wobei über eine Breite von fünf Pixeln, also 500 nm gemittelt wurde. Für die Probe, die bei 360°C selenisiert wurde, steigt das GGI-Verhältnis linear von etwa 0,15 am pn-Übergang bis auf etwa 0,35 am Rückkontakt an, wie in Abbildung 5.8c zu sehen ist. Das integrale GGI-Verhältnis beträgt 0,24. Für die Probe mit der höheren Selenisierungstemperatur zeigt das GGI-Profil in Abbildung 5.8d einen homogenen Verlauf über der Tiefe. Der integrale Wert des GGI-Verhältnisses fällt mit 0,23 etwas geringer aus als bei der Probe mit der geringeren Selenisierungstemperatur. Dieser Unterschied entspricht in etwa der Messungenauigkeit.

Aus der Galliumkonzentration kann nach [83, 171] die Bandlückenenergie  $E_g(x)$  als

<sup>5</sup>Das integrale GGI-Verhältnis ist bei dem hier vorliegenden sequentiellen Prozess nahezu unabhängig von der Selenisierungstemperatur [27].



**Abbildung 5.8:** GGI-Karten zweier Lamellen aus Solarzellen, die unter exakt den gleichen Bedingungen bis auf die Temperatur während der ersten Selenisierungsstufe hergestellt worden sind. Die Probe in (a) wurde bei einer Selenisierungstemperatur von  $T_{Se1} = 360^\circ\text{C}$  und die Probe in (b) bei  $T_{Se1} = 400^\circ\text{C}$  hergestellt. Es handelt sich hier um die gleichen Lamellen wie in Abbildung 5.1. Der Skalenbalken in (b) gilt für beide Abbildungen. Aus den Karten wurden Linienprofile extrahiert und entsprechend ihrer Bandlücken als Funktion der Tiefe aufgetragen ((c) und (d)).

Funktion des GGI-Verhältnisses mit  $x = \text{GGI}$  berechnet werden

$$E_g(x) = (1 - x)E_g^{CIS} + xE_g^{CGS} - bx(1 - x). \quad (5.3)$$

Dabei sind  $E_g^{CIS}$  und  $E_g^{CGS}$  die Bandlücken von CuInSe<sub>2</sub> und CuGaSe<sub>2</sub> mit  $E_g^{CIS} = 1,04 \text{ eV}$  bzw.  $E_g^{CGS} = 1,68 \text{ eV}$  [83]. Der bowing-Parameter  $b^6$  liegt zwischen 0,15 und 0,21 [171] und wurde hier zu 0,2 angenommen. Die aus dem GGI-Verhältnis bestimmten Bandlücken sind ebenfalls in Abbildung 5.8c und d als Funktion der Tiefe aufgetragen.

Die Homogenisierung des GGI-Profiles bei etwa gleichbleibendem integralen GGI-Verhältnis beeinflusst die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle maßgeblich, wie es in Tabelle 5.1 zu sehen ist. Die Probe, die bei der höheren Temperatur selenisiert wurde, zeigt eine Erhöhung der Leerlaufspannung und eine Reduzierung der Kurzschlussstromdichte. Die Erhöhung der Leerlaufspannung ist eine direkte Folge des höheren Ga-

<sup>6</sup>Durch den bowing-Parameter  $b$  wird in Gleichung 5.3 die kompositionsabhängige Krümmung der Bandlücke berücksichtigt.

Anteils am Frontkontakt. Durch den erhöhten Ga-Anteil erhöht sich dort die Bandlücke von etwa 1,11 eV auf etwa 1,15 eV, wie es in Abbildung 5.8c und d zu sehen ist. Eine erhöhte Bandlücke in der Raumladungszone des Absorbers bewirkt eine Reduzierung der Rekombination der Ladungsträger, was wiederum zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung führt [21, 85, 172]. Gleichzeitig kommt es auf Grund der Homogenisierung des Ga-Profiles zu einem höheren Bandlückenminimum im Vergleich zur Probe mit der niedrigeren Selenisierungstemperatur. Auf Grund des höheren Bandlückenminimums können langwellige Photonen nicht mehr absorbiert werden, was sich in einer Reduzierung der Kurzschlussstromdichte äußert [85]. Ein weiterer Grund für die Reduzierung der Kurzschlussstromdichte im Falle der Probe mit der höheren Selenisierungstemperatur ist der flache Verlauf des Ga-Profiles zum Rückkontakt. Ein steileres Ga-Profil bewirkt auch ein graduelles Ansteigen des Leitungsbandminimums, wodurch die Elektronen im Leitungsband vom Rückkontakt weggetrieben werden [21]. Dadurch verbessert sich die Sammlung der Ladungsträger, was zu einer Erhöhung der Kurzschlussstromdichte führt [85]. Im Umkehrschluss führt also ein homogenes Ga-Profil zu einer Erniedrigung der Kurzschlussstromdichte. Insgesamt überwiegen bei den hier untersuchten Proben die positiven Effekte eines homogenen Ga-Profiles, was sich in einer Verbesserung des Wirkungsgrades um 1 % absolut widerspiegelt (siehe Tabelle 5.1).

Zusätzlich zum tiefenabhängigen GGI-Profil erlaubt die Nano-XRF-Messung an Lamellen auch die laterale Untersuchung des GGI-Verhältnisses. Die Abbildungen 5.8a und b zeigen laterale Variationen des GGI-Verhältnisses. Das GGI-Verhältnis der Lamelle aus der Probe, die mit 360°C selenisiert wurde, zeigt etwa in der Mitte der GGI-Karte (Abbildung 5.8a) einen deutlichen Versatz im lateralen Verlauf. Der Versatz korreliert mit der größeren Schichtdicke des Absorbers auf der rechten Seite von Abbildung 5.8a. Die GGI-Karte der Probe, die bei 400°C selenisiert wurde, offenbart einen graduellen zunehmenden Verlauf von links nach rechts. Das wird noch deutlicher durch die beiden extrahierten Linienprofile, die in Abbildung 5.8d aufgetragen sind. Die beiden Linienprofile zeigen den gleichen Verlauf, unterscheiden sich jedoch systematisch in ihrer Höhe um etwa 0,01, was auch dem Messfehler entspricht. Allerdings sollte die Messungsgenauigkeit nicht systematisch sein, wie es hier der Fall ist. Entweder wurde hier also wirklich eine systematische Variation des GGI-Verhältnisses detektiert oder ein anderer Effekt, wie beispielsweise die Abschattung des XRF-Detektors, verursacht diese systematische Variation. Ein klareres Ergebnis liefern die aus der GGI-Karte der Probe mit der geringeren Selenisierungstemperatur extrahierten Linienprofile, welche in Abbildung 5.8c dargestellt sind. Für die ersten 1,25  $\mu\text{m}$  unterscheidet sich das GGI-Verhältnis beider Linienprofile um bis zu 0,02, wohingegen es für größere Tiefen zur Angleichung der beiden Linienprofile kommt. Diese Variation des GGI-Verhältnisses ist signifikant und stärker ausgeprägt als im Falle der Probe mit der höheren Selenisierungstemperatur.

Laterale Inhomogenitäten wurden ebenfalls von Müller et al. und S. Schönherr anhand von CL-Messungen an Querschnitten [20] bzw. dünnen Lamellen [27] nachgewiesen. Dabei wurden die gemessenen Inhomogenitäten einem variierenden GGI-Verhältnis zugeschrieben [20, 27]. Ein direkter Nachweis von lateralen GGI-Variationen gelangen Riedel et. al [173] und Yan und Al-Jassim [174] anhand von STEM-EDX-Messungen. Im letzteren Fall wurde eine Lamelle, präpariert aus einer Hocheffizienz-CIGS-Solarzelle, untersucht [174]. Dabei wurden Variationen des GGI-Verhältnisses zwischen 0,2 und 0,5 durch eine 70 nm lange Linienmessung mit einem Punktabstand von 5 nm gefunden. Diese Variation des GGI fällt deutlich höher aus als die im Rahmen dieser Arbeit detektierten, was sehr wahrscheinlich der unterschiedlichen Ortsauflösung zuzuschreiben ist.

## 5.5 Zusammenfassende Diskussion

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Temperatur während der ersten Stufe der Selenisierung  $T_{Se1}$  bei sequentiell hergestellten CIGS-Solarzellen untersucht. Dazu wurde aus zwei Solarzellen, deren Herstellung sich lediglich in der Temperatur  $T_{Se1}$  unterscheidet, je eine Querschnittslamelle mit Hilfe eines FIB präpariert. Im Anschluss wurden die Lamellen mit Elektronenmikroskopie und Synchrotron-basierter Nano-XRF charakterisiert. Dieser neue Ansatz FIB-Lamellen mittels hochaufgelöster XRF zu charakterisieren wurde hier erstmalig erfolgreich umgesetzt. Es konnte eine Ortsauflösung von  $(276 \pm 15)$  nm erreicht werden, die maßgeblich von der Strahlgröße des Synchrotronstrahls abhängt. Diese gute laterale Auflösung, in Kombination mit der Dicke der Lamellen von etwa 150 bis 300 nm und einer für CIGS typischen Korngröße von etwa  $1 \mu\text{m}$ , erlaubt die gezielte Bestimmung der Zusammensetzung in Bereichen innerhalb einzelner Körner. Zusätzlich zur guten Ortsauflösung kommt eine exzellente Konzentrationsauflösung. Der Grund dafür ist die hohe Brillanz von Synchrotronstrahlung und der geringe Untergrund, der beispielsweise bei EDX-Messungen auf Grund der Bremsstrahlung deutlich höher ist.

Alle Elemente der Solarzelle, bis auf die leichten wie beispielsweise Na, wurden detektiert und konnten den einzelnen Bereichen der Solarzelle zugeordnet werden. Darüber hinaus konnten der GGI-Gradient sowie das CGI-Verhältnis zuverlässig quantifiziert werden.

Es hat sich gezeigt, dass die Temperatur während der ersten Stufe der Selenisierung keinen nennenswerten Einfluss auf das CGI-Verhältnis hat, welches unabhängig von der Selenisierungstemperatur einen homogenen Verlauf offenbarte. Im Gegensatz dazu hat die Temperatur während der ersten Stufe der Selenisierung einen großen Einfluss auf den Verlauf des GGI-Gradienten. Die Erhöhung der Selenisierungstemperatur bewirkt einen flachen tiefenabhängigen GGI-Gradienten. Da der integrale Ga-Gehalt für beide Proben gleich bleibt, befindet sich im Falle der Probe mit der höheren Selenisie-

nungstemperatur mehr Ga am Frontkontakt, was zu einer Aufweitung der Bandlücke von 1,11 eV auf 1,15 eV führt. Die Aufweitung der Bandlücke innerhalb der Raumladungszone hat eine Verminderung der Rekombination und somit eine Erhöhung der Leerlaufspannung [21, 85, 172] zur Folge. Gleichzeitig werden aber auch weniger Photonen auf Grund der erhöhten Bandlücke absorbiert, wodurch die Kurzschlussstromdichte verringert wird [85]. Weiterhin verringert sich die Kurzschlussstromdichte durch den fehlenden Anstieg des GGI und folglich des Leitungsbandminimums zum Rückkontakt [21, 85]. Bei den hier untersuchten Proben überwiegt dennoch der positive Effekt des homogenen GGI-Gradienten, was sich in einer Steigerung der Effizienz um 1 % absolut ausdrückt. Eine Erhöhung des Wirkungsgrades auf Grund eines flacheren GGI-Profiles durch eine höhere Prozesstemperatur wurde bereits für koverdampfte CIGS-Solarzellen beobachtet [175]. Trotz der Unterschiede in der Reaktionskinetik zwischen Koverdampfung und sequentiellen Prozess, zeigen die hier präsentierten Resultate, dass die Substrattemperatur einen ähnlichen Einfluss auf den GGI-Gradienten für beide Herstellungsmethoden hat. Eine Homogenisierung des GGI-Gradienten und eine damit verbundene Erhöhung des Wirkungsgrades von CIGS-Solarzellen wurde ebenfalls für einen modifizierten sequentiellen Prozess beobachtet, bei dem eine zusätzliche Niedrig-Temperatur-Vorstufe angewendet wurde [176]. Der Einfluss der Temperatur während der ersten Stufe der Selenisierung auf den tiefenabhängigen GGI-Gradienten an den gleichen Proben (aber nicht den gleichen Lamellen) wurde parallel zu dieser Arbeit, auch von S. Schönherr im Rahmen seiner Dissertation mittels EDX an Lamellen untersucht [27].

Ergänzend zum tiefenabhängigen GGI-Gradienten, konnten durch die neu entwickelte Methodik, der Analyse mittels Nano-XRF an Lamellen, auch laterale Inhomogenitäten des GGI-Verhältnisses aufgelöst werden. Die Variationen des GGI-Verhältnisses fallen höher aus für die Probe, die bei der geringeren Substrattemperatur selenisiert wurde. Somit bewirkt die höhere Temperatur während der ersten Stufe der Selenisierung zusätzlich zum flacheren, tiefenabhängigen GGI-Gradienten auch eine laterale Homogenisierung des GGI-Verhältnisses. Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels wurden in [Schöppe et al., Appl. Phys. Lett. **106**, 013909 (2015)] veröffentlicht.



## **6 Charakterisierung von KF-nachbehandelten CIGS-Solarzellen**

In diesem Kapitel wird der Einfluss einer KF-Nachbehandlung auf sequentiell hergestellte CIGS-Solarzellen untersucht. Dazu wurden Solarzellen mit und ohne KF-Nachbehandlung zunächst elektrisch charakterisiert. Anschließend wurde aus zwei ausgewählten Proben, die mit KF nachbehandelt wurden, je eine Lamelle mittels FIB präpariert und im Anschluss mit Nano-XRF sowie einer Vielzahl von elektronenmikroskopischen Verfahren charakterisiert. Die Kombination dieser Methoden erlaubt die Bestimmung der lokalen Zusammensetzung sowie der Mikrostruktur des selben Bereiches der Probe. Die Möglichkeiten dieses neuen methodischen Ansatzes werden im Vergleich zu den sequentiell prozessierten Solarzellen auch an einer Hocheffizienz-Zelle, deren Absorber ebenfalls einer KF-Nachbehandlung unterzogen wurde, dargelegt.

### **6.1 Einfluss einer KF-Nachbehandlung auf sequentiell hergestellte CIGS-Solarzellen**

#### **6.1.1 Probenpräparation und elektrische Kenndaten**

Die hier untersuchten CIGS-Solarzellen wurden von Ellen Butz und Dr. Michael Oertel hergestellt. Die genauen Details der Herstellung sind in Referenz [49] zu finden. Da im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss des Kaliums untersucht wurde, soll in diesem Abschnitt auch nur der dazugehörige Teil des Herstellungsprozesses dargelegt werden. Kalium wurde über via KF-PDT dem Absorber zugeführt. Dabei wurde über eine zusätzliche Verdampfungsquelle in der Selenisierungsanlage (nicht die Se-Quelle) die gewünschte Menge an KF auf den kalten Absorber aufgedampft. Die Dicke der abgedampften KF-Schicht betrug entweder 23 nm (Probe K1) oder 38 nm (Probe K2). Anschließend wurde die Probe bei einer Substratheizertemperatur von 360°C für 12 min ausgeheizt, wodurch K in den Absorber eindiffundieren konnte. Im Anschluss an die Nachbehandlung mit KF sollten günstigerweise mögliche KF-Rückstände entfernt werden bevor es zur Abscheidung des Puffers kommt [12, 139, 177]. Dies geschah hier mit 5 %-iger HCl-Lösung in Anlehnung an Referenz [139]. Danach wurde die HCl-Lösung mittels deionisiertem Wasser von den Proben gespült. Anschließend wurden die Solar-

zellen durch Aufbringen eines CdS-Puffers, einer ZnO-Fensterschicht und eines Mo-Cu-Mo-Metallkontaktes fertig prozessiert und zur weiteren Charakterisierung in etwa  $0,5 \text{ cm}^2$  große Zellen unterteilt.

Die Proben wurden im Rahmen der Masterarbeit von Ellen Butz elektrisch charakterisiert [49]. Die Kenndaten der KF-Nachbehandlung sowie der elektrischen Messungen der hier untersuchten Proben sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Dabei gehören die elektrischen Kenndaten jeweils zu der Zelle mit dem höchsten Wirkungsgrad  $\eta$ <sup>1</sup>. Zum Vergleich zeigt Tabelle 6.1 auch die Daten zweier Referenzproben, die jeweils im gleichen Prozess wie die KF-Proben entstanden sind und ohne eine Nachbehandlung mit KF fertig prozessiert wurden. Es ist klar zu erkennen, dass die Nachbehandlung mit KF keine Steigerung der Effizienz bewirkt hat. Im Falle der Probe K1 bewirkt die Nachbehandlung eine geringe Steigerung der Leerlaufspannung um knapp 2 %. Von einer Erhöhung der Leerlaufspannung wurde bereits in anderen Arbeiten berichtet [15, 135, 136, 138, 139, 178]. Die Dotierung mit K sorgt für eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration [135, 139, 179], was zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung gemäß Gleichung

$$\Delta V_{OC} = \frac{2k_B T}{e} \ln \sqrt{\frac{N_{A,KF}}{N_{A,0}}} \quad (6.1)$$

führt [179]. Dabei ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $e$  die Elementarladung,  $N_{A,KF}$  die Löcherkonzentration der Probe mit KF-PDT und  $N_{A,0}$  die Löcherkonzentration der unbehandelten Probe. Des Weiteren kann die Erhöhung der Leerlaufspannung auf eine Verminderung der Rekombination von Ladungsträgern an der Grenzfläche zwischen Absorber und Puffer [135, 138] oder an den Korngrenzen [136, 139, 180] zurückgeführt werden.

Im Gegensatz zu verbesserter Leerlaufspannung hat die KF-Nachbehandlung keine signifikante Änderung der Kurzschlussstromdichte der Probe K1 bewirkt. Die sehr geringe Verschlechterung von 1 % entspricht der Messungenauigkeit. Die berichtete Verbesserung der Kurzschlussstromdichte von Chirilă et al. wurde im wesentlichen durch eine Verringerung der Dicke der CdS-Schicht erreicht [12]. Um die Effekte einer KF-Nachbehandlung bestmöglich untersuchen zu können, wurde bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben die Dicke der CdS-Schicht nicht verändert, damit die Vergleichbarkeit der Proben gewährleistet ist. Eine signifikante Verringerung zeigt der Füllfaktor, dessen Wert sich auf Grund der KF-Nachbehandlung um 4 % reduziert hat. Dadurch hat sich auch insgesamt die Effizienz von 12,8 auf 12,5 % leicht verringert. Es ist möglich, dass während der Nachbehandlung mit KF Se den Absorber verlassen hat und sich elementares Se auf der Absorberoberfläche abgesetzt hat [181], was zu einer Reduzierung des Füllfaktors geführt haben könnte [181, 182].

Die Probe K2 zeigt eine geringe, aber signifikante Reduzierung von  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$  und  $FF$ ,

<sup>1</sup>Die jeweilige Lamelle wurde nicht zwangsläufig aus der elektrisch besten Zelle der Probe, jedoch aus einer repräsentativen Zelle entnommen.

**Tabelle 6.1:** Prozessdaten der KF-Nachbehandlung sowie elektrische Kenndaten, Leerlaufspannung  $V_{OC}$ , Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$ , Füllfaktor  $FF$  und Wirkungsgrad  $\eta$ , von zwei mit KF behandelten CIGS-Solarzellen sowie zweier Referenzproben. Die Daten wurden aus Referenz [49] entnommen. Die Dicke der KF-Schicht wurde mit einem Schwingquartz bestimmt und musste, gegenüber den in Referenz [49] bestimmten Werten, korrigiert werden. Die elektrischen Kenndaten entstammen für jede der vier Proben jeweils der Zelle mit der höchsten Effizienz.

Probe	Nachbehandlung	HCl-Ätzen	$V_{OC}$ in mV	$J_{SC}$ in $\text{mAcm}^{-2}$	$FF$ in %	$\eta$ in %
Referenz	nein	nein	570	30,9	73	12,8
K1	23 nm KF	ja	580	30,6	70	12,5
Referenz	nein	nein	580	31,0	70	12,7
K2	38 nm KF	ja	570	30,1	68	11,6

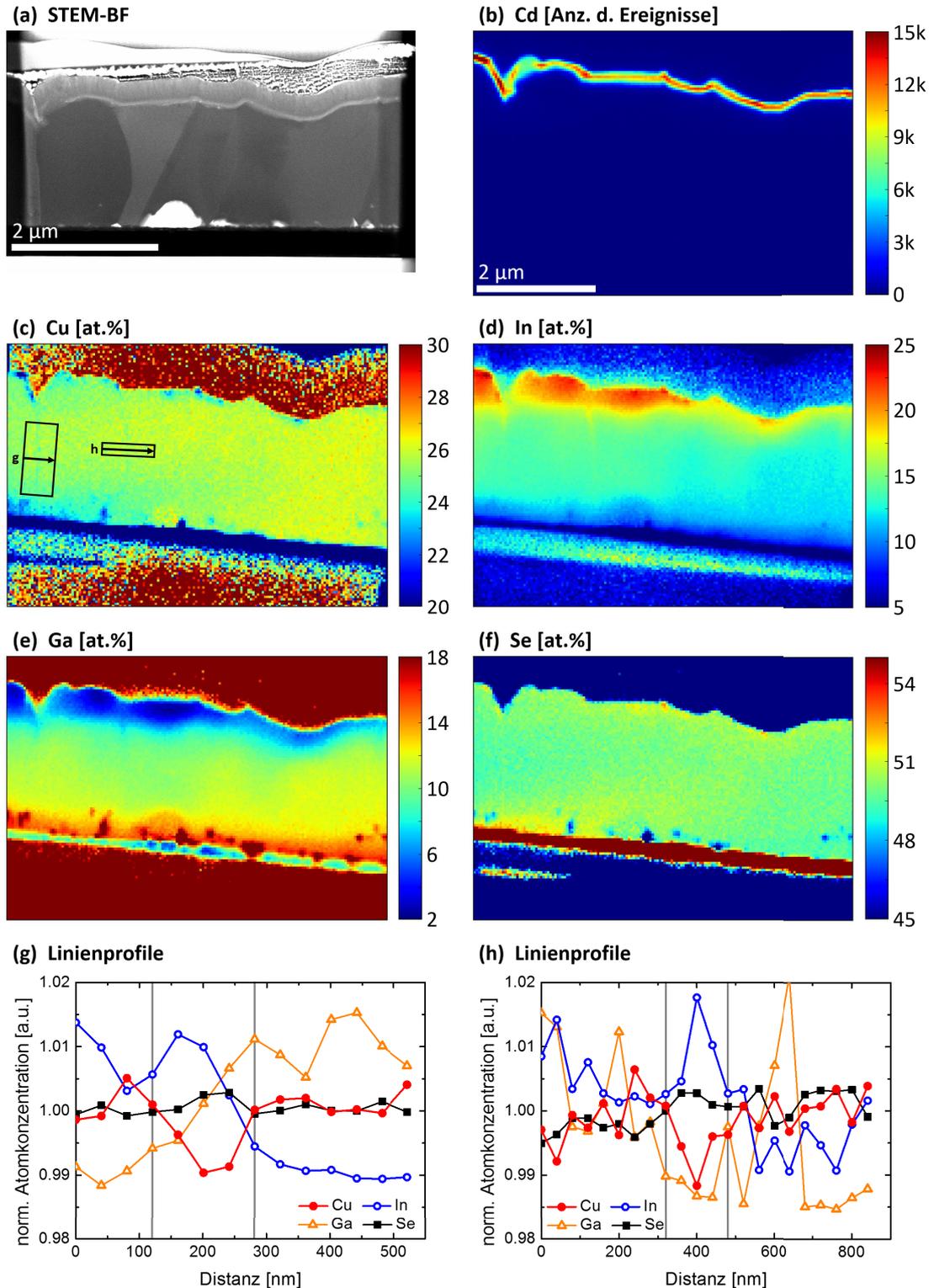
was in einer Verminderung der Effizienz von 12,7 % auf 11,6 % resultiert. Ein Absinken von  $J_{SC}$  wurden auch von Jackson et al. beobachtet und konnte Verlusten bei der Umwandlung langwelligen Lichtes zugeordnet werden [15]. Außerdem wurde eine Reduzierung von  $J_{SC}$  und  $FF$  ebenfalls von Pistor et al. beobachtet [138]. Dabei wird die Oxidation der Oberfläche als möglichen Grund für den reduzierten Füllfaktor genannt [138].

### 6.1.2 Untersuchung der lokalen Zusammensetzung von Probe K1

Um den Effekt der KF-Nachbehandlung auf die lokale Zusammensetzung des Absorbers zu untersuchen, wurde aus zwei ausgewählten Proben, die sich lediglich in der Dicke der KF-Schicht unterscheiden, je eine Lamelle gemäß Kapitel 4 präpariert und am *ES-RF* anhand von Nano-XRF-Messungen charakterisiert. Die Messungen fanden an der *Beamline ID16B* bei einer Energie des Primärstrahls von 29,34 keV statt. Im Vergleich zu den Messungen, die im Kapitel 5 beschrieben sind, wurde hier die Ortsauflösung deutlich verbessert. Der Strahldurchmesser wurde an einer scharfen Goldkante [150] zu 47 nm in horizontaler und zu 51 nm in vertikaler Richtung bestimmt.

Die Messbedingungen ermöglichen keine Bestimmung der K-Verteilung. Zusätzlich zur ohnehin schon geringen K-Konzentration kommt noch erschwerend hinzu, dass auf Grund der geringen Energie der  $K_{\alpha}$ - und  $K_{\beta}$ -Strahlung des Kaliums von 3,3 keV bzw. 3,6 keV ein großer Teil der Strahlung innerhalb der Lamelle und von der Luft zwischen Lamelle und Detektor absorbiert wird. Außerdem überlagern die Kalium-K-Linien mit L-Linien des In. Auf Grund der Absorption der Röntgenfluoreszenzstrahlung an Luft können keine Elemente, die leichter sind als Si, detektiert werden. Somit ist auch das möglicherweise eingebrachte F nicht detektierbar.

Abbildung 6.1a zeigt eine STEM-BF-Aufnahme der Probe K1. Der Absorber weist



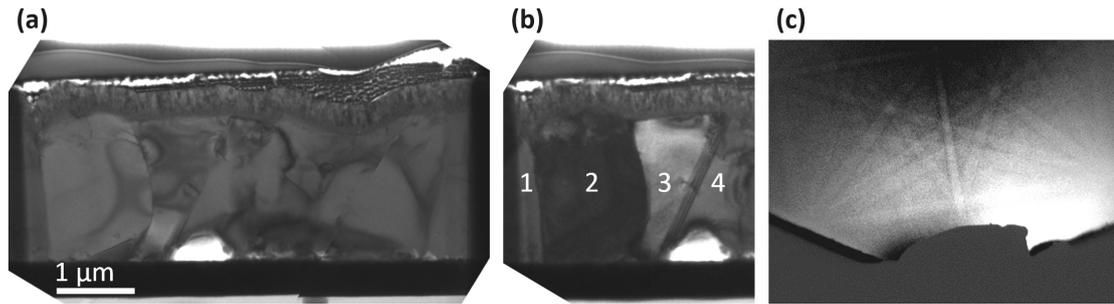
**Abbildung 6.1:** STEM-BF-Aufnahme der mit KF nachbehandelten CIGS-Solarzelle K1 (a). Intensität der Cd-K-Linien (b). Konzentration der Absorberelemente angegeben in Atomprozent (c) bis (f). Der Skalenbalken in (b) gilt ebenfalls für die Abbildungen (c) bis (f). Von zwei Korngrenzen wurden Linienprofile extrahiert, die über eine Breite von 1200 nm bzw. 200 nm gemittelt wurden und in (g) bzw. (h) dargestellt sind. Der Bereich um die jeweilige Korngrenze, der eine veränderte Zusammensetzung zeigt, ist durch zwei vertikale, graue Geraden eingegrenzt.

überwiegend Körner auf, die vom p-n-Übergang bis zum Rückkontakt reichen. Somit liegen überwiegend vertikale Korngrenzen vor. Die Konzentration in Atomprozent der Absorberelemente Cu, In, Ga und Se ist in den Abbildungen 6.1c bis f dargestellt. Die Konzentration musste nicht mittels einer Referenzprobe kalibriert werden, da hier lediglich die relativen Konzentrationsunterschiede verschiedener Bereiche der Lamelle untersucht wurden. An der Absorberoberfläche weist die Probe an vereinzelt Stellen eine Verarmung an Cu auf, wie es in Abbildung 6.1c zu sehen ist. Eine Cu-Verarmung der Oberfläche auf Grund einer KF-Nachbehandlung wurde bereits in mehreren Arbeiten beschrieben [12, 135, 137, 138, 140, 180]. Die Cu-Verarmung lässt sich dadurch erklären, dass Cu durch K ausgetauscht wird [179]. Darüber hinaus weist die Karte der Cu-Konzentration zwei Bereiche im Absorber auf, die ebenfalls eine deutliche Verarmung zeigen. Der Vergleich mit der STEM-Aufnahme in 6.1a zeigt, dass die Cu-Verarmung an Korngrenzen vorliegt. Um die Cu-Verarmung sowie die Verteilung der übrigen Elemente an den beiden Korngrenzen näher zu analysieren wurden zwei Linienprofile für beide Korngrenzen extrahiert und in den Abbildungen 6.1g und h dargestellt. Um eine bessere Statistik zu erhalten, wurden die Linienprofile über eine Breite von 30 bzw. 5 Pixeln gemittelt, was 1200 bzw. 200 nm entspricht<sup>2</sup>. Zur besseren Vergleichbarkeit der Linienprofile wurden diese so mit einem konstanten Faktor normiert, dass die Konzentration im Korninneren im Mittel etwa bei Eins liegt. Beide Korngrenzen zeigen eine signifikante Verarmung an Cu bei gleichzeitiger In-Anreicherung. Außerdem weist die Se-Konzentration eine leichte Erhöhung auf, die jedoch kaum größer als das Rauschen ist. Der Verlauf der Ga-Konzentration ändert sich nicht an der linken Korngrenze (g), sondern steigt unabhängig von der Korngrenze von links nach rechts an. Im Falle der rechten Korngrenze (h) fällt die Ga-Konzentration an der Korngrenze ab.

Bis auf vereinzelte Stellen an der Oberfläche und zwei Korngrenzen ist Cu und auch Se gleichmäßig über den Absorber verteilt. Im Gegensatz dazu zeigen die Ga- und In-Verteilungen starke Variationen. Zum einen liegt hier ein stark ausgeprägter Tiefengradient vor. Gallium steigt vom Front zum Rückkontakt hin an, während In genau den entgegengesetzten Verlauf zeigt, da sich beide Gruppe-III-Elemente den gleichen Gitterplatz teilen. Zusätzlich zur Information über den tiefenabhängigen Verlauf, weisen die Gruppe-III-Elemente eine starke laterale Variation auf. Diese Variationen können auch nicht allein von einem möglicherweise vorhandenen Abschattungseffekt herrühren, da die Konzentrationen offensichtlich nicht einfach gleichmäßig von einer Seite der Lamelle zur anderen anwächst, wie es beispielsweise beim Cu der Fall ist. Im Falle von Ga und In sieht man einen Berg-und-Tal-ähnlichen Verlauf (besonders gut sichtbar in Abbildung 6.1e).

---

<sup>2</sup>Das Linienprofil aus Abbildung 6.1 konnte über 1200 nm gemittelt werden, da die Korngrenze einen relativ geradlinigen Verlauf aufweist.



**Abbildung 6.2:** Hellfeld-TEM-Aufnahme der Probe K1 (a). Diese Abbildung wurde aus zwei einzelnen TEM-Aufnahmen zusammengesetzt. Durch Kippung um  $3^\circ$  ändert sich der Beugungskontrast, wodurch sich die einzelnen Körner besser unterscheiden lassen (b). Der Skalensbalken in (a) gilt auch für Abbildung (b). Elektronenbeugungsbild einer EBSD-Punktmessung im Absorber der Lamelle (c), welches als Beispiel für die Qualität der Kikuchi-Muster dient.

### 6.1.3 Mikrostrukturelle Charakterisierung der Probe K1

Um Informationen über die Struktur der Korngrenzen mit variierender Zusammensetzung zu erhalten wurden TEM- und EBSD-Messungen an der gleichen Lamelle aus Abbildung 6.1 durchgeführt.

#### TEM

Abbildung 6.2a zeigt eine Hellfeld-TEM-Übersichtsaufnahme. Zusätzlich zu den Korngrenzen sind Gebiete sichtbar, die dunkel erscheinen. Die Kontrastunterschiede stammen dabei entweder von Versetzungen, deren Spannungsfeld die Beugung der Elektronen und somit den Kontrast beeinflusst, oder von Verspannungen der Lamelle, die beispielsweise durch die Lamellenpräparation entstehen können. In Abbildung 6.2 wurde die Lamelle um  $3^\circ$  gekippt. Dadurch verändern sich die Beugungsbedingungen und somit der Beugungskontrast. Die einzelnen Körner sind jetzt deutlich besser zu erkennen und wurden für weitere Beschreibungen nummeriert.

Sowohl die Korngrenze zwischen Korn 1 und 2 als auch die Korngrenze zwischen Korn 2 und 3 zeigen eine geringe Breite in Abbildung 6.2a und b. Im Gegensatz dazu fällt die Korngrenze zwischen den Körnern 3 und 4 deutlich breiter aus, was vor allem durch die Stufen in Abbildung 6.2b deutlich wird. In der Mitte der Korngrenze (direkt rechts neben der Zahl 3) ist eine Versetzung zu sehen, die sich in Korn 3 befindet und senkrecht zur Korngrenze bis zur Grenzfläche der beiden Körner verläuft. Die sichtbare Breite der Korngrenze beträgt etwa 130 nm. Damit ist sie deutlich breiter als der Strahldurchmesser von etwa 50 nm. Die übrigen Korngrenzen, also alle bis auf die zwischen den Körnern 1 und 2, 2 und 3 sowie 3 und 4 erscheinen sowohl in Abbildung 6.1a als auch in den Abbildungen 6.2a und b breiter. Die unterschiedliche Breite ist durch die Orientierung der Korngrenzebene relativ zum analysierenden Elektronenstrahl bestimmt. Bei den

schmal erscheinenden Korngrenzen 1-2 und 2-3 liegen die Korngrenzenebenen nahezu parallel zum Elektronenstrahl<sup>3</sup>. Anhand der unterschiedlichen scheinbaren Breiten der Korngrenzen lässt sich erklären, warum nicht an allen Korngrenzen eine Cu-Verarmung und In-Anreicherung mittels Nano-XRF detektiert werden konnte. Chemische Variationen an Korngrenzen sind auf einen Bereich von 1 nm beschränkt [25, 26], wohingegen der Durchmesser des Synchrotronstrahls 50 nm betrug. Demnach wird mit Nano-XRF ein Konzentrationsunterschied an der Korngrenze um einen Faktor von etwa 50 geringer gemessen. Der gemessene Konzentrationsunterschied an der Korngrenze 2-3 beträgt für Cu etwa 1 % relativ (siehe Abbildung 6.1h), wobei das Rauschen in der Größenordnung von 0,5 % liegt. Die detektierten Konzentrationsunterschiede liegen also nur knapp über der Nachweisgrenze. Im Falle der übrigen Korngrenzen, an denen keine Konzentrationsunterschiede sichtbar sind, liegt die Korngrenzenebene deutlich schräger zum einfallenden Synchrotronstrahl, was in einer scheinbaren Breite der Korngrenze resultiert, die deutlich größer ist als 50 nm und somit fällt der Konzentrationsunterschied unter die Nachweisgrenze der Nano-XRF-Messung.

## EBSD

Durch EBSD-Punktmessungen der vier Körner in Abbildung 6.2b wurde die Orientierung jedes Kornes bestimmt. Um die Qualität der Beugungs-Muster zu beurteilen, ist eines in Abbildung 6.2c dargestellt. Der untere Teil des Beugungsbildes ist abgeschattet, vermutlich auf Grund des Ni-Netzchens und der dickeren Bereiche der Lamelle. Die Kikuchi-Bänder zeigen keinen optimalen Kontrast, da die Lamelle zum einen auf Grund ihrer geringen Dicke ein geringes Streuvolumen bietet und zum anderen da sie, bedingt durch die Lagerung an Luft, oxidierte Oberflächen aufweist. Dennoch war es möglich die Beugungsmuster zu indizieren. Die dazugehörigen Euler-Winkel sind in Tabelle A.1 im Anhang A.2 aufgelistet. Durch eine Implementierung der in Kapitel 3.3.3 erläuterten Berechnung der Misorientierung ausgehend von den Euler-Winkeln in MATLAB, konnten die Korngrenzen klassifiziert werden. Die vollständigen Ergebnisse der Rechnung sind in Tabelle A.2 im Anhang A.2 aufgelistet. Dabei ergeben sich nach Gleichung 3.15 für jede Korngrenze acht symmetrisch äquivalente Misorientierungen. Beispielsweise ist eine Misorientierung von  $70,53^\circ - \langle 110 \rangle_{tet}$  äquivalent zu einer Misorientierung von  $180^\circ - \langle 221 \rangle_{tet}$  [157]. Die Berechnung der Misorientierungen ergibt, dass die Korngrenze 3-4 eine Misorientierung von  $71,7^\circ - [-1,328; -1,357; -0,025]$  mit einer Winkelabweichung von  $\Theta_d = 1,7^\circ < \Theta_{max}$  gegenüber der idealen  $70,53^\circ - \langle 110 \rangle_{tet}$ -Misorientierung aufweist und somit als  $\Sigma 3$ -Korngrenze klassifiziert wird. Dieses Ergebnis ist

<sup>3</sup>Natürlich würde auch eine laterale Abweichung in der Fokussierung, die auftritt, wenn die Lamelle zum Elektronenstrahl verkippt wäre, zu einer verschwommenen und somit breiteren Korngrenze führen. Dann müssten aber auch andere Elemente z.B. in der Fenster- oder in der Pt-Schicht verschwommener aussehen. Dies ist hier offensichtlich nicht der Fall.

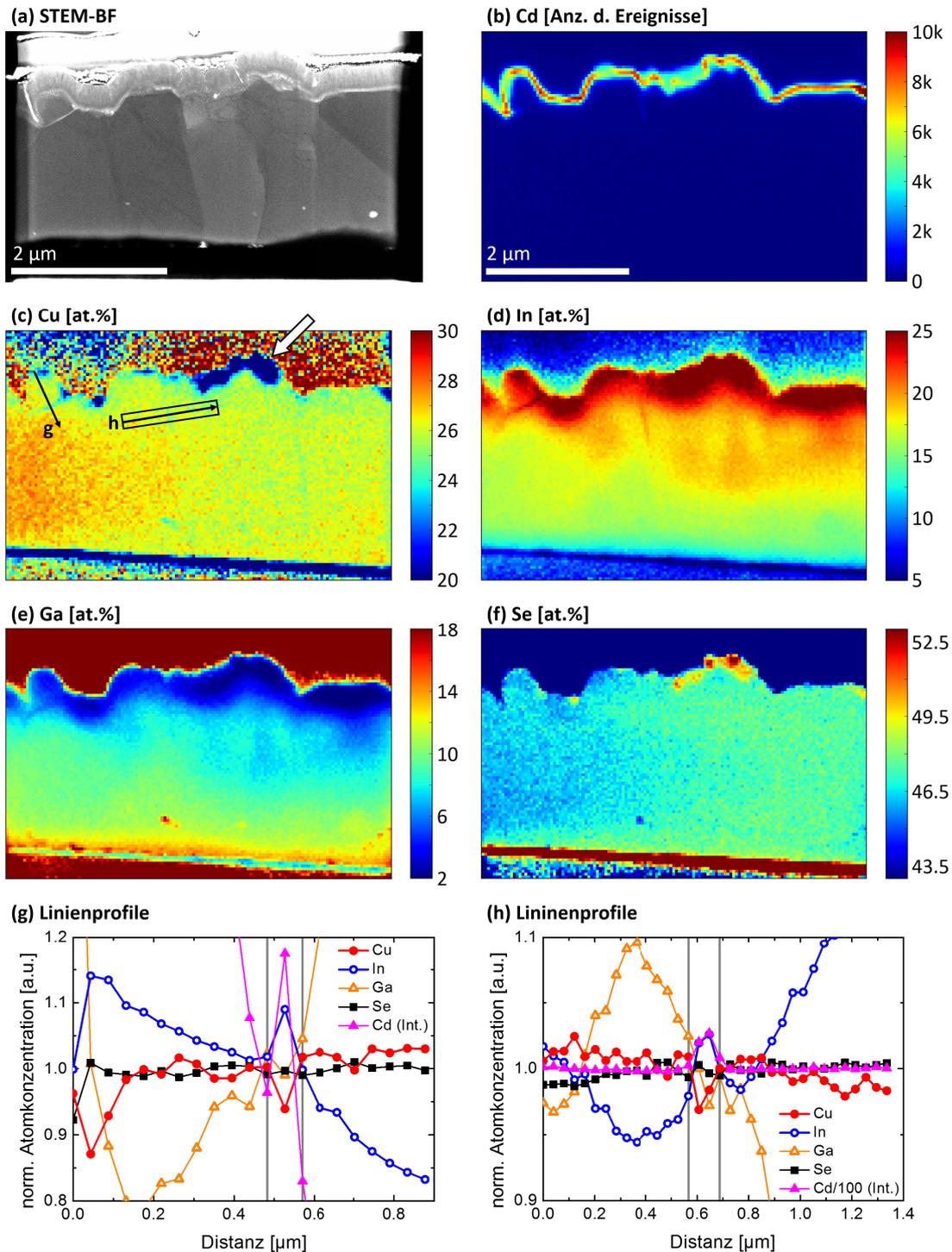
im Einklang mit den TEM-Aufnahmen in den Abbildungen 6.2a und b, da dort die Korngrenze 3-4 als gerade, nicht krummlinige Grenze erscheint.

Die beiden anderen Korngrenzen 1-2 und 2-3, an denen eine Cu-Verarmung und In-Anreicherung nachgewiesen wurde, wurden als Random-Korngrenzen klassifiziert (siehe Tabelle A.2 im Anhang A.2). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Arbeiten [18, 25, 26, 28, 33, 146].

#### **6.1.4 Untersuchung der lokalen Zusammensetzung von Probe K2**

Um die Effekte einer KF-Nachbehandlung zu verstärken und sie somit besser studieren zu können, wurde die Probe K2 im Vergleich zur Probe K1 mit einer dickeren Schicht KF von 38 nm nachbehandelt. Ansonsten wurden alle Herstellungsparameter gleich belassen. Abbildung 6.3a zeigt eine STEM-BF-Aufnahme der Probe K2. Die Kornstruktur des Absorbers zeigt keine nennenswerten Unterschiede gegenüber der von Probe K1. Auch im Falle der Probe K2 besteht der Absorber überwiegend aus Körnern, die vom pn-Übergang bis zum Rückkontakt reichen. Allerdings fällt auf, dass die STEM-BF-Aufnahme der Probe K2 deutlich mehr ausgedehnte Defekte zeigt, was aber nicht zwangsläufig vom KF-PDT kommen muss. Es ist denkbar, dass je nachdem aus welcher Stelle der Solarzelle die Lamelle extrahiert wird, eine unterschiedliche Dichte an Versetzungen vorliegt. Es ist nicht bekannt, dass eine KF-Nachbehandlung zu einer erhöhten Dichte an ausgedehnten Defekten führt.

Einen weiteren Unterschied zeigt die CdS-Pufferschicht. Im Vergleich zur Probe K1 fällt sie hier wesentlich inhomogener aus, was sich vor allem durch die vielen kleinen Löcher in der STEM-Aufnahme zeigt. Dieser Eindruck bestätigt sich auch beim Vergleich der Karten der Cd-Intensität für die beiden Proben K1 und K2, die in den Abbildungen 6.1b und 6.3b zu sehen sind. Auch hier erscheint das Cd-Signal der Probe K2 deutlich inhomogener. Die geringere Qualität der Pufferschicht könnte ein Hinweis darauf sein, dass im Falle der Probe K2 zu viel KF angeboten wurde oder nicht alle KF-Rückstände beim Ätzen entfernt wurden, sodass die Modifizierung der Probenoberfläche nicht mehr allein positive Effekte bewirkt. Große Bereiche der Absorberoberfläche weisen Verarmungen an Cu auf. Der größte Bereich ist mit einem weißen Pfeil in Abbildung 6.3c markiert. Neben der Cu-Verarmung ist dieser Bereich auch Ga-verarmt. Während der KF-Nachbehandlung kommt es zur Entstehung von  $\text{GaF}_3$  [140]. Im anschließenden Ätzschritt der Probe wird das  $\text{GaF}_3$  von der Absorberoberfläche entfernt wodurch diese eine Ga-Verarmung aufweist [140]. Im Gegensatz dazu weist sowohl die In- als auch die Se-Konzentration an der mit dem weißen Pfeil in Abbildung 6.3c gekennzeichneten Stelle ein Maximum auf. Die Se-Konzentration erreicht vor allem auf Grund des stark reduzierten Cu- und Ga-Gehaltes stark erhöhte Werte. Ein erhöhter In-Anteil an der Oberfläche nach einer KF-Nachbehandlung wurde auch von Lepetit gefunden [140]. Die veränderte Stöchiometrie der Absorberoberfläche ist eine direkte Folge der



**Abbildung 6.3:** STEM-BF-Aufnahme der mit KF nachbehandelten CIGS-Solarzelle K2 (a). Intensität der Cd-K-Linien (b). Konzentration der Absorberelemente angegeben in Atomprozent (c) bis (f). Der Skalenbalken in (b) gilt ebenfalls für die Abbildungen (c) bis (f). Von zwei Korngrenzen wurden Linienprofile extrahiert, die über eine Breite von 1200 nm bzw. 200 nm gemittelt wurden und in (g) bzw. (h) dargestellt sind. Der Bereich um die jeweilige Korngrenze, der eine veränderte Zusammensetzung zeigt, ist durch zwei vertikale, graue Geraden eingegrenzt.

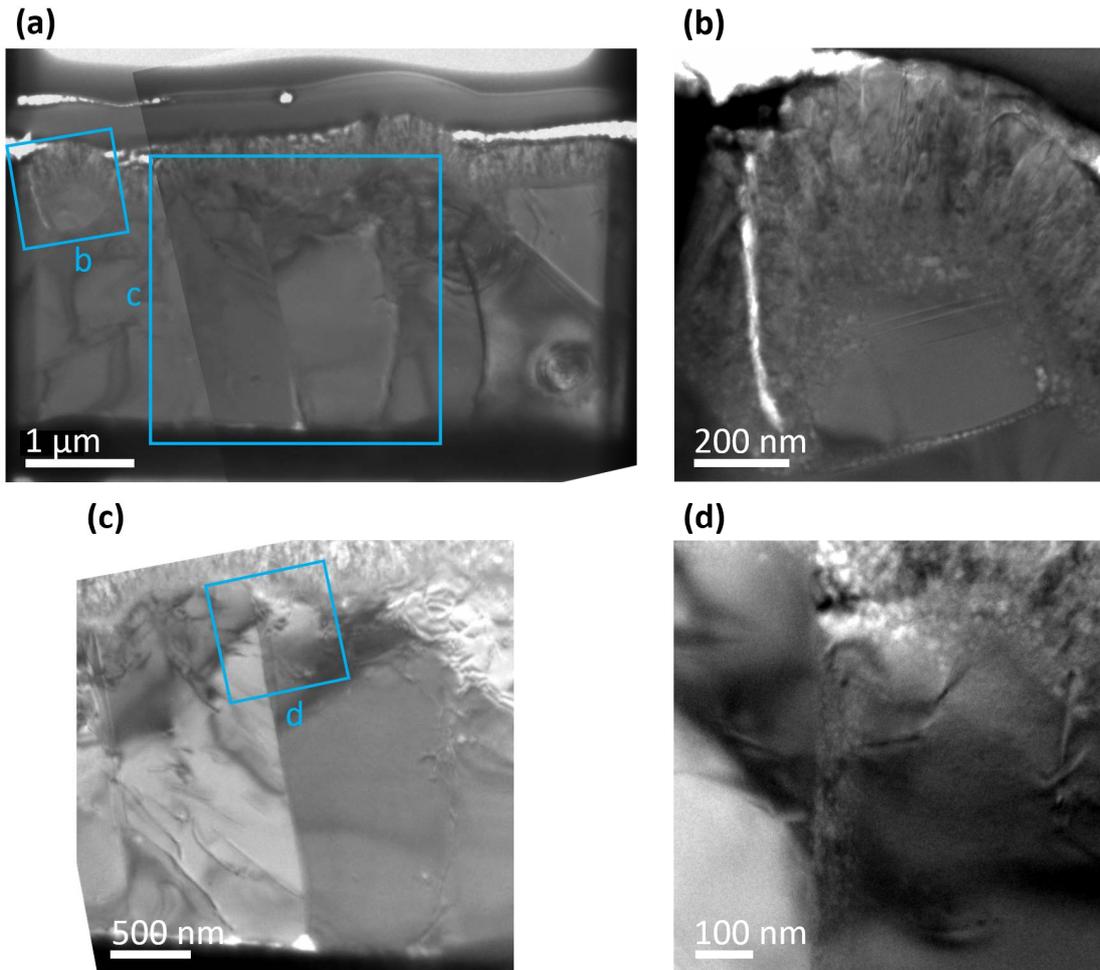
KF-Nachbehandlung und ein Hinweis auf die Bildung einer  $\text{In}_2\text{Se}_3$ - oder  $\text{KInSe}_2$ -Phase [137, 140]. Für einen eindeutigen Beweis müsste die K-Konzentration an dieser Stelle bestimmt werden, was jedoch, bedingt durch den Messaufbau, nicht möglich war. Die starken Inhomogenitäten der Absorberoberfläche sowie des Puffers bewirken vermutlich zum Großteil die Verringerung der elektrischen Parameter.

Zusätzlich zur Oberfläche, konnte auch für diese Probe eine Cu-Verarmung an zwei Korngrenzen detektiert werden. Wie in Abbildung 6.3d zu sehen ist, steigt die In-Konzentration an diesen beiden Korngrenzen signifikant an. An diesen beiden Korngrenzen wurden Linienprofile extrahiert, die durch die schwarzen Pfeile in Abbildung 6.3c markiert sind und in den Abbildungen 6.3g und h dargestellt sind. Dabei wurden die Profile zur besseren Vergleichbarkeit auf die gleiche Weise wie in Kapitel 6.1.2 normiert. Die beiden vertikalen, grauen Geraden grenzen den Bereich um die Korngrenze, an dem chemische Veränderungen auftreten, ein. An beiden Korngrenzen konnte wieder eine Antikorrelation von Cu und In detektiert werden, in der Form, dass Cu verarmt und In angereichert ist. Zusätzlich dazu und im Gegensatz zu Probe K1 zeigen hier beide Korngrenzen auch eine Anreicherung von Cd. Eine Cd-Anreicherung an Korngrenzen, die mit der CdS-Schicht verbunden sind, wurde auch schon mittels APT nachgewiesen [36]. Dabei wurde die Cd-Anreicherung damit erklärt, dass Cd während des CBD vermutlich über Cu-Leerstellen entlang der Korngrenzen diffundiert [36]. Da an den hier untersuchten Korngrenzen ebenfalls eine Verarmung an Cu nachgewiesen wurde, könnte Cd über Diffusion entlang der Cu-Leerstellen in die Korngrenze diffundiert sein. Der Einbau von Cd auf Cu würde zur Bildung von  $\text{Cd}_{\text{Cu}}$ -Donatoren führen [36, 183] und analog zur Oberfläche [135] eine stärkere Inversion an der Korngrenze bewirken, wodurch die Rekombination der Ladungsträger verringert wird [135].

Die Se-Konzentration an den Korngrenzen ist dieselbe wie im Korninneren. Im Falle der Ga-Konzentration ist eine konkrete Aussage schwierig. An beiden Korngrenzen zeigt die Ga-Konzentration einen graduellen Verlauf über die Korngrenze hinweg und weist direkt an der Korngrenze ein lokales, schwaches Minimum auf.

### 6.1.5 Mikrostrukturelle Charakterisierung der Probe K2

Um die beiden Cu-verarmten Korngrenzen strukturell zu charakterisieren, wurden TEM-Messungen an der Lamelle durchgeführt. Abbildung 6.4a zeigt eine TEM-BF-Übersichtsaufnahme der Lamelle. Die beiden blauen Kästchen markieren die Bereiche um die entsprechenden Korngrenzen, die mit höherer Vergrößerung untersucht wurden. Der Bereich um die erste Korngrenze ist Abbildung 6.4b dargestellt. Die Korngrenze trennt ein etwa 400 nm großes Korn an der Absorberoberfläche vom Rest des Absorbers. Es sei hier erwähnt, dass die Dicke der Lamelle von 220 nm für die Nano-XRF-Messungen optimiert wurde. Dennoch ist die Lamelle bewusst dünn genug präpariert wurden, um für



**Abbildung 6.4:** TEM-BF-Übersichtsaufnahme der Probe K2 (a). Die Abbildung wurde aus zwei einzelnen TEM-Aufnahmen zusammengesetzt. Höher aufgelöste Aufnahme des Bereiches um die Cu-verarmte Korngrenze aus Abbildung 6.3g, dargestellt in Abbildung (b). Höher aufgelöste Aufnahmen des Bereiches um die Cu-verarmte Korngrenze aus Abbildung 6.3h, dargestellt in Abbildung (c) und (d).

den Elektronenstrahl transparent zu sein. Durch die hohe Auflösung der TEM-Messung werden sogar strukturelle Defekte sichtbar, die entweder Stapelfehler oder Mikrozwillinge sind. Für eine Unterscheidung der beiden Defekttypen ist eine atomare Auflösung notwendig [17], wofür die Lamelle wenigstens unter 100 nm dünn sein müsste. Sehr gut sichtbar ist auch die Korngrenze, die eine ähnliche Morphologie aufweist wie der CdS-Puffer, was sich vor allem durch die kleinen weißen "Löcher" zeigt. Die Vermutung, dass hier CdS an der Korngrenze vorliegt, wird durch die Nano-XRF-Messungen gestärkt. In Abbildung 6.3b erscheint ein schwaches Cd-Signal an den beiden Cu-verarmten Korngrenzen. Die Abbildung 6.4c zeigt die zweite Cu-verarmte Korngrenze. Außerdem ist eine Vielzahl an Versetzungen in den umliegenden Körnern sichtbar. Ein vergrößerter Ausschnitt der Korngrenze am p-n-Übergang ist in Abbildung 6.4d zu sehen. Direkt an der Korngrenze lassen sich wieder Versetzungen nachweisen. Wie schon

bei der Korngrenze in Abbildung 6.4b sieht es auch hier so aus als ob sich eine dünne Schicht CdS in der Korngrenze befindet.

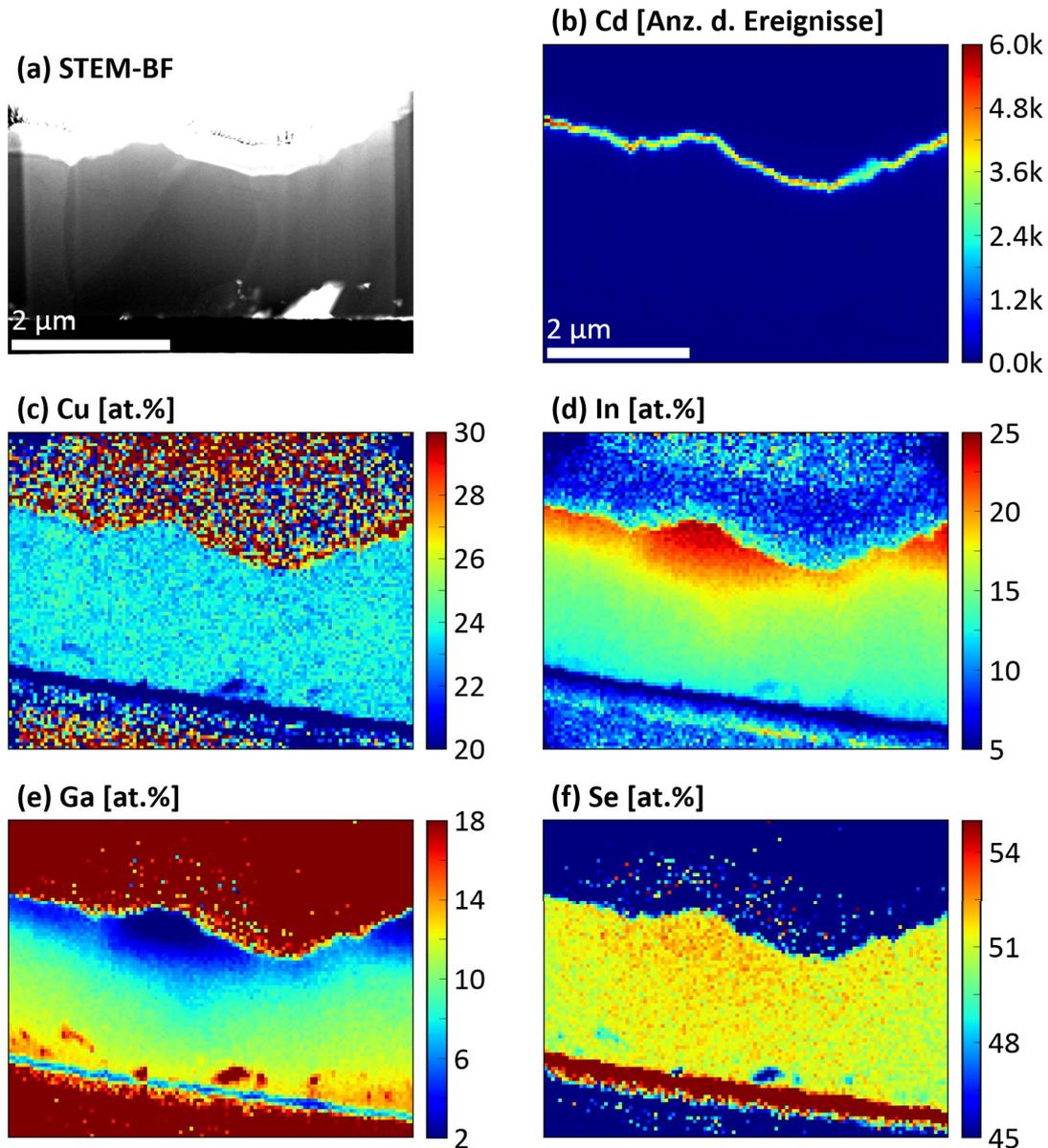
Auf Grund der Tatsache, dass für beide Cu-verarmten Korngrenzen sehr wahrscheinlich eine dünne CdS-Schicht durch die TEM-Messungen gefunden wurde, muss zumindest ein Teil dieser Korngrenzen während des CBD-Bades offen gewesen sein, sodass die Cd- und S-haltige Lösung in sie hinein fließen konnte. Somit sind diese besonderen Korngrenzen eher als Oberflächen zu verstehen und weniger als Korngrenzen im engeren Sinne <sup>4</sup>. Daraus folgt, dass auch das KF diese Stellen erreicht hat und dort die Oberfläche/Korngrenze modifiziert hat. Es ist bekannt, dass eine KF-Nachbehandlung zu einer Cu- und Ga-Verarmung der Oberfläche führt [12, 135, 137, 140]. Im Gegensatz zur Absorberoberfläche wurde hier allerdings keine Ga-Verarmung an den Korngrenzen nachgewiesen. Auch die Se-Konzentration zeigt an den Korngrenzen im Gegensatz zur Oberfläche keine Veränderungen. Sowohl an der Oberfläche als auch den Korngrenzen wurde aber eine erhöhte In-Konzentration detektiert. Die erhöhte In-Konzentration kann durch das Vorhandensein von  $\text{In}_{\text{Cu}}$  [144, 145] oder durch eine dünne Schicht  $\text{KInSe}_2$  bzw.  $\text{In}_3\text{Se}_2$  [137, 140] erklärt werden. Ferner könnte das  $\text{KInSe}_2$  mit dem Cd während des CBD zu  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$  reagiert sein [140]. Das Vorhandensein von  $\text{KInSe}_2$  bzw.  $\text{In}_3\text{Se}_2$  ist hier allerdings mit Vorsicht zu betrachten, da nur eine schwache und keine starke Ga-Verarmung, wie in den Referenzen [12, 140] nachgewiesen wurde.

### 6.1.6 Vergleich mit einer KF-freien Referenz

Im Gegensatz zu den mit KF nachbehandelten Proben konnten an einer KF-freien Referenz keine Veränderungen der Zusammensetzung an der Oberfläche oder an den Korngrenzen nachgewiesen werden. Die Konzentrationskarten der entsprechenden Lamelle sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Die Cu- und Se-Karten, dargestellt in 6.5c und f zeigen eine konstante Verteilung und keine Auffälligkeiten an den Korngrenzen oder an der Absorberoberfläche. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass von den gemessenen Korngrenzen diejenigen, die möglicherweise eine Cu-Verarmung aufweisen, nicht optimal zum Synchrotronstrahl ausgerichtet waren, wodurch ihre Konzentration unter die Nachweisgrenze fällt. Die Nachweisgrenze wurde anhand des Rauschens abgeschätzt und liegt für Cu für die KF-freie Referenz bei etwa 0,3 at.% und für die Proben K1 und K2 bei etwa 0,2 at.%.

Die In- und Ga-Konzentration, dargestellt in 6.5d und e weisen einen Tiefengradienten und laterale Variationen auf, die mit denen der Proben K1 und K2 in den Abbildungen 6.1 und 6.3 vergleichbar sind. Die Tatsache, dass an der KF-freien Referenz weder

<sup>4</sup>Da es sich hier eher um zwei Oberflächen handelt, die durch eine dünne CdS-Schicht voneinander angrenzt sind, muss die Art der Korngrenze nicht extra noch klassifiziert werden, da es selbst bei einer Misorientierung von beispielsweise  $60^\circ$ - $\langle 221 \rangle$  keine gemeinsame  $\{112\}$ -Ebene geben kann.



**Abbildung 6.5:** STEM-BF-Aufnahme einer Lamelle einer KF-freien CIGS-Solarzelle (a). Die Probe wurde auf die gleiche Weise wie die Proben K1 und K2 aus Kapitel 6 hergestellt, jedoch ohne die Anwendung einer KF-Nachbehandlung. Auf Grund der Dicke der Lamelle von etwa 300 nm musste ein sehr hoher Kontrastwert in (a) gewählt werden, um die einzelnen Körner im Absorber sichtbar zu machen. Intensität der Cd-K-Linien (b) sowie Konzentration der Absorber-elemente angegeben in Atomprozent (c) bis (f), gemessen mit Nano-XRF. Der Skalenbalken in (b) gilt auch für die Abbildungen (c) bis (f).

Veränderungen der Oberflächen noch an Korngrenzen detektiert wurden, ist ein starker Hinweis darauf, dass diese Veränderungen bei den Proben K1 und K2 durch das eingebrachte K induziert worden sind.

## 6.2 Lokale Zusammensetzung und Mikrostruktur einer mit KF nachbehandelten Hocheffizienz-CIGS-Solarzelle

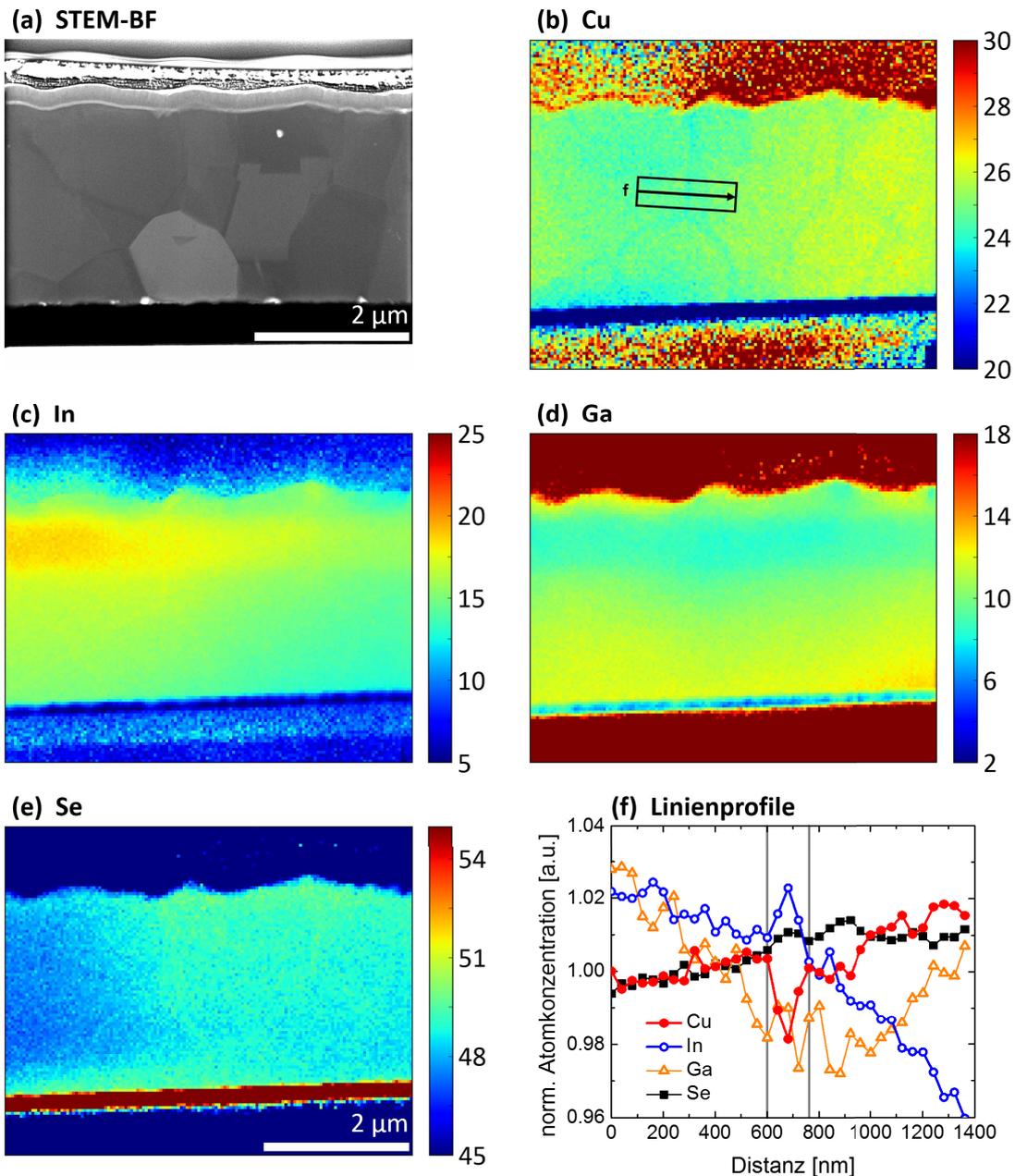
In diesem Kapitel wird die lokale Zusammensetzung und die Mikrostruktur einer Hocheffizienz-Solarzelle untersucht. Die Solarzelle wurde am ZSW von Dr. Philip Jackson et al. hergestellt [15]. Der CIGS-Absorber wurde mit einem 3-Stufen-Prozess auf einem Mo-beschichteten Natriumsilikatglassubstrat abgeschieden. Im Anschluss wurde eine KF-Nachbehandlung durchgeführt, die den Prozessen, die in den Referenzen [12, 184] beschrieben sind, sehr ähnlich ist. Die genauen Herstellungsdetails sind in Referenz [15] zu finden. Die elektrischen Kenndaten lauten:  $V_{OC} = 756 \text{ mV}$ ,  $J_{SC} = 32,1 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $FF = 78,8 \%$ . Daraus ergibt sich bereits ein Wirkungsgrad von  $19,1 \%$  ohne die Verwendung einer Antireflexschicht. Aus der Solarzelle wurde eine etwa  $230 \text{ nm}$  dicke Lamelle gemäß Kapitel 4 präpariert, deren lokale Zusammensetzung und Mikrostruktur charakterisiert wurde.

### 6.2.1 Lokale Zusammensetzung

Die lokale Zusammensetzung wurde mittels Nano-XRF am *ESRF* gemessen. Die Konzentrationskarten der Absorberelemente sowie eine STEM-BF-Aufnahme der Lamelle sind in Abbildung 6.6 dargestellt. In der STEM-Aufnahme sind im Gegensatz zu den sequentiell hergestellten Solarzellen aus Kapitel 6.1 vermehrt kleinere Körner sichtbar, die sich nicht über die gesamte Tiefe des Absorbers erstrecken, was zu einer erhöhten Anzahl von horizontalen Korngrenzen führt und sich bei einer Effizienz von  $19,1 \%$  offensichtlich nicht allzu negativ auf den Wirkungsgrad auswirkt.

Die Atomkonzentrationen von Cu, Ga, In und Se sind in den Abbildungen 6.6b bis e gezeigt. Alle Konzentrationskarten weisen einen lateralen, graduellen Verlauf von wenigen Atomprozent auf, der sehr wahrscheinlich auf Grund von Abschattungseffekten entsteht. Dafür sprechen zum Beispiel die lateral gegensätzlichen Verläufe der Cu- und In-Konzentrationen. Dickere Bereiche der Lamelle oder das Ni-Netzchen würden die energetisch höhere Fluoreszenzstrahlung des In weniger stark absorbieren als die Fluoreszenzstrahlung des Cu, wodurch die betroffenen Bereiche der Lamelle eine scheinbar höhere In-Konzentration im Vergleich zum Cu aufweisen würden. Demnach ist die Abschattung vor allem auf der linken Seite der Lamelle sehr stark.

Im Vergleich zu den sequentiell hergestellten Proben K1 und K2 wurde hier keine Cu- oder Ga-Verarmung der Oberfläche detektiert. Auf Grund des hohen Wirkungsgrades der Solarzelle ist es allerdings wahrscheinlich, dass die Oberfläche Cu-verarmt ist. Wenn dem so ist, dann muss sich die Verarmung auf wenige Nanometer beschränken, wie es zum Beispiel in den Referenzen [12, 138] berichtet wird. Außerdem zeigt die STEM-Aufnahme in Abbildung 6.6a eine gleichmäßige Oberfläche und homogene CdS-Schicht.



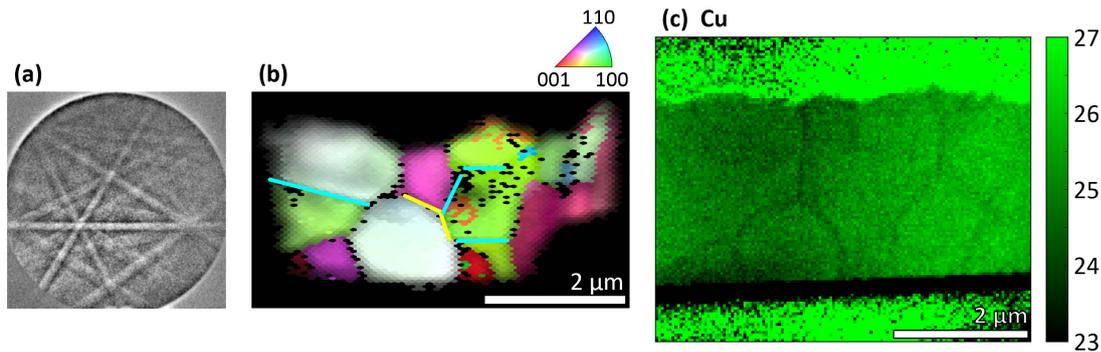
**Abbildung 6.6:** STEM-BF-Aufnahme einer mit KF nachbehandelten Hocheffizienz-CIGS-Solarzelle (a). Konzentration der Absorberelemente angegeben in Atomprozent (b) bis (e). Der Skalenbalken in (e) gilt auch für die Abbildungen (b), (c) und (d). Aus den Konzentrationsprofilen extrahierte Linienprofile, die über eine Korngrenze laufen (schwarzer Pfeil in (b)) und in Abbildung (f) dargestellt sind. Der Bereich um die Korngrenze, der eine veränderte Zusammensetzung zeigt, ist durch zwei vertikale, graue Geraden eingegrenzt.

Ein weiterer Unterschied zwischen der Hocheffizienz-Zelle und den sequentiell prozessierten Solarzellen zeigt sich bei der Ga-Konzentration. Die Ga-Konzentration in Abbildung 6.6c zeigt ein wannenförmiges Tiefenprofil. Die Ga-Konzentration ist hoch am pn-Übergang, fällt dann auf ein Minimum ab und steigt anschließend wieder bis zum Rückkontakt an. Die Vorteile eines solchen Profils wurden in Kapitel 2.2 erläutert. Außerdem weist die Ga-Konzentration einen viel homogeneren lateralen Verlauf auf im Vergleich zu den Proben K1 und K2, was ein Grund für den höheren Wirkungsgrad sein könnte.

Die Karte der Cu-Konzentration in Abbildung 6.6b zeigt einige Bereiche im Absorber, die eine Verarmung aufweisen. Ein Vergleich mit der STEM-Aufnahme in Abbildung 6.6a ergibt, dass es sich dabei um Cu-verarmte Korngrenzen handelt. Von einer Korngrenze wurden Linienprofile entlang des in Abbildung 6.6b dargestellten schwarzen Pfeils aus den Konzentrationskarten extrahiert. Die Linienprofile wurden über eine Breite von 400 nm gemittelt und sind in Abbildung 6.6f aufgetragen. Es besteht an der Korngrenze eine Antikorrelation zwischen Cu und In in der Form, dass Cu verarmt und In angereichert ist. Die Se-Konzentration steigt näherungsweise konstant über das gesamte Linienprofil an und zeigt keine signifikante Veränderung an der Position der Korngrenze. Die Ga-Konzentration schwankt im betrachteten Bereich von 1400 nm um etwa 5 % relativ. Der Bereich der Korngrenze zeigt allerdings keinen signifikant abweichenden Verlauf. Die Konzentrationen von In und Ga sollten näherungsweise einen antikorrelierenden Verlauf zeigen. Für den Bereich ab etwa 800 nm in Abbildung 6.6f ist das auch der Fall. Dass es sich linksseitig der Korngrenze anders verhält, ist ein weiteres Indiz dafür, dass vor allem der linke Bereich der Lamelle während der Nano-XRF-Messung abgeschattet war.

### 6.2.2 Mikrostruktur

Um die Variationen der Zusammensetzung mit der Mikrostruktur zu korrelieren, wurden an der selben Lamelle EBSD-Messungen durchgeführt. Um die Qualität der EBSD-Messung zu verbessern wurde die Oberfläche der untersuchten Seite der Lamelle (Fläche, die bei den Nano-XRF Messungen senkrecht zum Synchrotronstrahl ausgerichtet war) unter Verwendung des FIB vorsichtig bei einer Spannung von 8 kV und einem Strom von 21 pA abgetragen. Dadurch wurde eine störende Oxidschicht entfernt. Ein Kikuchi-Muster einer Punktmessung mitten aus dem Absorber ist in Abbildung 6.7a gezeigt. Die Kikuchi-Bänder sind eindeutig und deutlicher zu sehen als im Falle der Probe K1 (vergleiche Abbildung 6.2c). Die bessere Qualität erlaubt eine automatische Indizierung der Kikuchi-Muster. Auf Grund dessen wurde die Lamelle mit dem Elektronenstrahl abgerastert und durch die Indizierung jedes einzelnen Kikuchi-Musters, konnte die Orientierung jedes Messpunktes bestimmt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.7b zu



**Abbildung 6.7:** Korrelation der Mikrostruktur und lokalen Zusammensetzung der mit KF nachbehandelten Hocheffizienz-CIGS-Solarzelle aus Abbildung 6.6. Exemplarisches Kikuchi-Muster der CIGS-Lamelle gemessen mit EBSD (a). Inverse Polfigurkarte (IPF für engl.: Inverse Pole Figure) in Kombination mit der Bildqualitätskarte (engl.: Image Quality Map) erhalten durch EBSD-Messungen (b). Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die EBSD-Karte verzerrt. Die originale Abbildung ist im Anhang in Abbildung A.2a zu sehen. Hochsymmetrische  $\Sigma 3$ -Korngrenzen sind in (b) durch türkise Linien markiert. Die beiden gelb markierten Korngrenzen konnten im Rahmen der Messgenauigkeit nicht zweifelsfrei klassifiziert werden. Kontrastreichere Darstellung der Atomkonzentration von Cu (c).

sehen. Die Abbildung zeigt die Inverse-Polfigurenkarte (IPF für engl.: Inverse Pole Figure) überlagert mit der Karte der Bildqualität (engl.: Image Quality Map). Dabei stehen helle Bereiche für eine gute Qualität der Kikuchi-Muster und dunkle Schattierungen für eine geringere Musterqualität. Schwarze Pixel konnten nicht indiziert werden. Sie finden sich vor allem an den Randbereichen, da dort die dickeren Ränder der Lamelle das Streusignal beeinflussen, aber auch vereinzelt an den Korngrenzen, da dort die Überlagerung der Beugungsbilder zweier oder mehrerer Körner die Indizierung erschweren bis unmöglich machen. Dennoch zeigt Abbildung 6.7 die Orientierung der einzelnen Körner. Für jedes Korn wurden repräsentative Euler-Winkel extrahiert, aus denen dann wie in Kapitel 3.3.3 erläutert, die Misorientierung benachbarter Körner bestimmt wurde, um anhand dessen die Art der Korngrenze zu klassifizieren. Insgesamt wurden 24 Misorientierungen bestimmt, von denen vier eine  $\Sigma 3$ -Beziehung aufweisen. Die  $\Sigma 3$ -Korngrenzen wurden in Abbildung 6.7b durch türkisfarbene Linien markiert. Die Ortsauflösung der EBSD-Messung ist geringer als die der STEM-Aufnahme in Abbildung 6.6, wodurch mitunter nicht alle Korngrenzen zwischen zwei Körnern aufgelöst werden können. Deswegen repräsentiert eine türkisfarbene Linie in Abbildung 6.7b in erster Linie die Misorientierung der beiden benachbarten Körner und kann von der tatsächlichen Lage der Korngrenze(n) abweichen (vergleiche Abbildung 6.6a). Da in Abbildung 6.7b die grün eingefärbten Körner mitunter schwer zu unterscheiden sind, sind im Anhang in Abbildung A.2b die Körner anders eingefärbt. Dabei geben die verschiedenen Farben aber keine Auskunft über die Orientierung der Körner, sondern zeigen nur an, welche Pixel zu welchem Korn gehören.

Die beiden gelb markierten Korngrenzen in Abbildung 6.7b konnten im Rahmen der

Messgenauigkeit nicht zweifelsfrei klassifiziert werden. Unter Berücksichtigung der Messunsicherheit der Euler-Winkel von  $\pm 1^\circ$  ist das Brandon-Kriterium (Gleichung 3.23) für eine signifikante Anzahl an Möglichkeiten der Euler-Winkel erfüllt und ebenso für eine signifikante Anzahl an Möglichkeiten der Euler-Winkel nicht erfüllt. Die Wahrscheinlichkeit, ob es sich bei den betrachteten Korngrenzen um  $\Sigma 3$ -Korngrenzen handelt, kann über eine einfache Abschätzung grob bestimmt werden. Dazu wurde einfach der Anteil bestimmt, bei dem die Misorientierung das Brandon-Kriterium erfüllt, wenn die entsprechenden Euler-Winkel um  $+1^\circ$ ,  $-1^\circ$  oder gar nicht variiert wurden. Für zwei Körner mit je drei Euler-Winkeln ergeben sich so 729 Möglichkeiten an Misorientierungen. Diese Abschätzung ergibt für die obere gelbe Korngrenze eine Wahrscheinlichkeit von 35 % und für die untere gelbe 23 %, dass es sich dabei um eine  $\Sigma 3$ -Korngrenze handelt. Es handelt sich bei den beiden gelben Korngrenzen also wahrscheinlich um Random-Korngrenzen.

Abbildung 6.7c zeigt eine kontrastreichere Darstellung der Cu-Konzentration. Dadurch sind die Cu-verarmten Korngrenzen sehr deutlich zu sehen. Korngrenzen mit einer Anreicherung an Cu wurden nicht detektiert. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem aus der Arbeit von Raghuwanshi et. al [41]. Dabei wurden für ein integrales GGI-Verhältnis kleiner als 0,4 mittels APT nur Cu-verarmte Korngrenzen detektiert [41]. Und auch die in dieser Arbeit untersuchte Solarzelle hat ein GGI-Verhältnis kleiner als 0,4, da das integrale GGI-Verhältnis mittels Standard-XRF zu 0,35 bestimmt wurde. Darüber hinaus zeigt der Vergleich der EBSD-Karte in Abbildung 6.7b mit der Karte der Cu-Konzentration in Abbildung 6.7c, dass die Cu-verarmten Korngrenzen als Random-Korngrenzen klassifiziert sind. Das ist in sehr guter Übereinstimmung mit anderen Arbeiten, in denen ebenfalls eine Cu-Verarmung an Random-Korngrenzen nachgewiesen werden konnte [18, 25, 26, 28, 33, 146]. Vermutlich sind sogar alle Random-Korngrenzen der Lamelle Cu-verarmt. Ein Vergleich der Abbildungen 6.7b und c mit der STEM-Aufnahme in Abbildung 6.6a zeigt, dass die Korngrenzen, die keine Cu-Verarmung aufweisen entweder  $\Sigma 3$ -Korngrenzen sind oder deren Ausdehnung auf Grund ihrer Positionierung innerhalb der Lamelle den Durchmesser des Synchrotronstrahls von etwa 50 nm übersteigt, wodurch die ohnehin schon geringen Konzentrationsunterschiede zwischen Korngrenze und Korninnerem nicht mehr detektierbar sind.

### 6.3 Zusammenfassende Diskussion

In diesem Kapitel wurde der Einfluss einer KF-Nachbehandlung auf sequentiell hergestellte CIGS-Solarzellen untersucht. Dazu wurden zwei Proben einer KF-Nachbehandlung mit unterschiedlicher Dicke der KF-Schicht unterzogen und zunächst elektrisch charakterisiert. Ein Vergleich der elektrischen Kenndaten der mit K-behandelten Proben mit denen der KF-freien Referenzen zeigt, dass sich bei einer Dicke der KF-Schicht von 23 nm die Leerlaufspannung erhöht. Die Erhöhung der Leerlaufspannung lässt sich mit

einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration [135, 139, 179], einer Verringerung der Rekombination von Ladungsträgern zum einen an der Grenzfläche zwischen Absorber und Puffer [135, 138] und zum anderen an den Korngrenzen [136, 139, 180] erklären. Trotz der Erhöhung der Leerlaufspannung hat sich der Wirkungsgrad der Solarzelle um 0,3 % (absolut) geringfügig vermindert, maßgeblich auf Grund einer Verringerung des Füllfaktors. Eine Erhöhung der KF-Schicht auf 38 nm hat eine Verringerung aller elektrischer Parameter, vor allem von  $J_{SC}$  und  $FF$  bewirkt.

Um den Einfluss der KF-Nachbehandlung auf die lokale Zusammensetzung zu untersuchen, wurde aus den beiden mit KF nachbehandelten Proben je eine Lamelle mittels FIB gemäß Kapitel 4 präpariert. Die Lamellen wurden anschließend mit Nano-XRF charakterisiert. Es zeigt sich im Gegensatz zur KF-freien Referenz, dass die Oberfläche teilweise eine Verarmung an Cu und Ga aufweist wie sie auch in den Referenzen [12, 135, 137, 140] beobachtet wurde. Die durch die KF-Nachbehandlung bedingten Veränderungen der Zusammensetzung der Oberfläche ist ein Hinweis auf die Formierung von  $\text{In}_2\text{Se}_3$ - oder  $\text{KInSe}_2$  [137, 140] sein. Die Hypothese der Formierung von  $\text{KInSe}_2$  kann zwar auf Grund der Messanordnung nicht direkt nachgewiesen werden, wird aber durch DFT-Rechnungen gestützt [185]. Auf Grund der höheren Bandlücke wird die Grenzfläche zwischen Puffer und Absorber passiviert [185], was eine mögliche Erklärung für die Erhöhung der Leerlaufspannung wäre. Gleichzeitig erlaubt die Nano-XRF-Messung die Bestimmung der Konzentration eines etwa 5  $\mu\text{m}$  breiten Bereiches der kompletten Solarzelle. Dadurch konnte gezeigt werden, dass vor allem für die Probe mit der dickeren KF-Schicht die Veränderungen an der Oberfläche stark inhomogen auftreten. Möglicherweise bewirkt die KF-Nachbehandlung die Entstehung von Inhomogenitäten oder verstärkt bereits vorhandene noch weiter [49].

Zum Vergleich mit den sequentiell prozessierten Solarzellen wurde auch eine Hocheffizienzsolarzelle des ZSW [15] charakterisiert. Die Hocheffizienzsolarzelle zeigt eine deutlich homogenere CIGS/CdS-Grenzfläche, was neben dem wannenförmigen GGI-Profil ein Grund für die besseren Zelleigenschaften ist. Neben der modifizierten Absorberoberfläche zeigen die sequentiell hergestellten Solarzellen außerdem viel stärkere laterale Variationen der Zusammensetzung.

Auf Grund des auf  $47 \times 51 \text{ nm}^2$  fokussierten Synchrotronstrahls in Kombination mit dessen hoher Brillianz ist es gelungen Veränderungen der Zusammensetzung an Korngrenzen aufzulösen. Damit ist die Aussage von Abou-Ras et. al widerlegt, dass Veränderungen der Zusammensetzung an Korngrenzen nur mit Methoden, die eine Auflösung von unter 1 nm haben, detektiert werden können [25]. Unter geeigneten Bedingungen, vornehmlich einer hohen Intensität des anregenden Strahls sowie der geringe Untergrund, erlaubt der hier neu eingeführte Ansatz CIGS-Lamellen mittels Nano-XRF zu charakterisieren, die Detektion von chemischen Veränderungen, die sich auf eine Breite von einem 1 nm beschränken [25]. Die Detektion einer veränderten Zusammensetzung an Korngrenzen unter Verwendung eines Synchrotronnanostrahls gelangen auch West

et al. [186]. Dabei wurden komplette Solarzellen von oben mit dem Sychrotronstrahl charakterisiert, was im Gegensatz zu dem in dieser Arbeit vorgestellten Ansatz, nur eine über die gesamte Tiefe des Absorbers gemittelte Information über die Zusammensetzung liefert. Der Vorteil der Messung an Lamellen besteht darin, dass man einzelne Körner und definierte Korngrenzen gezielt untersuchen kann.

Die detektierten Variationen der Zusammensetzung bestehen hier für alle drei untersuchten Proben, die mit KF-nachbehandelten wurden, immer aus einer Antikorrelation von Cu und In in der Art, dass Cu verarmt und In angereichert ist. Die gemessene relative Änderung von 1 bis 2 % liegt im Bereich der Resultate in Referenz [186]. Die KF-freie Referenzprobe zeigt keine Veränderungen der Zusammensetzung an den Korngrenzen. Durch die Messung der Orientierung der einzelnen Körner mit EBSD, konnte die Misorientierung berechnet und anhand dessen die Art der Korngrenzen klassifiziert werden. Es zeigt sich, dass eine veränderte Zusammensetzung ausschließlich an Random-Korngrenzen und nicht an  $\Sigma 3$ -Korngrenzen detektiert wurde. Es ist bekannt, dass K an Korngrenzen segregiert [25, 32]. Außerdem wird spekuliert, dass das K an den Korngrenzen möglicherweise wie an der Oberfläche eine Cu-Verarmung bewirkt, wodurch das Valenzbandmaximum verringert wird, was zu einer reduzierten Rekombination der Ladungsträger an den Korngrenzen führt [138]. Die im Rahmen dieser Arbeit detektierte Cu-Verarmung an mehreren Random-Korngrenzen ist ein starkes Indiz für diese Vermutung.

## 7 Der positive Effekt von Rubidium in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen

Die aktuelle Weltrekordzelle mit einem Wirkungsgrad von 22,6 % konnte mit Hilfe einer RbF-Nachbehandlung realisiert werden [6]. Es ist allerdings nicht klar, wie Rb die Zelle verbessert und warum die Nachbehandlung mit RbF bessere Resultate hervorbringt als eine NaF- oder KF-Nachbehandlung. In diesem Kapitel wird der Einfluss von Rb auf die Zelleigenschaften näher untersucht und es werden gefundene Erklärungen für den positiven Effekt einer RbF-Nachbehandlung präsentiert.

### 7.1 Probenherstellung

Um den Einfluss von Rb auf den CIGS-Absorber separiert, ohne einen möglichen Einfluss von anderen Alkalis wie Na oder K, erforschen zu können wurde eine CIGS-Solarzelle auf einem alkalifreien Substrat gewachsen. Die Zelle wurde von Dr. Roland Würz am ZSW hergestellt. Dabei wurde als Substrat eine 127  $\mu\text{m}$  dicke Folie aus ferritischem rostfreien Stahl verwendet. Auf das Substrat wurde eine 2,7  $\mu\text{m}$  dicke Mo-Schicht via dc Sputtern abgeschieden. Die Dicke der Rückkontaktschicht wurde hier dicker als üblich gewählt, um die Diffusion von schädlichem Eisen aus dem Substrat in den Absorber zu unterdrücken. Der CIGS-Absorber wurde dann mittels Koverdampfung auf den Rückkontakt bei einer Temperatur von 600 °C abgeschieden. Details zum Abscheideprozess sind in Referenz [187] beschrieben. Direkt vor der Nachbehandlung mit RbF wurde der Absorber mit KCN (10 %) für 3 min geätzt, um Oxide von der Oberfläche zu entfernen, die durch die Lagerung an Luft entstanden sind [188]. Im Anschluss wurde auf die ungeheizte Probe RbF bei 500 °C verdampft und auf der CIGS-Schicht im Vakuum für 20 min abgeschieden. Die dabei entstandene, etwa 300 nm dicke RbF-Schicht diente im nächsten Schritt als konstante Diffusionsquelle für Rb. Dafür wurde die Probe im Vakuum bei 355 °C für 20 min ausgeheizt, wobei die Temperatur mit einem am Substrat befestigten Thermoelement überwacht wurde. Überschüssiges RbF wurde mit HCl (10 %) entfernt und eine 50 nm dicke CdS-Schicht wurde über einen CBD-Prozess bei 65 °C in 10 min aufgebracht. Das CdS dient hierbei in erster Linie der Versiegelung der CIGS-Oberfläche und nicht der Bildung eines optimalen p-n-Übergangs. Für die chemi-

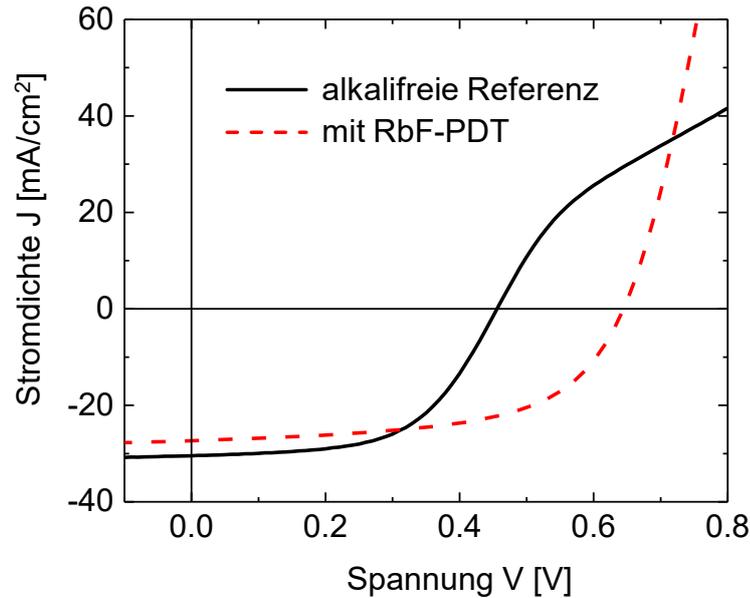
sche, strukturelle und optoelektronische Charakterisierung wurde eine Probe aus diesem Stadium des Herstellungsprozesses verwendet.

Des Weiteren wurden komplette Solarzellen fertiggestellt indem zunächst mittels rf-Kathodenzerstäubung der Frontkontakt aufgebracht wurde, der sich aus einer etwa 80 nm dicken intrinsischen ZnO- und einer etwa 350 nm dicken ZnO:Al-Schicht zusammensetzt. Auf die Fensterschicht erfolgte das Abscheiden eines Ni/Al/Ni-Kontaktes. Zum Schluss wurden einzelne 0,5 cm<sup>2</sup> große Zellen mechanisch separiert. Parallel im selben Abscheideprozess wurde auch eine Rb-freie Referenzprobe hergestellt, bei der die RbF-Nachbehandlung weggelassen wurde.

## 7.2 Elektrische Charakterisierung

Abbildung 7.1 zeigt die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (JV) der Solarzelle mit Rb und der Rb-freien Referenz. Es sind hier die beiden Kennlinien mit jeweils der höchsten Effizienz gezeigt. Die dazugehörigen Kenndaten der beiden Proben sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Die Probe mit Rb weist eine deutliche Erhöhung der Leerlaufspannung um 188 mV, was 41 % entspricht, auf. Außerdem ist der Füllfaktor leicht erhöht. Damit wirkt sich eine reine RbF-Nachbehandlung in ähnlicher Weise positiv auf die elektrischen Kenndaten aus wie die Nachbehandlung mit reinem NaF oder reinem KF [135]. Im Gegensatz zur Leerlaufspannung und zum Füllfaktor sinkt die Kurzschlussstromdichte durch die RbF-Nachbehandlung von 30,5 auf 27,3 mAcm<sup>-2</sup>. Möglicherweise bewirkt die Dotierung mit Rb eine Verkleinerung der Raumladungszone, wodurch die Ladungsträger nicht mehr so gut getrennt werden können. Zusätzlich könnte auch eine nicht optimale Modifikation der Absorberoberfläche zu einer Reduzierung der Kurzschlussstromdichte führen. Darauf wird näher in Kapitel 7.6 und 7.7 eingegangen. Es ist auch denkbar, dass die mit RbF behandelte Probe deutlich mehr Fe enthält als die alkalifreie Referenz<sup>1</sup>. Es ist bekannt, dass sich Fe negativ auf die elektronischen Eigenschaften auswirkt indem es tiefe Fe<sub>In</sub><sup>2+</sup>-Akzeptoren bildet, die als Rekombinationszentren wirken [189]. Durch das vorhandene Fe sinkt vor allem die Kurzschlussstromdichte [189]. Insgesamt überwiegen hier aber die positiven Effekte der RbF-Nachbehandlung, was sich in einem signifikanten Anstieg des Wirkungsgrades von 7,9 auf 10,3 % äußert. Dennoch ist hier die Effizienz generell deutlich niedriger im Vergleich zur Weltrekordzelle [6]. Das liegt unter anderem daran, dass die dicke Mo-Schicht keine perfekte Barriere gegen eine Eisendiffusion darstellt. Choi et. al beobachteten einen geringeren Wirkungsgrad bei erhöhtem Fe-Gehalt im Absorber, was sich durch eine erhöhte Rekombination auf Grund von tiefen Defekten im Volumen spekulativ erklären lässt [34]. Außerdem wurde hier der Ga-Gradient nicht optimiert, was sich in einem flacheren Profil äußert (siehe dazu Abbildung 7.7c in Kapitel 7.6). Dazu kommt noch, dass die

<sup>1</sup>Darauf deuten SIMS-Messungen an vergleichbaren Proben hin, die hier aber nicht gezeigt werden können.



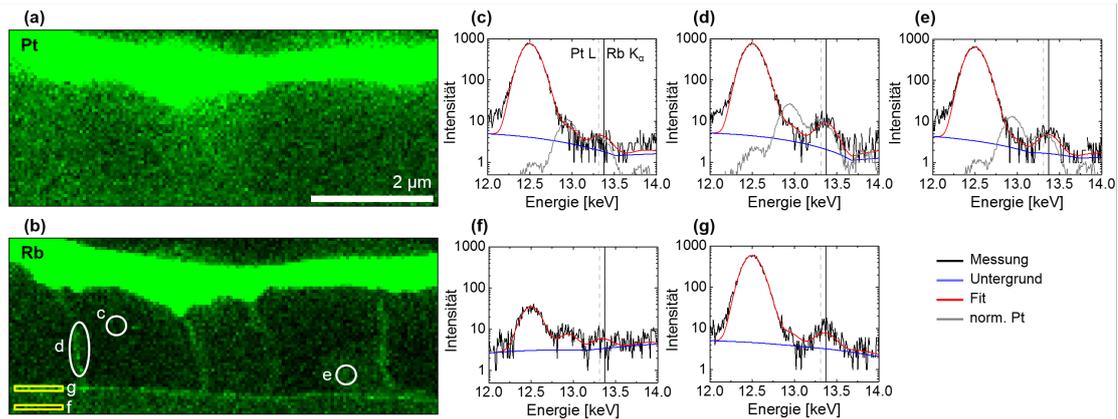
**Abbildung 7.1:** Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer CIGS-Solarzelle mit RbF-PDT (rote gestrichelter Graph) und einer Rb-freien Referenz (schwarzer Graph), aufgenommen unter einer Beleuchtung mit AM=1,5.

**Tabelle 7.1:** Elektrische Kenndaten einer mit RbF nachbehandelten CIGS-Solarzelle sowie der alkalifreien Referenz. Die dazugehörigen J-V-Kennlinien sind in Abbildung 7.1 dargestellt.

RbF-PDT	$V_{OC}$ in mV	$J_{SC}$ in $\text{mAcm}^{-2}$	$FF$ in %	$\eta$ in %
ohne	456	30,5	56,6	7,9
mit	644	27,3	58,3	10,3

Absorberoberfläche eine spezielle Modifikation aufweist, was in Kapitel 7.6 erläutert wird. Nichts desto trotz wurde hier der positive Effekt einer RbF-Nachbehandlung klar nachgewiesen.

Die Kennlinie der Rb-freien Referenz in Abbildung 7.1 zeigt im Durchlassbereich für Spannungen größer als die Leerlaufspannung einen deutlich reduzierten Strom bzw. einen erhöhten Serienwiderstand. Dieser Effekt der auch als “roll-over“ oder “s-shape“ bezeichnet wird, wurde schon für alkalifreie CIGS-Solarzellen auf Stahl [34, 190], aber auch auf Polyimidfolien [135, 191] sowie auf Glas, welches entweder alkalifrei [192] oder mit einer Diffusionsbarriere versehen [193] war, beobachtet. Eine mögliche Erklärung für die reduzierte Zunahme des Stromes könnte ein zweiter p-n-Übergang am CIGS/Mo-Übergang sein [135, 191], dessen Höhe der Valenzbandbarriere [194] durch die Alkalielemente beeinflusst werden könnte [135].



**Abbildung 7.2:** Vergleich der (a) Pt-ROI- und (b) Rb-ROI-Karte einer CIGS-Lamelle gemessen mit Nano-XRF. Für jeden Pixel ist hier die integrierte Intensität im Energieintervall von 12,842 bis 13,042 keV für Pt (Pt L<sub>2N4</sub>) und von 13,275 bis 13,475 keV für Rb (Rb K<sub>L2</sub>, K<sub>L3</sub> (K $\alpha_2$ , K $\alpha_3$ ) und Pt L<sub>204</sub>, L<sub>1N2</sub>, L<sub>1N3</sub>) dargestellt. Ein über 16 Pixel summiertes Spektrum wurde je aus dem Korninneren, einer Korngrenze und aus einem Bereich ebenfalls im Korninneren, welcher ein erhöhtes Rb-Signal zeigt, extrahiert (weiße Kreise in (a)) und ist jeweils in (c), (d) und (e) dargestellt. Die Intensität in (c) bis (g) gibt die Anzahl der im Fluoreszenzdetektor detektierten Ereignisse an. Die graue gestrichelte vertikale Linie markiert das gewichtete Mittel der Lage der Pt L<sub>204</sub>, L<sub>1N2</sub> und L<sub>1N3</sub> Fluoreszenzlinien. Die schwarze vertikale Linie markiert das gewichtete Mittel der Lage der Rb K $\alpha_2$  und K $\alpha_3$  Linien. Zusätzlich ist noch in (c), (d) und (e) ein ebenfalls über 16 Pixel summiertes Spektrum, welches aus der Pt-Schutzschicht extrahiert wurde, dargestellt (graue Kurve). Das Pt-Spektrum wurde dabei jeweils so normiert, dass die Höhen der lokalen Maxima bei 13,35 keV für die graue und die schwarze Kurve näherungsweise identisch sind. Aus den Bereichen, die mit den gelben Kästchen in (a) markiert sind, wurde ebenfalls je ein Spektrum extrahiert (summiert über 15 Pixel), welche in (f) und (g) dargestellt sind. Auf diese beiden Spektren wird näher in Abschnitt 7.5.3 eingegangen.

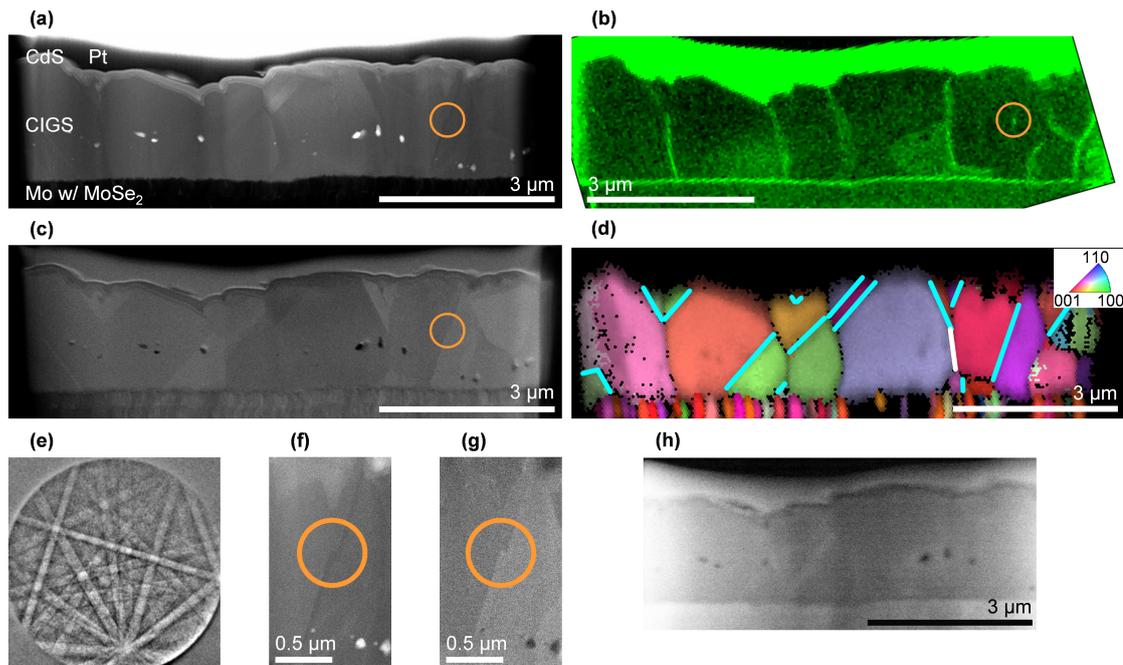
### 7.3 Nachweis von Rubidium

Um die Verteilung des Rb im Absorber ortsaufgelöst bestimmen zu können, wurde eine etwa 190 nm dünne Querschnittslamelle aus der CIGS-Solarzelle gemäß Kapitel 4 präpariert und mittels Nano-XRF an der *ID16B-Beamline* des *ESRF* untersucht. Die Energie des Primärstrahls betrug 29,6 keV und der Strahldurchmesser wurde zu 52 nm in horizontaler und zu 54 nm in vertikaler Richtung an einer scharfen Goldkante bestimmt [150].

Der Nachweis von Rb mittels Nano-XRF ist schwierig, da Rb nur in geringer Konzentration im Absorber vorliegt und da die Rb-K $\alpha$ -Linien mit Pt-L-Linien überlappen<sup>2</sup>. Dennoch konnte Rb in der untersuchten Probe ortsaufgelöst nachgewiesen werden. In Abbildung 7.2 ist eine Karte des Pt-Signals (a) im Vergleich zur Karte des Rb-Signals (b) dargestellt. Dabei ist für jeden Pixel die integrierte Intensität im Energiebereich (ROI für engl.: Region Of Interest) von 12,842 bis 13,042 keV für Pt und von 13,275 bis

<sup>2</sup>Die Rb-K $\beta$ -Linien bei 14,96 keV können nicht für die Quantifizierung genutzt werden, da ihre Intensität zu gering ist und sie mit einer deutlich intensiveren Summenlinie (pile-up) überlagern.

13,475 keV für Rb dargestellt. Die Rb-ROI-Karte zeigt neben dem Rb- auch das Pt-Signal aufgrund der Überlagerung der Fluoreszenzlinien im bereits genannten Energieintervall. Im Gegensatz dazu zeigt die Pt-ROI-Karte nur das Pt-Signal, da hierfür der Energiebereich so gewählt werden konnte, dass es zu keiner nennenswerten Überlagerung kommt. In beiden ROI-Karten zeigt sich ein Maximum an der Oberfläche der Lamelle, welches von der Pt-Schutzschicht stammt. Ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Karten findet sich direkt im Absorber. Die Rb-ROI-Karte zeigt ein erhöhtes Signal an Regionen, die Korngrenzen zugeordnet werden können (siehe Kapitel 7.4). Dieses erhöhte Signal ist in der Pt-ROI-Karte nicht sichtbar und muss somit vom Rb stammen. Aus einem Bereich an einer Korngrenze (d) sowie aus zwei Bereichen aus dem Korninneren, von denen ein Bereich ein erhöhtes Rb-Signal (e) zeigt und der andere nicht (c), wurde je ein Spektrum extrahiert, das über 16 Pixel summiert wurde. Die Spektren aus den Bereichen mit erhöhtem Rb-Signal (c und e) zeigen gegenüber dem Spektrum in (c) eine deutlich erhöhte Linie bei etwa 13,35 keV. An dieser Stelle überlappen die Rb- $K\alpha$ -Linien mit Pt-L-Linien (vertikale schwarze und grau gestrichelte Geraden in c,d und e). Um nun sicherzustellen, dass sich die Erhöhung der Linie auf eine Erhöhung der Rb-Konzentration zurückführen lässt, ist in den Abbildungen 7.2 c, d und e zusätzlich noch ein Spektrum eingezeichnet, welches aus der Pt-Schutzschicht extrahiert und ebenfalls über 16 Pixel summiert wurde (graue Kurve). Dieses Spektrum wurde jeweils so normiert, dass die Höhe der Linien bei 13,35 keV für die schwarze und die graue Kurve näherungsweise identisch sind. Würde nun kein Rb detektiert werden, wäre die Linie bei 13,35 keV ausschließlich Pt zuzuordnen. In diesem Fall müsste sich für beide Spektren die Linie bei 12,9 keV, welcher eine Pt-L-Linie zugeordnet ist, ebenfalls decken. Das ist auch der Fall für das Spektrum aus dem Korninneren (Abbildung 7.2c). Hier liegt lediglich ein Pt- und kein Rb-Signal vor. Anders verhält es sich für die Spektren aus Abbildung 7.2d und e, bei denen die Linie des Pt-Spektrums bei 12,9 keV deutlich die des Absorberspektrums überragt. Die Erhöhung lässt sich ausschließlich über ein zum Pt- zusätzliches Signal bei 13,35 keV erklären, was nur vom Rb stammen kann. Andere beeinflussende Faktoren, wie ein deutlich variabler Untergrund, können ausgeschlossen werden, da hier für alle drei betrachteten Spektren über die gleiche Anzahl an Pixeln summiert wurde. An dieser Stelle lässt sich also feststellen, dass im Rahmen dieser Arbeit Rb mittels Nano-XRF ortsaufgelöst in einer CIGS-Solarzelle eindeutig nachgewiesen werden konnte.



**Abbildung 7.3:** Mikrostrukturelle, chemische und optoelektronische Charakterisierung der Lamelle aus der mit RbF behandelten CIGS-Probe: (a) STEM-BF-Aufnahme. (b) Rb-ROI-Karte gemessen via Nano-XRF. Für jeden Pixel ist die integrierte Intensität im Energiebereich von 13,275 bis 13,475 keV dargestellt. Die STEM-pHAADF-Aufnahme (c) macht die Korngrenzen sichtbar. (d) Inverse Polfigurkarte (IPF für engl.: Inverse Pole figure) in Kombination mit der Bildqualitätskarte (engl.: Image quality map) erhalten durch EBSD-Messungen. Der Orientierungscode in der oberen rechten Ecke in (d) gilt nur für den Absorber. Auf die zwar ebenfalls bestimmte Orientierung der Körner des Mo-Rückkontaktes soll hier nicht weiter eingegangen werden. Hochsymmetrische  $\Sigma 3$ -Korngrenzen sind in (d) durch türkise Linien markiert. Die eine weiß markierte Korngrenze konnte im Rahmen der Messgenauigkeit nicht zweifelsfrei klassifiziert werden. (e) Exemplarisches Kikuchi-Muster des CIGS-Absorbers gemessen mit EBSD. Vergrößerter Ausschnitt um einen Versetzungskern (orangener Kreis), an dem zwei  $\Sigma 3$ -Korngrenzen terminieren, abgebildet mittels STEM-BF (f) and STEM-pHAADF (g). (h) Panchromatisches CL-Bild der CIGS Lamelle.

## 7.4 Korrelation der Rb-Konzentration mit strukturellen und optoelektronischen Eigenschaften

Im folgenden werden nun durch ergänzende elektronenmikroskopische Verfahren Korrelationen zwischen der Rb-Verteilung und strukturellen sowie optoelektronischen Eigenschaften untersucht. Ein STEM-BF-Bild der CIGS-Lamelle ist in Abbildung 7.3a dargestellt. Der CdS-Puffer, der CIGS-Absorber und der Mo-Rückkontakt sind klar erkennbar. Der polykristalline Absorber zeichnet sich durch große Körner aus, die sich größtenteils über die gesamte Dicke des Absorbers vom p-n-Übergang bis zum Rückkontakt erstrecken.

Die Rb-Verteilung der Lamelle wurde mit Nano-XRF gemessen. Die daraus resultierende Karte der Rb-Verteilung (Rb-ROI-Karte) ist in Abbildung 7.3b zu sehen. Hierbei

ist für jeden Pixel die Intensität in einem Energiebereich von 13,275 bis 13,475 keV, welcher die Rb- $K\alpha$ -Linien einschließt, dargestellt. Das starke Signal auf der Oberfläche der Lamelle stammt von der Pt-Schutzschicht, da die Rb- $K\alpha$ -Linien mit Pt-L-Linien überlappen (vgl. Kapitel 7.2). Ein klares Rb-Signal ist am Übergang vom Absorber zum Rückkontakt sichtbar. Damit ist nachgewiesen, dass Rb von der auf die CIGS-Oberfläche aufgetragenen RbF-Vorläuferschicht durch den ganzen Absorber während des Ausheizens diffundiert ist (auf welchem Weg auch immer).

In dem STEM-pHAADF-Bild in Abbildung 7.3c werden die Korngrenzen des Absorbers auf Grund des Beugungscontrastes der unterschiedlichen Körner sichtbar. Ein Vergleich der Abbildungen 7.3b und c zeigt, dass sich Rb hauptsächlich an Korngrenzen ansammelt. Jedoch findet sich Rb nicht an allen Korngrenzen, die in Abbildung 7.3c sichtbar sind. Zusätzlich zeigt Abbildung 7.3b ein erhöhtes Rb-Signal für zwei Bereiche, die anscheinend im Korninneren liegen.

Es drängt sich nun die Frage auf, in welcher Weise sich die Korngrenzen mit Rb von denen ohne unterscheiden. Um diesen Sachverhalt zu untersuchen wurde die Art der Korngrenze mittels EBSD bestimmt. Abbildung 7.3d zeigt die mit EBSD bestimmte IPF-Karte überlagert mit der Bildqualitätskarte. Der linke und rechte Rand der EBSD-Karte zeigt eine reduzierte Abbildungsqualität, da es dort auf Grund der mechanisch notwendigen, dickeren Bereiche der Lamelle zur Abschattung des Rückstreusignals kommt, was dazu führt, dass nicht alle Beugungsbilder eindeutig indiziert werden können. Ansonsten liefert der Hauptteil der Lamelle eindeutige EBSD-Resultate. Die sehr gute Qualität der Beugungsmuster ist in Abbildung 7.3e ersichtlich. Hier ist beispielhaft ein Beugungsmuster für eine Punktmessung im Absorber dargestellt. Die Kikuchi-Bänder sind deutlich zu erkennen und spiegeln ein ungestörtes Kristallgitter wider. Das bedeutet, dass der hochintensive, harte Synchrotronstrahl während der Nano-XRF Messung keine sichtbare Schädigung am Kristallgitter verursacht hat. Die gute Qualität der Beugungsmuster erlaubt eine automatische Indizierung, was zu der EBSD-Karte in Abbildung 7.3d geführt hat, welche für jedes gemessene Korn die Orientierung in Bezug zum ortsfesten Probenkoordinatensystem angibt. Es sei hier erwähnt, dass es im Bereich der Korngrenzen auch zu nicht eindeutig indizierbaren Beugungsbildern kommt, da der Elektronenstrahl an den Korngrenzen Rückstreuelekttronen aus den benachbarten Körnern hervorruft, was in einem überlagerten Beugungsbild resultiert. Für die weitere Auswertung hat diese Tatsache allerdings keine Bedeutung. Aus der Orientierung der Körner wurde für jede Korngrenze die Misorientierung, wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, bestimmt. Auf Grundlage der Misorientierung erfolgte dann die Klassifizierung der Korngrenze anhand der CSL-Theorie [155]. Dabei wurde hier lediglich zwischen hochsymmetrischen  $\Sigma$ 3-Korngrenzen und Random-Korngrenzen unterschieden [157]. Eine Korngrenze wurde als  $\Sigma$ 3-Korngrenze klassifiziert, wenn sie entweder eine  $60^\circ$ - $\langle 221 \rangle_{tet}$ - oder eine  $70,53^\circ$ - $\langle 110 \rangle_{tet}$ -Misorientierung aufweist [157] und das Brandon-Kriterium erfüllt [155, 158]. In Abbildung 7.3d sind die klassifizierten  $\Sigma$ 3-Korngrenzen

durch türkise Linien markiert. Die eine weiß markierte Korngrenze konnte im Rahmen der Messgenauigkeit nicht eindeutig klassifiziert werden. Die Messgenauigkeit der Euler-Winkel von  $\pm 1^\circ$  ruft eine Winkelabweichung zwischen der idealen CSL- und der mit EBSD gemessenen Misorientierungsmatrix im Bereich von  $4,4$  bis  $11,5^\circ$  hervor, bestimmt mit den Gleichungen 3.21 und 3.22 aus Kapitel 3.3.3. Wie bereits in Kapitel 3.3.3 erwähnt, wird eine Korngrenze noch als  $\Sigma 3$ -Zwilling klassifiziert, wenn die Winkelabweichung kleiner gleich  $8,66^\circ$  ist [158].

Ein Vergleich der in Abbildung 7.3d klassifizierten Korngrenzen mit Abbildung 7.3b zeigt deutlich, dass sich Rb an den Random-Korngrenzen und nicht an den hochsymmetrischen  $\Sigma 3$ -Korngrenze ansammelt. Diese Tatsache stimmt hervorragend mit Ergebnissen aus APT-Messungen für die leichteren Alkalienelemente Na und K überein, welche ebenfalls an Random-Korngrenzen nachgewiesen wurden [33, 146, 164], aber nicht an  $\Sigma 3$ -Korngrenzen [146]. Insgesamt wurden 20 Random-Korngrenzen gefunden, die eine Rb-Anreicherung aufweisen. Alle diese 20 Korngrenzen sind Großwinkelkorngrenzen mit einem Misorientierungswinkel  $\Theta$  von mehr als  $15^\circ$  [195]. Dem Gegenüber wurden 16  $\Sigma 3$ -Korngrenzen detektiert, an denen der Wert der Rb-Konzentration unter der Nachweisgrenze liegt (siehe Kapitel 7.5.1). Weitere Korrelationen zwischen der Rb-Verteilung und der Misorientierung der Körner wurden nicht gefunden.

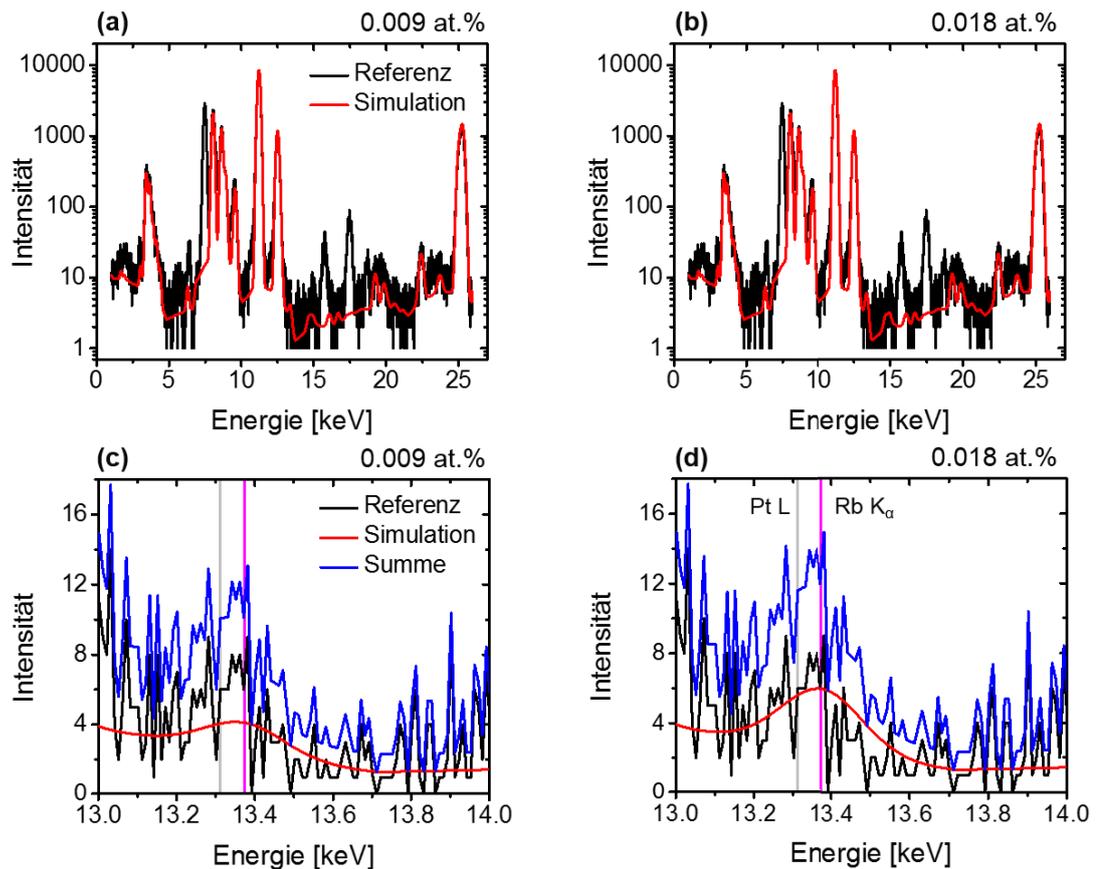
Wie schon in Kapitel 2.4 erwähnt, wurde der positive Einfluss der leichteren Alkalienelemente Na und K von verschiedenen Gruppen ausführlich untersucht. Es wurde vermutet, dass eine positive Wirkung des K die Passivierung von Korngrenzen ist [136, 139, 180]. Theoretische Simulationen von Mungan et al. zeigen, dass die Passivierung von Donator-ähnlichen Defekten an Korngrenzen durch Na zu einem Anstieg des Wirkungsgrades führen [133]. Nicoara et al. demonstrierten eine Verbesserung der elektronischen Eigenschaften der Korngrenzen in Folge einer KF-Nachbehandlung [196]. Aus diesen Gründen ist es plausibel anzunehmen, dass Rb ebenso die Korngrenzen passiviert. Experimentelle Untersuchungen von Abou-Ras et al. haben gezeigt, dass sich die hochsymmetrischen  $\Sigma 3$ -Korngrenzen nicht negativ auf die Solarzelle auswirken, da sie keinen substantiellen Einbruch des CL- und EBIC-Signals aufweisen [17–19]. Abbildung 7.3h zeigt eine panchromatische CL-Messung an der selben CIGS-Lamelle. Trotz der geringen Dicke der Lamelle von 190 nm liefert der Absorber ein brauchbares CL-Signal, auch wenn das Signal-zu-Rausch-Verhältnis nicht optimal ist. Das generell ein Einbruch der CL-Intensität an Korngrenzen auch an dünnen Lamellen nachgewiesen werden kann, zeigt Referenz [43]. Es zeichnen sich in Abbildung 7.3d keine Intensitätseinbrüche an den Korngrenzen ab und zwar weder an den  $\Sigma 3$ -Korngrenzen noch an den Random-Großwinkelkorngrenzen. Das bedeutet, dass Defekte an den Random-Korngrenzen, die normalerweise zu nicht-strahlender Rekombination der Ladungsträger führen würden, durch die Anwesenheit des Rb passiviert wurden.

Der orangene Kreis in Abbildung 7.3b zeigt einen kleinen Bereich mit einem deutlich

verstärkten Rb-Signal. Dieser Bereich ist ebenfalls in den STEM-Bildern (Abbildung 7.3a und c) markiert und mit höherer Vergrößerung in Abbildung 7.3f und g dargestellt. In den STEM-Bildern ist deutlich ersichtlich, dass an dem Bereich mit erhöhter Rb-Konzentration zwei Korngrenzen terminieren und dabei eine Stufe bilden. Ferner sind diese Korngrenzen als  $\Sigma 3$ -Korngrenzen in Abbildung 7.3c klassifiziert. Da an dieser Stelle zwei  $\Sigma 3$ -Korngrenzen terminieren handelt es sich dabei sehr wahrscheinlich um einen Versetzungskern, wie es bereits in Referenz [29] berichtet wurde. Die Agglomeration von den leichteren Alkalien Na und K an Versetzungen wurde bereits durch APT-Messungen nachgewiesen [146, 197]. Wie schon in Kapitel 2.4.3 erwähnt, könnte einer der Gründe für den hohen Wirkungsgrad, der durch eine RbF-Nachbehandlung erreicht wurde, die Passivierung von strukturellen Defekten sein, die bei einem stark ausgeprägten Ga-Gradienten entstehen [10, 14]. Dadurch können die Vorteile eines stark ausgeprägten Ga-Gradienten genutzt werden ohne den erwarteten Einbruch in der Leerlaufspannung [14]. Die Tatsache, dass ein signifikantes Rb-Signal an einem Versetzungskern gemessen wurde, stützt diese Hypothese.

## 7.5 Quantifizierung des Rubidiums

Bisher wurden lediglich qualitative Betrachtungen zum Einfluss des Rb in CIGS angestellt. In diesem Abschnitt soll nun die Rb-Konzentration auch quantifiziert werden. Für die qualitative Betrachtung wurde das summierte Signal aller Detektoren der beiden 3-Element-Detektoren verwendet. Allerdings war für diese Messung die Totzeit der Detektoren zu hoch, so dass nur eine qualitative Betrachtung mit diesen Daten möglich ist. Um den Rb-Gehalt quantifizieren zu können, wurde die Lamelle erneut mit einer verminderten Intensität des Primärstrahls und somit niedrigerer Totzeit gemessen. Eine weitere Herausforderung bei der Quantifizierung stellt die Geometrie der Lamelle samt Ni-Netzchen dar. Unglücklicherweise kann es zur Abschattung von einigen Bereichen der Lamelle durch die dickeren Randbereiche und/oder das Ni-Netzchen kommen. Das hat zur Folge, dass die in der Lamelle erzeugte Fluoreszenzstrahlung zusätzlich von den Rändern der Lamelle und/oder dem Ni-Netzchen abgeschwächt (absorbiert und gestreut) werden kann. Außerdem kann es an den dickeren Rändern zu Anregung von zusätzlicher sekundärer Fluoreszenzstrahlung kommen<sup>3</sup>. Diese Effekte werden nicht von der Anpassung mittels PyMca berücksichtigt und führen zu einer Verfälschung der bestimmten Konzentration. Letzten Endes konnte nur einer der sechs Detektoren für die Quantifizierung herangezogen werden. Bei den folgenden Betrachtungen wurden nur die Daten dieses einen Detektors für die Auswertung verwendet.



**Abbildung 7.4:** Abschätzen der detektierbaren Minimalkonzentration an Rb. Gemessenes XRF-Spektrum einer stöchiometrischen Kesterit-Referenzprobe, welches über 30 Pixel summiert wurde, zusammen dargestellt mit der dazugehörigen Simulation eines XRF-Spektrums mit zusätzlich 0.009 at.% Rb (a) und 0.018 at.% Rb (b). Ein Ausschnitt des Spektrums ist um den Energiebereich der Rb-K<sub>α</sub>-Linien für einen Rb-Anteil von 0.009 at.% (c) und 0.018 at.% (d) abgebildet. Dabei gibt das blaue Spektrum die Summe aus gemessenem und simuliertem Spektrum an. Die Intensität in (a) bis (d) gibt die Anzahl der im Fluoreszenzdetektor detektierten Ereignisse an. Die vertikale graue Gerade zeigt die Lage der gewichtet gemittelten Pt-L-Linien und die magentafarbene Gerade die gewichtet gemittelten Rb-K<sub>α</sub>-Linien an.

### 7.5.1 Minimal nachweisbare Konzentration an Rubidium

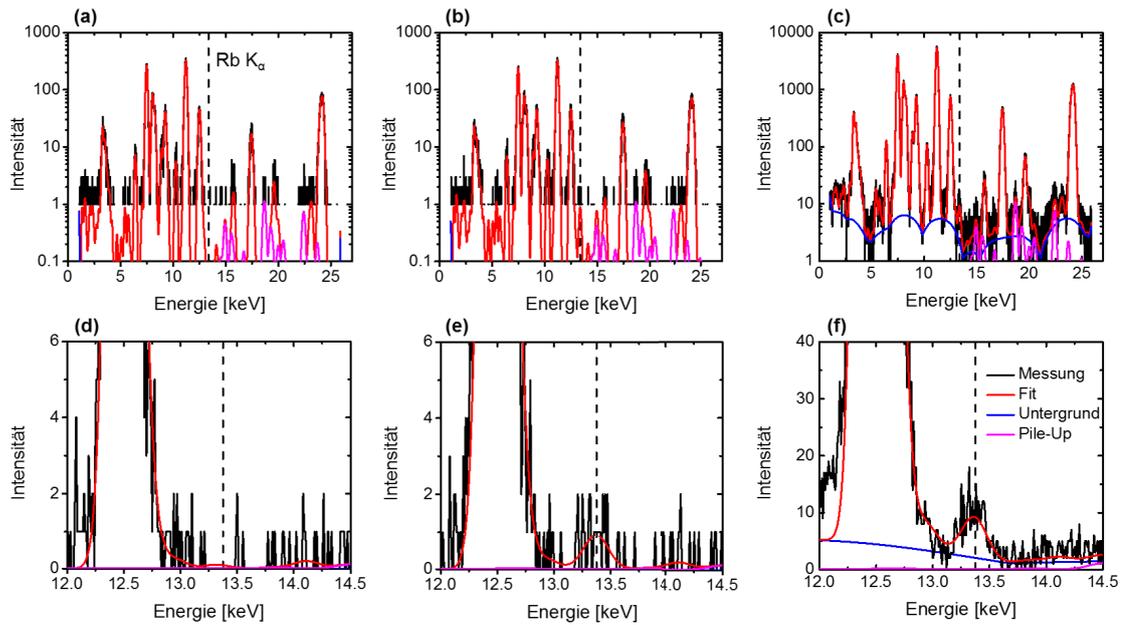
Wie schon aus der geringen Höhe der Röntgenfluoreszenzlinien in den Spektren in Abbildung 7.2 ersichtlich ist, ist die Rb-Konzentration recht gering. Deswegen ist es sinnvoll zunächst die Nachweisgrenze für diese Messung abzuschätzen. Dazu wurde das gemessene XRF-Spektrum einer Referenzprobe ohne Rb mit simulierten Spektren, deren Rb-Gehalt variiert, verglichen. Als Referenzprobe diente eine stöchiometrische Kesteritprobe (Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>), die vom *Helmholtz-Zentrum Berlin* zur Verfügung gestellt wurden [198]. Aus der Kesteritprobe wurde eine Querschnittslamelle in gleicher Weise präpariert wie für die CIGS-Probe. Abbildung 7.4 zeigt exemplarisch das ge-

<sup>3</sup>Beispielsweise kann ein der Teil der Se-K<sub>α</sub>-Strahlung die energetisch geringere Cu-K<sub>α</sub>-Linie anregen.

gemessene Referenzspektrum und die dazugehörige Simulation für zwei ausgewählte Rb-Konzentrationen. Das Referenzspektrum wurde aus der dazugehörigen Karte extrahiert und über 30 Pixel summiert, was einem Spektrum summiert über 15 Pixel der CIGS-Lamelle entspricht, da dort die Integrationszeit während der Messung doppelt so hoch gewählt wurden war. Die simulierten Spektren in Abbildung 7.4 wurden mit PyMca erstellt. Dabei wurde zunächst der Parameter für den Photonenfluss des Primärstrahls so angepasst, dass das gemessene Spektrum und die Simulation in guter Übereinstimmung sind. In Abbildung 7.4a und b passen Messung und Simulation für die Linien der Absorberelemente Cu, Zn, Sn und Se sehr gut überein. Für das Abschätzen, der minimalen, noch messbaren Rb-Konzentration wurden der stöchiometrischen Kesteritmatrix verschiedene Konzentrationen an Rb hinzugefügt. Das Spektrum der dazugehörigen Simulation wurde mit dem gemessenen verglichen, wobei abgeschätzt wurde, ab welcher Konzentration die simulierte Rb- $K_{\alpha}$ -Linie signifikant wird. Die Abbildungen 7.4c und d zeigen einen Ausschnitt aus den Spektren in 7.4a und b um die Rb- $K_{\alpha}$ -Linie für eine Rb-Konzentration von 0,01 wt.% bzw. 0,02 wt.%, was 0,009 at.% bzw. 0,018 at.% entspricht. Dabei stammt im gemessenen Spektrum das lokale Maximum bei 13,3 keV ausschließlich vom Pt infolge von elastischer Streuung bzw. sekundären Anregungen. Hingegen gehört im simulierten Spektrum das lokale Maximum bei etwa 13,375 keV ausschließlich zum Rb, da die der Simulation zu Grunde liegende Matrix nur die Kesterelemente und Rb beinhaltet. Jetzt stellt sich die Frage, ab welcher Rb-Konzentration wäre die Rb- $K_{\alpha}$ -Linie im Spektrum trotz der störenden Pt-Linien und des Rauschens sehen. Dazu ist in den Abbildungen 7.4 die Summe aus gemessenem und simuliertem Spektrum dargestellt (blaue Kurve). Für eine Rb-Konzentration von 0.009 at.% zeichnet sich die Rb- $K_{\alpha}$ -Linie noch nicht deutlich ab, da ihre Höhe ungefähr der des Rauschens entspricht. Für 0,018 at.% hingegen übersteigt die Höhe der Rb- $K_{\alpha}$ -Linie die Höhe des Rauschens sowie die Höhe der rechten Seite der Pt-L-Linie und ist somit detektierbar. Durch dieses Vorgehen wird eine Minimalkonzentration von 0.015 at.% abgeschätzt.

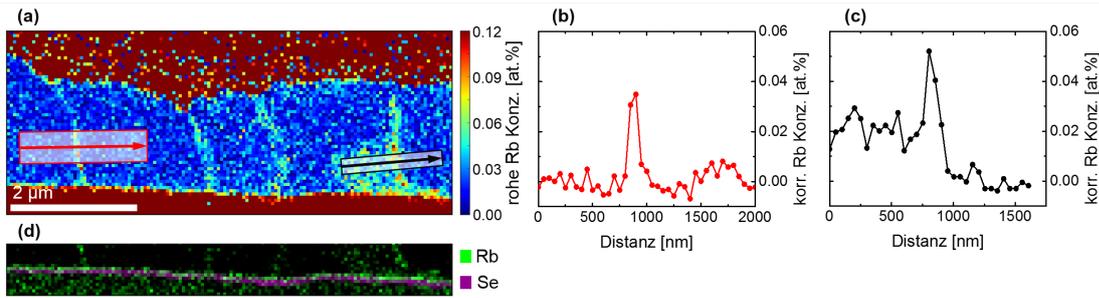
### 7.5.2 Anpassung der Nano-XRF-Spektren

Die Anpassung der XRF-Spektren erfolgt mit PyMca [149]. Für jeden Pixel wurde das dazugehörige Spektrum angepasst und daraus die Rb-Konzentration an dieser Stelle bestimmt. Abbildung 7.5 zeigt ein Spektrum samt Anpassung für einen Pixel aus dem Korninneren (a) und aus einer Korngrenze (b). Die Anpassung der Spektren passt bis auf den Untergrund sehr gut. Allerdings fällt der nicht optimal passende Untergrund hier nicht allzu stark ins Gewicht, da er entweder aus einem oder keinem Ereignis pro Kanal besteht. In Abbildung 7.5c ist ein über 16 Pixel summiertes Spektrum aufgetragen, welches aus der selben Korngrenze wie das Spektrum in b extrahiert wurde. Es ist klar ersichtlich, dass der Untergrund hier deutlich besser durch die Anpassung beschrieben werden kann. Zusätzlich kommen hier auch Summenlinien (pile-up) für die



**Abbildung 7.5:** Ein Spektrum eines Pixels aus dem Korninneren (a) und ein Spektrum eines Pixel aus einer Korngrenze, die Rb enthält (b) sind im Vergleich zu einem Spektrum aus der selben Korngrenze, welches über 16 Pixel summiert wurde, (c) dargestellt. Das summierte Spektrum (c) ist das gleiche wie in Abbildung 7.2d. Die Spektren wurden mit PyMca angepasst. Die Ergebnisse der Anpassung, sind ebenfalls in den Spektren zu sehen (Fit, Untergrund und Pile-Up). Ein vergrößerter Ausschnitt der Spektren von (a), (b) und (c), welcher die Rb-K $\alpha$ -Linien beinhaltet, ist in (d), (e) und (f) aufgetragen. Die Intensität in (a) bis (f) gibt die Anzahl der im Fluoreszenzdetektor detektierten Ereignisse an. Die vertikale, gestrichelte Gerade verweist auf die gewichtet gemittelte Lage der Rb-K $\alpha$ -Linien.

höheren Energien stärker zum Tragen, was sehr gut durch die Anpassung berücksichtigt wird. Für alle drei Spektren 7.5a, b und c ist der Energiebereich um die Rb-K $\alpha$ -Linie in den Abbildungen d, e und f vergrößert dargestellt. Der Vergleich zwischen den Abbildungen a und b zeigt deutlich, dass an der Korngrenze ein nennenswerte Rb-Gehalt vorliegt. Durch die Anpassung der Daten mit PyMca wurde für den Pixel aus dem Korninneren (d) eine Rb-Konzentration deutlich unter dem Wert für die Nachweisgrenze von 0,015 at.% bestimmt. Für den Pixel aus der Korngrenze liefert die Anpassung eine nominelle Konzentration von 0,1 at.%. Allerdings muss hier von einer großen Unsicherheit ausgegangen werden, da das Rb-Signal lediglich aus maximal zwei Ereignissen pro Kanal besteht und somit ein geringes Signal-zu-Rausch-Verhältnis vorliegt. Die Unsicherheit verringert sich jedoch durch das Anpassen von Spektren, die über mehrere Pixel summiert wurden, wie in Abbildung 7.5f zu sehen ist. Die Anpassung des über 16 Pixel summierten Spektrums ergibt eine Rb-Konzentration von 0,044 at.%. Im Folgenden wird deswegen wie folgt vorgegangen: Um die Rb-Konzentrationskarte zu erhalten muss für jeden Pixel einzeln das jeweilige Spektrum angepasst werden. Mit dem Wissen, dass dabei die Unsicherheit sehr groß ist wurde eine Korrektur unter Berücksichtigung der summierten Spektren angewendet.



**Abbildung 7.6:** Karte der Rb Konzentration der CIG-Lamelle in Atomprozent (a). Für jeden Pixel wurde dazu das entsprechende XRF-Spektrum ausgewertet. Aus der Konzentrationskarte wurden zwei Linienprofile über je eine Korngrenze extrahiert, welche durch den roten und schwarzen Pfeil markiert und in (b) und (c) dargestellt sind. Die Linienprofile wurden über eine Breite von 500 nm (rot) und 250 nm (schwarz) gemittelt. Die Rb-Konzentration in (b) und (c) wurde korrigiert indem das Rauschniveau eines einzelnen Pixels abgezogen wurden (detaillierte Erklärung im Text). (d) Durch die Darstellung des Rb-ROI-Signals zusammen mit der Se-Konzentration wird die Anreicherung von Rb an der Grenzfläche zwischen dem Absorber und der MoSe<sub>2</sub>-Schicht sichtbar.

### 7.5.3 Rubidiumkonzentration

#### Rubidium an den Korngrenzen

Abbildung 7.6a zeigt die Karte der Rb-Konzentration gegeben in Atomprozent. Alle Effekte, die von Dickenvariationen der Lamelle herrühren und in Abbildung 7.3b zu sehen sind, sind nun ausgelöscht. Wie es bereits in der Rb-ROI-Karte in Abbildung 7.3b zu sehen ist, sammelt sich Rb an Random-Großwinkelkorngrenzen an. An zwei verschiedenen Korngrenzen in Abbildung 7.6a wurde entlang des roten bzw. schwarzen Pfeils je ein Linienprofil extrahiert. Die Linienprofile wurden über eine Breite von 500 nm (roter Pfeil) bzw. 250 nm (schwarzer Pfeil) gemittelt und sind in den Abbildungen 7.6b und c dargestellt. Die errechnete Rb-Konzentration im Korninneren von etwa 0,02 at.% entspricht dem Niveau des Rauschens für ein Spektrum eines einzelnen Pixels. Im Gegensatz dazu besitzt eine Anpassung eines Spektrums, welches wenigstens über 15 Pixel summiert wurde, ein deutlich besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis und erlaubt somit eine genauere Bestimmung der Rb-Konzentration. Für das Korninnere kommen auf diese Weise Rb-Konzentrationen heraus, die unterhalb der Nachweisgrenze von 0,015 at.% liegen. Beispielsweise ergibt die Anpassung des über 16 Pixel summierten Spektrums in Abbildung 7.2a eine Rb-Konzentration von etwa 0,009 at.%, was unter der Nachweisgrenze liegt. Aus diesem Grund wurde die Konzentration in Abbildung 7.6b und c korrigiert indem das Rauschniveau für die Anpassung eines Spektrums eines einzelnen Pixels abgezogen wurde. Dadurch ist sicher gestellt, dass die Konzentration im Korninneren Null beträgt, wie es aus den Anpassungen der summierten Spektren herauskommt. Für die durch die Linienprofile erfassten Korngrenzen ergibt sich eine Rb-Konzentration

von 0,04 at.% (b) und 0,05 at.% (c). Die anderen Korngrenzen, die in der Mitte der Lamelle liegen, weisen eine geringere Konzentration auf, wie es deutlich in Abbildung 7.6a zu sehen ist. Die abgeschätzte Messungenauigkeit beträgt  $\pm 0,01$  at.% und ergibt sich aus dem Rauschen, den störenden Pt-L-Linien und der Wahl des Kontinuums für den Untergrund in den Spektren. Insgesamt liegt demnach die Rb-Konzentration an den Korngrenzen in einem Bereich von  $(0,015 + 0,01)$  at.% bis  $(0,05 \pm 0,01)$  at.%. Die Variation der Konzentration an den Korngrenzen kann verschiedene Ursachen haben. Liegt beispielsweise eine Korngrenze schräg in der Lamelle, so dass ihre Projektion in die Ebene senkrecht zum Synchrotronstrahl dessen Größe von etwa 50 nm übersteigt, so würde eine verminderte Konzentration gemessen werden. Neben der Messung selbst kann aber auch die Beschaffenheit der Korngrenze beeinflussen wie viel Rb sich dort ansammeln kann. Wie in Kapitel 7.4 gezeigt wurde, sammelt sich Rb an Random-Großwinkelkorngrenzen an. Random-Korngrenzen entstehen indem sich während des Absorberwachstums zwei Körner berühren, die eine mehr oder wenig beliebige Orientierung aufweisen können. Demnach kann auch die Morphologie der Korngrenze selbst stark variieren. Ausgehend von der gemessenen Rb-Konzentration kann nun die reale Konzentration an den Korngrenzen abgeschätzt werden. Der Durchmesser des Synchrotronstrahls betrug etwa 50 nm. Hingegen treten chemische Variationen an den Korngrenzen nur in einem Bereich von etwa 1 nm auf [25, 26]. Unter dieser Annahme sowie unter Ausschluss von Variationen der Lamellendicke, entspricht die mit Nano-XRF gemessene Rb-Konzentration einer realen Konzentration von  $(0,75 + 0,5)$  at.% bis  $(2,50 \pm 0,5)$  at.%, vorausgesetzt die Konzentration im Korninneren ist Null. Dieses Ergebnis stimmt hervorragend mit APT-Messungen für Korngrenzen, die Na enthalten, überein, bei denen eine Na-Konzentration in einem Bereich von 0,9 bis 3,5 at.% detektiert wurde [25, 30, 32, 33].

Abgesehen von der erhöhten Rb-Konzentration an Random-Großwinkelkorngrenzen ist in Abbildung 7.6a ein Bereich mit ebenfalls signifikant erhöhter Rb-Konzentration, der scheinbar im Korninneren liegt, zu sehen. Das von dieser Stelle extrahierte Linienprofil (schwarzer Pfeil in Abbildung 7.6a), welches in Abbildung 7.6c dargestellt ist, zeigt eine Konzentration von ungefähr 0,02 at.%. Bei dem Vergleich dieses Bereiches mit Abbildung 7.3 lässt sich keine Korrelation mit der Struktur finden. Weder in den STEM-Bildern noch im EBSD-Bild in Abbildung 7.3 sind Auffälligkeiten in diesem Bereich zu sehen. Daraus folgt, dass die erhöhte Rb-Konzentration wahrscheinlich von einer Korngrenze stammt, deren Ebene senkrecht zum einfallenden Synchrotronstrahl liegt und die sich extrem nah an einer der beiden Lamellenoberflächen befindet, da das angrenzende Korn weder in den STEM- noch in der EBSD-Messung detektiert wurde. Eine einfache Abschätzung stützt diese These der senkrecht zum Synchrotronstrahl orientierten Korngrenzebene. Von einer parallel zum einfallenden Strahl orientierten Korngrenzebene würde für einen Pixel ein Korngrenzenvolumen von  $(1 \text{ nm} \cdot 50 \text{ nm} \cdot 190 \text{ nm})$  erfasst werden. Wie schon weiter oben erwähnt, hat die Lamelle eine Dicke von et-

wa 190 nm, der Synchrotronstrahl einen Durchmesser von etwa 50 nm und chemische Änderungen an einer Korngrenze beschränken sich auf eine Breite von 1 nm. Für eine Korngrenze mit einer Ebene, die senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl positioniert ist, würde ein Volumen von  $(1 \text{ nm} \cdot 50 \text{ nm} \cdot 50 \text{ nm})$  erfasst werden. Das Verhältnis der beiden Volumina liefert 3,8. Das Verhältnis der gemessenen Konzentrationen ergibt  $(0,05 \pm 0,01)/(0,02 \pm 0,01) = 2,5 \pm 1,5$ . Somit passt das Volumenverhältnis mit dem Konzentrationsverhältnis im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Dazu kommt noch, dass je nach Beschaffenheit der Korngrenze eine Variation der Rb-Konzentration möglich ist. Aufgrund dieser Überlegungen ist die Erklärung, dass es sich bei dem Bereich mit erhöhter Rb-Konzentration um eine Korngrenze handelt, sehr wahrscheinlich.

Die Rb-Konzentration an den hochsymmetrischen  $\Sigma 3$ -Korngrenzen liegt unter der Nachweisgrenze von 0,015 at.%. Eine eventuelle Ausnahme bildet die im EBSD-Bild in Abbildung 7.3d weiß markierte Korngrenze. Diese Korngrenze konnte im Rahmen der Messgenauigkeit nicht eindeutig klassifiziert werden. Fest steht aber, dass wenn sie eine  $\Sigma 3$ -Korngrenze ist, ihre Misorientierung sehr wahrscheinlich deutlich mehr von der idealen Misorientierung abweicht, da die Winkelabweichung zwischen idealer und gemessener Misorientierung im Bereich von 4,4 bis 11,5° liegt, wohingegen die Winkelabweichung für die meisten hier klassifizierten  $\Sigma 3$ -Korngrenzen im Bereich von 0,5 bis 5,0° liegt. Die weiß markierte Korngrenze weist also mit hoher Wahrscheinlichkeit eine geringere Symmetrie auf als die eindeutig klassifizierten  $\Sigma 3$ -Korngrenzen. Hinzu kommt noch die Möglichkeit, dass die im Absatz davor behandelte, senkrecht zum primären Röntgenstrahl orientierte Korngrenze über der weiß markierten liegen könnte.

### **Rubidium an der CIGS/MoSe<sub>2</sub>-Grenzfläche**

Die Rb-ROI-Karte in Abbildung 7.3b zeigt neben der Anreicherung von Rb an den Korngrenzen auch eine Anreicherung im Bereich zwischen Absorber und Mo-Rückkontakt. Die Rb- und Se-Verteilungen sind an diesem Bereich als Überlagerung in Abbildung 7.6d zu sehen. Um die Grenzfläche möglichst gut sichtbar zu machen, ist hier die absolute Rb-Konzentration dargestellt, also die Konzentration, die man nach der Anpassung der Spektren erhält ohne dass eine Normierung auf die Summe aller im Absorber vorhandenen Elemente erfolgt. Das Se-Signal entspricht der Se-Konzentration in Atomprozent. Für beide Signale wurde der Kontrast für eine optimale Darstellung der Grenzfläche angepasst. Das vermeintliche Rb-Signal in der Mo-Schicht stammt nicht von Rb, sondern von Pt infolge elastischer Streuung und sekundärer Anregung. Dabei wird ein Teil des Primärstrahls elastisch vom Mo-Rückkontakt in z.B. die Pt-Schutzschicht gestreut, wo Pt-L-Fluoreszenz erzeugt wird. Außerdem kann ein Teil der Mo-K-Fluoreszenzstrahlung wiederum Pt-L-Fluoreszenz hervorrufen. Sowohl die elastische Streuung als auch die sekundäre Anregung findet auch im Absorber statt. Al-

lerdings ist die Streuung am Mo stärker aufgrund der höheren Ordnungszahl und auch die sekundäre Anregung ist in der Mo-Schicht höher, da im Absorber lediglich In die entsprechenden Pt-L-Linien anregen kann. Abbildung 7.2f zeigt ein über 15 Pixel summiertes Spektrum, extrahiert aus dem Rückkontakt. Die Anpassung dieses Spektrums ergibt eine Rb-Konzentration, die unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

Das Maximum der Se-Konzentration in 7.6d stammt von der MoSe<sub>2</sub>-Schicht, die offensichtlich eine höhere atomare Se-Konzentration hat als der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Absorber. Durch die Überlagerung des Rb- mit dem Se-Signal in 7.6 ist deutlich ersichtlich, dass sich Rb überwiegend direkt oberhalb der MoSe<sub>2</sub>-Schicht anreichert. Das bedeutet, dass sich das Rb direkt an der Grenzfläche zwischen Absorber und MoSe<sub>2</sub> ansammelt. Die Anpassung des aus der Rb-enthaltenen Schicht extrahierten Spektrums, welches in Abbildung 7.2d dargestellt ist ergibt eine Rb-Konzentration von  $(0,03 \pm 0,02)$  at.%<sup>4</sup>. Der Fehler ist hier höher, da für die Grenzfläche keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden kann, welche Elemente wirklich an der gemessenen Stelle vorhanden sind, also nur die Absorberelemente oder nur Mo und Se oder alles zusammen<sup>5</sup>.

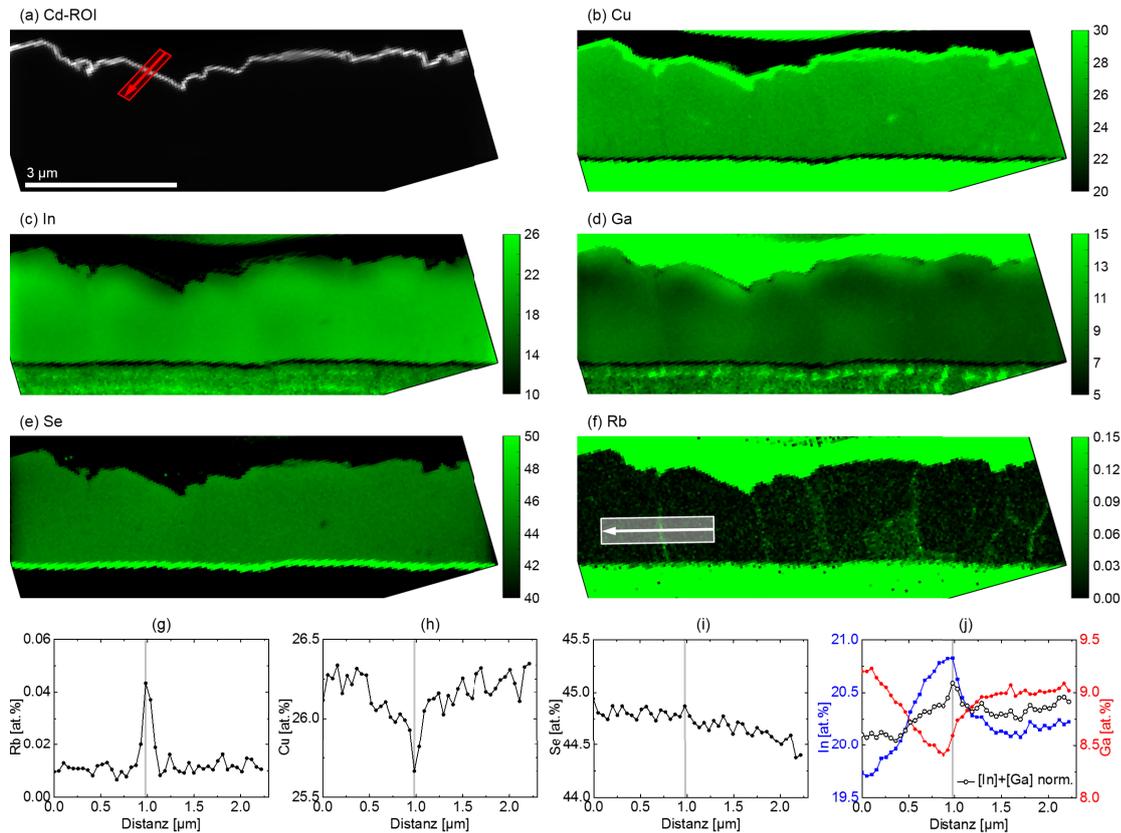
Durch den hier erbrachten Nachweis von Rb an der CIGS/MoSe<sub>2</sub>-Grenzfläche konnte erstmalig ein Alkali-Element an dieser Grenzfläche orts aufgelöst detektiert werden. Yoon et al. fanden eine Reduktion des Kontaktwiderstandes an der CIGS/Mo-Grenzfläche [199], hervorgerufen durch den Einbau von Na. Sie führten dieses Verhalten zurück auf eine Reduzierung der Barriere an der CIGS/MoSe<sub>2</sub>-Grenzfläche, was durch eine verstärkte Dotierung von entweder der CIGS- oder der MoSe<sub>2</sub>-Schicht hervorgerufen wird. Es ist anzunehmen, dass das hier an der Grenzfläche detektierte Rb in ähnlicher Weise zu einer Reduzierung des Kontaktwiderstandes führen könnte. Dafür spricht auch, dass der in Abbildung 7.1 für die Rb-freie Referenz beobachtete Effekt des "roll-over" für die Rb-enthaltene Probe gänzlich verschwindet. Somit ist eine weitere Erklärung für den positiven Einfluss einer RbF-Nachbehandlung gefunden.

## 7.6 Verteilung der Elemente

Zusätzlich zum Rb lassen sich natürlich auch die Verteilungen der anderen Elemente analysieren. In Abbildung 7.7b bis f sind die Konzentrationskarten der vier Absorberelemente und von Rb in Atomprozent dargestellt. Die Werte wurden durch Anpassung der Daten der ersten Messung gewonnen. Dabei wurden die summierten Spektren aller sechs Detektoren pixelweise angepasst. Anschließend wurde für jeden Pixel die Konzentration gemäß  $[X]/([Cu] + [In] + [Ga] + [Se] + [Rb])$  berechnet, wobei für X das ent-

<sup>4</sup>Es handelt sich hierbei um die direkt gemessene Konzentration. Der Durchmesser des Synchrotronstrahls wurde nicht berücksichtigt.

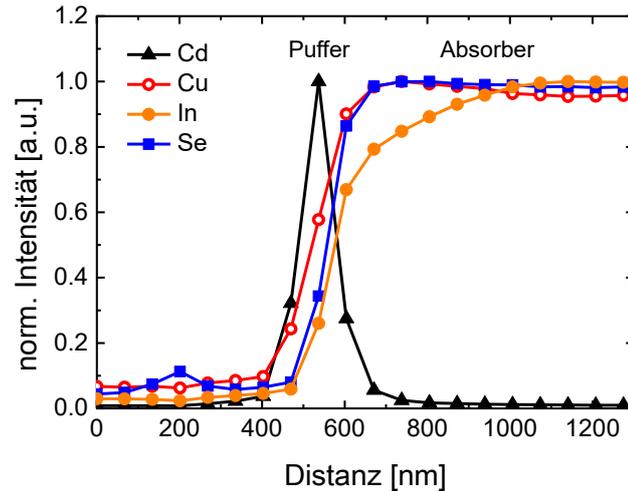
<sup>5</sup>An der Grenzfläche kommen auch die Effekte der elastischen Streuung und der sekundären Anregungen stärker zum Tragen, sodass das in jedem Fall alle genannten Elemente im Spektrum auftauchen. Dazu kommt, dass hier keine Aussage darüber getroffen werden kann, wie genau die Grenzfläche aussieht (Rauheit, Durchmischung).



**Abbildung 7.7:** Verteilung der Elemente einer Lamelle, präpariert aus einer mit RbF nachbehandelten CIGS-Solarzelle. Die Cd-ROI-Karte ist in (a) dargestellt. Dabei wurden für jeden Pixel alle Ereignisse im Energieintervall von 22,7 bis 23,5 keV integriert. Entlang des roten Pfeiles wurden für Cd, Cu, In und Se Linienprofile aus den hier nicht gezeigten Intensitätskarten extrahiert und in Abbildung 7.8 dargestellt. Konzentrationskarten angegeben in Atomprozent für die Absorberelemente Cu, In, Ga und Se (b)-(e) sowie Rb (f). Der Skalenbalken in (a) gilt ebenfalls für die Abbildungen (b) bis (f). Aus den Konzentrationskarten (b)-(f) wurden an einer Korngrenze Linienprofile extrahiert, was durch den weißen Pfeil in (f) gekennzeichnet ist. Die Linienprofile wurden über 500 nm gemittelt und sind in (g) bis (j) dargestellt. Die schwarze Kurve in (j) ist die Summe aus dem In- und dem Ga-Profil, welche aus Darstellungsgründen um eine Konstante subtrahiert wurde. Die graue vertikale Gerade in den Linienprofilen zeigt die Lage der Korngrenze an.

sprechende Element Cu, In, Ga, Se oder Rb einzusetzen ist. Wie schon zuvor erwähnt war die Totzeit der Detektoren bei dieser Messung zu hoch, weshalb eine quantitative Analyse dieser Daten keine zweifelsfreien Ergebnisse liefern kann. Für qualitative Aussagen können die Daten dennoch herangezogen werden. Sie eignen sich sogar besser für relative Aussagen, wie z.B. dem Vergleich von Konzentrationen im Korn und an den Korngrenzen, da bei dieser Messung die Intensität des Primärstrahls deutlich höher war, was zu einer höheren Intensität der Fluoreszenzstrahlung und somit zu einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt.

Die Konzentration der Elemente ist in Abbildung 7.7b bis f dargestellt. Den Bereichen außerhalb des Absorbers werden auch Konzentrationen zugeschrieben, obwohl dort



**Abbildung 7.8:** Linienprofile, extrahiert entlang der Oberfläche der mit RbF behandelten Probe. Die Linienprofile wurden aus den Intensitätskarten von Cd, Cu, In und Se extrahiert. Die Intensitätskarten wurden durch Anpassen der Nano-XRF-Spektren jedes einzelnen Pixels gewonnen und haben somit mehr Aussagekraft als ROI-Karten. Die genaue Position der extrahierten Linienprofile ist in der Cd-ROI-Karte in Abbildung 7.7a durch den roten Pfeil markiert.

nicht zwangsläufig das entsprechende Element vorliegen muss. Beispielsweise stammt ein erhöhtes Cu-Signal im Rückkontakt in Abbildung 7.7b von elastischer Streuung bzw. sekundärer Fluoreszenz. Das starke Signal in der Ga-Karte in d oberhalb des Absorbers entstammt der Pt-Schutzschicht, die neben Pt auch Ga aufgrund der FIB-Präparation enthält. Außerdem überlappen die Ga  $K_{\alpha}$ -Linien mit den Pt-L-Linien. An der Grenzfläche zwischen Absorber und Rückkontakt ist ein erhöhtes Se-Signal sichtbar, welches in der Cu-, der In- und der Ga-Karte lediglich als stark reduziertes Signal sichtbar ist. Dieses Signal ist der MoSe<sub>2</sub>-Schicht zuzuordnen, die sich während der Absorberabscheidung zwischen Absorber und Rückkontakt bildet [78]. Offensichtlich enthält MoSe<sub>2</sub> kein Cu, In oder Ga und besitzt eine höhere Atomkonzentration an Se als Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>.

Eine weitere Auffälligkeit zeigt sich scheinbar an der Absorberoberfläche, welche eine Anreicherung an Cu zeigt, was deutlich in Abbildung 7.7b zusehen ist. Die anderen Absorberelemente In, Ga und Se sind in dieser Schicht in den Abbildungen 7.7c-e nicht präsent. Der Grund für die scheinbar erhöhte Konzentration ist die Absenz von In, Ga und Se, da dadurch der Nenner in  $[Cu]/([Cu] + [In] + [Ga] + [Se] + [Rb])$  kleiner ist als im Inneren des Absorbers. Ein Vergleich mit der Cd-ROI-Karte<sup>6</sup> in Abbildung 7.3a ergibt, dass sich das Cu-Signal mit dem Cd-Signal überlagert. Durch das Extrahieren von Linienprofilen an der Oberfläche ist dieser Sachverhalt noch deutlicher zu sehen. Es wurden Linienprofile der Cd-, Cu-, In- und Se-Intensität an der durch den roten Pfeil in Abbildung 7.7a gekennzeichneten Stelle extrahiert und in Abbildung 7.8 aufgetragen.

<sup>6</sup>Da hier nur die räumliche Lage des Cd-Signals von Bedeutung ist, wird auf die Angabe einer Cd-Konzentration verzichtet.

Die Linienprofile wurden über eine Breite von 250 nm gemittelt und für eine bessere Vergleichbarkeit, auf das jeweilige Maximum normiert. Die reduzierte In-Intensität von 600 nm bis 1000 nm, ist bedingt durch den gewollten Anstieg des GGI-Verhältnisses am pn-Übergang. Weiter tief im Absorber hat die normierte Intensität für Cu, In und Se die gleiche Höhe und einen konstanten Verlauf. Anders verhält es sich am Übergang vom Absorber zum Puffer. Offensichtlich reicht die Cu-Intensität im Gegensatz zu der von In und Se deutlich in die CdS-Schicht an. Das ist ein Hinweis darauf, dass Cu in den Puffer eindiffundiert ist. Eine Cu-Diffusion in den Puffer wurde auch schon von Abou-Ras et al. beobachtet [17, 100]. Cu bewirkt im Puffer eine Erhöhung der Photoleitfähigkeit [100]. Um allerdings die erhöhte Cu-Intensität zweifelsfrei erklären zu können, sind Messungen mit deutlich höherer Ortsauflösung nötig.

Die Abbildungen 7.7c und d zeigen die Verteilung von In bzw. Ga. Im Gegensatz zur lateral über den Absorber homogenen Verteilung von Cu und Se weist die In- und Ga-Verteilung deutlich sichtbare Variationen auf. Dabei antikorrelieren die beiden Verteilungen. Eine Modifizierung der Oberfläche aufgrund der RbF-Nachbehandlung wird für Ga und In hier nicht beobachtet. Außerdem ist der Ga-Gradient auch deutlich flacher als im Falle der Weltrekordzelle [6] oder der Hocheffizienz zelle in Kapitel 6.2. An dieser Stelle soll nicht weiter auf den Galliumgradienten eingegangen werden, da dieser für diese Probe nicht optimiert wurde.

Um zu untersuchen ob es zusätzlich zur Anreicherung von Rb an den Korngrenzen auch noch weitere stöchiometrische Auffälligkeiten gibt, wurden aus den Konzentrationskarten in Abbildung 7.7b bis f Linienprofile über eine Korngrenze extrahiert, was in Abbildung 7.7f durch einen weißen Pfeil markiert ist. Die Linienprofile wurden über eine Breite von 500 nm gemittelt und sind in den Abbildungen 7.7g bis j aufgetragen. Die graue vertikale Gerade in den Linienprofilen gibt die Lage der Korngrenze an. Es handelt sich bei dieser Korngrenze um eine Random-Großwinkelkorngrenze mit einem Misorientierungswinkel von  $33^\circ$ . Es ist sowohl in der Konzentrationskarte in Abbildung 7.7f als auch in dem daraus extrahierten Linienprofil in g sehr gut sichtbar, dass sich Rb an dieser Korngrenze anreichert. Zusätzlich zur Rb-Anreicherung zeigen auch andere Elemente eine Abweichung der Zusammensetzung von der im Korninneren. So ist die Cu-Konzentration an der Korngrenze (h) deutlich reduziert. Die Se-Konzentration (i) weist keine messbaren Änderungen an der Korngrenze auf. Abbildung 7.6 j zeigt das Indium- (blau) und das Ga (rot)-Profil. Im Bereich von etwa 500 nm vor bis etwa 200 nm nach der Korngrenze ist die In-Konzentration erhöht und die Ga-Konzentration reduziert. Diese Variation übersteigt deutlich die räumliche Ausdehnung der Korngrenze und erschwert es einen möglichen Unterschied zwischen Korninnerem und Korngrenze zu erkennen. Aus diesem Grund zeigt die schwarze Kurve die Summe aus der In- und Ga-Konzentration. Aus Darstellungsgründen wurde von der Summe ein konstanter Wert abgezogen, was aber keinen Einfluss auf den Verlauf des Graphen hat. Die Summe sollte idealer Weise konstant sein. Der generelle Anstieg von von links

nach rechts in Abbildung 7.7j kann durch den Übergang von einem Korn zum anderen stammen. Er könnte aber auch durch eine mögliche Abschirmung durch die dickeren Ränder der Lamelle, was zu systematischen Fehlern bei der Konzentrationsberechnung führt, hervorgerufen werden. Das ist hier aber nicht von Bedeutung. Entscheidend ist, dass die Summe ein signifikantes Maximum genau an der Korngrenze aufweist. Ein genauerer Blick auf das Ga- und In-Profil zeigt, dass genau an dieser Stelle die Ga-Konzentration ansteigt, während die In-Konzentration auf einem hohen Wert bleibt und nicht, wie es zu erwarten wäre, abfällt. Daraus folgt direkt, dass die In-Konzentration an der Korngrenze erhöht ist. Die hier detektierte Antikorrelation zwischen Cu und In wurde auch schon von anderen Arbeitsgruppen an Random-Korngrenzen nachgewiesen und lässt sich damit erklären, dass sich In als Substitutionsatom auf Cu-Plätzen einbaut [18, 25, 26, 33, 146]. Möglicherweise kommt es an den Random-Korngrenzen auch zu Bildung von RbInSe<sub>2</sub> und somit zu deren Passivierung, was auf Grundlage von DFT-Rechnungen recht wahrscheinlich ist [185].

## 7.7 Zusammenfassende Diskussion

In diesem Kapitel wurde der Einfluss einer RbF-Nachbehandlung auf CIGS-Solarzellen erläutert. Um den Einfluss von Rb separat, ohne die Anwesenheit anderer Alkali-elemente untersuchen zu können, wurde eine CIGS-Solarzelle untersucht, die auf einem Alkali-freien Substrat gewachsen und anschließend einer Nachbehandlung mit RbF unterzogen wurde. Anhand von J-V-Kennlinien konnte nachgewiesen werden, dass die Leerlaufspannung durch das eingebrachte Rb um 188 meV ansteigt, was letztendlich zur einer Erhöhung des Wirkungsgrades um 2,4 % absolut geführt hat. Damit ist der positive Effekt einer RbF-Nachbehandlung eindeutig nachgewiesen. Um die Ursachen des positiven Effektes einer RbF-Nachbehandlung zu ermitteln, wurde aus der Probe, die dem Nachbehandlung unterzogen wurde, mittels FIB eine 190 nm dünne Querschnittslamelle, wie in Kapitel 4 beschrieben, heraus präpariert. Anschließend wurde die Lamelle mit einer Kombination aus Nano-XRF und elektronenmikroskopischen Verfahren charakterisiert. Dadurch konnte die Zusammensetzung in Korrelation mit strukturellen und optoelektronischen Eigenschaften studiert werden.

Es zeigt sich, dass Rb von der Absorberoberfläche entlang der Korngrenzen zum Rückkontakt diffundiert. Die Rb-Konzentration im Korninneren liegt unter der Nachweisgrenze von 0,015 at.%. Ferner wurde nachgewiesen, dass sich Rb an schädlichen Random-Großwinkelkorngrenzen ansammelt und diese sehr wahrscheinlich passiviert. Im Gegensatz dazu befindet sich Rb nicht an hochsymmetrischen  $\Sigma$ 3-Korngrenzen. Zusätzlich zur Passivierung der schädlichen Random-Großwinkelkorngrenzen, passiviert Rb vermutlich auch Versetzungen. Unterstützt wird diese Vermutung durch den Nachweis von Rb an einem Versetzungskern. Die Anreicherung von Rb am Rückkontakt konnte genau an der Grenzfläche zwischen dem Absorber und der MoSe<sub>2</sub>-Schicht lo-

kalisiert werden. Dort bewirkt das Rb wahrscheinlich eine Verminderung des Kontaktwiderstandes. Diese Vermutung wird durch die elektrischen Messungen gestützt. Damit wurden drei mögliche positive Effekte einer RbF-Nachbehandlung gefunden. Offen bleibt noch die Frage, warum die Wirkung von Rb die anderer Alkalielemente, wie Na und K, übertrifft, obwohl es auf ähnliche Weise die Korngrenzen, Versetzungen und die CIGS/MoSe<sub>2</sub>-Grenzfläche beeinflusst. Eine Möglichkeit wäre, dass Rb zwar auf ähnliche Weise wirkt, es allerdings die Korngrenzen und die Versetzungen besser passiviert bzw. den Kontaktwiderstand der CIGS/MoSe<sub>2</sub>-Grenzfläche weiter herabsetzt als Na und K. Das kann hier allerdings nur spekuliert werden. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass ein zusätzlicher Effekt für die Überlegenheit von Rb verantwortlich ist. Es ist bereits bekannt, dass eine KF-Nachbehandlung zu besseren Wirkungsgraden führt als eine mit NaF, da es zu einer positiven Modifizierung des pn-Übergangs an der Grenzfläche zwischen Absorber und Puffer kommt [137]. Der Logik folgend, darf also vermutet werden, dass aufgrund der steigenden Atommasse von Na zu K zu Rb, eine Nachbehandlung mit RbF eine bessere Modifizierung des pn-Übergangs als eine mit KF bewirkt. Beweisen lässt sich dies für die hier untersuchte Probe nicht, da die Rb-Konzentration an der Oberfläche hier durch die aufgebrauchte Pt-Schutzschicht nicht charakterisiert werden konnte auf Grund der Überlagerung von Pt-L und Rb-K-Linien. Außerdem wird hier nicht der günstige Fall einer Cu- und Ga-verarmten Oberfläche, wie es für eine Nachbehandlung mit KF bekannt ist [12, 135, 137, 140], beobachtet. Es wurden allerdings Hinweise einer Diffusion von Cu in die Cd-Schicht gefunden. Darüber hinaus konnte an einer Random-Korngrenze zusätzlich zur Ansammlung von Rb eindeutig eine Cu-Verarmung bei gleichzeitiger In-Anreicherung nachgewiesen werden.

Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels sind in [Schöppe et al., Nano Energy (2017), akzeptiert und online abrufbar unter <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.10.063>] veröffentlicht.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Inhomogenitäten der Zusammensetzung im Bereich verschiedener Größenskalen im Absorber von CIGS-Solarzellen untersucht. Dazu wurde ein neuer methodischer Ansatz entwickelt, bei dem aus den zu untersuchenden Proben dünne Querschnittslamellen mittels FIB präpariert wurden, die anschließend anhand von synchrotron-basierter XRF hinsichtlich ihrer lokalen Zusammensetzung charakterisiert wurden. Durch die Kombination von Nano-XRF mit einer Vielzahl elektronenmikroskopischer Verfahren kann die lokale Zusammensetzung mit mikrostrukturellen und optoelektronischen Eigenschaften korreliert werden. Dieser neue Ansatz wurde auf drei aktuell relevante Themen der CIGS-Forschung angewendet:

- Der Einfluss der Temperatur während der ersten Stufe der Selenisierung bei sequentiell prozessierten CIGS-Solarzellen.
- Die Charakterisierung von mit KF nachbehandelten CIGS-Solarzellen.
- Die Erklärung des positiven Effektes einer Nachbehandlung mit RbF auf CIGS-Solarzellen.

In Kapitel 5 wurde der Einfluss der Selenisierungstemperatur auf die lokale Zusammensetzung von CIGS-Solarzellen untersucht, die sequentiell und unter Anwendung einer zweistufigen Selenisierung hergestellt wurden [44–46]. Dazu wurde aus zwei Proben, deren Herstellung sich lediglich in der Wahl der Temperatur während der ersten Stufe der Selenisierung unterscheidet, je eine Lamelle mittels FIB präpariert. Anschließend wurden die Lamellen anhand von synchrotron-basierter Nano XRF sowie Elektronenmikroskopie charakterisiert. Damit wurde das erste Mal synchrotron-basierte XRF auf CIGS-Lamellen angewendet. Es konnten alle Elemente der Solarzelle, bis auf die leichten wie Na und S, nachgewiesen und den entsprechenden Schichten der Lamelle zugeordnet werden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass unter Verwendung einer geeigneten Kalibrierprobe das GGI-Verhältnis quantifiziert werden kann. Geeignet, heißt dabei, dass die Kalibrierprobe idealerweise ebenfalls eine CIGS-Solarzelle mit bekannter integraler Zusammensetzung ist. Der Vergleich der Resultate der Nano-XRF-Messungen der beiden untersuchten Lamellen ergibt, dass eine höhere Temperatur während der ersten Stufe der Selenisierung zu einem homogenen GGI-Verhältnis über der Tiefe des Absorbers führt. Der integrale Wert des GGI bleibt dabei unverändert. Somit bewirkt das homogene GGI-Profil eine erhöhte Ga-Konzentration am pn-Übergang, was einer

Aufweitung der Bandlücke von 1,11 eV auf 1,15 eV entspricht. Dadurch verringert sich die Rekombination in der Raumladungszone, wodurch es zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung um 70 meV kommt. Gleichzeitig verringert sich die Kurzschlussstromdichte auf Grund der reduzierten Absorption langwelliger Photonen und dem fehlenden Anstieg des Leitungsbandminimums zum Rückkontakt hin. Neben der tiefenabhängigen Variation des GGI-Verhältnisses konnten auch laterale Variationen des GGI in der Größenordnung von 0,01 bis 0,02 detektiert werden. Der Vergleich der beiden Lamellen zeigt, dass die höhere Selenisierungstemperatur zusätzlich zur Homogenisierung des GGI-Tiefenprofils auch eine Reduzierung der lateralen Inhomogenitäten bewirkt. Im Gegensatz dazu hat die Selenisierungstemperatur keinen Einfluss auf die laterale Verteilung des CGI-Verhältnisses, welches für beide Temperaturen einen homogenen Verlauf zeigt. Insgesamt überwiegen die positiven Effekte der erhöhten Selenisierungstemperatur, was in einem Anstieg der Effizienz um 1 % absolut resultiert. Somit wurden wichtige Erkenntnisse für die Optimierung des sequentiellen Prozesses ohne Schwefel gewonnen. Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels sind in [Schöppe et al., Appl. Phys. Lett. **106**, 013909 (2015)] veröffentlicht.

In Kapitel 6 wurde die neu entwickelte Methode, dünne CIGS-Lamellen mittels Nano-XRF zu charakterisieren, angewendet, um den Einfluss einer KF-Nachbehandlung auf sequentiell hergestellte CIGS-Solarzellen zu untersuchen. Dazu wurde aus zwei Proben, die auf die gleiche Weise hergestellt wurden und sich lediglich in der Dicke der aufgetragenen KF-Schicht unterschieden, je eine Lamelle präpariert und mittels Nano-XRF charakterisiert.

Sowohl stellenweise an der Oberfläche sowie auch an Korngrenzen konnten Variationen der Zusammensetzung gegenüber dem Korninneren nachgewiesen werden. Es zeigt sich, dass die Oberfläche eine Cu-Verarmung aufweist und dass eine dickere KF-Schicht diesen Effekt verstärkt. Bei einer Dicke der KF-Schicht von 23 nm konnte eine kleine Erhöhung der Leerlaufspannung um 10 mV festgestellt werden, die möglicherweise von einer passivierten Absorberoberfläche und passivierten Korngrenzen herrührt. Eine größere Dicke der KF-Schicht hat allerdings eine Verschlechterung aller elektrischen Parameter zur Folge. Es konnten deutlich größere Bereiche mit einer Cu-Verarmung an der Oberfläche sowie eine stark inhomogene Morphologie der CdS-Schicht beobachtet werden. Scheinbar hat hier eine dickere KF-Schicht zur vermehrten Bildung oder zur Verstärkung bereits vorhandener Inhomogenitäten an der Absorberoberfläche geführt. Außerdem konnten die Ergebnisse der Nano-XRF-Messungen mit strukturellen Eigenschaften korreliert werden. Beispielsweise konnte ein erhöhtes Cd-Signal an zwei scheinbaren Korngrenzen, die ebenfalls eine Cu-Verarmung zeigen, mittels TEM darauf zurückgeführt werden, dass die Lösung während des CBD-Bades in diese scheinbaren Korngrenzen hineinfließt und es dort zur Abscheidung von CdS kam. Es darf spekuliert werden, dass die Cu-Verarmung durch die Behandlung mit KF hervorgerufen wurde.

---

Ergänzend zu den Untersuchungen an den sequentiell prozessierten Solarzellen wurde eine mit KF nachbehandelte, Hocheffizienz-Zelle, die mittels Koverdampf am ZSW hergestellt wurde, charakterisiert. Dabei zeigt sich, dass die Hocheffizienz-Solarzelle, im Gegensatz zu den sequentiell prozessierten Zellen, eine homogenere Oberfläche sowie deutlich weniger ausgeprägte laterale Inhomogenitäten der Ga- und In-Konzentration aufweist. An einigen Korngrenzen konnte zudem eine Antikorrelation der Konzentrationen von Cu und In detektiert werden. Dabei ist immer Cu verarmt und In angereichert. Durch die komplementäre Charakterisierung mittels EBSD konnten die Korngrenzen klassifiziert werden. Dabei zeigt sich, dass die Variationen der Zusammensetzung nur an Random-Korngrenzen und nicht an  $\Sigma 3$ -Zwillingen gefunden wurden.

In Kapitel 7 wurde der Einfluss einer RbF-Nachbehandlung auf am ZSW hergestellte CIGS-Solarzellen untersucht. Um die Effekte von Rb in CIGS isoliert von den Einflüssen anderer Alkalimetalle untersuchen zu können, wurde aus einer CIGS-Solarzelle (ohne Fensterschicht), die auf einem mit Mo beschichtetem alkalifreiem Substrat abgeschieden wurde, eine dünne Lamelle präpariert. Anschließend wurde die Lamelle mittels einer Kombination aus Nano-XRF und verschiedenen komplementären elektronenmikroskopischen Verfahren hinsichtlich ihrer lokalen Zusammensetzung, ihrer Mikrostruktur und ihren optoelektronischen Eigenschaften charakterisiert. Ferner wurden die so erhaltenen Ergebnisse mit denen aus elektrischen Messungen an fertig prozessierten Solarzellen korreliert.

Durch die kombinierte Anwendung der einzelnen Messverfahren wurden entscheidende Aspekte des positiven Effekts von Rb in CIGS aufgedeckt. Es ist gelungen, Rb erstmalig orts aufgelöst in CIGS nachzuweisen und sogar zu quantifizieren. Mehr noch, es konnte gezeigt werden, dass Rb an schädlichen Random-Korngrenzen und Versetzungskernen segregiert, welche es sehr wahrscheinlich passiviert, was zusammen mit der durch das eingebrachte Rb erhöhten Ladungsträgerkonzentration zu einer signifikanten Erhöhung der Leerlaufspannung um 188 meV führt. Außerdem sammelt sich Rb an der Grenzfläche zwischen dem Absorber und der MoSe<sub>2</sub>-Schicht an, wo es sehr wahrscheinlich eine Verminderung des Kontaktwiderstandes bewirkt. Das fehlende Abknicken der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie bei Spannungen oberhalb der Leerlaufspannung für die mit RbF behandelte Solarzelle bekräftigt diese Hypothese. An den hochsymmetrischen  $\Sigma 3$ -Korngrenzen und im Korninneren liegt die Rb-Konzentration unter der Nachweisgrenze von 0,015 at.%. Die wichtigsten Ergebnisse dieses Artikels sind in [Schöppe et al., Nano Energy (2017), akzeptiert und online abrufbar unter <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.10.063>] veröffentlicht.

In Rahmen dieser Arbeit wurde erfolgreich ein neuer methodischer Ansatz entwickelt, dünne FIB-Lamellen mittels Nano-XRF zu charakterisieren. Dieser Ansatz konnte erfolgreich auf drei aktuell relevante Themen der CIGS-Forschung angewendet werden.

Darüber hinaus konnten deutlich die Vorteile von Nano-XRF an Lamellen gezeigt werden. Die neue Methodik bietet die Möglichkeit mit einer sehr guten Ortsauflösung von etwa 50 nm die lokale Zusammensetzung zu untersuchen. Dabei können auf Grund der hohen Brillanz des anregenden Synchrotronstrahls sogar Variationen der Zusammensetzung an den Korngrenzen detektiert werden, die sonst typischerweise nur mit Verfahren, die eine Ortsauflösung im Subnanometerbereich besitzen, wie STEM-EDX, STEM-EELS oder APT, gemessen werden können. Außerdem kann im Gegensatz zu den eben genannten Verfahren ohne weiteres ein deutlich größerer Bereich einer kompletten Solarzellen von 5 bis 9  $\mu\text{m}$  untersucht werden. Dadurch wird die Zusammensetzung von verschiedenen Korngrenzen, aber auch von verschiedenen Bereichen im Korninneren mehrerer Körner zugänglich. Des Weiteren ist die Analyse mittels Nano-XRF zerstörungsfrei, wodurch auch im Anschluss an eine solche Messung verschiedene komplementäre Messverfahren auf die Lamelle angewendet werden können, wie es hier für SEM, STEM, TEM, EBSD und CL gezeigt wurde. Nano-XRF an Lamellen stellt somit eine starke Ergänzung zu den oben genannten Methoden dar.

Abschließend soll hier noch ein kurzer Ausblick gegeben werden, welche neuen Möglichkeiten und Fragestellungen sich nach dieser Arbeit ergeben. Der positive Effekt einer RbF-Nachbehandlung für sich allein wurde hier erklärt. Im nächsten Schritt sollte das Zusammenspiel von Rb mit den anderen Alkalimetallen untersucht werden, die über das Glas oder auch über zusätzliche Nachbehandlungen dem CIGS zugeführt werden. Außerdem liegt es nahe, da hier der Einfluss von K und Rb untersucht wurde, die gleiche Vorgehensweise auf mit CsF behandelte Proben anzuwenden. Um allerdings die Rolle der Alkalimetalle in CIGS-Solarzellen komplett verstehen zu können, müsste Klarheit darüber gewonnen werden in welcher Weise diese chemisch eingebaut sind. Bis jetzt konnte in dieser, aber auch in anderen Arbeiten die Position der Alkalimetalle zweifelsfrei bestimmt werden. So wurde hier beispielsweise eindeutig gezeigt, dass sich Rb an Random-Korngrenzen ansammelt. Jedoch erlauben Nano-XRF-Messungen sowie auch APT-Messungen keine direkte Aussage über die chemische Bindung der Alkalimetalle. Sie könnten auf einem Cu-Platz im CIGS eingebaut oder aber auch in Form einer schmalen Alkali-InSe<sub>2</sub>-Schicht gebunden sein. Das gleiche gilt auch für die anderen Variationen, wie beispielsweise die Cu-In-Antikorrelation. Möglicherweise lässt sich diese Fragestellung durch orts aufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie an CIGS-Lamellen klären.

Des Weiteren lassen sich die hier auf die Lamellen angewendeten Methoden noch um zusätzliche Verfahren, wie beispielsweise Elektronen- bzw. Röntgenstrahl-induzierte Strommessung [186, 200, 201] oder Kelvinsondenkraftmikroskopie [202], erweitern. Dadurch könnten viele verschiedene Informationen des selben Probenbereiches, wie die Zusammensetzung, die Mikrostruktur, die Rekombinationseigenschaften und weitere, gewonnen werden.

---

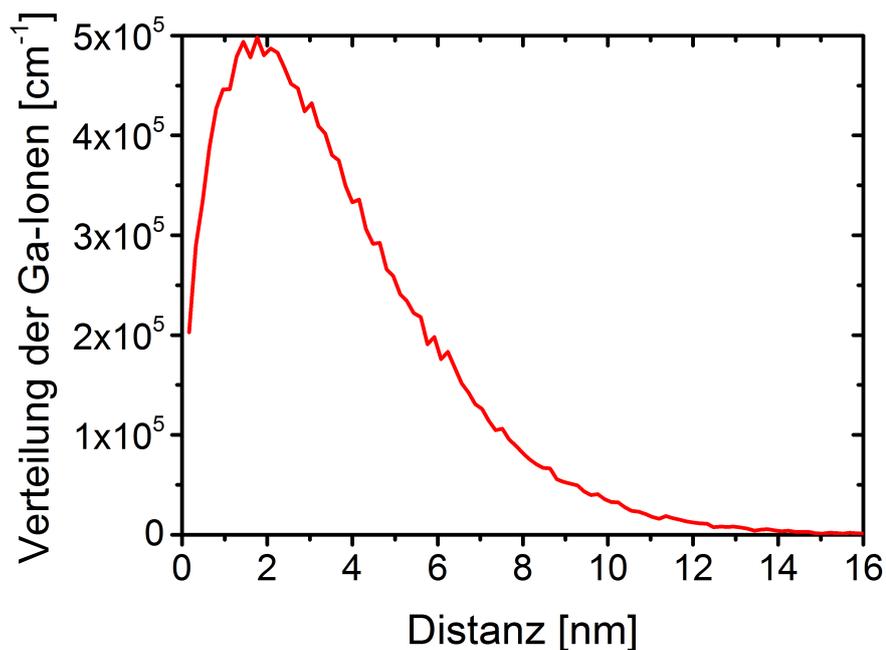
Darüber hinaus, lässt sich der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte methodische Ansatz ohne weiteres auf andere Materialsysteme übertragen, wie es bereits erfolgreich in [Schöppe et al., Appl. Phys. Lett. **110**, 043901 (2017)] an einer Kesterit-Probe demonstriert werden konnte. Dabei wurde eine nicht-stöchiometrische  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_4$ -Probe untersucht. Dieses Material ist wie CIGS ein mehrkomponentiger Halbleiter und wird ebenfalls als Absorbermaterial in Dünnschichtsolarzellen eingesetzt. Durch die Nano-XRF-Messung an einer Querschnittslamelle konnten verschiedene Sekundärphasen detektiert werden. Das zeigt, dass der hier entwickelte Ansatz auch auf Problemstellungen anderer Dünnschichtsysteme anwendbar ist.



# A Anhang

## A.1 Reichweite der Galliumionen

Die Simulation der Tiefenverteilung der Ga-Ionen erfolgte mit dem Monte-Carlo-Simulationsprogramm SRIM 2008 [203]. Simuliert wurde eine  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2)$ -Schicht mit einer Dichte von  $5,7 \text{ g/cm}^3$ . Für die Bindungsenergien wurden die von SRIM 2008 voreingestellten Werte übernommen (Deplazierungsenergie 25 eV; Gitterbindungsenergie 3 eV; Oberflächenbindungsenergie 3,52 eV für Cu, 2,49 eV für In, 2,82 eV für Ga und 2,14 eV für Se).



**Abbildung A.1:** Simulation der Ionenverteilung als Funktion der Tiefe simuliert mit SRIM 2008 [203] für 8 keV Ga unter  $1^\circ$  streifendem Einfall.

## A.2 Misorientierung der mit KF behandelten Probe K1

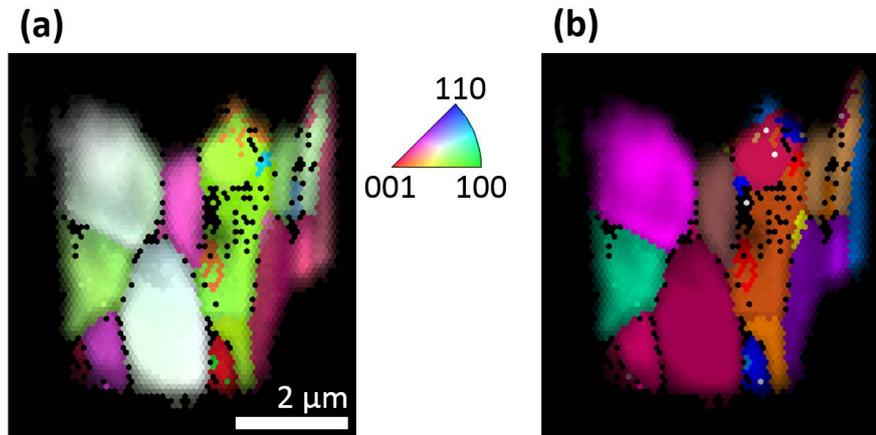
**Tabelle A.1:** Orientierung von vier Körnern einer sequentiell hergestellten CIGS-Solarzelle, die mit KF nachbehandelt wurde (Probe K1 aus Kapitel 6.1), bestimmt mit EBSD an einer dünnen Lamelle (siehe Abbildung 6.2). Die Orientierung der Körner, welche die Transformation vom ortsfesten Probenkoordinatensystem zum Kristallkoordinatensystems jedes Korns beschreibt, wird durch ein Tripel an Euler-Winkeln  $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$  angegeben.

Korn	$\varphi_1$ [°]	$\Phi$ [°]	$\varphi_2$ [°]
1	53.6	25.5	68.5
2	19.6	99.5	1.7
3	168.8	108.6	66.5
4	54.4	102.3	20.3

**Tabelle A.2:** Die aus den Euler-Winkeln in Tabelle A.1 errechnete Misorientierung zwischen den Körner a und b, wobei a bzw. b gleich 1, 2, 3 oder 4 sein kann. Die Misorientierung ist durch den Drehwinkel  $\Theta$  sowie der absoluten Drehrichtung  $[r_x, r_y, r_z]$  festgelegt. Aus der absoluten Drehrichtung wird der entsprechende ganzzahlige Richtungsvektor  $[u, v, w]_{tet}$  bestimmt. Die Abweichung zwischen idealer  $\Sigma 3$ -Misorientierung und experimentell bestimmter Misorientierung wird durch die Größe  $\Theta_d$  beschrieben.

Korn a	Korn b	$\Theta$ [°]	$r_x$	$r_y$	$r_z$	u	v	w	$\Theta_d$ [°]
1	2	78.4	-1.8971	0.4844	-0.0659	-4	1	0	37.7
1	2	104.5	1.8971	-0.0521	-0.3825	1	0	0	37.7
1	2	111.5	-0.7257	1.2234	1.2003	-6	10	5	37.7
1	2	114.2	1.1581	-1.2234	0.7002	3	-3	1	37.7
1	2	115.6	-1.1581	-0.6870	-1.2003	-2	-1	-1	37.7
1	2	142.4	0.7257	0.6870	-0.7002	2	2	-1	37.7
1	2	162.0	-0.0133	-0.4844	0.3825	0	-5	2	37.7
1	2	177.6	0.0133	0.0521	0.0659	2	8	5	37.7
2	3	45.5	0.7655	1.0577	0.5753	5	7	2	19.0
2	3	80.7	-0.1708	1.0658	-1.6521	-1	5	-4	19.0
2	3	114.4	0.7574	0.1214	1.6521	1	0	1	19.0
2	3	139.1	-0.7574	-1.0658	0.0783	-2	-3	0	19.0
2	3	146.7	0.1789	-1.0577	-0.2380	0	-1	0	19.0
2	3	156.0	-0.7655	-0.1295	0.2380	-6	-1	1	19.0
2	3	162.1	-0.1789	0.1295	-0.5753	-3	2	-5	19.0
2	3	173.6	0.1708	-0.1214	-0.0783	4	-3	-1	19.0
3	4	71.7	-1.3283	-1.3566	-0.0247	-1	-1	0	1.7
3	4	108.3	1.3551	1.3298	0.0145	1	1	0	1.7
3	4	109.3	-1.3551	-0.0143	1.3140	-2	0	1	1.7
3	4	110.8	0.0140	-1.3298	-1.3140	0	-2	-1	1.7
3	4	130.5	0.0128	1.3566	-0.6856	0	4	-1	1.7
3	4	131.6	1.3283	-0.0125	0.6856	4	0	1	1.7
3	4	179.1	-0.0128	0.0125	0.0247	-1	1	1	1.7
3	4	179.3	-0.0140	0.0143	-0.0145	-2	2	-1	1.7

### A.3 EBSD-Karte einer Hocheffizienz-Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle



**Abbildung A.2:** Überlagerung von IPF- und Bildqualitätskarte, gemessen mittels EBSD, der Lamelle, präpariert aus einer Hocheffizienz-CIGS-Solarzelle (a). Es handelt sich dabei um die gleiche, unverzerrte Darstellung aus Abbildung 6.7b, ohne markierte Korngrenzen. Um die einzelnen Körner besser unterscheiden zu können wurde in Abbildung (b) die Farbskala geändert. Die Farben in (b) geben dabei keine absolute Auskunft über die Orientierung, sondern kennzeichnen lediglich Bereiche mit gleicher Orientierung.

# Literaturverzeichnis

- [1] DEVABHAKTUNI, V. ; ALAM, M. ; SHEKARA SREENADH REDDY DEPURU, S. ; GREEN II, R. C. ; NIMS, D. ; NEAR, C.: Solar energy: Trends and enabling technologies. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 19 (2013), S. 555–564
- [2] *International Energy Agency: Key world energy statistics 2017*. <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics-2017.html>, . – Aufgerufen am 02.11.2017
- [3] KHAN, J. ; ARSALAN, M. H.: Solar power technologies for sustainable electricity generation – A review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 55 (2016), S. 414–425
- [4] WIRTH, H.: *Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland, Fassung vom 21.10.2017, Fraunhofer ISE*. [www.pv-fakten.de](http://www.pv-fakten.de), . – Aufgerufen am 30.10.2017
- [5] *Bundesministerium für Wirtschaft und Energie*. [www.bmwi.de/Redaktion/DE/Dossier/erneuerbare-energien.html](http://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Dossier/erneuerbare-energien.html), . – Aufgerufen am 30.10.2017
- [6] JACKSON, P. ; WUERZ, R. ; HARISKOS, D. ; LOTTER, E. ; WITTE, W. ; POWALLA, M.: Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6%. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 10 (2016), Nr. 8, S. 583–586
- [7] KAMADA, R. ; YAGIOKA, T. ; ADACHI, S. ; HANDA, A. ; TAI, K. F. ; KATO, T. ; SUGIMOTO, H.: New world record Cu(In, Ga)(Se, S)<sub>2</sub> thin film solar cell efficiency beyond 22%. In: *Proceedings of the 43rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. Portland, OR, USA, 2016, S. 1287–1291
- [8] GREEN, M. A. ; EMERY, K. ; HISHIKAWA, Y. ; WARTA, W. ; DUNLOP, E. D. ; LEVI, D. H. ; HO-BAILLIE, A. W. Y.: Solar cell efficiency tables (version 49): Solar cell efficiency tables (version 49). In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 25 (2017), S. 3–13
- [9] POORTMANS, J. (Hrsg.) ; ARKHIPOV, V. (Hrsg.): *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications*. Chichester, England; Hoboken, NJ, USA : Wiley, 2007 (Wiley series in materials for electronic and optoelectronic applications)
- [10] SHOCKLEY, W. ; QUEISSER, H. J.: Detailed Balance Limit of Efficiency of *p-n* Junction Solar Cells. In: *Journal of Applied Physics* 32 (1961), S. 510–519
- [11] RÜHLE, S.: Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. In: *Solar Energy* 130 (2016), S. 139–147
- [12] CHIRILĂ, A. ; REINHARD, P. ; PIANEZZI, F. ; BLOESCH, P. ; UHL, A. R. ; FELLA, C. ; KRANZ, L. ; KELLER, D. ; GREENER, C. ; HAGENDORFER, H. ; JAEGER, D. ; ERNI,

- 
- R. ; NISHIWAKI, S. ; BUECHELER, S. ; TIWARI, A. N.: Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films for high-efficiency solar cells. In: *Nature Materials* 12 (2013), S. 1107–1111
- [13] NAKAMURA, M. ; YONEYAMA, N. ; HORIGUCHI, K. ; IWATA, Y. ; YAMAGUCHI, K. ; SUGIMOTO, H. ; KATO, T.: Recent R&D progress in solar frontier's small-sized Cu(InGa)(SeS)<sub>2</sub> solar cells. In: *Proceedings of the 40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. Denver, CO, USA, 2014, S. 0107–0110
- [14] JACKSON, P. ; HARISKOS, D. ; WUERZ, R. ; KIOWSKI, O. ; BAUER, A. ; FRIEDLMEIER, T. M. ; POWALLA, M.: Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with new record efficiencies up to 21.7%. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 9 (2015), S. 28–31
- [15] JACKSON, P. ; HARISKOS, D. ; WUERZ, R. ; WISCHMANN, W. ; POWALLA, M.: Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 20.8%. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 8 (2014), S. 219–222
- [16] ABOU-RAS, D. ; JAHN, U. ; NICHTERWITZ, M. ; UNOLD, T. ; KLAER, J. ; SCHOCK, H. W.: Combined electron backscatter diffraction and cathodoluminescence measurements on CuInS<sub>2</sub>/Mo/glass stacks and CuInS<sub>2</sub> thin-film solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 107 (2010), Nr. 1, S. 014311
- [17] ABOU-RAS, D. ; DIETRICH, J. ; KAVALAKKATT, J. ; NICHTERWITZ, M. ; SCHMIDT, S. S. ; KOCH, C. T. ; CABALLERO, R. ; KLAER, J. ; RISSOM, T.: Analysis of Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> thin-film solar cells by means of electron microscopy. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011), Nr. 6, S. 1452–1462
- [18] ABOU-RAS, D. ; SCHMIDT, S. S. ; SCHÄFER, N. ; KAVALAKKATT, J. ; RISSOM, T. ; UNOLD, T. ; MAINZ, R. ; WEBER, A. ; KIRCHARTZ, T. ; SIMSEK SANLI, E. ; AKEN, P. A. ; RAMASSE, Q. M. ; KLEEBE, H.-J. ; AZULAY, D. ; BALBERG, I. ; MILLO, O. ; COJOCARU-MIRÉDIN, O. ; BARRAGAN-YANI, D. ; ALBE, K. ; HAARSTRICH, J. ; RONNING, C.: Compositional and electrical properties of line and planar defects in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films for solar cells - a review. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 10 (2016), Nr. 5, S. 363–375
- [19] ABOU-RAS, D. ; SCHÄFER, N. ; RISSOM, T. ; KELLY, M. N. ; HAARSTRICH, J. ; RONNING, C. ; ROHRER, G. S. ; ROLLETT, A. D.: Grain-boundary character distribution and correlations with electrical and optoelectronic properties of CuInSe<sub>2</sub> thin films. In: *Acta Materialia* 118 (2016), S. 244–252
- [20] MÜLLER, M. ; ABOU-RAS, D. ; RISSOM, T. ; BERTRAM, F. ; CHRISTEN, J.: Symmetry dependent optoelectronic properties of grain boundaries in polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. In: *Journal of Applied Physics* 115 (2014), S. 023514
- [21] 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
- [22] KLINKERT, T. ; JUBAULT, M. ; DONSANTI, F. ; LINCOT, D. ; GUILLEMOLES, J.-F.: Ga gradients in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>: Formation, characterization, and consequences. In: *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 6 (2014), S. 011403
- [23] YAN, Y. ; NOUFI, R. ; JONES, K. M. ; RAMANATHAN, K. ; AL-JASSIM, M. M. ; STANBERY,

- B. J.: Chemical fluctuation-induced nanodomains in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), S. 121904
- [24] YAN, Y. ; NOUFI, R. ; AL-JASSIM, M. M.: Grain-Boundary Physics in Polycrystalline CuInSe<sub>2</sub> Revisited: Experiment and Theory. In: *Physical Review Letters* 96 (2006)
- [25] ABOU-RAS, D. ; SCHMIDT, S. S. ; CABALLERO, R. ; UNOLD, T. ; SCHOCK, H.-W. ; KOCH, C. T. ; SCHAFFER, B. ; SCHAFFER, M. ; CHOI, P.-P. ; COJOCARU-MIRÉDIN, O.: Confined and Chemically Flexible Grain Boundaries in Polycrystalline Compound Semiconductors. In: *Advanced Energy Materials* 2 (2012), S. 992–998
- [26] ABOU-RAS, D. ; SCHAFFER, B. ; SCHAFFER, M. ; SCHMIDT, S. S. ; CABALLERO, R. ; UNOLD, T.: Direct Insight into Grain Boundary Reconstruction in Polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> with Atomic Resolution. In: *Physical Review Letters* 108 (2012)
- [27] SCHÖNHERR, S.: *Elektro-optische Untersuchung von CIGSe-Dünnschichtsolarzellen*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2016
- [28] KELLER, D. ; BUECHELER, S. ; REINHARD, P. ; PIANEZZI, F. ; BISSIG, B. ; CARRON, R. ; HAGE, F. ; RAMASSE, Q. ; ERNI, R. ; TIWARI, A. N.: Band gap widening at random CIGS grain boundary detected by valence electron energy loss spectroscopy. In: *Applied Physics Letters* 109 (2016), S. 153103
- [29] SIMSEK SANLI, E. ; RAMASSE, Q. M. ; SIGLE, W. ; ABOU-RAS, D. ; MAINZ, R. ; WEBER, A. ; KLEEBE, H.-J. ; AKEN, P. A.: Elemental redistributions at structural defects in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films for solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 120 (2016), S. 205301
- [30] CADEL, E. ; BARREAU, N. ; KESSLER, J. ; PAREIGE, P.: Atom probe study of sodium distribution in polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film. In: *Acta Materialia* 58 (2010), S. 2634–2637
- [31] SCHLESIGER, R. ; OBERDORFER, C. ; WÜRZ, R. ; GREIWE, G. ; STENDER, P. ; ARTMEIER, M. ; PELKA, P. ; SPALECK, F. ; SCHMITZ, G.: Design of a laser-assisted tomographic atom probe at Münster University. In: *Review of Scientific Instruments* 81 (2010), S. 043703
- [32] COJOCARU-MIRÉDIN, O. ; CHOI, P.-P. ; ABOU-RAS, D. ; SCHMIDT, S. S. ; CABALLERO, R. ; RAABE, D.: Characterization of Grain Boundaries in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Films Using Atom-Probe Tomography. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 1 (2011), S. 207–212
- [33] COJOCARU-MIRÉDIN, O. ; SCHWARZ, T. ; CHOI, P.-P. ; HERBIG, M. ; WUERZ, R. ; RAABE, D.: Atom Probe Tomography Studies on the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Grain Boundaries. In: *Journal of Visualized Experiments* (2013). <http://dx.doi.org/10.3791/50376>. – DOI 10.3791/50376
- [34] CHOI, P.-P. ; COJOCARU-MIRÉDIN, O. ; WUERZ, R. ; RAABE, D.: Comparative atom probe study of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells deposited on soda-lime glass and mild steel substrates. In: *Journal of Applied Physics* 110 (2011), S. 124513
- [35] CHOI, P.-P. ; COJOCARU-MIRÉDIN, O. ; WUERZ, R.: Compositional gradients and impurity distributions in CuInSe<sub>2</sub> thin-film solar cells studied by atom probe to-

- 
- mography: CuInSe<sub>2</sub> thin-film solar cells studied by atom probe tomography. In: *Surface and Interface Analysis* 44 (2012), S. 1386–1388
- [36] COJOCARU-MIRÉDIN, O. ; CHOI, P. ; WUERZ, R. ; RAABE, D.: Exploring the p-n junction region in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells at the nanometer-scale. In: *Applied Physics Letters* 101 (2012), S. 181603
- [37] CHOI, P.-P. ; COJOCARU-MIRÉDIN, O. ; ABOU-RAS, D. ; CABALLERO, R. ; RAABE, D. ; SMENKOWSKI, V. S. ; PARK, C. G. ; GU, G. H. ; MAZUMDER, B. ; WONG, M. H. ; HU, Y.-L. ; MELO, T. P. ; SPECK, J. S.: Atom Probe Tomography of Compound Semiconductors for Photovoltaic and Light-Emitting Device Applications. In: *Microscopy Today* 20 (2012), S. 18–24
- [38] COJOCARU-MIRÉDIN, O. ; CHOI, P. ; WUERZ, R. ; RAABE, D.: Atomic-scale distribution of impurities in CuInSe<sub>2</sub>-based thin-film solar cells. In: *Ultramicroscopy* 111 (2011), S. 552–556
- [39] 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)Se<sub>2</sub> growth. In: *Applied Physics Letters* 99 (2011), S. 232108
- [40] KELLER, J. ; SCHLESIGER, R. ; RIEDEL, I. ; PARISI, J. ; SCHMITZ, G. ; AVELLAN, A. ; DALIBOR, T.: Grain boundary investigations on sulfurized Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells using atom probe tomography. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 117 (2013), S. 592–598
- [41] 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)Se<sub>2</sub> solar cells. In: *Applied Physics Letters* 105 (2014), S. 013902
- [42] COUZINIE-DEVY, F. ; CADEL, E. ; BARREAU, N. ; ARZEL, L. ; PAREIGE, P.: Na distribution in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films: Investigation by atom probe tomography. In: *Scripta Materialia* 104 (2015), S. 83–86. – ISSN 13596462
- [43] SCHÖNHERR, S. ; TILLE, A. ; SCHÖPPE, P. ; OERTEL, M. ; REISLÖHNER, U. ; RONNING, C.: High lateral resolution energy dispersive X-ray spectroscopy and cathodoluminescence on lamellae of CIGSe solar cells. In: *Proceedings of the 40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. Denver, CO, USA, 2014, S. 1699–1703
- [44] OERTEL, M.: *Untersuchungen zur Reaktionskinetik und Rückkontaktmorphologie von CuInSe<sub>2</sub>-Dünnschichtsolarzellen*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2012
- [45] KUSCH, A.: *Elektrische und strukturelle Untersuchungen an sequenziell prozessierten Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen*. Masterarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2014
- [46] 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
- [47] LUQUE, A. (Hrsg.) ; HEGEDUS, S. (Hrsg.): *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Hoboken, NJ : Wiley, 2003

- [48] REIFFENSTEIN, R. J. ; HULBERT, W. C. ; ROTH, S. H.: Toxicology of Hydrogen Sulfide. In: *Annual Review of Pharmacology and Toxicology* 32 (1992), Nr. 1, S. 109–134
- [49] BUTZ, E.: *Herstellung und Charakterisierung von Kaliumfluorid-behandelten Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen*. Masterarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2015
- [50] ALONSO, M. I. ; GARRIGA, M. ; DURANTE RINCÓN, C. A. ; HERNÁNDEZ, E. ; LEÓN, M.: Optical functions of chalcopyrite CuGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> alloys. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 74 (2002), S. 659–664
- [51] EDOFF, M.: Thin Film Solar Cells: Research in an Industrial Perspective. In: *AMBIO* 41 (2012), S. 112–118
- [52] CHIRILĂ, A. ; BUECHELER, S. ; PIANEZZI, F. ; BLOESCH, P. ; GRETENER, C. ; UHL, A. R. ; FELLA, C. ; KRANZ, L. ; PERRENOUD, J. ; SEYRLING, S. ; VERMA, R. ; NISHIWAKI, S. ; ROMANYUK, Y. E. ; BILGER, G. ; TIWARI, A. N.: Highly efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells grown on flexible polymer films. In: *Nature Materials* 10 (2011), S. 857–861
- [53] KHELIFI, S. ; BELGHACHI, A. ; LAUWAERT, J. ; DECOCK, K. ; WIENKE, J. ; CABALLERO, R. ; KAUFMANN, C. A. ; BURGELMAN, M.: Characterization of flexible thin film CIGSe solar cells grown on different metallic foil substrates. In: *Energy Procedia* 2 (2010), S. 109–117
- [54] GERTHOFFER, A. ; ROUX, F. ; EMIEUX, F. ; FAUCHERAND, P. ; FOURNIER, H. ; GRENET, L. ; PERRAUD, S.: CIGS solar cells on flexible ultra-thin glass substrates: Characterization and bending test. In: *Thin Solid Films* 592 (2015), S. 99–104
- [55] YAN, Y. ; JIANG, C.-S. ; NOUFI, R. ; WEI, Su-Huai ; MOUTINHO, H. R. ; AL-JASSIM, M. M.: Electrically Benign Behavior of Grain Boundaries in Polycrystalline Cu-InSe<sub>2</sub> Films. In: *Physical Review Letters* 99 (2007)
- [56] GOETZBERGER, A. ; HOFFMANN, V. U.: *Photovoltaic Solar Energy Generation*. Berlin ; Heidelberg; New York : Springer, 2005 (Springer series in optical sciences 112)
- [57] SURI, D. K. ; NAGPAL, K. C. ; CHADHA, G. K.: X-ray study of CuGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> solid solutions. In: *Journal of Applied Crystallography* 22 (1989), S. 578–583
- [58] SCHNOHR, C. S. ; KÄMMER, H. ; STEPHAN, C. ; SCHORR, S. ; STEINBACH, T. ; RENSBERG, J.: Atomic-scale structure and band-gap bowing in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. In: *Physical Review B* 85 (2012), S. 245204
- [59] JAFFE, J. E. ; ZUNGER, A.: Anion displacements and the band-gap anomaly in ternary ABC<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors. In: *Physical Review B* 27 (1983), S. 5176–5179
- [60] PURWINS, M.: *Phasenbildung und Reaktionskinetik bei der Herstellung des Chalkopyrit-Solarzellenmaterials Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2010
- [61] ZHANG, S. B. ; WEI, S.-H. ; ZUNGER, A. ; KATAYAMA-YOSHIDA, H.: Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor. In: *Physical Review B* 57 (1998), S. 9642–9656

- 
- [62] SIEBENTRITT, S.: Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells. In: *Thin Solid Films* 403-404 (2002), S. 1–8
- [63] WERNER, F. ; COLOMBARA, D. ; MELCHIORRE, M. ; VALLE, N. ; EL ADIB, B. ; SPINDLER, C. ; SIEBENTRITT, S.: Doping mechanism in pure CuInSe<sub>2</sub>. In: *Journal of Applied Physics* 119 (2016), S. 173103
- [64] TELL, B. ; SHAY, J. L. ; KASPER, H. M.: Room-Temperature Electrical Properties of Ten I-III-VI<sub>2</sub> Semiconductors. In: *Journal of Applied Physics* 43 (1972), S. 2469–2470
- [65] GLOECKLER, M.: *DEVICE PHYSICS OF Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> THIN-FILM SOLAR CELLS*. Dissertation, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, 2005
- [66] DIRNSTORFER, I. ; HOFMANN, D. M. ; MEISTER, D. ; MEYER, B. K. ; RIEDL, W. ; KARG, F.: Postgrowth thermal treatment of CuIn(Ga)Se<sub>2</sub>: Characterization of doping levels in In-rich thin films. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), S. 1423–1428
- [67] PERSSON, C. ; ZHAO, Y.-J. ; LANY, S. ; ZUNGER, A.: n-type doping of CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub>. In: *Physical Review B* 72 (2005)
- [68] POHL, J. ; ALBE, K.: Intrinsic point defects in CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub> as seen via screened-exchange hybrid density functional theory. In: *Physical Review B* 87 (2013)
- [69] BAUKNECHT, A. ; SIEBENTRITT, S. ; ALBERT, J. ; LUX-STEINER, M. C.: Radiative recombination via intrinsic defects in Cu<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>. In: *Journal of Applied Physics* 89 (2001), S. 4391–4400
- [70] SCHULER, S. ; SIEBENTRITT, S. ; NISHIWAKI, S. ; REGA, N. ; BECKMANN, J. ; BREHME, S. ; LUX-STEINER, M. C.: Self-compensation of intrinsic defects in the ternary semiconductor CuGaSe<sub>2</sub>. In: *Physical Review B* 69 (2004)
- [71] ERSLEV, P. T. ; LEE, J. W. ; SHAFARMAN, W. N. ; COHEN, J. D.: The influence of Na on metastable defect kinetics in CIGS materials. In: *Thin Solid Films* 517 (2009), S. 2277–2281
- [72] BRAUNGER, D. ; HARISKOS, D. ; BILGER, G. ; RAU, U. ; SCHOCK, H. W.: Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. In: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 161–166
- [73] MARTÍNEZ, M.: 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
- [74] GUILLEMOLES, J.-F. ; KRONIK, L. ; CAHEN, D. ; RAU, U. ; JASENEK, A. ; SCHOCK, H.-W.: Stability Issues of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Based Solar Cells. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), S. 4849–4862
- [75] OERTEL, M. ; HAHN, T. ; METZNER, H. ; WITTHUHN, W.: CuInSe<sub>2</sub> solar cells by sequential absorber layer processing. In: *physica status solidi (c)* 6 (2009), S. 1253–1256
- [76] SCHMID, D. ; RUCKH, M. ; SCHOCK, H. W.: A comprehensive characterization of the

- interfaces in Mo/CIS/CdS/ZnO solar cell structures. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 41-42 (1996), S. 281–294
- [77] SIEBENTRITT, S. (Hrsg.) ; RAU, U. (Hrsg.): *Wide-Gap chalcopyrites: with 122 figures (1 color) and 19 tables*. Softcover reprint of the hardcover 1st. Berlin Heidelberg : Springer, 2006 (Springer Series in Materials Science)
- [78] WADA, T. ; KOHARA, N. ; NISHIWAKI, S. ; NEGAMI, T.: Characterization of the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo interface in CIGS solar cells. In: *Thin Solid Films* 387 (2001), S. 118–122
- [79] 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
- [80] 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
- [81] BERNARDI, M. ; PALUMMO, M. ; GROSSMAN, J. C.: Extraordinary Sunlight Absorption and One Nanometer Thick Photovoltaics Using Two-Dimensional Monolayer Materials. In: *Nano Letters* 13 (2013), S. 3664–3670
- [82] ABOU-RAS, D. ; CABALLERO, R. ; KAUFMANN, C. A. ; NICHTERWITZ, M. ; SAKURAI, K. ; SCHORR, S. ; UNOLD, T. ; SCHOCK, H. W.: Impact of the Ga concentration on the microstructure of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>. In: *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 2 (2008), S. 135–137
- [83] 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
- [84] TURCU, M. ; KÖTSCHAU, I.M. ; RAU, U.: Band alignments in the Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> alloy system determined from deep-level defect energies. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 73 (2001), Nr. 6, S. 769–772
- [85] DULLWEBER, T. ; HANNA, G. H. ; RAU, U. ; SCHOCK, H. W.: A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 67 (2001), S. 145–150
- [86] SCHMID, D. ; RUCKH, M. ; GRUNWALD, F. ; SCHOCK, H. W.: Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe<sub>2</sub>. In: *Journal of Applied Physics* 73 (1993), Nr. 6, S. 2902–2909
- [87] RAU, U. ; SCHOCK, H. W.: Electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 69 (1999), S. 131–147
- [88] 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)Se<sub>2</sub>. In: *The European Physical Journal Applied Physics* 6 (1999), S. 131–139
- [89] MÖNIG, H. ; FISCHER, C.-H. ; CABALLERO, R. ; KAUFMANN, C. A. ; ALLSOP, N. ; GORGOI, M. ; KLENK, R. ; SCHOCK, H.-W. ; LEHMANN, S. ; LUX-STEINER, M.C.: Surface Cu depletion of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films: An investigation by hard X-ray pho-

- 
- toelectron spectroscopy. In: *Acta Materialia* 57 (2009), S. 3645–3651. – ISSN 13596454
- [90] JAFFE, John ; ZUNGER, Alex: Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of chalcopyrite semiconductors. In: *Physical Review B* 64 (2001)
- [91] ZHANG, S. B. ; WEI, S.-H.: Reconstruction and energetics of the polar (112) and (-1-1-2) versus the nonpolar (220) surfaces of CuInSe<sub>2</sub>. In: *Physical Review B* 65 (2002)
- [92] MARKVART, T. (Hrsg.) ; CASTAÑER, L. (Hrsg.): *Practical handbook of photovoltaics: fundamentals and applications*. New York : Elsevier Advanced Technology, 2003. – ISBN 978-1-85617-390-2
- [93] MORKEL, M. ; WEINHARDT, L. ; LOHMÜLLER, B. ; HESKE, C. ; UMBACH, E. ; RIEDL, W. ; ZWEIGART, S. ; KARG, F.: Flat conduction-band alignment at the CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin-film solar-cell heterojunction. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), S. 4482–4484
- [94] TURCU, M. ; PAKMA, O. ; RAU, U.: Interdependence of absorber composition and recombination mechanism in Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> heterojunction solar cells. In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), S. 2598–2600
- [95] TAN, X.-H. ; YE, S.-L. ; LIU, X.: Increasing surface band gap of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by post depositing an In-Ga-Se thin layer. In: *Optics Express* 19 (2011), S. 6609–6615
- [96] 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)<sub>2</sub> based thin film photovoltaics: present status and current developments. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 18 (2010), S. 411–433
- [97] PLATZER-BJÖRKMAN, C. ; LU, J. ; KESSLER, J. ; STOLT, L.: Interface study of CuInSe<sub>2</sub>/ZnO and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/ZnO devices using ALD ZnO buffer layers. In: *Thin Solid Films* 431-432 (2003), S. 321–325
- [98] KLENK, R.: Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells. In: *Thin Solid Films* 387 (2001), S. 135–140
- [99] 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)Se<sub>2</sub>-based solar cells. In: *Thin Solid Films* 403-404 (2002), S. 204–211
- [100] 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)Se<sub>2</sub>-based thin film solar cells. In: *Thin Solid Films* 480-481 (2005), S. 118–123
- [101] HARISKOS, D. ; SPIERING, S. ; POWALLA, M.: Buffer layers in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells and modules. In: *Thin Solid Films* 480-481 (2005), S. 99–109

- [102] WADA, T. ; HAYASHI, S. ; HASHIMOTO, Y. ; NISHIWAKI, S. ; SATO, T. ; NEGAMI, T. ; NISHITANI, M.: High efficiency Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) solar cells with improved CIGS surface. In: *Proceedings of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion*. Vienna, 1998, S. 403–408
- [103] LEE, J. C. ; KANG, K. H. ; KIM, S. K. ; YOON, K. H. ; PARK, I. J. ; SONG, J.: RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cell applications. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 64 (2000), S. 185–195
- [104] RAU, U. ; SCHMIDT, M.: Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells — aspects of heterojunction formation. In: *Thin Solid Films* 387 (2001), S. 141–146
- [105] 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
- [106] WELLINGS, J. S. ; SAMANTILLEKE, 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
- [107] KAE LIN, M. ; RUDMANN, D. ; TIWARI, A. N.: Low cost processing of CIGS thin film solar cells. In: *Solar Energy* 77 (2004), S. 749–756
- [108] SINGH, U. P. ; PATRA, S. P.: Progress in Polycrystalline Thin-Film Cu(In,Ga) Se<sub>2</sub> Solar Cells. In: *International Journal of Photoenergy* 2010 (2010), S. 1–19
- [109] 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: *Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. New York, 1993, S. 441–446
- [110] 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 Solid Films* 431-432 (2003), S. 514–522
- [111] ALBERTS, V.: Structural and in-depth compositional features of homogeneous pentenary chalcopyrite alloys prepared with a reproducible deposition technology. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006), S. 25–29
- [112] ALBERTS, V.: Band gap optimization in Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)(Se<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub>)<sub>2</sub> by controlled Ga and S incorporation during reaction of Cu-(In,Ga) intermetallics in H<sub>2</sub>Se and H<sub>2</sub>S. In: *Thin Solid Films* 517 (2009), S. 2115–2120
- [113] DHERE, N. ; LYNN, K.: CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> thin film solar cells by two-selenizations process using Se vapor. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 41-42 (1996), S. 271–279
- [114] LI, W. ; SUN, Y. ; LIU, W. ; ZHOU, L.: Fabrication of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films solar cell by selenization process with Se vapor. In: *Solar Energy* 80 (2006), S. 191–195

- 
- [115] PALM, J. ; PROBST, V. ; STETTER, W. ; TOELLE, R. ; VISBECK, S. ; CALWER, H. ; NIESEN, T. ; VOGT, H. ; HERNÁNDEZ, O. ; WENDL, M. ; KARG, F. H.: CIGSSe thin film PV modules: from fundamental investigations to advanced performance and stability. In: *Thin Solid Films* 451-452 (2004), S. 544–551
- [116] RAMANATHAN, K. ; CONTRERAS, M. A. ; PERKINS, C. L. ; ASHER, S. ; HASOON, F. S. ; KEANE, J. ; YOUNG, D. ; ROMERO, M. ; METZGER, W. ; NOUFI, R. ; WARD, J. ; DUDA, A.: Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> thin-film solar cells. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 11 (2003), S. 225–230
- [117] REPINS, I. ; CONTRERAS, M. A. ; EGAAS, B. ; DEHART, C. ; SCHARF, J. ; PERKINS, C. L. ; TO, B. ; NOUFI, R.: 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> solar cell with 81.2% fill factor. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 16 (2008), S. 235–239
- [118] DULLWEBER, T. ; HANNA, G. ; SHAMS-KOLAHI, W. ; SCHWARTZLANDER, A. ; CONTRERAS, M. A. ; NOUFI, R. ; SCHOCK, H. W.: Study of the effect of gallium grading in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. In: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 478–481
- [119] CONTRERAS, M. ; TUTTLE, J. ; GABOR, A. ; TENNANT, A. ; RAMANATHAN, K. ; ASHER, S. ; FRANZ, A. ; KEANE, J. ; WANG, L. ; NOUFI, R.: High efficiency graded band-gap thin-film polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 41-42 (1996), S. 231–246
- [120] CONTRERAS, M.A. ; EGAAS, B. ; 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)Se/sub 2/ absorber materials using thin-MF (M=Na, K, Cs) precursor layers [solar cells]. In: *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. Anaheim, CA, USA, 1997, S. 359–362
- [121] HEDSTROM, J. ; OHLSEN, H. ; BODEGARD, M. ; KYLNER, A. ; STOLT, L. ; HARISKOS, D. ; RUCKH, M. ; SCHOCK, H.-W.: ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with improved performance. In: *Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. Louisville, KY, USA, 1993, S. 364–371
- [122] RUCKH, M. ; SCHMID, D. ; KAISER, M. ; SCHAFFLER, R. ; WALTER, T. ; SCHOCK, H.: Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 41-42 (1996), S. 335–343
- [123] KEYES, B. M. ; HASOON, F. ; DIPPO, P. ; BALCIOGLU, A. ; ABULFOTUH, F.: Influence of Na on the electro-optical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. In: *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. Anaheim, CA, USA, 1997, S. 479–482
- [124] GRANATH, K. ; BODEGÅRD, M. ; STOLT, L.: The effect of NaF on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 60 (2000), S. 279–293
- [125] BODEGÅRD, M. ; GRANATH, K. ; STOLT, L.: Growth of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by coevaporation using alkaline precursors. In: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 9–16. – ISSN 00406090
- [126] THONGKHAM, W. ; PANKIEW, A. ; YOODEE, K. ; CHATRAPORN, S.: Enhancing efficiency of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on flexible stainless steel foils using NaF co-evaporation. In: *Solar Energy* 92 (2013), S. 189–195

- [127] RUDMANN, D. ; BRÉMAUD, D. ; CUNHA, A. F. ; BILGER, G. ; STROHM, A. ; KÄELIN, M. ; ZOGG, H. ; TIWARI, A. N.: Sodium incorporation strategies for CIGS growth at different temperatures. In: *Thin Solid Films* 480-481 (2005), S. 55–60
- [128] 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)Se<sub>2</sub> thin films. In: *Thin Solid Films* 431-432 (2003), S. 37–40
- [129] NILES, D. W. ; AL-JASSIM, M. ; RAMANATHAN, K.: Direct observation of Na and O impurities at grain surfaces of CuInSe<sub>2</sub> thin films. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 17 (1999), S. 291–296
- [130] GRANATA, J. E. ; SITES, J. R. ; ASHER, S. ; MATSON, R. J.: Quantitative incorporation of sodium in CuInSe<sub>2</sub> and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> photovoltaic devices. In: *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. Anaheim, CA, USA, 1997, S. 387–390
- [131] NILES, D. W. ; RAMANATHAN, K. ; HASOON, F. ; NOUFI, R. ; TIELSCH, B. J. ; FULGHUM, J. E.: Na impurity chemistry in photovoltaic CIGS thin films: Investigation with x-ray photoelectron spectroscopy. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 15 (1997), S. 3044–3049
- [132] KIMURA, R. ; MOURI, T. ; NAKADA, T. ; NIKI, S. ; LACROIX, Y. ; MATSUZAWA, T. ; K., Takahashi ; KUNIOKA, A.: Photoluminescence Properties of Sodium Incorporated in CuInSe<sub>2</sub> Thin Films. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 38 (1999), S. L289
- [133] MUNGAN, E. S. ; WANG, X. ; ALAM, M. A.: Modeling the Effects of Na Incorporation on CIGS Solar Cells. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 3 (2013), S. 451–456
- [134] LUNDBERG, O. ; LU, J. ; ROCKETT, A. ; EDOFF, M. ; STOLT, L.: Diffusion of indium and gallium in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003), S. 1499–1504
- [135] PIANEZZI, F. ; REINHARD, P. ; CHIRILĂ, A. ; BISSIG, B. ; NISHIWAKI, S. ; BUECHELER, S. ; TIWARI, A. N.: Unveiling the effects of post-deposition treatment with different alkaline elements on the electronic properties of CIGS thin film solar cells. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014), S. 8843
- [136] REINHARD, P. ; BISSIG, B. ; PIANEZZI, F. ; AVANCINI, E. ; HAGENDORFER, H. ; KELLER, D. ; FUCHS, P. ; DÖBELI, M. ; VIGO, C. ; CRIVELLI, P. ; NISHIWAKI, S. ; BUECHELER, S. ; TIWARI, A. N.: Features of KF and NaF Postdeposition Treatments of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Absorbers for High Efficiency Thin Film Solar Cells. In: *Chemistry of Materials* 27 (2015), S. 5755–5764
- [137] HANDICK, E. ; REINHARD, P. ; ALSMEIER, J.-H. ; KÖHLER, L. ; PIANEZZI, F. ; KRAUSE, S. ; GORGOI, M. ; IKENAGA, E. ; KOCH, N. ; WILKS, R. G. ; BUECHELER, S. ; TIWARI, A. N. ; BÄR, M.: Potassium Postdeposition Treatment-Induced Band Gap Widening at Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Surfaces – Reason for Performance Leap? In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 7 (2015), S. 27414–27420
- [138] PISTOR, P. ; GREINER, D. ; KAUFMANN, C. A. ; BRUNKEN, S. ; GORGOI, M. ; STEIGERT, A. ; CALVET, W. ; LAUERMANN, I. ; KLENK, R. ; UNOLD, T. ; LUX-STEINER, M.-C.:

- 
- Experimental indication for band gap widening of chalcopyrite solar cell absorbers after potassium fluoride treatment. In: *Applied Physics Letters* 105 (2014), S. 063901
- [139] LAEMMLE, A. ; WUERZ, R. ; POWALLA, M.: Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells by a post-deposition treatment with potassium fluoride: Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells by a post-deposition treatment with potassium fluoride. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 7 (2013), S. 631–634
- [140] T. LEPETIT: *Influence of KF post deposition treatment on the polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS hetero-junction formation for photovoltaic application*. Dissertation, Université de Nantes, 2016
- [141] ECKNER, S. ; KÄMMER, H. ; STEINBACH, T. ; GNAUCK, M. ; JOHANNES, A. ; STEPHAN, C. ; SCHORR, S. ; SCHNOHR, C. S.: Atomic-scale structure, cation distribution, and bandgap bowing in Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. In: *Applied Physics Letters* 103 (2013), S. 081905
- [142] POWALLA, M. ; JACKSON, P. ; WITTE, W. ; HARISKOS, D. ; PAETEL, S. ; TSCHAMBER, C. ; WISCHMANN, W.: High-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> cells and modules. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119 (2013), S. 51–58
- [143] TARETTO, K. ; RAU, U.: Numerical simulation of carrier collection and recombination at grain boundaries in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), S. 094523
- [144] PERSSON, C. ; ZUNGER, A.: Anomalous Grain Boundary Physics in Polycrystalline CuInSe<sub>2</sub>: The Existence of a Hole Barrier. In: *Physical Review Letters* 91 (2003)
- [145] PERSSON, C. ; ZUNGER, A.: Compositionally induced valence-band offset at the grain boundary of polycrystalline chalcopyrites creates a hole barrier. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), S. 211904
- [146] COJOCARU-MIRÉDIN, O. ; SCHWARZ, T. ; ABOU-RAS, D.: Assessment of elemental distributions at line and planar defects in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by atom probe tomography. In: *Scripta Materialia* (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.03.034>. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2017.03.034
- [147] GRIEKEN, R. van (Hrsg.) ; MARKOWICZ, A. (Hrsg.): *Handbook of X-ray spectroscopy*. 2nd ed., rev. and expanded. New York : Marcel Dekker, 2002 (Practical spectroscopy v. 29)
- [148] BERTIN, E. P.: *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*. 2. New York : Plenum Press, 1975
- [149] SOLÉ, V. A. ; PAPILLON, E. ; COTTE, M. ; WALTER, P. ; SUSINI, J.: A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007), S. 63–68
- [150] MARTÍNEZ-CRIADO, G. ; VILLANOVA, J. ; TUCOULOU, R. ; SALOMON, D. ; SUURONEN, J.-P. ; LABOURÉ, S. ; GUILLOUD, C. ; VALLS, V. ; BARRETT, R. ; GAGLIARDINI, E. ; DABIN, Y. ; BAKER, R. ; BOHIC, S. ; COHEN, C. ; MORSE, J.: ID16B: a hard X-ray nanoprobe beamline at the ESRF for nano-analysis. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 23 (2016), S. 344–352

- [151] COLLIEX, C. ; KOHL, H.: *Elektronenmikroskopie: eine anwendungsbezogene Einführung*. Stuttgart : Wiss. Verl.-Ges, 2008
- [152] SCHWARTZ, A. J. (Hrsg.) ; KUMAR, M. (Hrsg.) ; ADAMS, B. L. (Hrsg.) ; FIELD, D. P. (Hrsg.): *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. Boston, MA : Springer US, 2009
- [153] BUNGE, H. J.: Representation of Preferred Orientations. In: *Preferred Orientation in Deformed Metal and Rocks*. Elsevier, 1985, S. 73–108
- [154] ENGLER, O. ; RANDLE, V.: *Introduction to texture analysis: microtexture, microtexture, and orientation mapping*. 2. Boca Raton : CRC Press, 2010
- [155] RANDLE, V.: *The measurement of grain boundary geometry*. Bristol ; Philadelphia : Institute of Physics Pub, 1993 (Electron microscopy in materials science series)
- [156] SANTORO, A. ; MIGHELL, A. D.: Coincidence-site lattices. In: *Acta Crystallographica Section A* 29 (1973), S. 169–175
- [157] 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
- [158] BRANDON, D. G.: The structure of high-angle grain boundaries. In: *Acta Metallurgica* 14 (1966), S. 1479–1484
- [159] SAYLOR, D. M. ; EL-DASHER, B. S. ; ADAMS, B. L. ; ROHRER, G. S.: Measuring the five-parameter grain-boundary distribution from observations of planar sections. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 35 (2004), S. 1981–1989
- [160] LANGFORD, R. M.: Focused ion beams techniques for nanomaterials characterization. In: *Microscopy Research and Technique* 69 (2006), S. 538–549
- [161] ISHITANI, T.: Improvements in performance of focused ion beam cross-sectioning: aspects of ion-sample interaction. In: *Journal of Electron Microscopy* 53 (2004), S. 443–449
- [162] KE, X. ; BITTENCOURT, C. ; BALS, S. ; VAN TENDELOO, G.: 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
- [163] VILÀ, A. ; HERNÁNDEZ-RAMIREZ, F. ; RODRÍGUEZ, J. ; CASALS, O. ; ROMANO-RODRÍGUEZ, 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
- [164] ABOU-RAS, D. ; MARSEN, B. ; RISSOM, T. ; FROST, F. ; SCHULZ, H. ; BAUER, F. ; EFIMOVA, V. ; HOFFMANN, V. ; EICKE, A.: Enhancements in specimen preparation of Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> thin films. In: *Micron* 43 (2012), S. 470–474
- [165] LEE, J. Y. ; SEONG, W. K. ; JOE, M. ; LEE, K.-R. ; PARK, J.-K. ; MOON, M.-W. ; YANG, C.-W.: *In-situ* observation of ion beam-induced nanostructure formation on a Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Surface: *In-situ* observation of shape transition of CIGS nanostructures in FIB. In: *Surface and Interface Analysis* 44 (2012), S. 1542–1546

- 
- [166] 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
- [167] LEE, S.-K. ; CHUN, S.-S. ; HWANG, C. Y. ; LEE, W.-J.: Reactive Ion Etching Mechanism of Copper Film in Chlorine-based Electron Cyclotron Resonance Plasma. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 36 (1997), S. 50–55
- [168] HAARSTRICH, Jakob: *Interface modification by ion implantation and optical characterization of high-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2012
- [169] KO, H.-J. ; LEE, G.-H. ; KIM, H.-J. ; HAN, M.-S. ; JEONG, C.-H. ; LEE, J.-H. ; KIM, H.-S. ; KIM, J.-H. ; KIM, K.-B. ; LEE, S.-H.: Investigation of high-quality CuInSe<sub>2</sub> films with various Cu/In ratios. In: *Journal of Crystal Growth* 322 (2011), S. 91–94
- [170] SIEBENTRITT, S. ; GÜTAY, L. ; REGESCH, D. ; AIDA, Y. ; DEPRÉDURAND, V.: Why do we make Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells non-stoichiometric? In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119 (2013), S. 18–25
- [171] WEI, S.-H. ; ZHANG, S. B. ; ZUNGER, A.: Effects of Ga addition to CuInSe<sub>2</sub> on its electronic, structural, and defect properties. In: *Applied Physics Letters* 72 (1998), S. 3199–3201
- [172] LIU, W. ; SUN, Y. ; LI, W. ; LI, C.-J. ; LI, F.-Y. ; TIAN, J.-G.: Influence of different precursor surface layers on Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> thin film solar cells. In: *Applied Physics A* 88 (2007), S. 653–656
- [173] RIEDEL, I. ; KELLER, J. ; PARISI, J. ; DALIBOR, T. ; AVELLÁN, A.: One-dimensional simulation of sequentially processed Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)(Se<sub>1-y</sub>Sy)<sub>2</sub> heterojunction solar cells with vertically graded absorber composition. In: *Physica B: Condensed Matter* 439 (2014), S. 9–13
- [174] YAN, Yanfa ; AL-JASSIM, Mowafak M.: Transmission electron microscopy of chalcogenide thin-film photovoltaic materials. In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 16 (2012), S. 39–44
- [175] HAARSTRICH, J. ; METZNER, H. ; OERTEL, M. ; RONNING, C. ; RISSOM, T. ; KAUFMANN, C.A. ; UNOLD, T. ; SCHOCK, H. W. ; WINDELN, J. ; MANNSTADT, W. ; RUDIGIER-VOIGT, E.: Increased homogeneity and open-circuit voltage of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells due to higher deposition temperature. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011), S. 1028–1030
- [176] WANG, Y.-C. ; SHIEH, H.-P. D.: Improvement of bandgap homogeneity in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films using a modified two-step selenization process. In: *Applied Physics Letters* 103 (2013), S. 153502
- [177] MANSFIELD, L. M. ; NOUFI, R. ; MUZZILLO, C. P. ; DEHART, C. ; BOWERS, K. ; TO, B. ; PANKOW, J. W. ; REEDY, R. C. ; RAMANATHAN, K.: Enhanced Performance in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells Fabricated by the Two-Step Selenization Process With a Potassium Fluoride Postdeposition Treatment. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 4 (2014), S. 1650–1654

- [178] LAEMMLE, A. ; WUERZ, R. ; POWALLA, M.: Investigation of the effect of potassium on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> layers and solar cells. In: *Thin Solid Films* 582 (2015), S. 27–30
- [179] WUERZ, R. ; EICKE, A. ; KESSLER, F. ; PAETEL, S. ; EFIMENKO, S. ; SCHLEGEL, C.: CIGS thin-film solar cells and modules on enamelled steel substrates. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 100 (2012), S. 132–137
- [180] SHIN, D. ; KIM, J. ; GERSHON, T. ; MANKAD, R. ; HOPSTAKEN, M. ; GUHA, S. ; AHN, B. T. ; SHIN, B.: Effects of the incorporation of alkali elements on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 157 (2016), S. 695–702
- [181] LEPETIT, T. ; HAREL, S. ; ARZEL, L. ; OUVARD, G. ; BARREAU, N.: Coevaporated KInSe<sub>2</sub> : A Fast Alternative to KF Postdeposition Treatment in High-Efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film Solar Cells. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 6 (2016), S. 1316–1320
- [182] PLATZER-BJÖRKMAN, C. ; ZABIEROWSKI, P. ; PETTERSSON, J. ; TÖRNDAHL, T. ; EDOFF, M.: Improved fill factor and open circuit voltage by crystalline selenium at the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> /buffer layer interface in thin film solar cells. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 18 (2010), S. 249–256
- [183] LIAO, D. ; ROCKETT, A.: Cd doping at the CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction. In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), Nr. 11, S. 9380–9382
- [184] PIANEZZI, F. ; REINHARD, P. ; CHIRILĂ, A. ; NISHIWAKI, S. ; BISSIG, B. ; BUECHELER, S. ; TIWARI, A. N.: Defect formation in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films due to the presence of potassium during growth by low temperature co-evaporation process. In: *Journal of Applied Physics* 114 (2013), S. 194508
- [185] MALITCKAYA, M. ; KOMSA, H.-P. ; HAVU, V. ; PUSKA, M. J.: Effect of Alkali Metal Atom Doping on the CuInSe<sub>2</sub> -Based Solar Cell Absorber. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017), Nr. 29, S. 15516–15528
- [186] WEST, B. M. ; STUCKELBERGER, M. ; GUTHREY, H. ; CHEN, L. ; LAI, B. ; MASER, J. ; ROSE, V. ; SHAFARMAN, W. ; AL-JASSIM, M. ; BERTONI, M. I.: Grain engineering: How nanoscale inhomogeneities can control charge collection in solar cells. In: *Nano Energy* 32 (2017), S. 488–493
- [187] VOORWINDEN, G. ; JACKSON, P. ; KNIESE, R.: In: *Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Milan, Italy, 2007, S. 2115–2118
- [188] LEHMANN, J. ; LEHMANN, S. ; LAUERMANN, I. ; RISSOM, T. ; KAUFMANN, C. A. ; LUX-STEINER, M. C. ; BÄR, M. ; SADEWASSER, S.: Reliable wet-chemical cleaning of natively oxidized high-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cell absorbers. In: *Journal of Applied Physics* 116 (2014), S. 233502
- [189] WUERZ, R. ; EICKE, A. ; KESSLER, F. ; PIANEZZI, F.: Influence of iron on the performance of CIGS thin-film solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 130 (2014), S. 107–117
- [190] RUDMANN, Dominik: *Effects of sodium on growth and properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films and solar cells*. Dissertation, ETH Zürich, 2004
- [191] CABALLERO, R. ; KAUFMANN, C. A. ; EISENBARTH, T. ; GRIMM, A. ; LAUERMANN, I. ; UNOLD, T. ; KLENK, R. ; SCHOCK, H. W.: Influence of Na on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

- 
- solar cells grown on polyimide substrates at low temperature: Impact on the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo interface. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), S. 092104
- [192] SALOMÉ, P. M. P. ; HULTQVIST, A. ; FJÄLLSTRÖM, V. ; EDOFF, M. ; AITKEN, B. ; VAI-DYANATHAN, K. ; ZHANG, K. ; FULLER, K. ; KOSIK WILLIAMS, C.: Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells With Varying Na Content Prepared on Nominally Alkali-Free Glass Substrates. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 3 (2013), S. 852–858
- [193] RUDMANN, D. ; CUNHA, A. F. ; KAELIN, M. ; KURDESAU, F. ; ZOGG, H. ; TIWARI, A. N. ; BILGER, G.: Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells due to post-deposition Na incorporation. In: *Applied Physics Letters* 84 (2004), Nr. 7, S. 1129–1131
- [194] RICHTER, M. ; SCHUBBERT, C. ; ERAERDS, P. ; PARISI, J. ; RIEDEL, I. ; DALIBOR, T. ; PALM, J.: Comprehensive simulation model for Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 132 (2015), S. 162–171
- [195] GOTTSTEIN, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde: mit 28 Tabellen*. 3. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 2007 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 978-3-540-71104-9
- [196] NICOARA, N. ; LEPETIT, Th. ; ARZEL, L. ; HAREL, S. ; BARREAU, N. ; SADEWASSER, S.: Effect of the KF post-deposition treatment on grain boundary properties in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. In: *Scientific Reports* 7 (2017), S. 41361
- [197] DIETRICH, J. ; ABOU-RAS, D. ; SCHMIDT, S. S. ; RISSOM, T. ; UNOLD, T. ; COJOCARU-MIRÉDIN, O. ; NIERMANN, T. ; LEHMANN, M. ; KOCH, C. T. ; BOIT, C.: Origins of electrostatic potential wells at dislocations in polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. In: *Journal of Applied Physics* 115 (2014), Nr. 10, S. 103507
- [198] VALLE R., L. E. ; NELDNER, K. ; GURIEVA, G. ; SCHORR, S.: Existence of off-stoichiometric single phase kesterite. In: *Journal of Alloys and Compounds* 657 (2016), S. 408–413
- [199] YOON, J.-H. ; KIM, J.-H. ; KIM, W. M. ; PARK, J.-K. ; BAIK, Y.-J. ; SEONG, T.-Y. ; JEONG, J.-h.: Electrical properties of CIGS/Mo junctions as a function of MoSe<sub>2</sub> orientation and Na doping: Electrical properties of CIGS/Mo junctions. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 22 (2014), Nr. 1, S. 90–96
- [200] STUCKELBERGER, M. ; WEST, B. ; HUSEIN, S. ; GUTHREY, H. ; AL-JASSIM, M. ; CHAKRABORTY, R. ; BUONASSISI, T. ; MASER, J. M. ; LAI, B. ; STRIPE, B. ; ROSE, V. ; BERTONI, M.: Latest developments in the x-ray based characterization of thin-film solar cells. In: *Proceedings of the 42nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. New Orleans, LA, USA, 2015, S. 1–6
- [201] WEST, B. ; HUSEIN, S. ; STUCKELBERGER, M. ; LAI, B. ; MASER, J. ; STRIPE, B. ; ROSE, V. ; GUTHREY, H. ; AL-JASSIM, M. ; BERTONI, M.: Correlation between grain composition and charge carrier collection in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. In: *Proceedings of the 42nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. New Orleans, LA, 2015, S. 1–4
- [202] TENNYSON, E. M. ; GARRETT, J. L. ; GONG, C. ; FRANTZ, J. A. ; MYERS, J. D. ; BEKELLE, R. Y. ; SANGHERA, J. S. ; MUNDAY, J. N. ; LEITE, M. S.: Assessing local voltage in CIGS solar cells by nanoscale resolved Kelvin Probe Force Microscopy and

sub-micron photoluminescence. In: *Proceedings of the 40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. Denver, CO, USA, 2014, S. 0691–0694

- [203] ZIEGLER, J. F. ; BIRSACK, J. P. ; ZIEGLER, M. D.: *SRIM: the stopping and range of ions in matter*. Chester, Md : SRIM Co, 2008

# Liste der Publikationen

Auflistung der Veröffentlichungen in Fachzeitschriften und Konferenzbeiträge, die während der Promotion entstanden sind.

## Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

S. Eckner, K. Ritter, P. Schöppe, E. Haubold, E. Eckner, J. Rensberg, Robert Röder, M. C. Ridgway, and C. S. Schnohr. *Bond strength inversion in semiconductor alloys*, (2017), eingereicht.

P. Schöppe, S. Schönherr, R. Würz, W. Wisniewski, G. Martínez-Criado, M. Ritzer, K. Ritter, C. Ronning, and C. S. Schnohr. *Rubidium segregation at random grain boundaries in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorbers*, *Nano Energy* **42**, 307 (2017).

M. Novaković, M. Popović, E. Schmidt, P. Schöppe, M. Mitrić, N. Bibić, C. Ronning, Z. Rakočević. *Evolution of structural and optical properties of Ag implanted CrN thin films with annealing temperature*, *Journal of Alloys and Compounds* **729**, 671 (2017).

P. Schöppe, G. Gurieva, S. Giraldo, G. Martínez-Criado, C. Ronning, E. Saucedo, S. Schorr, and C. S. Schnohr. *Discrepancy between integral and local composition in off-stoichiometric Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> kesterites: A pitfall for classification*, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 043901 (2017).

J. Rensberg, Y. Zhou, S. Richter, C. Wan, S. Zhang, P. Schöppe, R. Schmidt-Grund, S. Ramanathan, F. Capasso, M. A. Kats, and C. Ronning. *Epsilon-Near-Zero Substrate Engineering for Ultrathin-Film Perfect Absorbers*, *Phys. Rev. Applied* **8**, 014009 (2017).

M. Popović, M. Novaković, E. Schmidt, P. Schöppe, N. Bibić, C. Ronning, Z. Rakočević. *Low-loss and tunable near-zero-epsilon titanium nitride*, *Optical Materials* **72**, 775 (2017).

P. Schöppe, C. S. Schnohr, M. Oertel, A. Kusch, A. Johannes, S. Eckner, M. Burghammer, G. Martínez-Criado, U. Reislöhner, and C. Ronning. *Improved Ga grading of sequentially produced Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells studied by high resolution X-ray fluorescence*, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 013909 (2015).

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

## Konferenzbeiträge

P. Schöppe, C. S. Schnohr, M. Oertel, S. Schönherr, E. Butz, A. Johannes, S. Eckner, M. Burghammer, G. Martínez-Criado, U. Reislöhner, C. Ronning. *Compositional variations of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorbers detected with highly focused X-ray fluorescence analysis*, Posterbeitrag, präsentiert auf dem 2015 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, Boston, MA, USA (2015).

P. Schöppe, C. S. Schnohr, M. Oertel, S. Schönherr, A. Kusch, A. Johannes, S. Eckner, M. Burghammer, G. Martínez-Criado, U. Reislöhner, C. Ronning. *Spatially resolved X-ray fluorescence on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells*, Posterbeitrag, präsentiert auf dem ESRF Users Meeting 2015, Grenoble, Frankreich (2015).

P. Schöppe, A. Kusch, M. Oertel, A. Johannes, S. Eckner, M. Burghammer, U. Reislöhner, C. Ronning, C. S. Schnohr. *Spatially resolved X-ray fluorescence on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> cross sections*, E-MRS 2014 Spring Meeting, Lille, Frankreich (2014).

P. Schöppe, C. S. Schnohr, M. Oertel, S. Schönherr, A. Kusch, A. Johannes, S. Eckner, M. Burghammer, G. Martínez-Criado, U. Reislöhner, C. Ronning. *Spatially resolved X-ray fluorescence on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells*, Vortrag, gehalten auf der DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, Dresden (2014).

# 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 entgeltlich/unentgeltlich geholfen:

1. Die in Kapitel 5 untersuchten sequentiell prozessierten  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzellen wurden von Dr. Michael Oertel und Alexander Kusch hergestellt. Die elektrischen Messungen, die in diesem Kapitel präsentiert wurden, wurden von Alexander Kusch gemessen.
2. Die Referenzprobe zur Kalibrierung des GGI- und des CGI-Verhältnisses wurde von Dr. Thomas Rissom am *HZB* hergestellt. Die Ergebnisse der Standard-XRF-Messungen stammen von Dr. Christian A. Kaufmann. Die TEM-EDX-Messung an dieser Probe erfolgte durch Dr. Jakob Haarstrich im Rahmen seiner Dissertation und die SIMS-Messungen führten Dr. W. Mannstadt und V. Scheumann der SchottAG in Mainz durch.
3. Die in Kapitel 6 untersuchten sequentiell prozessierten  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzellen wurden von Dr. Michael Oertel und Ellen Butz hergestellt. Die in diesem Kapitel präsentierten Daten der elektrischen Charakterisierung wurden von Ellen Butz gemessen.
4. Die in Kapitel 6 untersuchte Hocheffizienzsolarzelle wurde von Dr. Philip Jackson am *ZSW* hergestellt. Ebenfalls von Dr. Philip Jackson stammen die dazugehörigen elektrischen Kenndaten und der mit Standard-XRF gemessene Wert des integralen GGI-Verhältnisses.
5. Die in Kapitel 7 untersuchten mit  $\text{RbF}$  nachbehandelten  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Proben sowie die  $\text{Rb}$ -freie Referenzprobe wurden von Dr. Roland Würz am *ZSW* hergestellt. Die elektrische Charakterisierung, deren Ergebnisse in diesem Kapitel präsentiert wurden, sowie die Ergebnisse der SIMS-Messung auf die verwiesen wird, stammen von Dr. Roland Würz.
6. Die Präparation der Lamelle aus der mit  $\text{RbF}$  nachbehandelten  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Probe erfolgte durch Dr. Sven Schönherr.
7. Die EBSD-Messungen an der Probe K1 aus Kapitel 6 wurden von Dr. Klemens Reuther mit Unterstützung von Hans-Jürgen Hempel am *OSIM* der *Friedrich-Schiller-Universität Jena* durchgeführt.
8. Alle weiteren EBSD-Messungen, deren Ergebnisse in dieser Arbeit gezeigt wur-

den, erfolgten durch Dr. Wolfgang Wisniewski am *OSIM* der *Friedrich-Schiller-Universität Jena*.

9. Die in Kapitel 6 gezeigten TEM-Bilder der Probe K1 wurden von Dr. Martin Seyring am *OSIM* der *Friedrich-Schiller-Universität Jena* aufgenommen.
10. Die Nano-XRF-Messungen, deren Ergebnisse in Kapitel 7 präsentiert wurden, wurden von Dr. Claudia S. Schnohr, Dr. Sven Schönherr, Dr. Gema Martínez-Criado, Maurizio Ritzer, Konrad Ritter und Dr. Damien Salomon durchgeführt.
11. Bei allen weiteren Nano-XRF-Messungen, deren Resultate in dieser Arbeit präsentiert wurden, hatte ich Unterstützung von Dr. Claudia S. Schnohr, Dr. Gema Martínez-Criado, Dr. Manfred Burghammer, Dr. Sven Schönherr, Dr. Andreas Johannes, Stefanie Eckner, Emanuel Schmidt, Stefan Noack und Dr. Damien Salomon.
12. Die grundlegende Vorgehensweise bei der Auswertung der Nano-XRF-Daten wurde von Dr. Gema Martínez-Criado übernommen.
13. Die jeweiligen Koautoren der angeführten Veröffentlichungen waren an der Interpretation und der Darstellung der Ergebnisse beteiligt.

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 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 08.11.2017

---

(Philipp Schöppe)

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nicht missen, mich bei all denen zu bedanken, die mich auf dem Weg der Promotion unterstützt haben.

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Carsten Ronning dafür danken, dass er mir die Promotionsstelle und somit die Möglichkeit gegeben hat, in der Photovoltaik zu promovieren (Welt retten und so) und für die Begutachtung der Arbeit. Ich bin auch für die vielen Reisen zu Konferenzen, Projekttreffen und Strahlzeiten und die damit verbundenen Erfahrungen sehr dankbar. Besonders im Falle der Strahlzeiten am ESRF in Grenoble fand ich es überaus faszinierend, mit einer Gerätschaft, so groß wie ein Fußballstadion, eine für das menschliche Auge unsichtbare, mikroskopische Probe zu charakterisieren. Des Weiteren weiß ich es zu schätzen, dass ich in der Phase des Schreibens wirklich nur Schreiben sollte und von vielen anderen Aufgaben verschont blieb.

Ich bedanke mich auch bei Prof. Dr. Johannes Windeln für die Erstellung des Zweitgutachtens und dass er die Rolle des Korreferenten übernimmt.

Außerdem gilt mein Dank Prof. Dr. Susanne Siebentritt, Prof. Dr. Roland Scheer und Prof. Dr. Rüdiger Goldhahn, die sich ebenfalls bereit erklärt haben meine Arbeit zu begutachten.

Ein großes Dankeschön möchte ich an PD Dr. Claudia S. Schnohr richten. Als überaus angenehme Bürokollegin hat sie mich während meiner gesamten Promotion sehr kompetent betreut, hatte für all meine Belange immer ein offenes und zu wenig gelacht haben wir auch nicht.

Ebenfalls möchte ich mich bei Dr. Sven Schönherr für die Präparation der Lamelle aus der mit RbF behandelten Probe sowie der damit verbundenen Durchführung der Strahlzeit am ESRF bedanken. Außerdem danke ich ihm dafür, dass er mir immer mit Rat und Tat sowie einer riesen Menge Spaß zur Seite stand. Sowohl bei fachlichen Fragestellungen als auch im Privaten konnte ich mich immer auf ihn verlassen.

Bei Dr. Udo Reislöhner bedanke ich mich für die zahlreichen Diskussionen über Ergebnisse und Weltanschauung.

Für die Herstellung der sequentiell prozessierten Solarzellen möchte ich besonders Dr. Michael Oertel, aber auch Ellen Butz und Alexander Kusch danken.

Außerdem bedanke ich mich bei Dr. Philip Jackson und Dr. Roland Würz für die Zurverfügungstellung der mittels Koverdampfung hergestellten Solarzellen. Dr. Roland Würz

danke ich dabei besonders für die Diskussionen und die Zuarbeit bei der gemeinsamen Publikation.

Ein großes Dankeschön gebührt auch Dr. Gema Martínez-Criado für die Einführung in die Auswertung der XRF-Daten sowie der vielen kritischen Hinweise bei den gemeinsamen Veröffentlichungen.

Ich bedanke mich ganz herzlich bei allen Strahlzeithelfern: Dr. Claudia S. Schnohr, Dr. Sven Schönherr, Dr. Gema Martínez-Criado (ESRF), Dr. Manfred Burghammer (ESRF), Dr. Andreas Johannes, Stefanie Eckner, Konrad Ritter, Maurizio Ritzer, Emanuel Schmidt, Stefan Noack und Dr. Damien Salomon (ESRF).

Für das große Engagement bei den EBSD-Messungen und der Weiterentwicklung meiner englischen Sprachfähigkeiten bedanke ich mich bei Dr. Wolfgang Wisniewski. Des Weiteren danke ich Dr. Klemens Reuther und Hans-Jürgen Hempel für die EBSD-Messungen und Dr. Martin Seyring für die Aufnahmen der TEM-Bilder.

Ich möchte mich auch bei Prof. Dr. Elke Wendler dafür bedanke, dass ich im Rahmen meiner Lehrtätigkeit als ihr Seminarleiter viel dazu lernen durfte.

Außerdem möchte ich mich auch bei Carmen Voigt für die tolle Zusammenarbeit am FIB bedanken sowie bei Ulrich Barth für die stets kreative Problemlösung technischer Fragen.

Ein großes Dankeschön gebührt zu dem noch Anja Mittelstädt, Marie Boxhammer und Cindy Büchner für den stets reibungslosen Ablauf aller organisatorischen Belange. Ich möchte an dieser Stelle auch ein Dankeschön an alle noch nicht genannten, aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Roten Hauses aussprechen, die dafür gesorgt haben, dass ich mich immer sehr wohl auf der Arbeit gefühlt habe und dass der Spaß auch nie zu Kurz kam: Jura Rensberg, Martin Hafermann, Robert Röder, Cora Preiß, Maximilian Zapf, Dr. Jana Sommerfeld, Dr. Christoph Heisler, Prof. Dr. Werner Wesch, Erik Haubold, Henry Holland-Moritz, Dr. Davide Cammi, Yaser Haj-Hmeidi, Martin Gnauck, . . .

Ich bedanke mich für die finanzielle Förderung durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie im Rahmen des comCIGSII-Projektes (Förderkennzeichen: 0325448 E) und des speedCIGS-Projektes (Förderkennzeichen: 0324095E). Außerdem bedanke ich mich beim ESRF in Grenoble für das Ermöglichen der Strahlzeiten.

Unendlich dankbar bin ich für die Familie, die ich mit Euch: Nadine, Leo und Jannis habe. Ich genieße jeden Moment und schöpfe eine große Kraft aus dem Rückhalt und der Liebe, die Ihr mir gebt. Besonderer Dank gilt dabei Dir Nadine, weil Du mir vor allem in der Schreibphase den Rücken frei gehalten hast.

Zu guter Letzt danke ich von ganzem Herzen meiner Mama Karola Schöppe sowie meinem Papa Ulrich Schöppe, die mir nicht nur das Studium ermöglicht, sondern mich stets in allem, was ich getan habe, nach Kräften unterstützt haben. Ich bedanke mich

---

auch riesig bei ihren Partnern Anja Ußler und Regina Schöppe sowie meinen "kleinen" Geschwistern Kati, Marc, Michelle und Melanie. Ich weiß, dass ihr alle immer hinter mir steht und ich stehe auch immer hinter euch.