

Untersuchung von Inhomogenitäten und
kompositionellen Gradienten in Cu(In,Ga)Se_2
mittels hoch orts-, hoch spektral- und hoch
zeitaufgelöster Kathodolumineszenz

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

genehmigt durch die Fakultät für Naturwissenschaften
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

von

Dipl.-Phys. Mathias Müller

geboren am 03.09.1982 in Magdeburg

1. Gutachter

Prof. Dr. Jürgen Christen

2. Gutachter

Prof. Dr. Carsten Ronning

Eingereicht am: 20.10.2017

Verteidigt am: 20.05.2019

Abstract

The objective of this thesis is the novel application of different methods of highly spatially, spectrally, and time resolved cathodoluminescence microscopy to investigate different aspects of optical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells. This gives access to an improved understanding of the material and new ways to optimize the absorbers, which are otherwise inaccessible.

A comparison of CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se₂ layers and CuInSe₂ absorbers exhibited larger average potential fluctuations for quaternary samples due to their higher probability to form point defects. Furthermore, polycrystalline samples showed shallower fluctuations than comparable singlecrystalline layers. Utilizing time resolved measurements, differences in charge carrier kinetics could be identified. It is dominated by transfer processes in all samples. Distinctions during luminescence decay revealed the screening of charged defects and filling of fluctuations to be most effective in the quaternary polycrystalline sample.

The investigation of the surface of a gradually etched absorber with a double gradient and its cross section allowed to investigate the lateral and vertical luminescence distribution depth dependent. From vertical intensity profiles transport parameters like drift length in the quasi-electric-field of the gradient and mobility could be extracted. These parameters show a strong spatial dependence in the sub- μm range. Additionally, from samples with differently pronounced gradients it was possible to visualize their impact on carrier transport and to correlate them to electric solar cell characteristics.

The third emphasis of this thesis is on the direct correlation of structural properties of grain boundaries, especially their symmetry, gained in electron-backscatter diffraction measurements, to optical properties. For this purpose, a large number of grain boundaries in absorbers with various compositions was investigated to examine their influence on charge carrier transport. In all samples $\Sigma 3$ grain boundaries, which are by far the majority of grain boundaries, are optically inactive. Whereas, a substantial number of non $\Sigma 3$ grain boundaries display a spectral shift of up to 9 meV and a significant reduction of intensity. This indicates an increased non-radiative Shockley-Reed-Hall recombination. Thus, a clear connection between symmetry and optical properties of grain boundaries in Cu(In,Ga)Se₂ could be revealed.

Cathodoluminescence, Cu(In,Ga)Se₂, Inhomogeneities, Grain Boundaries, Gradients

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, Methoden hoch orts-, spektral- und zeitaufgelöster Kathodolumineszenzmikroskopie auf verschiedene Aspekte optischer Eigenschaften von Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzellen auf neuartige Weise anzuwenden und so Zugang zu Möglichkeiten für Materialverständnis und -optimierung zu erlangen, die mit anderen Methoden unzugänglich sind. Zu diesen Aspekten zählen die viel diskutierten Potentialfluktuationen, vertikale Kompositionsgradienten und optische Eigenschaften von Korngrenzen.

Ein Vergleich von quaternären CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se₂- mit ternären CuInSe₂-Schichten zeigt, dass zum einen die quaternären Schichten größere mittlere Potentialfluktuationen aufweisen, was aufgrund ihrer höheren Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Punktdefekten anschaulich ist. Zum anderen zeigen polykristalline Absorber flachere Potentialfluktuationen als epitaktische Vergleichsschichten. Mit Hilfe zeitaufgelöster Messungen konnten die Unterschiede in der Ladungsträgerkinetik der Absorber herausgearbeitet werden. Sie ist bei allen Proben durch Transferprozesse der Ladungsträger geprägt. Differenzen im Abklingverhalten der Lumineszenz zeigen auf, dass das Abschirmen der geladenen Defekte bzw. das Auffüllen der Minima in der polykristallinen quaternären Probe am effektivsten geschieht.

Die Untersuchung von schrittweise abgeätzten Proben und der Bruchkante eines Absorbers mit Doppelgradienten, erlaubte es, die tiefenabhängige Lumineszenzverteilung sowohl lateral als auch vertikal abzubilden. Aus Intensitätsprofilen war es möglich, Transportparameter wie die Driftlänge im quasi-elektrischen Feld des Gradienten und daraus die Mobilität zu bestimmen. Diese Parameter zeigten eine starke laterale Ortsabhängigkeit bereits im Sub- μm -Bereich. Zusätzlich gelang es an Proben mit unterschiedlich ausgeprägten Gradienten, deren Auswirkungen auf den Ladungsträgertransport zu visualisieren und mit den elektrischen Kenndaten zu korrelieren. Der dritte Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der direkten Korrelation von strukturellen Eigenschaften, insbesondere der Symmetrie, einer großen Zahl von Korngrenzen, gewonnen aus Elektronenrückstreuungsmessungen, von Absorbern verschiedener Komposition mit deren Lumineszenzeigenschaften, um daraus Erkenntnisse über ihren Einfluss auf den Ladungsträgertransport zu gewinnen. $\Sigma 3$ -Korngrenzen zeigen sich optisch inaktiv. Der überwiegende Teil der weniger symmetrischen nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen hingegen zeigt spektrale Verschiebungen von bis zu 9 meV und eine signifikante Reduzierung der Intensität. Sie deuten damit an der Stelle auf eine verstärkte nichtstrahlende Shockley-Reed-Hall Rekombination.

Kathodolumineszenz, Cu(In,Ga)Se₂, Inhomogenitäten, Korngrenzen, Gradienten

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische und experimentelle Grundlagen	5
2.1	Materialeigenschaften von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	5
2.1.1	Punktdefekte und elektronische Eigenschaften	5
2.1.2	Vertikale Kompositionsgradienten	8
2.1.3	Inhomogenitäten des Absorbers	10
2.1.4	Eigenschaften von Korngrenzen in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	11
2.1.5	Herstellung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	15
2.2	Lumineszenz von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	18
2.2.1	Rekombinationsprozesse	18
2.2.2	Rekombinationskinetik	23
2.2.3	Lumineszenz von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	25
2.3	Kathodolumineszenz-Mikroskopie	26
3	Fluktuierende Potentiale in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	33
3.1	Untersuchung lateraler Fluktuationen mittels hoch ortsaufgelöster Kathodolumineszenz	34
3.2	Rekombinationsdynamik in fluktuierenden Potentialen	45
4	Vertikale Kompositionsgradienten	57
4.1	Untersuchung von schrittweise geätzten Schichten	57
4.2	Lumineszenzeigenschaften der Bruchkante	66
4.3	Vergleich unterschiedlich ausgeprägter Gradienten	72
5	Lumineszenzeigenschaften von Korngrenzen in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ in Abhängigkeit von ihrer Symmetrie	83

5.1	Einfluss der Korngrenzen auf die spektrale Position der Kathodolumineszenz	85
5.2	Veränderung der Lumineszenzintensität	90
5.3	Einfluss von Korngrenzen auf die Rekombinationsdynamik	94
6	Zusammenfassung und Ausblick	99

Kapitel 1

Einleitung

Die Notwendigkeit zur Entwicklung und Etablierung umweltschonender, erneuerbarer Energien ist erkannter und akzeptierter Konsens. Getrieben wird dieses Erkenntnis nicht zuletzt durch das absehbare Ende der Vorkommen an fossilen und nuklearen Energieträgern. Ein weiterer Aspekt sind akute Ereignisse wie Öl- (z. B. Deepwater Horizon, Exxon Valdez) oder Nuklearkatastrophen (z.B. Tschernobyl, Fukushima) mit ihren überwältigenden Auswirkungen für alle Bewohner der betroffenen Lebensräume; ob Mensch, Tier oder Pflanze. Hinzu kommen die immer häufiger zutage tretenden chronischen Auswirkungen der Klimaerwärmung aufgrund der Freisetzung enormer Mengen von CO_2 seit Beginn des Anthropozän.

In Anbetracht der ständigen Verfügbarkeit von Sonnenenergie auf der Erde, die den menschlichen Bedarf um das 10.000-fache übersteigt, drängen sich Solarzellen förmlich auf, eine signifikante Rolle im Energiemix der Zukunft zu spielen und sie tun es in einigen führenden Ländern wie z. B. Deutschland bereits mit einem Anteil von 6,5 % an der gesamten Stromproduktion (2015) [1].

Den Weltmarkt für großflächige Anwendungen dominiert mit großem Abstand einkristallines Silizium. Einer weiteren Verbreitung steht, wie meist bei industriellen Massenprodukten unter anderem der Preis der Solarmodule im Weg, welcher im Bereich des Absorbers im Wesentlichen durch den Materialeinsatz und die Prozesskosten getrieben wird. Beides wird durch den Einsatz von Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) als Absorber verbessert. Zum einen handelt es sich dabei im Gegensatz zu Silizium um einen direkten Halbleiter mit demzufolge

sehr viel höherem Absorptionskoeffizienten, der es möglich macht, dass mit ca. $2\ \mu\text{m}$ Absorberdicke ungefähr ein hundertstel der Dicke von kristallinem Silizium ausreicht - es handelt sich also um eine sogenannte Dünnschichttechnologie. Zum anderen erfordert die Herstellung hochreinen Siliziums eine große Menge an Energie, wohingegen CIGS in aller Regel mit relativ einfachen Koverdampfungsverfahren im großen Maßstab auf handelsüblichem Kalk-Natron-Glas abgeschieden wird. Solarzellen mit Absorbern auf CIGS-Basis stellen mit Laborwirkungsgraden von bis zu 22,6 % [2] derzeit die effizienteste Dünnschichttechnologie dar. Dennoch sind weitere Untersuchungen notwendig, um den maximalen Wirkungsgrad nach Shockley und Queisser [3] von 33 % bei einer Bandlücke von 1,35 eV näher zu kommen und ein tiefer gehendes Verständnis für das Material zu erlangen.

Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit mit den Mitteln der hoch orts-, hoch spektral- und hoch zeitaufgelösten Kathodolumineszenz (KL) verschiedene materialwissenschaftliche Fragestellungen von CIGS Absorbern verschiedener Zusammensetzung und aus verschiedenen Herstellungsverfahren untersucht. Die KL ist dafür im Speziellen geeignet, da mit ihr strukturelle und optische Eigenschaften auf nanoskopischer Skala miteinander korreliert werden können [4, 5, 6] und es sich bei CIGS in den allermeisten Fällen um polykristallines Material mit Korngrößen im Bereich weniger Mikrometer handelt.

Die insgesamt drei Fragestellungen werden jeweils in einem eigenen Kapitel behandelt. Zunächst werden die Auswirkungen der in CIGS präsenten Potentialfluktuationen auf die optischen Eigenschaften untersucht. Diese Fluktuationen entstehen durch die starke Kompensation im Material und der daraus resultierenden unvollständigen Abschirmung der hohen Zahl an Punktdefekten. Wie in der Literatur vielfach diskutiert [7, 8], können die Fluktuationen einen starken Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Solarzelle haben und sind daher von besonderem Interesse.

Der zweite Themenkomplex wird durch die Untersuchungen von vertikalen Kompositionsgradienten gebildet. Dabei wird die Variabilität der Bandlücke durch Veränderung des $[\text{In}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ -Verhältnisses ausgenutzt und tiefenabhängig innerhalb des Absorbers eingestellt. Je nach gewähltem Profil kann dies sowohl die Absorption, die Leerlaufspannung als auch den Kurzschlussstrom der Solarzelle positiv beeinflussen [9, 10]. Mittels der KL werden in

Bezug darauf mit verschiedenen experimentellen Anordnungen, d. h. an der Oberfläche schrittweise geätzter Proben und direkt an der Bruchkante, die mikroskopische Zusammensetzung und der Einfluss verschiedenförmiger Gradienten auf die optoelektronischen Eigenschaften des Materials untersucht. Abschließend werden die, in einem polykristallinen Material unvermeidlichen, Korngrenzen untersucht. Dabei werden die Symmetrieeigenschaften der Korngrenzen von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung, welche mittels Rückstreuungselektronenbeugung (engl. Electron Backscatter Diffraction - EBSD) gewonnen wurden, mit optischen Untersuchungen mittels KL an identischen Probenstellen korreliert. Der Einfluss der Korngrenzen im Allgemeinen [11, 12, 13, 14] und der Symmetrieeigenschaften im Speziellen [15, 16] werden in der Literatur vielfach diskutiert.

Kapitel 2

Theoretische und experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die physikalischen Grundlagen der Schwerpunkte dieser Arbeit gegeben. Dazu gehören die Bildung von Punktdefekten und ihre Auswirkung auf die Ausbildung von Inhomogenitäten in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Darüber hinaus wird auf den Einfluss verschiedener vertikaler Kompositionsgradienten und die spezielle Rolle von Korngrenzen in den Absorbern im Detail eingegangen.

2.1 Materialeigenschaften von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

2.1.1 Punktdefekte und elektronische Eigenschaften

In Abbildung 2.1 (a) bzw. (b) sind die beiden Phasendiagramme für CuInSe_2 entlang des pseudobinären Schnitts zwischen In_2Se_2 und Cu_2Se für einen Kompositionsbereich von 10 bis 32 at.% Cu bzw. für CuGaSe_2 entlang des pseudobinären Schnitts zwischen Cu_2Se_3 und Ga_2Se_3 für einen Kompositionsbereich von 0 bis 40 at.% Ga dargestellt. Für das quaternäre Mischsystem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ liegt in der Literatur noch kein Phasendiagramm vor. Die beiden ternären Verbindungen existieren über einen weiten Bereich in der sogenannten Chalkopyritphase (α -Phase) für typische Wachstumstemperaturen von unter 600°C . Die α -Phase erstreckt sich von 21,5 bis 24,8 at.% Cu bei CuInSe_2 bzw. von 25,0 bis 28,3 at.% Ga für CuGaSe_2 und breitet sich somit jeweils zur Cu-armen Seite

hin aus. Dies ist der Grund dafür, dass Cu(In,Ga)Se_2 Schichten für Solaranwendungen in aller Regel eine leicht Cu-arme Zusammensetzung aufweisen; so auch sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Proben. Durch Dotierung mit Natrium kann die α -Phase noch weiter in den Cu-armen Bereich ausgeweitet werden [17]. Anhand des breiten Existenzbereichs der Chalkopyritphase in beiden Systemen ist eine erhebliche Toleranz gegenüber Abweichungen von der Stöchiometrie (25 at.% Cu) zu erkennen, die zur Bildung von intrinsischen Punktdefekten führt. Die ideale Stöchiometrie von 25 at.% Cu liegt bei CuInSe_2 sogar außerhalb des Bereichs der α -Phase. Dort kommt es zu einer Koexistenz mit der Cu_2Se -Phase. Bei Unterschreitung von 21,5 at.% Cu im CuInSe_2 -System liegt neben der α - noch die β -Phase (CuIn_3Se_5) vor, die auch als Struktur mit geordneten Defektverbindungen (ODC, engl.: ordered defect compound) bezeichnet wird. Die entsprechende CuGa_3Se_5 -Phase ist im Phasendiagramm nicht wiederzufinden, wurde aber bereits experimentell nachgewiesen [18].

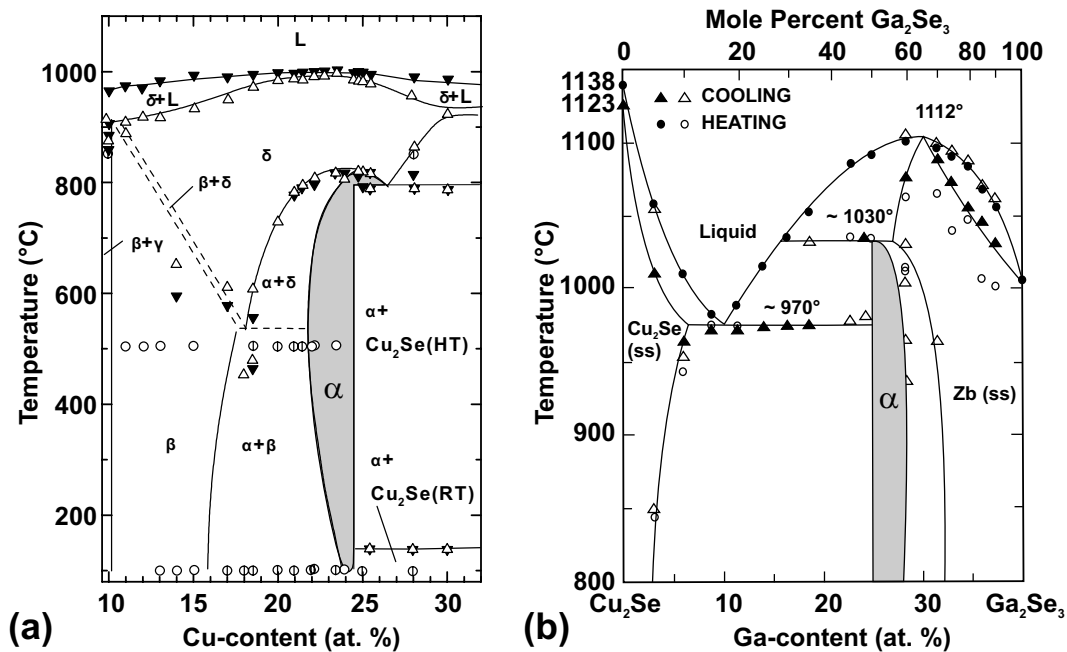


Abbildung 2.1: a) Phasendiagramm von CuInSe_2 entlang des pseudobinären Schnitts In_2Se_2 - Cu_2Se im Bereich von 10 bis 32 at.% Cu nach [17], b) und von CuGaSe_2 entlang des pseudobinären Schnitts Cu_2Se_3 - Ga_2Se_3 im Bereich von 0 bis 40 at.% Ga nach [19]

In Cu(In,Ga)Se_2 können sich zwölf verschiedene Punktdefekte ausbilden: drei verschiedene Leerstellen (Vakanzen), drei verschiedene Atome auf Zwischen-

gitterplätzen und sechs verschiedene Fehlbesetzungen. Je nach Wertigkeit der Elemente im Periodensystem ergibt sich ihr elektrischer Charakter (vgl. Tabelle 2.1). Nach Zhang et al. [20] haben einige Punktdefekte eine sehr niedrige Bildungsenthalpie (vgl. Werte in Tabelle 2.1), die stark vom elektronischen und chemischen Potential der Atomsorte abhängen. Unter bestimmten Bedingungen sind sogar negative Bildungsenthalpien möglich. Es können also schon bei geringer Wärmezufuhr oder im thermodynamischen Gleichgewicht größere Mengen an Defekten entstehen. Gerade für die Kupfervakanz ergibt sich eine sehr kleine Bildungsenthalpie, auf welche die p-Leitung in Cu(In,Ga)Se₂ zurückgeführt wird. Des Weiteren spielen Defektkomplexe wie (2V_{Cu} + In_{Cu}), (Cu_i + In_{Cu}) und (Cu_{In} + In_{Cu}) ebenfalls eine wichtige Rolle [20], da sie zum Teil geringere Bildungsenthalpien besitzen als einzelne Punktdefekte und aus ihnen z. B. die oben beschriebene Defektphase CuIn₃Se₅ gebildet werden kann.

Tabelle 2.1: Mögliche Eigendefekte in Cu(In,Ga)Se₂ mit ihrem jeweiligen elektrischen Charakter (Akzeptor (A), Donator (D)) und Bildungsenthalpien ΔH nach: ^a[20], ^b[21], ^c[22], ^d[23], ^e[24], ^f[25]

Punktdefekt	Leerstelle			Zwischengitterplatz		
	V _{Cu}	V _{III}	V _{Se}	Cu _i	III _i	Se _i
Nomenklatur	V _{Cu}	V _{III}	V _{Se}	Cu _i	III _i	Se _i
elektr. Charakter	A	A	D	D	D	A
ΔH^{CIS} (eV)	0,60 ^a	3,04 ^a	3,00 ^d	2,88 ^a	9,1 ^f	22,4 ^f
ΔH^{CGS} (eV)	0,66 ^b	2,83 ^b	2,6 ^c	3,38 ^b	9,9 ^c	23,7 ^c
Punktdefekt	Fehlstellung					
	Cu _{III}	III _{Cu}	Cu _{Se}	Se _{Cu}	III _{Se}	Se _{III}
Nomenklatur	Cu _{III}	III _{Cu}	Cu _{Se}	Se _{Cu}	III _{Se}	Se _{III}
elektr. Charakter	A	D	A	D	A	D
ΔH^{CIS} (eV)	1,54 ^a	3,34 ^a	5,4 ^e	6,0 ^e	5,0 ^e	5,2 ^e
ΔH^{CGS} (eV)	1,41 ^b	4,22 ^b	7,4 ^c	8,1 ^c	3,7 ^c	3,4 ^c

CuInSe₂ besitzt eine Bandlückenenergie E_g von 1,04 eV. Diese lässt sich für Cu(In_{1-x},Ga_x)Se₂ durch Zugabe von Gallium bis auf einen Wert von 1,68 eV für CuGaSe₂ steigern [26].

$$E_g = (1 - x)E_g^{\text{CuInSe}_2} + xE_g^{\text{CuGaSe}_2} - bx(1 - x) \quad (2.1)$$

Die reproduzierbarsten Ergebnisse werden für das Materialsystem bei Wer-

ten zwischen 0,15 und 0,24 für den Bowing-Faktor b erzielt. Dabei hängt der genaue Wert von den speziellen Wachstumsbedingungen ab [27]. Die Erhöhung der Bandlückenenergie erfolgt dabei fast ausschließlich durch eine Anhebung des Leitungsbandes. Das Valenzband verändert seine Lage nur unwesentlich [21, 28]. Die direkte Bandlücke führt zu einem großen Absorptionskoeffizienten α_{absorb} des Materials. Dieser liegt typischerweise für polykristallines CuInSe_2 bei $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ oberhalb einer Photonenenergie von 1,4 eV und über $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ bei 1,8 eV [29]. $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)\text{Se}_2$ mit $x \approx 0,25$, wie es häufig für Zellen mit hohen Wirkungsgraden verwendet wird, weist Absorptionskoeffizienten in der gleichen Größenordnung auf [30].

2.1.2 Vertikale Kompositionsgradienten

Die Variabilität der Bandlücke von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ kann nicht nur dazu genutzt werden, die Bandlücke im Allgemeinen gezielt einzustellen, sondern sie auch tiefenabhängig im Bauteil zu gestalten. Eine solche lokale Variation der Bandlücke kann unter Beleuchtung zu einer Photospannung führen [31]. Für die Minoritätsladungsträger kann eine lokal veränderte Ladungsträgerkonzentration einen ähnlichen Effekt haben wie eine Bandlückenvariation. Mandelkorn und Lamneck haben für Si-Solarzellen bereits 1973 [32] einen hoch dotierten Bereich in der Nähe des Rückkontakts vorgestellt. Das dadurch erzeugte sogenannte Back Surface Field führte zu einer signifikant erhöhten Leistungsfähigkeit der Zellen ohne zusätzliche Rekombinationsverluste am Rückkontakt. Aber auch der positive Einfluss von Bandlückenvariationen konnte beim Si:Ge-System gezeigt werden [33].

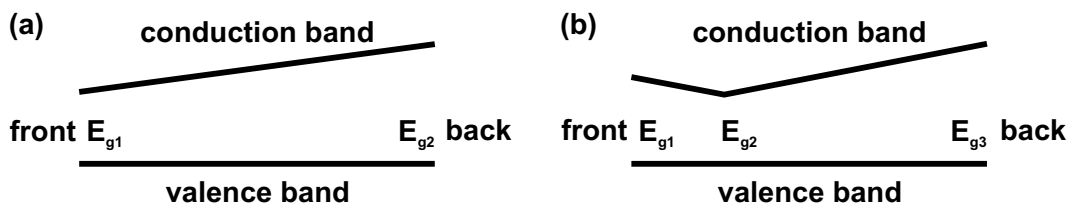


Abbildung 2.2: a) Eindimensionales Banddiagramm des Absorbers mit einem Einfachgradienten, b) Eindimensionales Banddiagramm des Absorbers mit einem Doppelgradienten (nach [34])

In der Literatur wird zwischen Einfach- und Doppelgradienten (vgl. Abbildung 2.2 a) und b)) unterschieden. Dabei wird durch eine graduelle Erhöhung des [Ga]-Gehalts die Bandlücke in Richtung des Rückkontakts erhöht bzw. auch zusätzlich im Bereich der Raumladungszone. Die lokal erhöhte Bandlücke hat zwei Effekte. Zum einen wird die Rekombinationswahrscheinlichkeit im Bereich der erhöhten Bandlücke verringert [9]. Zum anderen wirkt auf die photogenerierten Elektronen eine Kraft, die mit einem zusätzlichen elektrischen Feld korrespondiert. Dies hat potenziell verschiedene Auswirkungen auf das Bauteil. Erhöht man die Bandlücke im Bereich der Vorderseite, erhöht sich auch die Leerlaufspannung, da im Leerlaufbetrieb die Rekombination in der Raumladungszone dominant ist. Eine erhöhte Bandlücke an der Raumladungszone führt jedoch zu einer Reduzierung des elektrischen Feldes am p-n-Übergang und einer verschlechterten Einsammeleffizienz. Zusätzlich wird die Absorption an dieser Stelle reduziert, was mit einer verbesserten Absorption tiefer im Absorber kompensiert werden kann. Diese Ladungsträger jedoch haben wiederum eine schlechtere Sammeleffizienz.

Der Rückseitengradient führt zu einer verringerten Rekombinationswahrscheinlichkeit am Rückkontakt [9] und durch ein zusätzliches elektrisches Feld zu einer Kraft auf die Minoritätsladungsträger in Richtung der Raumladungszone. Dadurch wird ihr Beitrag zur Stromerzeugung verbessert. Ein negativer Effekt ist die verschlechterte Absorption, was jedoch so tief im Absorber vernachlässigbar ist. Somit verbessert sich durch das zusätzliche Feld potenziell auch der Kurzschlussstrom. Zu beachten ist jedoch, dass der Effekt umso größer ist, je höher die Diffusionslänge im Material ohne Gradient ist. Materialien mit hoher Diffusionslänge weisen aber ohnehin eine gute Einsammeleffizienz auf und es ist im Vorhinein nur schlecht abzuschätzen, wie groß der tatsächliche Vorteil ist.

Die beiden Bandlücken E_{g1} und E_{g2} können so abgestimmt werden, dass bestimmte Bereiche des Sonnenspektrums effektiver absorbiert werden. Diese höhere Quanteneffizienz führt dann, wie auch der Rückseitengradient, zu einer Erhöhung des Kurzschlussstroms. Ein Gradient kann jedoch auch negative Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit des Bauelements haben. CuInSe_2 und CuGaSe_2 besitzen unterschiedliche Gitterkonstanten und durch Einführung eines Gradienten bilden sich Verspannungen oder Versetzungen, die zu

einer Reduzierung der Minoritätslebensdauer führen können.

In [10] ist ein Literaturüberblick zu Simulationen verschiedener Arten von Gradienten auf die Solarzelle zu finden. Alle Simulationen zeigen eine geringe Erhöhung des Kurzschlussstroms durch einen Einfachgradienten (vgl. Abbildung 2.2 a)). Darüber hinaus sagt eine Mehrzahl eine größere Zunahme der Effizienz durch einen Doppelgradienten (vgl. Abbildung 2.2 b)) voraus.

2.1.3 Inhomogenitäten des Absorbers

Ternäre und quaternäre Materialsysteme neigen dazu Inhomogenitäten zu bilden. Handelt es sich dabei auch noch um polykristalline Materialien, steigert sich die Wahrscheinlichkeit dazu noch weiter. Hierbei sollen drei Arten von Inhomogenitäten unterschieden werden:

1. Fluktuationen der Bandlücke, verursacht durch Variationen der Komposition,
2. Fluktuationen des elektrostatischen Potentials,
3. Fluktuationen der Bandlücke aufgrund von Verspannungen.

Die beiden ersten Fälle sind in Abbildung 2.3 (a) bzw. 2.3 (b) dargestellt.

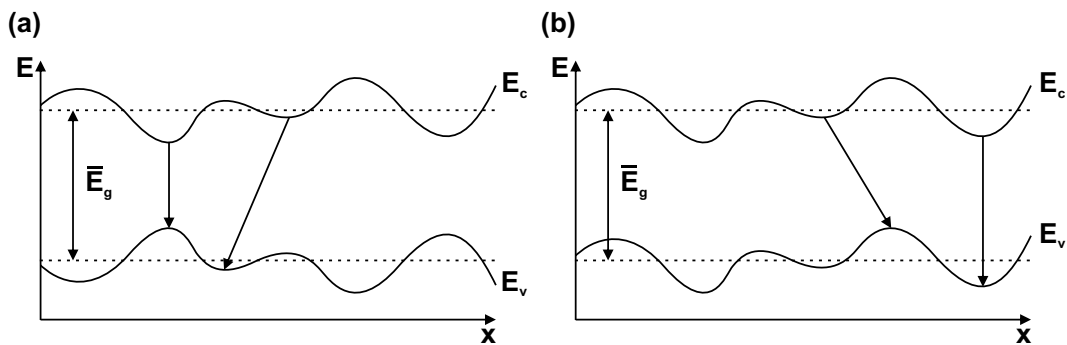


Abbildung 2.3: Strahlende Rekombinationsprozesse in Anwesenheit von Inhomogenitäten erfolgen bei verschiedenen Übergangsenergien. a) Bandlückenfluktuationen aufgrund von Kompositionsvariationen, b) Fluktuationen des elektrostatischen Potentials (nach [7]).

Im ersten Fall entstehen die Bandlückenfluktuationen durch die örtliche Variation der Komposition, also einer örtlichen Änderung des $[Ga]/([Ga] + [In])$ -

bzw. $[\text{Cu}]/([\text{Ga}] + [\text{In}])$ -Verhältnisses bei Chalkopyriten. Die Fluktuationen finden sich auf verschiedenen Skalen wieder. D. h. Bandlückenfluktuationen sind innerhalb eines Kornes, aber auch über mehrere Körner hinweg möglich und zeichnen sich bei Chalkopyriten durch ein antikorreliertes Verhalten bei der Änderung der Lage von Valenz- und Leitungsband aus [7]. Bei den Fluktuationen des elektrostatischen Potentials hingegen ist die Bandlücke an jedem Ort die gleiche, da sich die energetische Lage von Valenz- und Leitungsband parallel verschiebt. Für die elektrostatischen Potentialfluktuationen gibt es mehrere Ursachen:

- In hochkompensierten Halbleitern kann es bei einer räumlich statistisch unabhängigen Störstellenverteilung dazu kommen, dass an Orten höherer Konzentration geladene Störstellen nicht abgeschirmt werden und ein ortsabhängiges elektrostatisches Potential entsteht [35].
- Korngrenzen unterschiedlicher Orientierungen, die geladene Störstellen enthalten, verursachen eine Variation des elektrostatischen Potentials [7].
- Eine weitere Ursache sind geladene Versetzungen. Hierzu gibt es für das Materialsystem $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ noch wenig experimentelle und theoretische Befunde.

Beiden erstgenannten Fluktuationsarten gemein ist, dass Rekombinationspfade entlang des Bandverlaufs entstehen (vgl. Abbildung 2.3), deren Übergangsenergien kleiner sind als die durchschnittliche Bandlücke \bar{E}_g . Dies führt in beiden Fällen dazu, dass der Sättigungsstrom gegenüber dem Fall ohne Fluktuationen steigt und dadurch die Leerlaufspannung fällt [7].

Weiterhin kann es durch Korngrenzen oder durch kompositionelle Gradienten zu Verspannungen und somit zu einer Veränderung der Bandlücke kommen.

2.1.4 Eigenschaften von Korngrenzen in $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

Korngrenzen trennen in einem Kristall zwei Bereiche unterschiedlicher Ausrichtung aber ansonsten gleicher kristalliner Struktur und unterbrechen damit die langreichweitige Periodizität des Kristalls. Sie entstehen gewöhnlicherweise, wenn zwei Kristalle, die verschiedenen Keimen mit unterschiedlicher Kristallrichtung entstammen, aufeinandertreffen. Obwohl es sich bei Korngrenzen um

Bereiche mit nur wenigen Atomlagen handelt, kann diese Störung zur Ausbildung von Zuständen innerhalb der Bandlücke führen. Die Besetzungswahrscheinlichkeit dieser Zustände bestimmt inwiefern es zu einer Ausbildung eventueller Potentialbarrieren oder -gräben kommt, die den Stromfluss stark beeinträchtigen können.

Die Rekombination über Zwischenzustände (Shockley-Read-Hall Rekombination) führt zudem zu einer Reduzierung der lokalen mittleren Lebensdauer der freien Ladungsträger, da aus den jeweils kleineren Übergangsenergien (kleiner als die Bandlücke) eine höhere Übergangswahrscheinlichkeit durch eine effektivere Wechselwirkung mit Phononen resultiert. Darüber hinaus bilden Korngrenzen in der Regel Senken für strukturelle Defekte und chemische Verunreinigungen, welche während des Wachstums aus dem Korninneren dorthin segregieren. So kommt es z. B. in polykristallinem GaAs und Silizium zu effektiven Rekombinationszentren für photogenerierte Elektronen und Löcher [36, 37, 38] sowie Streuzentren [39, 40]. Im Falle dieser beiden Materialien wird versucht durch eine Passivierung der Korngrenzen die Probleme zu beherrschen. Dennoch besitzen Solarzellen aus polykristallinem Material stets kleinere Effizienzen als jene aus monokristallinem Material. Aus diesen Gründen werden in Solarzellen und vielen anderen elektronischen Bauelementen vergleichsweise teure einkristalline Materialien verwendet. Cu(In,Ga)Se_2 zeigt jedoch ein gegenteiliges Bild. Hier übersteigt die Effizienz der polykristallinen Zellen mit 22,6 % [2] die von monokristallinem Material mit 12,5 % [41] ohne gezielte Passivierungen der Korngrenzen und stellt damit derzeit die effizienteste Dünnschichttechnologie dar.

Ganz allgemein werden acht Parameter benötigt, um eine Korngrenze zu beschreiben:

- die Richtung der Drehachse $[uvw]$ (zwei Parameter) und den Verdrehwinkel zwischen den beiden Kristallen,
- zwei Parameter für die Orientierung der Korngrenzenebene (hkl) ,
- drei weitere Parameter für eine mögliche Verschiebung der Kristalle gegeneinander.

Daraus ergeben sich verschiedene Arten von Korngrenzen, die in Abhängigkeit von der Fehlstellung der Körner zueinander unterschieden werden können. Der

sogenannte Σ -Wert wird genutzt, um diese Klassifizierung vorzunehmen. Dabei handelt es sich um den Kehrwert der Häufigkeit der Koinzidenzgitterpunkte. Darunter versteht man die Gitterpunkte, die bei einer Überlappung der Gitter beider benachbarter Körner identisch sind. Die Bildungsenergie der Korngrenze hängt von diesem Σ -Wert ab. Besonders kleine Energien findet sich beim niedrigst möglichen Σ -Wert $\Sigma 3$, der damit die symmetrischsten Korngrenzen beschreibt [42]. $\Sigma 3$ -Korngrenzen sind lediglich Zwillingskorngrenzen, die aus einer Spiegelung des einen Kristalls an einer Spiegelebene hervorgehen und sind dadurch gekennzeichnet, dass sie keine gedehnten oder offenen Bindungen aufweisen und nur die übernächsten Nachbarn entlang der Korngrenze die falsche Ordnung besitzen. Fällt die Grenzfläche mit der Spiegelebene zusammen, spricht man von einer kohärenten Zwillingskorngrenze, andernfalls von einer inkohärenten. Abou-Ras et al. [43] haben gezeigt, dass $\Sigma 3$ -Korngrenzen die bei weitem häufigsten Korngrenzen in polykristallinem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, unabhängig von der durchschnittlichen Korngröße oder der Komposition, sind. In $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, welches in Solarzellen zum Einsatz kommt, befindet sich die durchschnittliche Korngröße in der Größenordnung der Schichtdicke oder darunter. Eine Korrelation zwischen der durchschnittlichen Korngröße und der Effizienz der Solarzelle, wie sie bei Silizium zu beobachten ist, konnte bei $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ nicht festgestellt werden.

Im Folgenden sollen kurz die wichtigsten Modelle erläutert werden, die zur Erklärung des Verhaltens von Korngrenzen in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ diskutiert und publiziert wurden.

Yan et al. [44] haben mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) Berechnungen an $\Sigma 3$ -Korngrenzen durchgeführt und dabei die elektronischen Zustände von Defekten innerhalb der Korngrenzen berechnet. Die Berechnungen ergaben, dass sich im Gegensatz zu Silizium und CdTe in CuInSe_2 auch bei einer hohen Anzahl an strukturellen Defekten keine tiefen Störstellen im Bereich von Korngrenzen bilden und diese ungeladen sind. Dies wird nach ihrem Modell durch eine ausgeprägte atomare Relaxation im Bereich der Korngrenzen erreicht [45]. Elektronische Defekte verschieben dabei aus der Bandlücke hinein in das Valenzband. Im Ergebnis ist die Bandstruktur an der Korngrenze mit der im Korninneren identisch. Darüber hinaus stellten sie fest, dass Natrium, welches bei Verwendung von handelsüblichem Kalk-Natron-Glas als Substrat in die

Schicht diffundiert, sehr stark in die Korngrenzen segregiert. Schon mehrfach konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Na im Absorber vorteilhaft für die Leistungsfähigkeit der Solarzelle ist [23, 46, 47]. Auch die Segregation im Speziellen konnte experimentell durch Auger-Elektronen-Spektroskopie, Photoelektronenspektroskopie und Röntgenemissionsspektroskopie gezeigt werden [48, 49]. Na-Atome bilden in Korngrenzen flache Donatoren und sind demnach im p-leitenden CuInSe_2 stets positiv geladen. Dies führt zu einer Bildung von Potentialen, die anziehend auf Elektronen und abstoßend auf Löcher wirken und damit vorteilhaft für die Ladungstrennung sein könnten [45].

Bereits sehr früh wurde von Cahen und Noufi [50] eine Passivierung der Korngrenzen mittels Sauerstoff diskutiert. Sauerstoff dient dazu positiv geladene Se-Vakanzen (V_{Se}) zu neutralisieren, indem es an den offenen In-Bindungen entlang der Korngrenzen chemisorbiert. Zusätzlich wirken O_{Se} -Defekte als Akzeptoren und erhöhen damit die p-Dotierung. Kronik et al. [51, 52] erweiterten diese Theorie später um die katalytische Wirkung von Natrium auf die Oxidierung.

Persson und Zunger erarbeiteten einen weiteren Erklärungsansatz mithilfe von DFT-Rechnungen an $\Sigma 3$ -Korngrenzen, indem sie das Konzept einer neutralen Löcherbarriere durch ein Valenzbandoffset von mehreren hundert meV entlang der Korngrenzen mit einer Breite von einigen Atomlagen einführen [53, 54]. Stabile Oberflächen in Chalkopyriten sind die polaren (112)-Oberflächen [55, 56]. Sie werden durch Cu-Vakanzen im Fall von Kationterminierten Oberflächen und III_{Cu} -Substitutionsatomen im Fall von Anionterminierten Oberflächen rekonstruiert [57] und sind damit Cu-arm. Das Valenzbandmaximum in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ besteht aus Cu-d-Orbitalen, welche stark mit Se-p-Zuständen wechselwirken. Ihre Abstoßung führt zu einer Anhebung des Valenzbandmaximums. Wenn nun die Grenzfläche an der Korngrenze Cu-arm rekonstruiert, führt das zu einer Absenkung des Valenzbandmaximums an der Korngrenze und einem negativen Valenzbandoffset im Verhältnis zum Korninneren [58, 59]. Die daraus entstehende Barriere sorgt für eine Abstoßung der Löcher und damit für eine verringerte Ladungsträgerrekombination im Bereich der Korngrenze. Bemerkenswert daran ist, dass sich diese Barriere nicht durch ein elektrostatisches Potential, verursacht durch geladene Defekte, sondern durch das Fehlen der d-Orbital-Zustände ausbildet. Der beschriebene

ne Effekt ist jedoch nur bei Kation-terminierten Oberflächen von signifikanter Bedeutung und ist bei Anion-terminierten Oberflächen vernachlässigbar klein [54]. Siebentritt et al. [60] haben mittels Hall-Messungen eine neutrale Barriere an Σ 3-Korngrenzen in CuGaSe_2 nachgewiesen, konnten jedoch nur eine Barrierenhöhe von ca 30 – 40 meV ermitteln.

Eine umfangreiche Übersicht über den aktuellen Stand der Literatur zu ausgedehnten Defekten in Cu(In,Ga)Se_2 geben Abou-Ras et al. in [16]. Daraus geht zusammenfassend hervor, dass Σ 3-Korngrenzen die elektrischen und optischen Eigenschaften nicht maßgeblich beeinflussen, insbesondere wenn sie an der Grenzfläche Kation-Anion terminiert sind. Dies kann bei anderen Terminierungen, bei denen Überschussladungen zurückbleiben, inkohärenten Σ 3-Korngrenzen oder anderen Grenzflächenebenen als der $\{112\}$ -Ebene abweichen. Zahlreiche hochauflösende Untersuchungen (Atomsondentomografie, Rastertransmissionselektronenmikroskopie mit Elektronenenergieverlustspektroskopie) zeigten an nicht- Σ 3-Korngrenzen eine breite Variation der Komposition im Bereich der Korngrenzen, auch innerhalb derselben Schicht, die über die Matrixelemente hinausgeht und auch K, Na, O und Cd umfasst. In [16] werden zwei Hauptszenarien beschrieben. Zum einen zeigen sich Cu-arme und In-reiche Korngrenzen. In diesem Fall sind sie auch Se-arm und angereichert mit Sauerstoff. Zum anderen werden Korngrenzen mit Cu-Verarmung und In-Anreicherung beobachtet. Dort kann eine Se-Anreicherung aber kein Sauerstoff festgestellt werden. Die kompositionellen Veränderungen treten lediglich in den ersten atomaren Lagen im Bereich von weniger als 1 nm angrenzend an die Korngrenze auf und können als atomare Rekonstruktion betrachtet werden.

2.1.5 Herstellung von Cu(In,Ga)Se_2

Für Chalkopyrit-Dünnschichten existieren prinzipiell sehr viele verschiedene Herstellungsverfahren. Von insbesondere akademischem Interesse sind Verfahren, mit denen sich einkristalline Schichten in aller Regel heteroepitaktisch auf GaAs-Substraten herstellen lassen. Dazu zählen klassisch die Molekularstrahlepitaxie (engl. molecular beam epitaxy - MBE) und metallorganisch-chemische Gasphasenabscheidung (engl. metal organic chemical vapor deposition, MOCVD). Es wurde auch schon von epitaktischen Schichten berichtet, die mittels Koverdampfungs- oder Sputterverfahren hergestellt wurden. Bei

einkristallinen Schichten können insbesondere mikroskopische und kompositionelle Eigenschaften sehr gut eingestellt und gezielt untersucht werden.

Von größerem wirtschaftlichen Interesse sind polykristalline Proben. Sie erreichen sehr viel höhere Effizienzen und die Verwendung von Substraten wie Kalk-Natron-Glas oder Metall- und Kunststofffolien erlaubt eine gute Skalierbarkeit der verwendeten Prozesse. Zu den eingesetzten Verfahren gehören Sprühpyrolyse, Elektrodeposition, Sputtern oder die Selenisierung von metallischen Präkursoren (engl. rapid thermal processing - RTP). Am weitesten verbreitet ist jedoch die thermische Koverdampfung; also das gleichzeitige Verdampfen der beteiligten Elemente aus einzelnen Quellen in einem ein- oder mehrstufigen Prozess.

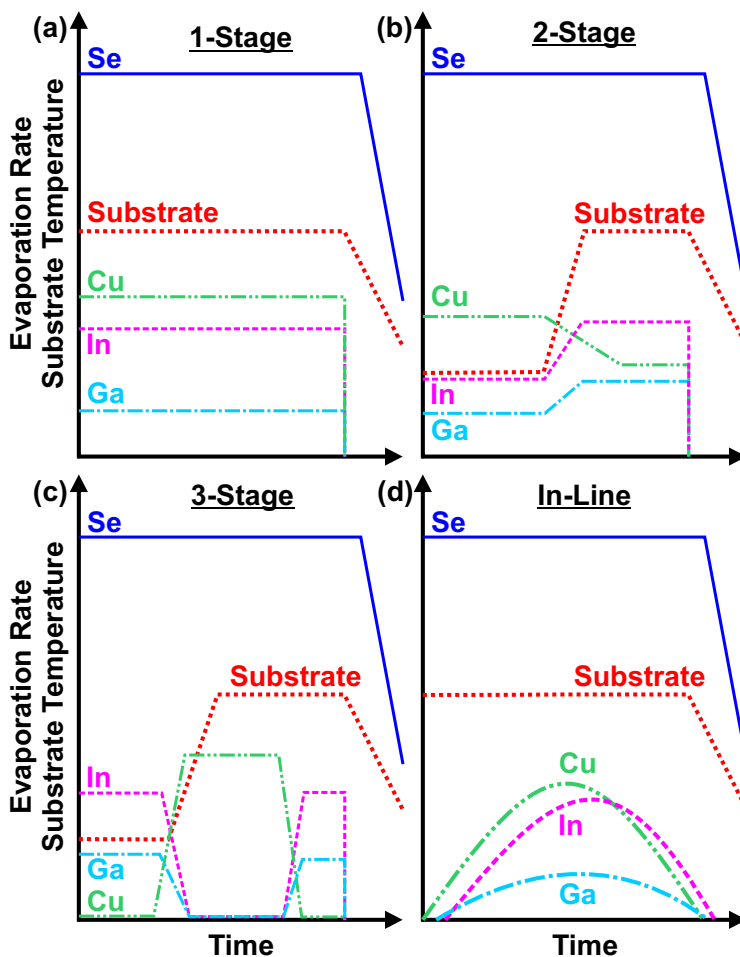


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung verschiedener Koverdampfungsprozesse nach [61, 62].

Koverdampfung

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Ansätze bei Verdampfungsverfahren verfolgt, die alle auf unterschiedliche Weise die Verdampfungsrate der Elemente über die Zeit variieren. Der schematische Verlauf von vier der relevantesten Verfahren ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Die Diffusion des Cu ist bei Substrattemperaturen von 500°C bis 600°C, bei mindestens einem Teil des Prozesses, groß genug, um eine homogene Verteilung innerhalb des Absorbers sicherzustellen und wie bereits in Abschnitt 2.1.1 diskutiert, wird in jedem Fall eine Cu-arme Komposition mit einem CGI von 0,8 bis 0,9 angestrebt. Bei Ga und In ist dies nicht gegeben, sodass durch eine Variation der Verdampfungsrate dieser Metalle das CGI eingestellt werden kann (vgl. Abschnitt 2.1.2). Se wird während des gesamten Prozesses, insbesondere auch während des Abkühlens, im Überschuss angeboten, um ein Se-Defizit zu verhindern. Überschüssiges Se wird nicht in den Absorber eingebaut, sondern dampft bei Temperaturen oberhalb 250°C bis 350°C ab. Der Haftkoeffizient der Metalle hingegen ist sehr hoch. Somit ist die Komposition der Schicht durch die Geometrie der Apparatur, also die Verteilung der Dämpfe, und die Verdampfungsrate bestimmt [61, 62]. Der erste und einfachste Ansatz ist der 1-Stufen-Prozess, bei dem die Verdampfungsraten konstant gehalten werden [63]. Eine Weiterentwicklung davon ist der 2-Stufen-Prozess (vgl. Abb. 2.4 (b)) [64]. Dabei werden die Flüsse zunächst so eingestellt, dass sich eine Cu-reiche Komposition einstellt und zusätzlich eine Cu_xSe -Phase gebildet wird. Im zweiten Schritt werden die Raten so angepasst, dass die finale Komposition Cu-arm ist. Nach Klenk et al. [65] wirkt Cu_xSe dabei bei höheren Temperaturen als Flussmittel und begünstigt das Kornwachstum. Dies schlug sich jedoch nicht in höheren Effizienzen nieder [63].

Sehr viel leistungsfähiger zeigten sich Absorber aus dem von Gabor et al. [66] vorgestellten 3-Stufen-Prozess (vgl. Abb. 2.4 (c)). Zunächst wird eine $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ -Schicht bei niedrigen Temperaturen zwischen 250°C bis 400°C abgeschieden. In der zweiten Phase wird Cu und Se typischerweise bei Substrattemperaturen zwischen 550°C bis 600°C so lange verdampft, bis die Gesamtkomposition Cu-reich ist. Im abschließenden Schritt folgt dann In, Ga und Se bei der gleichen Temperatur bis die finale Cu-arme Zusammensetzung erreicht ist. Die Schichten weisen sehr viel glattere Oberflächen auf, was zum einen

die weitere Prozessierung vereinfacht aber zum anderen auch die Grenzfläche zum Puffer verkleinert und dadurch die Anzahl der Defekte dort verringert. Bereits in den ersten Versuchen [34, 66] zeigte sich, dass der 3-Stufen Prozess zu spontanen vertikalen Doppelgradienten führt, selbst bei jeweils konstanten Verdampfungsraten während der jeweiligen Stufen. Dies liegt vermutlich an zwei konkurrierenden Prozessen: zum einen an der stärkeren Diffusion von In gegenüber Ga in den oberen Bereich während der zweiten Stufe, was zu einem Bandlückengradienten führt und zum anderen der Interdiffusion von In und Ga während der dritten Stufe, die zu einer Homogenisierung des Bandlückenverlaufs führt [67]. Durch Variation der zahlreichen Prozessparameter wie Verdampfungsraten, Temperaturen oder Prozessdauer kann der spontane Doppelgradient noch weiter feinjustiert werden [67, 68].

Durchlaufprozess

Eine weitere Abwandlung der Koverdampfung stellt der In-Line-Prozess dar, dessen schematischer Verlauf in Abbildung 2.4 (d) dargestellt ist. Dabei bewegt sich das Substrat sequentiell unter den ortsfesten Verdampfungsquellen hindurch. Durch die gute Skalierbarkeit und gute Homogenität auf großen Substraten ist dieser Prozess besonders für die industrielle Umsetzung interessant und hat in den letzten Jahren, insbesondere mit Zellen des Zentrums für Sonnenenergie und Wasserstoffforschung Baden-Württemberg zahlreiche Weltrekordzellen hervorgebracht. Ein Verlauf wie in Abbildung 2.4 (d) würde je nach Verhältnis der Verdampfungsraten zu einem mehr oder weniger stark ausgeprägten Einfachgradienten führen [69]. Zur Realisierung von Doppelgradienten sind auch hier mehrstufige Prozesse notwendig [70, 71]. Dabei wird in der ersten von zwei Stufen kein Cu angeboten. In der zweiten Stufe, wird Cu derart ergänzt, dass der resultierende Absorber Cu-arm ist.

2.2 Lumineszenz von $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

2.2.1 Rekombinationsprozesse

Bei der Anregung durch z. B. einen Elektronenstrahl wie bei der Kathodolumineszenzspektroskopie werden unter anderem Elektronen-Loch-Paare (e-h-

Paare) erzeugt, die dann wiederum rekombinieren können. In den folgenden Abschnitten wird auf die wichtigsten Rekombinationsprozesse eingegangen. In Abbildung 2.5 sind die Rekombinationspfade einiger Übergänge dargestellt.

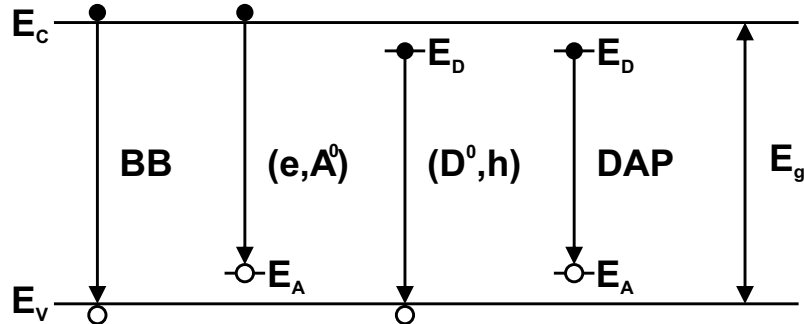


Abbildung 2.5: Einige mögliche strahlende Rekombinationspfade: BB - Band-Band-Übergang, FB - free-to-bound-Übergang ((e, A⁰)(D⁰, h)) und DAP - Donator-Akzeptor-Paar-Übergang

Band-Band-Rekombination

Bei den Band-Band-Rekombinationen (BB) rekombiniert ein freies Elektron aus dem Leitungsband mit einem freien Loch aus dem Valenzband. Die Linienform des Emissionsspektrums ist bei schwacher Anregung und geringer Dotierung durch

$$I(h\nu) \propto \begin{cases} \sqrt{h\nu - E_g} \cdot e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}, & h\nu > E_g \\ 0, & h\nu < E_g \end{cases} \quad (2.2)$$

gegeben [72]. Der Term $\sqrt{h\nu - E_g}$ beschreibt hierbei die kombinierte Zustandsdichte und der zweite Term die Verteilung der freien Ladungsträger in den Bändern in der Boltzmann-Näherung. Sowohl mit steigender Anregungsdichte als auch mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Intensität der Band-Band-Rekombination gegenüber der von mit Störstellen korrelierten Rekombination zu. Zum einen werden mit Erhöhung der Anregungsdichte die Störstellen abgesättigt, sodass mehr freie Ladungsträger zur Verfügung stehen und zum anderen werden mit steigender Temperatur mehr Störstellen ionisiert, womit ebenfalls mehr Ladungsträger zur Verfügung stehen.

Exzitonische Rekombination

Die freien Elektronen und Löcher können gemeinsam einen gebundenen Zustand eingehen - das Exziton. Die Exziton kann man in Frenkel- und Wannier-Mott-Exziton unterteilen. Das Frenkel-Exziton ist sehr stark lokalisiert und hat nur eine kleine räumliche Ausdehnung in der Größenordnung der Gitterkonstante. Das Wannier-Mott-Exziton hingegen, welches in Cu(In,Ga)Se_2 vorkommt [73], dehnt sich über mehrere Gitterkonstanten aus. Die Emissionslinie eines freien Exzitons ist sehr schmal und liegt bei

$$h\nu = E_g - E_{FX}, \quad (2.3)$$

wobei E_{FX} die Exzitonbindungsenergie ist. Für CuGaSe_2 werden in der Literatur Bindungsenergien zwischen 9 – 13 meV [74, 75] und für CuInSe_2 Werte zwischen 5 – 6 meV [74, 75] angegeben. Neben den freien Exziton gibt es noch die gebundenen Exziton (BX), die eine Bindung mit einer neutralen oder geladenen Störstelle eingehen. Ihre Emissionslinie liegt bei

$$h\nu = E_g - E_{FX} - E_{BX}, \quad (2.4)$$

wobei E_{BX} die Bindungsenergie des Exzitons an die Störstelle ist. Die Emissionslinien sind aufgrund der Lokalisierung der gebundenen Exziton schmäler als die der freien Exziton.

Störstellenrekombination

An Störstellen, deren Energieniveau zwischen Valenz- und Leitungsband liegt, können sich Ladungsträger binden, die dann mit freien Ladungsträgern rekombinieren können. Man spricht in dem Fall auch von Band-Störstellen-Rekombination (engl.: free-to-bound, FB). Man unterscheidet zwischen dem Übergang von einem freien Elektron mit einem an einen neutralen Akzeptor (A) gebundenen Loch (e, A^0) und dem Übergang von einem freien Loch mit einem an einen neutralen Donator (D) gebundenen Elektron (D^0, h). Der Übergang liegt um die Bindungsenergie der Störstelle $E_{A,D}$ reduziert unterhalb der Bandlücke:

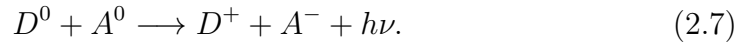
$$h\nu = E_g - E_{A,D}. \quad (2.5)$$

Die Linienform des Emissionsspektrums ist gegeben durch [76]:

$$I(h\nu) \propto \sqrt{y} \cdot e^{-y}; y = \frac{h\nu - E_g + E_{A,D}}{k_B T}. \quad (2.6)$$

Der Wurzelterm beschreibt die Zustandsdichte und der Exponentialterm die Verteilung der freien Ladungsträger. Steigt die Temperatur, so weitet sich die hochenergetische Flanke auf und das Emissionsmaximum schiebt zu größeren Energien.

Die an den Störstellen gebundenen Ladungsträger können auch untereinander entsprechen folgender Reaktion rekombinieren:



Bei einem solchen Donator-Akzeptor-Paar-Übergang (DAP) muss beachtet werden, dass nach der Rekombination die Störstellen geladen sind und eine Coulombkraft zwischen beiden wirkt, sodass der DAP-Übergang bei

$$h\nu = E_g - (E_A + E_D) + E_C(r_{DA}) \quad (2.8)$$

liegt mit der Coulombwechselwirkungsenergie

$$E_C(r_{DA}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{DA}}, \quad (2.9)$$

wobei r_{DA} der Abstand zwischen den beiden Störstellen, ϵ_0 die dielektrische Feldkonstante und ϵ_r die relative Permeabilität ist.

Eine Erhöhung der Anregungsleistung P_{exc} führt zu einer Verschiebung zu höheren Energien der Emission, da der mittlere Abstand der DAP kleiner wird und so der Coulomb-Term in Gleichung 2.8 größer:

$$h\nu(P_{exc}) = h\nu(P_0) + \beta \log\left(\frac{P_{exc}}{P_0}\right), \quad (2.10)$$

wobei P_0 die maximale Anregungsleistung und β die Energieverschiebung pro Dekade ist. Mit steigender Temperatur kommt es zu einer Ionisierung des flacheren der beiden Defekte, sobald die thermische Energie $k_B T$ größer als die entsprechende Defektbindungsenergie ist. Der DAP-Übergang geht dann in einen FB-Übergang über. Bei weiter steigender Temperatur kommt es schließ-

lich zur Ionisierung des tieferen Defekts. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität $I(T)$ für den DAP-Übergang kann wie folgt berechnet werden:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C_1 e^{\frac{E_{A1}}{k_B T}} + C_2 e^{\frac{E_{A2}}{k_B T}}}. \quad (2.11)$$

$C_{1,2}$ sind Konstanten und $E_{A_{1,2}}$ die Aktivierungsenergien der beiden Defekte. Das Standardmodell für DAP-Übergänge ist streng genommen nur für kleine Donator- bzw. Akzeptorkonzentrationen $N_{D,A}$, also für

$$N_{D,A} \ll a_{e,h}^{-3} \quad (2.12)$$

mit dem entsprechenden Bohr-Radius $a_{e,h}$ [35], gültig. Shklovskii und Efros [35] haben im Fall sehr hoher Störstellenkonzentrationen und eines hohen Kompensationsgrades

$$K = N_D/N_A \longrightarrow 1 \quad (2.13)$$

einen alternativen Ansatz erarbeitet. Sie beschreiben darin die Auswirkungen für den Fall, dass die Konzentration ionisierter Störstellen N_I größer ist als die Zahl der freien Ladusträger (Löcher in Cu(In,Ga)Se₂, da es p-leitend ist). Das führt zusammen mit der räumlich statistischen Verteilung von Donatoren und Akzeptoren zu einer unvollständigen Abschirmung geladener Störstellen und in der Folge zu Fluktuationen des elektrostatischen Potentials. Die geladenen Störstellen N_I im Volumen R^3 verursachen dabei ein Coulomb-Potential der Tiefe

$$\gamma(R) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{(N_I R^3)^{1/2}}{R}. \quad (2.14)$$

Durch Abschirmeffekte der freien Ladungsträger ergibt sich die maximal Ausdehnung der Fluktuationen r_s aus

$$p = \frac{(N_I r_s^3)^{1/2}}{r_s^3} \quad (2.15)$$

mit der Löcherkonzentration p . Daraus folgt, dass die durchschnittliche Fluktuation im Volumen r_s stattfindet und die Amplitude

$$\gamma(r_s) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{N_I^{2/3}}{p^{1/3}} \quad (2.16)$$

aufweist. Die Amplitude der Fluktuationen, die bei optischen Prozessen aktiv sind γ_{opt} , ist jedoch stets kleiner, da der typische Tunnelabstand, der bei optischen Prozessen beteiligten Barrieren, klein ist gegenüber dem Abschirmradius. Daher ergibt sich eine mittlere optische Potentialtiefe [60, 77]:

$$\gamma_{opt}^5 = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \right)^4 \frac{N_I^2 \hbar^2}{m_e}. \quad (2.17)$$

Das Modell konnte in verschiedenen experimentellen Arbeiten bestätigt werden [60, 77, 78]. Die Übergangsenergie ergibt sich in Anwesenheit der beschriebenen Fluktuationen dann aus:

$$h\nu = E_g - (E_A + E_D) - 2\gamma_{opt} + E_C(r_{DA}). \quad (2.18)$$

Für das spektrale Verhalten der Emission hat dies verschiedene Auswirkungen. Der niederenergetische Anteil des Spektrums wird verbreitert, da in Bereichen von Potentialminima Übergänge mit reduzierten energetischen Abständen möglich sind. Darüber hinaus ist auch die Übergangswahrscheinlichkeit herabgesetzt, da der Abstand zwischen den DAPs zunimmt. Bei Erhöhung der Anregungsdichte im Experiment verschiebt auch bei stark kompensierten Halbleitern die Emissionsenergie zu höheren Werten; allerdings deutlich stärker als bei schwach kompensierten Proben, da durch den Einfang der erzeugten freien Ladungsträger nicht nur der Abstand zwischen den DAP reduziert wird, sondern auch die Bandverbiegungen durch die verstärkte Abschirmung geladener Störstellen. Es konnten bereits Werte von > 25 meV/Dekade beobachtet werden.

2.2.2 Rekombinationskinetik

Wird ein Halbleiter durch äußere Anregung (z. B. durch einen Laser oder einen Elektronenstrahl) aus seinem thermodynamischen Gleichgewicht gebracht - Elektronen werden aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben - so kehrt dieser nach Abschaltung der Anregung in das thermodynamische Gleichgewicht zurück, indem die angeregten Ladungsträger durch Rekombination in energetisch tiefere Zustände zurückkehren. Dieser Prozess lässt sich vereinfacht durch folgende Kontinuitätsgleichung mittels Relaxationsansatz beschreiben

[79]:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = G_0 - \frac{n}{\tau} = -\frac{\Delta n}{\tau}; n = n_0 + \Delta n \quad (2.19)$$

Dabei ist G_0 die Generationsrate der e-h-Paare, τ dessen Lebensdauer, Δn die Konzentration der erzeugten e-h-Paare, n_0 die Konzentration der e-h-Paare im thermodynamischen Gleichgewicht; aus den letzten beiden setzt sich schließlich die Gesamtkonzentration n zusammen. Der Term N/τ beschreibt die Rekombinationsrate, wobei die Lebensdauer τ selbst eine komplizierte Funktion von z. B. der Temperatur, der Anregungsdichte, der Dotierkonzentration und des Rekombinationsprozesses sein kann.

Im stationären Zustand ($\Delta n = 0$) sind Generations- und Rekombinationsrate gleich groß und $G_0 = n_0/\tau$ ist die Gleichgewichtsgenerationsrate. Bleibt diese konstant, dann ist $n = n_0 + G_0\tau$ und für den Zeitpunkt $t_0 = 0$, bei dem die externe Anregung abgeschaltet wird, die Lösung von Gleichung 2.19:

$$n(t) = n_0 + G_0\tau \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.20)$$

Die Lumineszenzintensität, die proportional zur Zahl der Überschussladungsträger ist, lässt sich dann wie folgt schreiben:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}; G_0\tau \propto I_0 \quad (2.21)$$

Die in diesem einfachen Modell eingeführte Lebensdauer ist eine effektive Lebensdauer und setzt sich aus mehreren Prozessen zusammen. Die einzelnen Lebensdauern können nach der Mathiessen-Regel superpositioniert werden. Betrachtet man nur strahlende und nichtstrahlende Rekombinationen, so erhält man für die effektive Lebensdauer folgenden Zusammenhang [80]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}; r - \text{strahlend, } nr - \text{nichtstrahlend} \quad (2.22)$$

Die einzelnen Lebensdauern können nun mithilfe der internen Quanteneffizienz η_{int} aus der Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität und Gleichung 2.22 abgeleitet werden:

$$I(T) = \eta_{int}(T)I(0), \quad (2.23)$$

$$\eta_{int}(T) = \frac{\tau}{\tau_r} \quad (2.24)$$

$I(T)$ bzw. $I(0)$ sind die integralen Intensitäten bei der Temperatur T bzw. 0. Für die Gleichungen 2.23 und 2.24 wurde angenommen, dass die strahlende Rekombination bei genügend tiefen Temperaturen dominant ist.

2.2.3 Lumineszenz von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Die Lumineszenzeigenschaften des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Systems wurden in zahlreichen Studien mittels Photo-, Kathodo- und Elektrolumineszenz untersucht, sodass ein umfassendes Bild hinsichtlich des Einflusses von Temperatur, Anregungsdichte und Stöchiometrie gezeichnet werden kann. Auch wenn die Daten zum Teil an einkristallinem Material gewonnen wurden, lassen sie sich gut auf polykristallines Material übertragen. Niklas Rega gibt in seiner Dissertation [73] einen ausführlichen Überblick der Literatur zu diesem Thema.

Insbesondere das $[\text{Cu}] / ([\text{Ga}] + [\text{In}])$ -Verhältnis (CGI) hat einen großen Einfluss auf die Form der Spektren und die Art der beobachtbaren Übergänge [78, 81]. Dabei unterscheidet man zwischen Cu-armen Schichten mit einem $\text{CGI} < 0,95$ und stöchiometrischem bzw. Cu-reichem Material mit einem $\text{CGI} > 0,95$. Da in dieser Arbeit ausschließlich Cu-arme Absorber untersucht wurden, soll sich an dieser Stelle auf deren Eigenschaften konzentriert werden. Sowohl bei CuInSe_2 als auch bei CuGaSe_2 zeigen Cu-reiche Schichten neben exzitonischer Lumineszenz zwei DAP-Übergänge (DA1 und DA2) mit ihren Phononenrepliken. Geht man zu Cu-armen Schichten über, ist nur noch ein sehr breiter Übergang zu beobachten mit einer asymmetrischen Verbreiterung zu kleineren Energien ohne Phononenrepliken und ohne Strukturen im Bereich exzitonischer Lumineszenz. Diese Lumineszenz wird in der Literatur allgemein einer DAP-Rekombination zugeschrieben [82, 83]. Da jedoch einige Beobachtungen nicht mit der Standard-DAP-Theorie [84, 85, 86] erklärbar sind, wurde der Begriff des quasi-DAP-Übergangs (QDAP) eingeführt [13, 78]. QDAP-Lumineszenz hängt in hohem Maße von der Anregungsleistung ab [77, 78, 81]. Dabei werden Verschiebungen β von weit mehr als 10 meV/Dekade beobachtet, wohingegen DAP-Übergänge bei stöchiometrischem CuGaSe_2 lediglich Verschiebungen von 1 – 2 meV/Dekade aufweisen [78]. Wie oben beschrieben, lässt

sich dies im Bild der starken Potentialfluktuationen verstehen.

Neben in der Regel mittels integraler Photolumineszenz durchgeführten Studien der allgemeinen Lumineszenzeigenschaften, wurden auch ortsaufgelöste Untersuchungen mithilfe von Elektro-, Mikro-Photo- und Kathodolumineszenz durchgeführt. Elektrolumineszenzuntersuchungen finden größtenteils bei der Charakterisierung fertiggestellter Bauelemente Anwendung. Interessant ist dabei zum Beispiel die Unterscheidung einzelner Zellen innerhalb eines Moduls [87] oder die Untersuchung von Zellen nach der Produktion oder nach Belastungstests [88, 89]. Die Technik hat sich in den letzten Jahren zu einem Standardverfahren entwickelt und ist weit verbreitet in vielen Testlaboren der Industrie.

Zur Untersuchung von Kompositionsvariationen sowie weiterer optoelektronischer Eigenschaften in Abhängigkeit vom Ort geht man in der Literatur zu Mikro-Photolumineszenz [90, 91, 92, 93, 94] und, bei weiter gesteigerten Anforderungen an die Ortsauflösung, zur Kathodolumineszenz über. So wurden Studien vorgestellt, in denen mittels Kathodolumineszenz verschiedene Aspekte wie Oberflächeneigenschaften [73, 95, 96, 97], Unterschiede zwischen verschiedenen Körnern [13, 59, 98] bis hin zu Korngrenzeigenschaften [13, 59, 99, 100, 101] untersucht wurden. Insbesondere in Bezug auf vertikale Gradienten gibt es bisher nur wenige optische Untersuchungen.

2.3 Kathodolumineszenz-Mikroskopie

Die Kathodolumineszenz (KL) ist eine von mehreren Wechselwirkungen, die bei der Anregung eines Festkörpers mit einem Elektronenstrahl entstehen. Die Primärelektronen (PE) geben durch verschiedenen Wechselwirkungsprozesse ihre Energie an den Festkörper ab. Dazu zählen die Erzeugung von Sekundärelektronen (SE), welche durch inelastische Elektron-Elektron-Stöße aus dem Festkörper herausgeschlagen werden. Ist hier die Energie der herausgeschlagenen Elektronen kleiner als 50 eV, so werden sie Sekundärelektronen genannt. Aufgrund ihrer geringen Energie stammen detektierte SE aus oberflächennahen Bereichen und werden deshalb im Rasterelektronenmikroskop (REM) zur Abbildung der Topografie der Probenoberfläche herangezogen. In den in die-

ser Arbeit durchgeführten KL-Experimenten wurden die SE zeitgleich mit den Lumineszenzdaten detektiert.

Daneben entstehen noch Rückstreuielektronen (engl.: backscatterd electrons, BSE), welche durch Mehrfachstöße entstehen. Sie besitzen eine Energie von mehreren keV und stammen aus Tiefen von ca. 100 nm bis 2 μm (je nach Energie der PE und untersuchtem Material).

Durch starke Abbremsung der Elektronen bzw. angeregte Übergänge in den Elektronenhüllen der Atome entsteht die Röntgenbremsstrahlung bzw. die charakteristische Röntgenstrahlung, die bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) zur Analyse der Materialzusammensetzung genutzt werden kann.

KL wiederum entsteht dadurch, dass die PE im Halbleiter e-h-Paare erzeugen, die dann wiederum rekombinieren können. Diese Art der Wechselwirkung benötigt die geringste Anregungsenergie. Zudem können die e-h-Paare innerhalb ihrer Lebensdauer diffundieren bzw. gegebenenfalls driften, sodass die Lumineszenz aus einem sehr viel größeren Bereich als dem Anregungsvolumen stammen kann.

Wie oben angedeutet, wird die maximale Ortsauflösung von einigen 10 nm eines Rasterelektronenmikroskops neben der Fokussierbarkeit des Elektronenstrahls im Wesentlichen durch das birnenförmige Anregungsvolumen bestimmt, dessen Eindringtiefe nach K. Kanaya und S. Okayama [102] durch folgende Gleichung abgeschätzt werden kann:

$$R_{K-O} = \left(\frac{0,0276A}{\rho Z^{\frac{8}{9}}} \right) E_{PE}^{\frac{5}{3}} \quad (2.25)$$

mit der Eindringtiefe R_{K-O} , der molaren Masse A , der Dichte ρ , der Kernladungszahl Z und der Energie der Primärelektronen E_{PE} . Die laterale Ausdehnung des Anregungsvolumens entspricht dabei für kleine Beschleunigungsspannungen in ihrem Maximum in etwa der vertikalen Ausdehnung.

In [103] wurde von J. Haarstrich die mittlere Generationsrate g_{K-O} pro Elektron, welche nach [104] mithilfe von Gleichung 2.25 bestimmt werden kann:

$$g_{K-O} = \frac{G_o}{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{1}{2}R_{K-O}\right)^3}, \quad (2.26)$$

mit Monte-Carlo-Simulationen mittels des Programmpakets Casino speziell für

Cu(In,Ga)Se₂ mit einem GGI von 0,3 verglichen, wobei sich sehr gute Übereinstimmungen in der Form der Anregungsvolumina und der mittleren Generationsrate mit beiden Methoden ergaben. Es ergaben sich bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV eine Ausdehnung des Anregungsvolumens von ungefähr 350 nm in vertikaler und 450 nm in lateraler Richtung. An diesen jeweiligen Positionen ist die Elektronenenergie um 90 % gesunken. Durch die Materialabhängigkeit der Ausprägung des Anregungsvolumens bzw. des Volumens in dem die beobachteten Rekombinationen stattfinden, kann für ein Elektronenmikroskop und die Kathodolumineszenz keine feste Auflösungsgrenze angegeben werden, wie dies für Lichtmikroskope möglich ist. Die Simulationen zeigten jedoch zusätzlich eine starke Inhomogenität der Generationsrate in Form einer Abnahme über mehrere Größenordnungen ($10^{18} - 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ electron}^{-1}$) zum Rand des Volumens auf. Aus den Simulationen ergibt sich bei einer Primärenergie von $E_{PE} = 10 \text{ keV}$ und einer mittleren Lebensdauer der Ladungsträger von $\tau = 20 \text{ ns}$ für Strahlströme unterhalb $I_B < 10 \text{ nA}$ ein mittleres Injektionsniveau von ca. $\Delta n_m = 2,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Bei einer typischen effektiven Dotierung von Cu(In,Ga)Se₂ im Bereich von $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ können somit Hochanregungseffekte bei den Untersuchungen nicht ausgeschlossen werden.

Kombiniert man nun ein Rasterelektronenmikroskop mit entsprechenden optischen Detektionssystemen, ist es möglich neben den morphologischen Eigenschaften der Probe die spektralen Informationen der Lumineszenz damit exakt zu korrelieren. Der Aufbau der verwendeten Kathodolumineszenzapparatur ist schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt. Die Probe befindet sich auf einem um 45° geneigten Wärmetauscher auf einem He-Durchflusskryostaten, welcher auch beheizt werden kann, sodass dadurch eine Temperatur zwischen 4,5 K und 300 K einstellbar ist. Bei dem Elektronenmikroskop handelt es sich um ein modifiziertes JEOL JSM6400 in welchem Elektronen aus einer LaB₆ Kathode thermisch emittiert, in einem elektrischen Feld beschleunigt und durch ein Linsen- und Blendensystem auf die Probe fokussiert wird. Die Beschleunigungsspannung kann zwischen 0,2 kV und 40 kV variiert werden. Der Fokuspunkt des Elektronenstrahls auf der Probe liegt in einem der Brennpunkte eines elliptischen Spiegels. Dadurch dass die Probe zum Spiegel hingeneigt ist, kann eine hohe Sammeleffizienz von ca. 82 % [5] erzielt werden. Das gesammelte Licht wird durch ein optisches Fenster auf den Eintrittsspalt eines Mono-

chromators (SPEX 270M) fokussiert und dort verschiedenen angeschlossenen Detektoren zur Verfügung gestellt. Die Wahl des geeigneten Detektors richtet sich nach der Messmethode und dem untersuchten Spektralbereich. Für orts aufgelöste Messungen kommt eine intensivierte Si-Diodenzeile (Reticon) bzw. eine InGaAs-Diodenzeile mit jeweils 512 Dioden zum Einsatz. Bei zeitaufgelösten Messungen werden wahlweise ein MCP-PMT (engl.: micro channel plate - photomultiplier tube) oder ein supraleitender Einzelphotonendetektor (engl.: superconducting single photon detector, SSPD) genutzt.

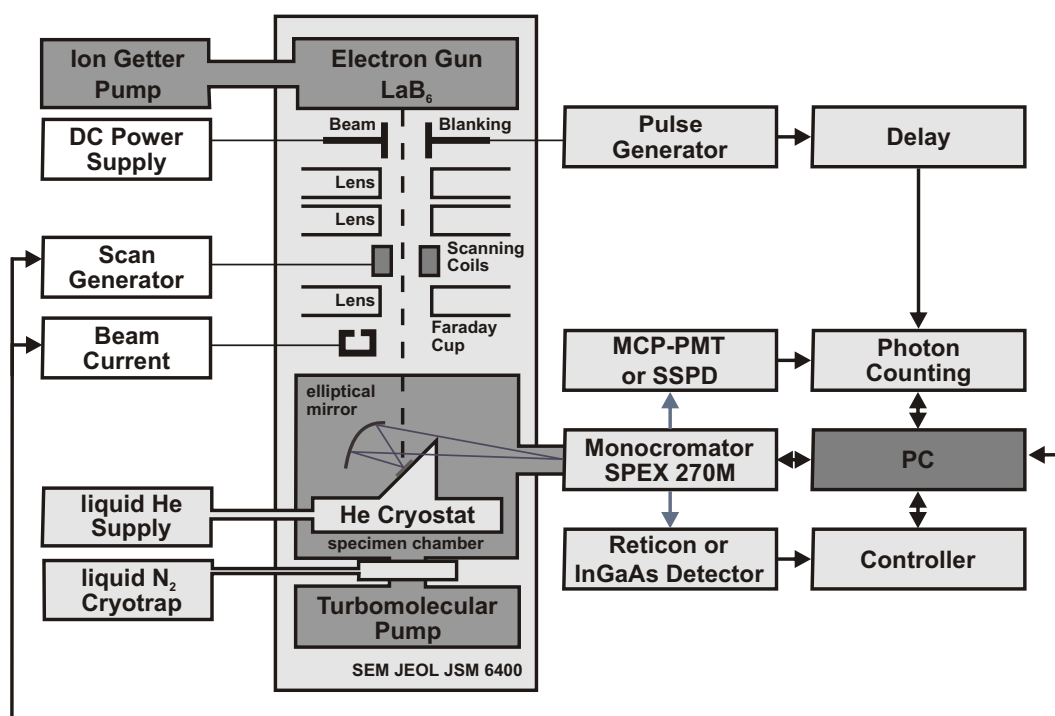


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Kathodolumineszenzaufbaus [5]

Orts- und spektralaufgelöste Kathodolumineszenz

Bei orts aufgelösten Messungen tastet der Elektronenstrahl, gesteuert von einem Steuerrechner mit einer Software, die in der Abteilung Festkörperphysik der Universität Magdeburg entwickelt wurde, einen ausgewählten Probenbereich ab, wobei SE- und KL-Signal simultan registriert und in einer Datei gespeichert werden. So ist es möglich morphologische Eigenschaften und die Lumineszenzdaten direkt zu korrelieren. Der Monochromator spaltet das Licht auf und bildet es auf die Diodenzeile mit 512 Kanälen ab. Damit kann an jedem

Punkt ein vollständiges Spektrum innerhalb weniger Millisekunden aufgenommen werden. Die detaillierte Funktionsweise des verwendeten Kathodolumineszenzaufbaus wird unter anderem in [6] dargestellt.

Die Detektion des Lumineszenzsignals geschieht integral über die gesamte Probenfläche mit einer Wichtung durch die Position zum Brennpunkt des Spiegels. Die Ortsinformation entstammt der Kenntnis des Ortes der Anregung. Es stehen drei verschiedene Messmodi zur Verfügung. Im sogenannten „Spotmode“ wird der Elektronenstrahl ortsfest gehalten und eine einzelne definierte Probenstelle wird angeregt. Bei einem „Linescan“ wird der Elektronenstrahl entlang einer Linie geführt. Zu guter Letzt rastert während eines „Mappings“ der Elektronenstrahl sowohl in x- als auch in y-Richtung spaltenweise ein Gebiet von 200×256 Punkten ab und erzeugt dabei einen vierdimensionalen Datensatz, bestehend aus den zweidimensionalen Ortskoordinaten (x, y) , der Emissionswellenlänge λ und der zugehörigen Intensität I . Zur wesentlichen Auswertung der Daten steht eine in der Abteilung Festkörperphysik der Universität Magdeburg entwickelte Bildverarbeitungssoftware zur Verfügung. Für weitergehende Untersuchungen ist es jedoch auch möglich Datensätze in eine ASCII-Datei zu exportieren und in alternativen Programmen zu verarbeiten.

Zeitaufgelöste Kathodolumineszenz

Transiente Lumineszenzmessungen sind ein überaus wichtiges Werkzeug zur Untersuchung der Ladungsträgerdynamik. Für diese zeitaufgelösten Messungen wird ein geeigneter schneller Detektor (MCP-PMT oder SSPD) mit einer entsprechenden Elektronik (Zählkette) kombiniert. Dabei kommt die Methode des Einzelphotonenzählens durch verzögerte Koinzidenz in invertierter Anordnung zur Anwendung. In Abbildung 2.7 ist ein Blockdiagramm zur Realisierung dieser Methode dargestellt. Darüber hinaus wird sie detailliert in [5] beschrieben. Dadurch ist es möglich Photonenergebnisse als Funktion der Zeit nach deren Anregung aufzunehmen.

Im Gegensatz zu ortsaufgelösten Messungen wird die zu untersuchende Probe gepulst angeregt. Dies wird durch eine elektrostatische Beam-Blanking-Einheit in Form eines Graphitelektrodenpaares realisiert, welches den Elektronenstrahl aus seiner optischen Achse lenkt. Die Ansteuerung der Beam-Blanking-Einheit übernimmt ein Pulsgenerator, bei dem die Pulslänge und die Wiederholrate

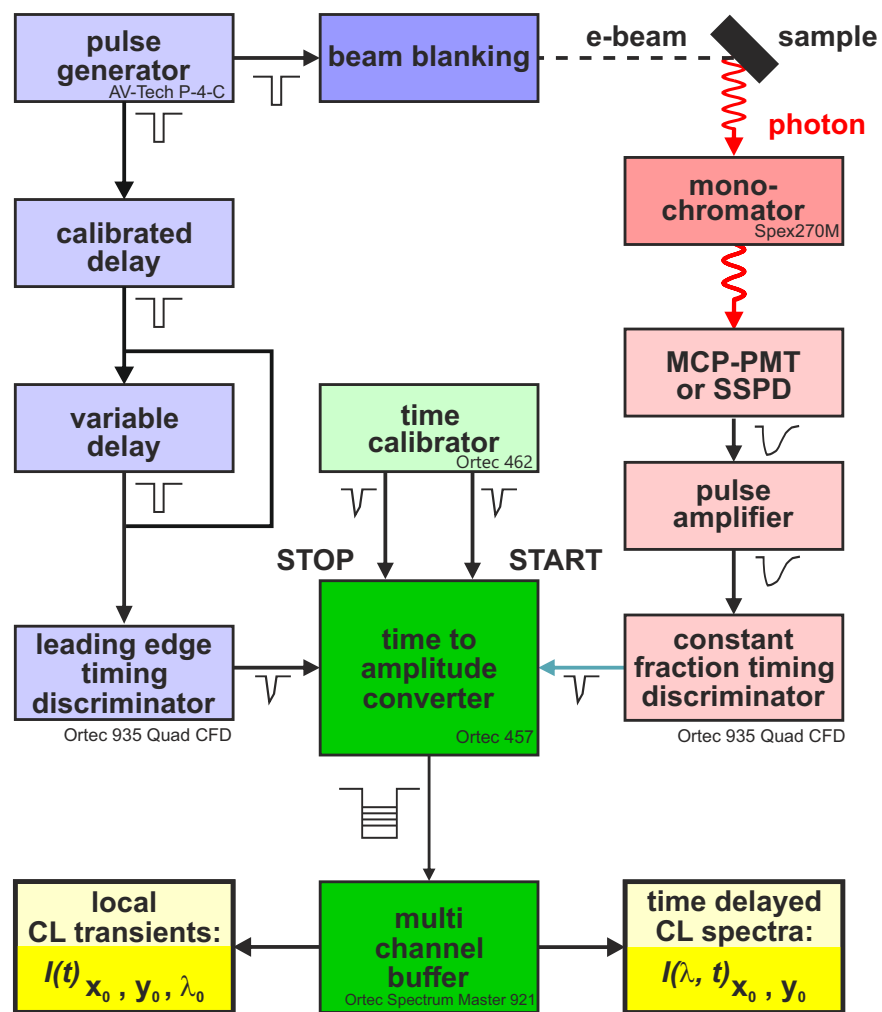


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung zum Ablauf der Einzelphotonenzählkette; nach [5]

unabhängig voneinander einstellbar sind, ohne dabei die Flankensteilheit und damit die Zeitauflösung zu beeinflussen. Wiederholrate und Pulslänge müssen jeweils an die zu untersuchende Probe angepasst werden. Der Puls muss lang genug gewählt werden, sodass ein Quasi-Gleichgewicht aus Generation und Rekombination von Überschussladungsträgern erreicht wird. Der Abstand zwischen den Pulsen, also die Wiederholrate, muss so gewählt werden, dass die Probe wieder in das thermische Gleichgewicht zurückkehren kann, da sich sonst langsam abklingende Prozesse über mehrere Pulse hinweg akkumulieren können.

Kapitel 3

Fluktuierende Potentiale in $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

Potentialfluktuationen in $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ sind seit jeher ein viel diskutiertes und untersuchtes Thema, da sie zum einen sehr ausgeprägt sind in diesem Material und zum anderen einen großen Einfluss auf den Kurzschlussstrom und die Leerlaufspannung der Solarzelle und somit auf die Effizienz haben können [7, 8]. In diesem Kapitel werden optische Untersuchungen mittels verschiedener Methoden der Kathodolumineszenz vorgestellt, die ein besseres Verständnis für Ausprägung und Eigenschaften der Potentialfluktuationen geben sollen. Zu diesen Methoden zählen die Untersuchung ortsintegraler Spektren, hoch spektral- und ortsaufgelöste Messungen, sowie hoch zeitaufgelöste Untersuchungen. Teile dieses Kapitels wurde bereits auf verschiedenen nationalen und internationalen Konferenzen, wie der Frühjahrstagung 2011 der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dresden, der Frühjahrstagung 2011 der Materials Research Society in San Francisco und der International Conference of Ternary and Multinary Compounds 2016 in Halle (Saale) vorgestellt.

3.1 Untersuchung lateraler Fluktuationen mittels hoch ortsaufgelöster Kathodolumineszenz

Wie bereits in Abschnitt 2.1.3 ausgeführt, gibt es verschiedene Mechanismen, die zu Inhomogenitäten innerhalb des Absorbers führen können. Aus diesem Grund ist es interessant epitaktische und polykristalline Proben miteinander zu vergleichen. Dadurch besteht die Möglichkeit den Einfluss von Korngrenzen und anderer ausgedehnter Defekte und unterschiedlicher Verspannungszustände zu untersuchen. Außerdem liegt ein Vergleich von ternären und quaternären Absorbern nahe, da in ternären Absorbern keine Kompositionsfluktuationen zu erwarten sind und somit deren Einfluss untersucht werden kann. Die Untersuchungen dieses und des folgenden Abschnitts wurden an vier verschiedenen Proben durchgeführt. Dazu zählen zwei mittels metallorganischer Gasphasenabscheidung (engl.: metal-organic chemical vapour deposition - MOCVD) auf GaAs-Substraten im Labor für Photovoltaik an der Universität Luxemburg von David Regesch hergestellte CuInSe_2 - bzw. CuInGaSe_2 -Proben. Beide sind in ihrer Komposition Cu-arm und weisen ein Cu/III-Verhältnis (CGI) von 0,8 auf. Das Ga/III-Verhältnis (GGI) der quaternären Probe beträgt 0,3. Diese beiden Proben werden ergänzt durch polykristalline Proben mit jeweils gleicher nomineller Komposition wie die epitaktischen Proben, welche auf Kalk-Natron-Glas (engl.: soda lime glass - SLG) mit einem ca. 500 nm dicken Mo-Rückkontakt abgeschieden wurden. Die polykristalline CuInSe_2 -Schicht wurde in einem 3-Stufen-Prozess (vgl. Abschnitt 2.1.5) am Helmholtz-Zentrum-Berlin von Torsten Rissom hergestellt. Bei dem polykristallinen CuInGaSe_2 -Absorber handelt es sich um eine Probe, die aus einem Durchlaufprozess (vgl. Abschnitt 2.1.5) stammt und am Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoffforschung Baden-Württemberg (ZSW) von Philip Jackson hergestellt wurde.

Untersuchung ortsintegraler Spektren hinsichtlich Fluktuationen

In Abbildung 3.1 sind ortsintegrale (ca. $10 \times 15 \mu\text{m}^2$) Übersichtsspektren der vier untersuchten Proben dargestellt. Sie wurden bei einer Primärelektronenenergie von 7 keV, einem Strahlstrom von ca. 1,2 nA und bei einer Temperatur

von 5 K aufgenommen. Die Primärenergie wurde bei den Experimenten, welche in diesem und dem nächsten Teilabschnitt beschrieben werden, konstant gehalten. Die Variation sonstiger Parameter wird jeweils explizit an entsprechender Stelle erwähnt.

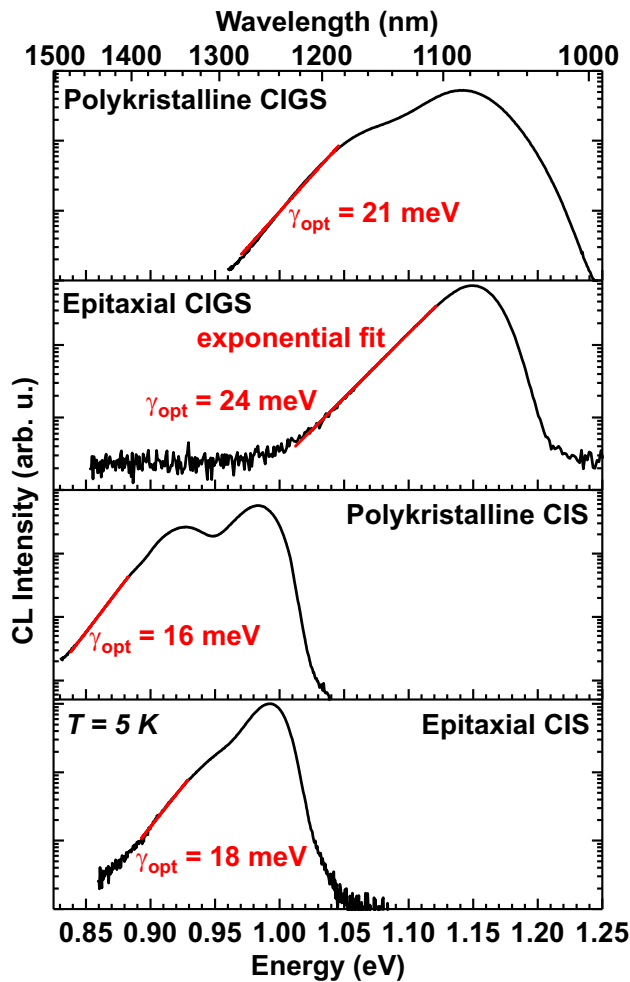


Abbildung 3.1: Örtlich integrale (ca. $10 \times 15 \mu\text{m}^2$) Spektren von der Oberfläche der vier untersuchten Proben. Rot eingezeichnet sind exponentielle Anpassungen der jeweiligen niederenergetischen Flanke zur Ermittlung der mittleren Fluktuationstiefe nach [105, 106, 107]

Die Spektren weisen eine für QDAP-Übergänge in Cu-armen Absorbieren typische breite Form auf und sind aufgrund der ausgeprägten Fluktuationen in diesen Materialien auf der niederenergetischen Seite gegenüber der hochenergetischen Flanke verbreitert. Besonders augenscheinlich ist dies bei der epitaxialen CIGS-Probe, da ihr der zweite Rekombinationskanal fehlt, der hin zu niedrigeren Energien bei den drei anderen Proben mit verminderter Intensität gegenüber dem Haupt-Peak zu beobachten ist.

Wie von Siebentritt et al. [108] ausführlich für epitaktische CuInSe_2 - bzw. CuGaSe_2 -Proben beschrieben, kommt es in kompensierten Halbleitern mit ei-

ner statistischen Verteilung von Akzeptoren und Donatoren durch die hohe Zahl von geladenen Störstellen und deren statistische Konzentrationsverteilung zu räumlichen Potentialfluktuationen. Die mittlere Potentialtiefe γ_0 lässt sich nach [35, 109] in einem p-Typ-Halbleiter wie folgt beschreiben:

$$\gamma_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{N_I^{2/3}}{p_t^{1/3}}, \quad (3.1)$$

mit $N_I = N_A^+ + N_D$ der Gesamtzahl an geladenen Störstellen und $p_t = N_A - N_D$ der Gesamtzahl an Löchern. Der Argumentation in [108] folgend, ist in stark kompensierten Halbleitern N_I nur schwach und p_t gar nicht von der Temperatur abhängig, sodass bei Tieftemperatur ermittelte Fluktuationstiefen auch bei Raumtemperatur repräsentativ sind. Dennoch können sie sich durch thermisch generierte Ladungsträger oder unter Beleuchtung/Elektronenstrahlanregung verändern. Nach [105, 106, 107] lässt sich die Form der niederenergetischen Seite von Emissionslinien von Übergängen in hinreichend kleinen fluktuierenden Potentialen wie Urbach-Verläufe beschreiben und es gilt:

$$I(E) \sim \exp\left(-\frac{E - E_0}{\gamma_{opt}}\right), \quad (3.2)$$

mit $\gamma_{opt} < \gamma_0$, da die Tunnellänge für optische Übergänge kürzer ist als die Abschirmlänge der Fluktuationen [108].

Nach diesem Modell wurden mittels Anpassung von exponentiellen Funktionen an die niederenergetischen Flanken die optischen Fluktuationen γ_{opt} der Proben bestimmt und in Abbildung 3.1 eingetragen. Ein prinzipielles Problem besteht in der Anpassung des Haupt-Peaks bei Anwesenheit einer Schulter. In diesem Fall führt die Anpassung der Flanke des Haupt-Peaks durch die Überlagerung der beiden Übergänge zu einer deutlichen Überschätzung der Fluktuationstiefe. Aus diesem Grund wurde an der Stelle die Flanke der Schulter genutzt.

Nach Gleichung 2.18 sind auch weitere Möglichkeiten zur Bestimmung der Fluktuationstiefe denkbar. Diese werden von Larsen et. al [110] beschrieben und gegenübergestellt. Unter Kenntnis von E_A und E_D oder bei Verwendung einer stöchiometrischen Referenzprobe lässt sich eine Abschätzung für γ_{opt} nichtstöchiometrischer Proben treffen. In der Literatur wird E_C dabei oft vollständig vernachlässigt. Ein Zugang zu absoluten Werten von E_C wird dadurch

erschwert, dass die exakten Defektdichten in den jeweiligen Proben unbekannt sind. Insgesamt führt dies zu einer Überschätzung der Fluktuationstiefe.

Ein weiterer Vergleich der Fluktuationstiefe zwischen verschiedenen Proben ist durch den Vergleich der Anregungsdichteabhängigkeit der Peak-Emissionsenergie möglich. Unter Erhöhung der Anregungsdichte ist eine Blauverschiebung zu beobachten, die durch eine Verringerung des mittleren Abstandes von neutralisierten Störstellen und damit einer Erhöhung von E_C und durch die verbesserte Abschirmung der Störstellen durch freie Ladungsträger, was zu einer Abflachung der Fluktuationen führt, verursacht wird [78, 110, 111]. Die Werte der Anregungsdichteabhängigkeit β und γ_{opt} , gewonnen durch Anpassung der Spektren (vgl. Abb. 3.1), sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Anregungsdichteabhängigkeit wurde, unter ansonsten konstanten Bedingungen, durch eine Variation des Strahlstroms zwischen ca. 50 pA und ca. 12 nA und eine Auswertung der entsprechenden Spektren untersucht.

Tabelle 3.1: Mittlere Fluktuationstiefe γ_{opt} , gewonnen aus exponentiellen Anpassungen der niederenergetischen Flanke der Spektren in Abbildung 3.1 und die Anregungsdichteabhängigkeit β der Peak-Emissionsenergie der vier untersuchten Proben.

Probe	γ_{opt} (meV)	β (meV/decade)
epitaktisches CIS	18	10,1
polykristallines CIS	16	9,7
epitaktisches CIGS	24	15
polykristallines CIGS	21	11

Nach beiden Ansätzen ergibt sich der gleiche Trend für die mittlere Tiefe der Fluktuationen. Die quaternären Proben weisen jeweils höhere Werte als die ternären Vergleichsproben auf, da es dort zu zusätzlichen Bandlückenfluktuationen kommen kann. Ein weiterer Aspekt ist, dass die polykristallinen Proben jeweils geringere mittlere Fluktuationstiefen aufweisen als die epitaktischen Proben gleicher Komposition. Trotz Ermangelung an Korngrenzen weisen epitaktische Cu(In,Ga)Se₂-Schichten eine sehr hohe Zahl von Gitterdefekten auf, die auf die Gitterfehlpassung zum GaAs-Substrat und die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Substrat und Epi-Schicht zurückzuführen sind [112, 113, 114, 115]. In der Literatur wird von Defektdichten im Bereich von 10^9 cm^{-2} bei epitaktischen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten berichtet [116]. Qua-

litativ hochwertige polykristalline Absorber weisen selbst in Anwesenheit von Kompositionsgradienten signifikant kleinere Dichten an Gitterdefekten im Bereich von $10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-2}$ auf [117]. Nichtsdestotrotz kann es lokal im Bereich sehr ausgeprägter Kompositionsgradienten zu einer hohen Zahl von Anpassungsversetzungen von ca. 10^{10} cm^{-2} kommen [118].

Ortsabhängige Untersuchungen lateraler Fluktuationen

Da sich die bisherigen Untersuchungen auf ortsintegrale Messungen beschränkten, sollen im folgenden Teilabschnitt ortsaufgelöste Messungen einen tieferen Einblick in die örtliche Verteilung und die Ausdehnung der Fluktuationen unter verschiedenen Anregungsbedingungen liefern.

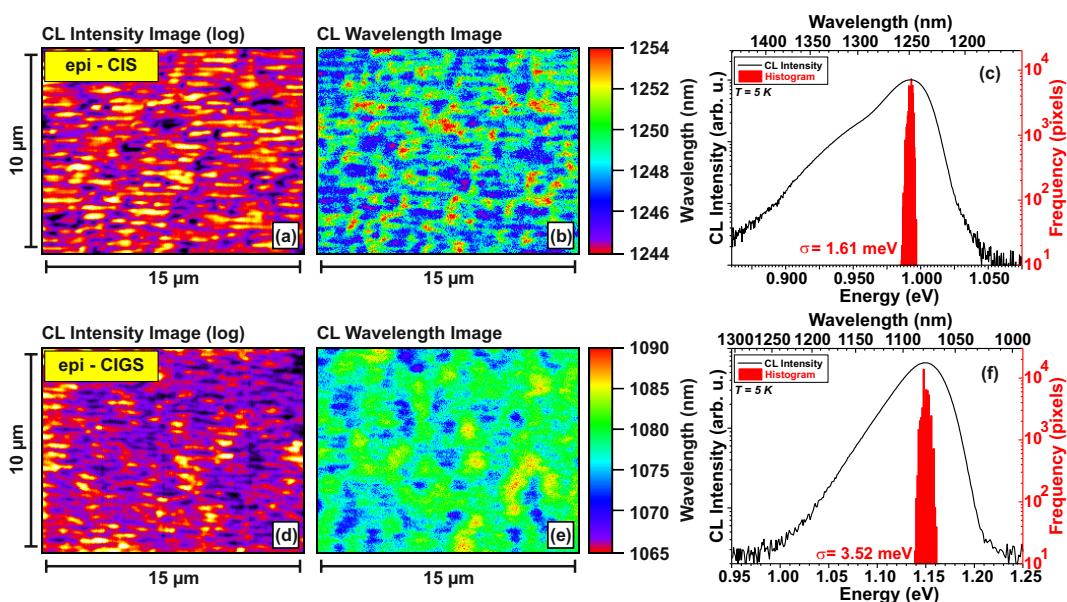


Abbildung 3.2: Intensitäts- und Wellenlängenbilder, sowie integrale Spektren mit dem jeweiligen Histogramm des Wellenlängenbildes für die beiden epitaktischen Proben.

Dazu sind in Abbildung 3.2 jeweils ein Intensitäts- und ein Wellenlängenbild, sowie die integralen Spektren mit den Histogrammen der Wellenlängenbilder der Oberflächen der beiden epitaktischen Schichten dargestellt. Das Intensitätsbild stellt die spektral integrale Intensität jedes Punktes des 200×256 Punkte großen Rasters logarithmisch skaliert dar. Im sogenannten Wellenlängenbild ist die Peak-Emissionsenergie an jedem der Punkte abgetragen.

Die simultan aufgenommenen Sekundärelektronenbilder (SE-Bilder) werden in diesem Fall nicht dargestellt, da die Intensitätsbilder die Oberflächenmorphologie sehr gut reproduzieren. Parallel zur $\langle 110 \rangle$ Richtung bilden sich zum Teil mehr als $1 \mu\text{m}$ lange Rippen mit $\{112\}$ -Facetten aus $[119, 120]$ (vgl. Abb. 3.3).

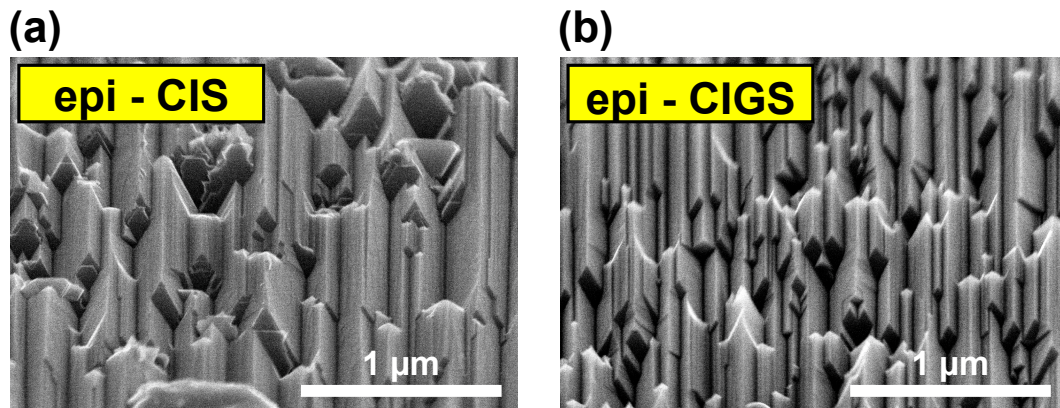


Abbildung 3.3: Sekundärelektronenbilder von der Oberfläche der beiden epitaktischen Proben. Die Präparate sind um 60° gegenüber dem Elektronenstrahl geneigt und geben die Länge der Kristallite nur verzerrt wieder. Deutlich zu erkennen ist jedoch die unterschiedliche Höhe, Breite und Dichte der Oberflächenstrukturen.

Aufgrund der Morphologie ist die Intensitätsverteilung beider Proben stark durch Auskoppel-effekte geprägt. Auch in den Wellenlängenbildern finden sich vereinzelt Strukturen, die der Vorzugsrichtung aus den Intensitätsbildern folgen. Dem überlagert sind jedoch Fluktuationen, die davon unabhängig sind. Zwischen den beiden Kompositionen unterscheidet sich die Ortsfrequenz, also die Ausdehnung, dieser Fluktuationen. Diese befindet sich bei der ternären Probe im sub- μm -Bereich, wohingegen bei der quaternären Probe Bereiche gleicher Wellenlänge mit Ausdehnungen von bis zu mehreren μm zu beobachten sind. Diese Strukturen lassen sich im direkten Vergleich auch in den jeweiligen Intensitätsbildern wiederfinden. Eine detaillierte Betrachtung zur direkten Korrelation der Bilder wird weiter unten diskutiert werden. Die Histogramme der Wellenlängenbilder (vgl. Abb. 3.2 (c) bzw. (f)) weisen eine Gauss-förmige und somit vollständig zufallsverteilte Form auf. Die Beobachtungen aus dem vorherigen Teilabschnitt werden auch durch die Standardabweichungen dieser Verteilungen bestätigt. Die ternäre CIS-Probe weist mit $\sigma_{\text{epi-CIS}} = 1,61 \text{ meV}$ nur eine etwa halb so breite Verteilung wie die quaternäre CIGS-Probe mit

$\sigma_{\text{epi-CIGS}} = 3,52 \text{ meV}$ auf.

In Abbildung 3.4 sind die entsprechenden Intensitäts- und Wellenlängenbilder, sowie die integralen Spektren mit den Histogrammen der Wellenlängenbilder der beiden untersuchten polykristallinen Proben dargestellt. Bei der ternären Probe handelt es sich um eine Aufnahme der Absorberunterseite. Diese weist eine im Vergleich zur Oberseite sehr glatte Morphologie auf, sodass Auskoppel-effekte nur eine nachrangige Rolle spielen. Die Bilder der quaternären Probe stammen von der Absorberoberseite mit ihrer typisch rauen Morphologie, die in ihrer lateralen Ausprägung durch die Korngröße von bis zu mehreren μm bestimmt ist und Höhenunterschiede von bis zu ca. 150 nm aufweist.

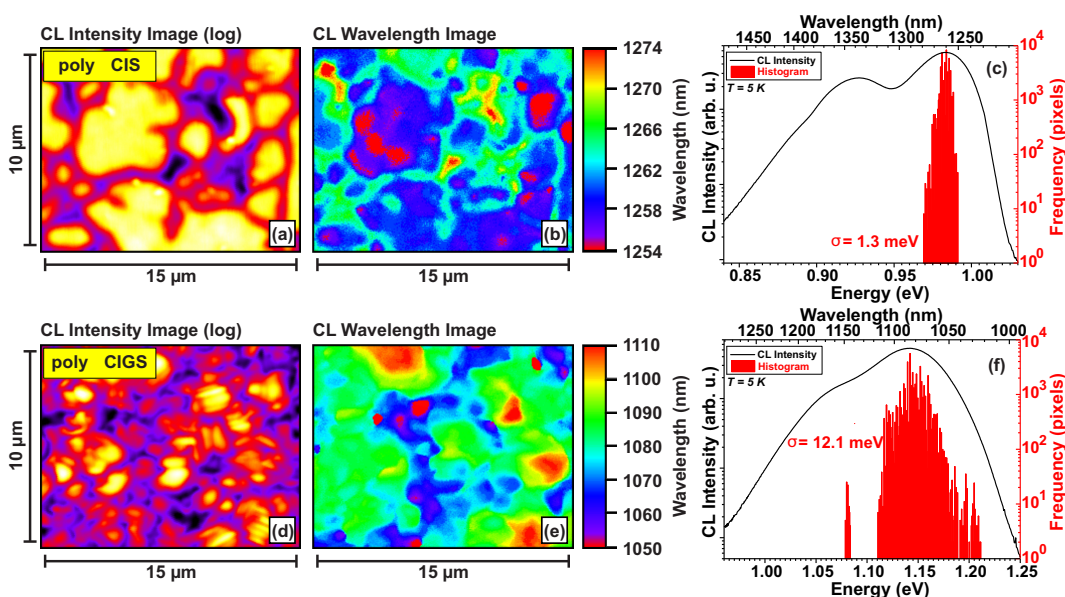


Abbildung 3.4: Intensitäts- und Wellenlängenbilder, sowie integrale Spektren mit dem jeweiligen Histogramm des Wellenlängenbildes für die beiden polykristallinen Proben.

Das Intensitätsbild der polykristallinen Probe (Abb. 3.4 (a)) zeigt zahlreiche Partikel von jeweils sehr homogener Intensität, die jeweils eingerahmt sind von schmalen Bereichen geringer Intensität, welche als Korngrenzen interpretiert werden können. Eine detaillierte Analyse der Lumineszenzeigenschaften von Korngrenzen erfolgt in Kapitel 5. Das Wellenlängenbild korreliert stark mit dem Intensitätsbild. Die hellen Bereiche emittieren unterhalb von 1262 nm, wohingegen die dunkleren Bereiche eine Peak-Emission oberhalb davon aufweisen. Die Verteilung der Peak-Wellenlängen (Abb. 3.4 (c)) ist dabei mit

$\sigma_{\text{poly-CIGS}} = 1,3 \text{ meV}$ dennoch schmaler als bei der epitaktischen CuInSe_2 -Schicht. Durch die Morphologie ist das Intensitätsbild der quaternären Probe (Abb. 3.4 (d)) durch Auskoppel-effekte bestimmt und es sind nur vereinzelt gezielte Bereiche zwischen den Bildern untereinander zuzuordnen. Zum Teil ist dies auch der Tatsache zuzuschreiben, dass in der Probe ein doppelter vertikaler Kompositionsgradient vorhanden ist und ein Großteil der Lumineszenz aus dessen Bandlückenminimum stammt, welches ca. 700 nm unterhalb der Oberfläche ist (vgl. Abschnitt 4) und dadurch eine direkte Korrelation zwischen Oberflächenmorphologie und Emissionswellenlänge verhindert wird. Durch die starken kompositionellen Variationen unterscheidet sich die Verteilung der Peak-Wellenlängen, dargestellt im Histogramm (Abb. 3.4 (f)), stark von denen der anderen Proben. Die Verteilung um die Hauptemission ist mit $\sigma_{\text{poly-CIGS}} = 15,1 \text{ meV}$ sehr breit im Vergleich zu den anderen Proben. Zusätzlich ist im Bereich der niederenergetischen Schulter bei ca. 1,08 eV eine zweite sehr schmale Verteilung sichtbar. Wie spätere Betrachtungen zeigen werden (vgl. Abschnitt 4) ist diese Lumineszenz unter Umständen oberflächennahen Bereichen zuzuordnen, die an einigen wenigen Punkten des Mappings den dominanten Lumineszenzkanal darstellen.

Um den Zusammenhang zwischen Intensität und Peak-Emissionswellenlänge besser quantitativ untersuchen zu können, sind in Abbildung 3.4 eins zu eins Korrelationen der jeweiligen Intensitäts- und Wellenlängenbilder, auch bekannt als Pearson-Korrelation, aus den Abbildungen 3.2 und 3.4 für alle vier untersuchten Proben dargestellt. Dabei wird einer Peak-Emissionswellenlänge ihre Intensität gegenübergestellt und die Häufigkeit des Wertepaares farbkodiert abgebildet. Alle vier Proben unterschieden sich sichtbar in ihrem Verhalten. Die ternäre epitaktische CIS-Probe (Abb. 3.4 (a)) weist eine ausgeprägte negative Korrelation auf. Das bedeutet in diesem Fall, dass für größere Wellenlängen die Intensität monoton abnimmt. Für den Fall von Potentialfluktuationen ist durch Relaxationsprozesse in den Potentialminima mit dem Gegenteil zu rechnen. Die Oberflächenmorphologie könnte zu einer Modulation der Anregungsbedingungen führen und dadurch die beobachtete Korrelation verursachen, da die Höhe der Anregungsdichte in direktem Zusammenhang zur Emissionswellenlänge und Intensität, wie beobachtet, steht. Dies wäre sogar in Abwesenheit von Potentialfluktuationen möglich. Eine zweite Möglichkeit ist ein direk-

ter Zusammenhang zwischen Oberflächenmorphologie und Defektverteilung im Material. Im anderen Fall müsste man insbesondere durch die guten Transporteigenschaften, d. h. Minoritätsdiffusionslängen oberhalb der Schichtdicke von gewöhnlich mindestens $2\ \mu\text{m}$ [121, 122, 123, 124] und anfänglichen Lebensdauern im zweistelligen ns-Bereich (vgl. Abschnitt 3.2), in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, davon ausgehen, dass es den Ladungsträgern gelingt sich in tiefere Potentialminima zu bewegen, sodass diese auch intensiver emittieren. Dass der umgekehrte Fall auftritt, spricht dafür, dass an den Positionen mit längeren Wellenlängen die Effizienz der strahlenden Rekombination vermindert ist, was durch die Art oder eine höhere Anzahl an Defekten verursacht sein kann.

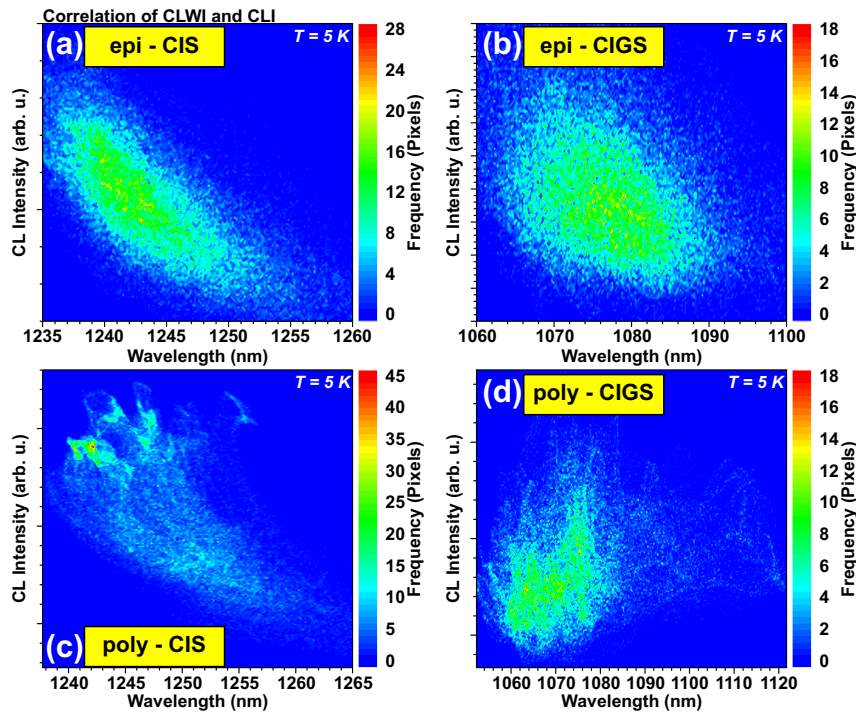


Abbildung 3.5: Korrelation der jeweiligen Intensitäts- und Wellenlängenbilder aus den Abbildungen 3.2 und 3.4 für alle vier untersuchten Proben.

Die quaternäre epitaktische Probe zeigt keine signifikante Korrelation. Trotzdem von einer höheren Anzahl von Punktdefekten ausgegangen werden kann als in der ternären Vergleichsprobe, sind die Effekte, welche zur negativen Korrelation führen, reduziert. Das bedeutet, dass trotz einer größeren mittleren Fluktuationstiefe und Anregungsdichteabhängigkeit (vergleiche Tabelle 3.1), was die Schlussfolgerung von einer verstärkten nichtstrahlenden Rekombination in epitaktischem CIS stützt.

Das Verhalten, welches in Abbildung 3.5 (c) zu beobachten ist, lässt sich leicht verstehen. Die ternäre Probe, deren glatte Unterseite untersucht wurde, ist frei von Auskoppelleffekten und die Korrelation ist geprägt durch das Verhältnis zwischen Korninnerem und den Korngrenzen, deren Lumineszenz reduziert ist - sei es durch nichtstrahlende Rekombination oder Abschirmung von Ladungsträgern. Beides führt dazu, dass bei Anregung am Ort der Korngrenze nur Lumineszenz aus weiter außen liegenden Bereichen des Anregungsvolumens und durch Diffusion erreichte Gebiete registriert werden kann und effektiv eine reduzierte Anregungsdichte vorherrscht mit daraus folgend verminderter Intensität bei längeren Wellenlängen.

Wie bereits weiter oben diskutiert, ist das Intensitätsbild der polykristallinen quaternären Probe (Abb.3.4 (d)) durch die zerklüftete Oberfläche und demnach Auskoppelleffekte bestimmt. Die beobachtete Lumineszenz entstammt jedoch zum überwiegenden Teil dem Bandlückenminimum ca. 700 nm unterhalb der Oberfläche. Aus diesem Grund ist keine Korrelation zwischen Intensität und Peak-Emissionswellenlänge (Abb. 3.5 (d)) zu sehen.

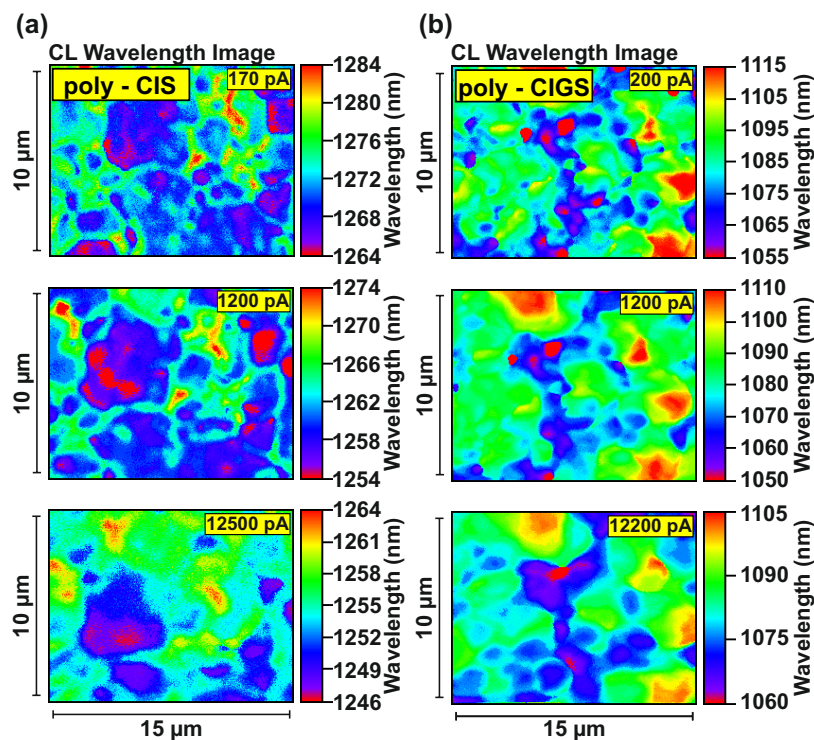


Abbildung 3.6: Wellenlängenbilder von Mappings der beiden polykristallinen Proben bei jeweils drei verschiedenen Strahlströmen

Das temperaturabhängige Verhalten von Potentialfluktuationen wurde anhand ortsintegraler Spektren in der Literatur bereits diskutiert [110]. Im Wesentlichen bestimmen dabei thermisch generierte Ladungsträger die Eigenschaften der Potentialfluktuationen. Im Folgenden soll nun durch Variation des Strahlstroms über zwei Größenordnungen der Einfluss einer höheren Dichte freier Ladungsträger auf die ortsabhängigen Eigenschaften der Fluktuationen anhand der beiden polykristallinen Proben untersucht werden. Dazu sind in Abbildung 3.6 die Wellenlängenbilder der beiden Proben, aufgenommen bei jeweils drei verschiedenen Strahlströmen bei ansonsten konstant gehaltenen Bedingungen und an den gleichen Probenpositionen, dargestellt. Beide Proben zeigen die bereits zuvor diskutierte Wellenlängenverteilung. Mit Erhöhung des Strahlstroms werden die Bilder unschärfer, d. h. die Konturen der beobachteten Strukturen waschen aus. Dies liegt daran, dass mit steigender Anregungsdichte die Diffusion der Ladungsträger verbessert wird. Dem liegen drei Mechanismen zugrunde, die sich nicht voneinander trennen lassen. Zunächst verursacht die höhere Anzahl an generierten Ladungsträgern im Anregungsvolumen eine verbesserte Diffusion heraus aus dem Anregungsvolumen. Durch sie werden jedoch auch die Potentialminima aufgefüllt, was effektiv deren mittlere Tiefe verringert. Als Drittes führen die Ladungsträger zu einer verbesserten Abschirmung geladener Punktdefekte, was ebenso zu einer Verringerung der mittleren Tiefe der Potentialfluktuationen und zu einer verbesserten Diffusion der Ladungsträger führt.

Quantitativ drückt sich das sowohl in den mittleren Fluktuationstiefen, bestimmt nach Gleichung 3.2 aus den ortsintegralen Spektren und der Breite der Histogramme, in Form ihrer Standardabweichung der Wellenlängenbilder aus. Beide Parameter sind für die Wellenlängenbilder aus Abbildung 3.6 in Abbildung 3.7 dargestellt. Wie bereits angenommen, sinken beide Parameter bei beiden Proben für steigende Strahlströme monoton und folgen bei den jeweiligen Proben auch vergleichbaren Verläufen. Die CuInSe_2 -Probe zeigt ein starkes Abfallen bereits bei einer geringen Erhöhung der Anregungsdichte und oberhalb von 1200 pA nur noch eine geringe Abnahme. Das bedeutet, dass bereits relativ geringe Ladungsträgerdichten ausreichen den Einfluss der Potentialfluktuationen weitestgehend auszuschalten. Die quaternäre Probe unterscheidet sich dahingehend, dass sie auch hin zu höheren Strahlströmen einen

starken Abfall der Potentialtiefe und Standardabweichung aufweist. Die Potentialfluktuationen sind demnach noch nicht vollständig aufgefüllt bzw. alle geladenen Defekte abgeschirmt. Die mittlere Potentialtiefe beider Proben liegt auf einem vergleichbaren Niveau. Das bedeutet, dass die höhere Defektdichte der quaternären Probe die mittlere Tiefe der Minima nicht signifikant beeinflusst, sondern die Dichte der Fluktuationen erhöht.

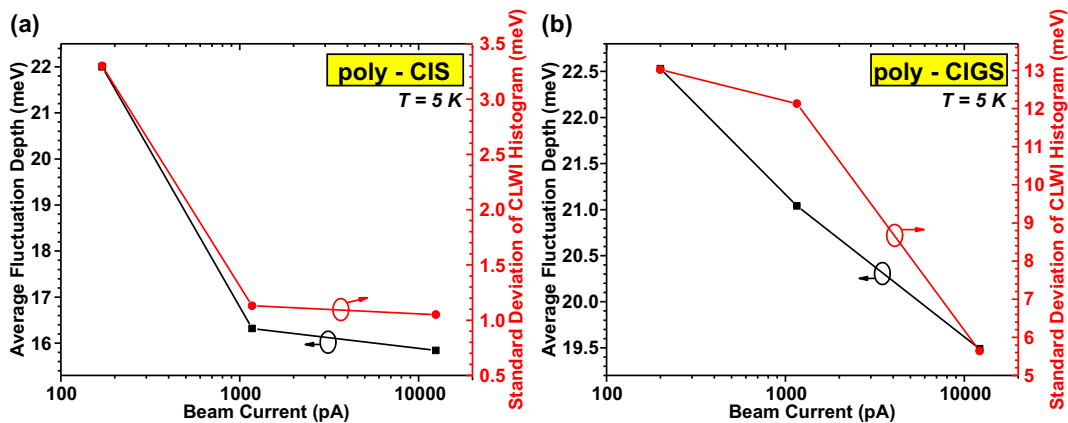


Abbildung 3.7: Mittlere Fluktuationstiefe und Standardabweichungen der Histogramme von Wellenlängenbildern der beiden polykristallinen Proben, die jeweils bei drei verschiedenen Strahlströmen gewonnen wurden. Die Fluktuationstiefen wurden nach Gleichung 3.2 aus den ortsintegralen Spektren der Mappings aus Abbildung 3.6 bestimmt. Die Standardabweichungen entstammen den Histogrammen der Wellenlängenbilder in Abbildung 3.6.

3.2 Rekombinationsdynamik in fluktuierenden Potentialen

Neben hoch ortsaufgelösten Messungen bietet der verwendete Kathodolumineszenzaufbau auch die Möglichkeit mittels hoch zeitaufgelöster Messungen einen detaillierten Einblick in die Rekombinationsdynamik der Ladungsträger zu gewinnen. Dies ist insbesondere im Kontext von Potentialfluktuationen interessant, da diese die Bewegung der Ladungsträger stark beeinflussen können. Zu diesem Zweck wird der Elektronenstrahl gepulst betrieben. Die praktische Umsetzung erfolgt durch eine sogenannte Beam-Blanking-Einheit im Strahlengang des Mikroskops. Sie besteht aus einem Kohlenstoffkondensator, durch

den der Elektronenstrahl geführt wird und an welche ein Rechtecksignal angelegt wird. Dadurch kann der Elektronenstrahl von der Probe gezielt abgelenkt werden und regt sie gepulst an. Der Aufbau erlaubt es, die Pulslänge und Wiederholrate jeweils unabhängig voneinander und von der Zeitauflösung zu variieren. In Abbildung 3.8 ist die Transiente der örtlich und spektral integrierten Lumineszenz der polykristallinen CuInGaSe₂-Probe zu sehen. Beim Einschalten des Elektronenstrahls schwingt die Lumineszenz ein (engl.: onset). Die Pulslänge wird so gewählt, dass die Lumineszenz das Quasi-Gleichgewicht aus Generation und Rekombination von Überschussladungsträgern erreicht (engl.: steady state). Sie beträgt in diesem Fall 361 ns. Nach dem Abschalten des Elektronenstrahls klingt die Lumineszenz ab (engl.: decay). Die Wiederholrate wird so eingestellt, dass die Lumineszenz bis zum Start des folgenden Pulses vollständig abgeklungen ist und es zu keiner Akkumulation der Signale kommt und beträgt bei diesen Messungen 100 kHz. Der Zerfall der Lumineszenz zeigt einen nicht-monoexponentiellen Verlauf. Das ist darauf zurückzuführen, dass der mittlere Abstand der Donator-Akzeptor-Paare logarithmisch mit der Zeit zunimmt und damit die Übergangswahrscheinlichkeit zeitabhängig sinkt [125]. Die Zeitkonstante des Abklingens ist also selber zeitabhängig. Darüber hinaus stellt die gemessene Lebensdauer eine effektive Lebensdauer dar und setzt sich aus strahlender und nichtstrahlender Lebensdauer zusammen. Für die Darstellung wurde der Zeitpunkt des Ausschaltens des Elektronenstrahls als Nullpunkt für die Zeitachse gewählt. Aus dem Abklingen wird für $t \rightarrow 0$ durch Anpassung mittels einer hinreichend genauen exponentiellen Näherung die anfängliche Lebensdauer τ_{ini} des Zerfallsprozesses bestimmt.

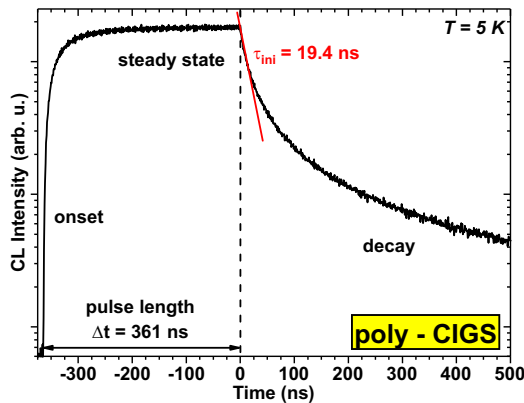


Abbildung 3.8: Örtlich (ca. $10 \times 15 \mu\text{m}^2$) und spektral über die gesamte Emission integrierte Transiente der polykristallinen quaternären Schicht. Der Ausschaltzeitpunkt des Elektronenstrahls wurde als Nullpunkt der Zeitachse gewählt.

Die anfänglichen Lebensdauern der spektral und örtlich integrierten Lumineszenz der vier untersuchten Proben, aufgenommen bei $T = 5\text{ K}$, sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Alle vier Werte liegen innerhalb der gleichen Größenordnung zwischen ca. 12,4 ns und 19,4 ns. Die Polykristallinen Absorber weisen jedoch stets längere Lebensdauern als vergleichbare einkristalline Proben auf, was, wie bereits weiter oben diskutiert, in der Hauptsache auf ihre bessere kristalline Qualität, d. h. geringere Versetzungsdichte, zurückzuführen ist. Zudem ist es augenscheinlich, dass die quaternären Proben mit einem GGI von 0,3 längere Lebensdauern als die ternären CuInSe₂-Vergleichsschichten aufweisen. Auch wenn die Lebensdauer nicht der einzige Parameter ist, der dazu beiträgt, manifestiert sich dieser Punkt in der allgemein höheren Effizienz von Solarzellen, die Absorber dieser Komposition verwenden.

Tabelle 3.2: Anfängliche Lebensdauern τ_{ini} der vier untersuchten Proben, aufgenommen bei einer Beschleunigungsspannung von 7 kV und einem Strahlstrom von 4 nA.

Probe	τ_{ini} (ns)
epi CIS	12,4
poly CIS	15,2
epi CIGS	14,1
poly CIGS	19,4

In Abbildung 3.9 sind Wellenlängenabhängige Transienten der beiden quaternären Proben dargestellt. Jede Spalte der Graphen stellt ein optisches Spektrum zu einer bestimmten Zeit dar. Farbkodiert ist die, auf das jeweilige Maximum des Spektrums normierte, Intensität abgebildet. Zu allen Zeiten ist bei den Proben zu sehen, dass die typischen breiten Spektren zu beobachten sind. Die Spektrale Position der Lumineszenz ist hingegen nicht konstant über die Zeit. Jeweils im Einschwingen und Abklingen der Lumineszenz kommt es zu spektralen Verschiebungen, die je nach Probe unterschiedlich ausgeprägt sind in Amplitude und Richtung. Allen untersuchten Proben gemein ist, dass die Peak-Position nach dem Ausschalten des Elektronenstrahls stark zu längeren Wellenlängen verschiebt. Die Amplitude dieser Verschiebung wird weiter unten in Bezug auf Abbildung 3.11 diskutiert werden. Diese sogenannte Rotverschiebung wird durch Relaxationsprozesse der Überschussladungsträ-

ger in den Potentialminima verursacht. Die Ladungsträger haben verschiedene Möglichkeiten. Sie können strahlend oder auch nichtstrahlend rekombinieren. Oder sie transferieren überwiegend, insbesondere bei tiefen Temperaturen, in tiefer liegende Potentialminima und rekombinieren dann dort. Dadurch ist mit zunehmender Zeit während des Zerfalls eine Zunahme der mittleren Emissionswellenlänge zu beobachten. Zusätzlich sinkt mit Abnahme der Überschussladungsträgerdichte die Coulomb-Energie des QDAP-Übergangs und die Abschirmung der geladenen Defekte wird reduziert. Beide Effekte tragen ebenso zur Rotverschiebung im Lumineszenzzerfall bei.

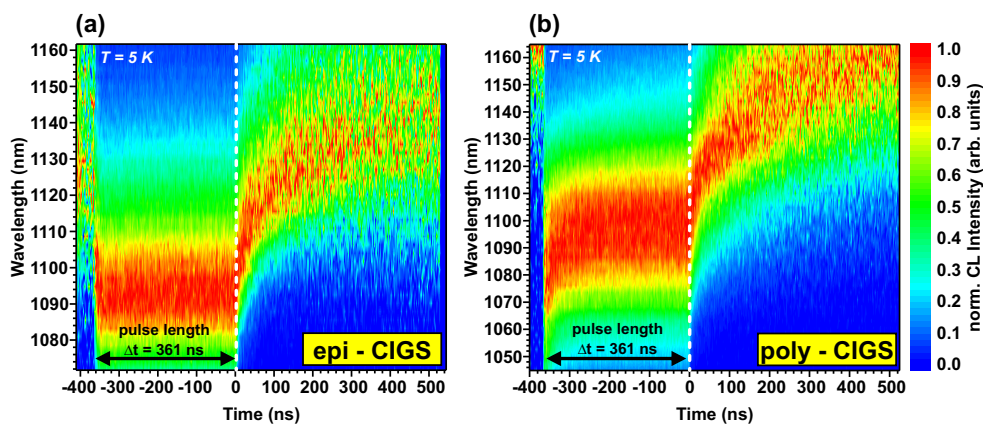


Abbildung 3.9: Wellenlängenabhängige Transienten der beiden quaternären Proben. Jede Spalte des jeweiligen Graphen stellt ein Spektrum zu einer bestimmten Zeit dar. Farbkodiert ist die, auf das jeweilige Maximum des Spektrums normierte, Intensität dargestellt.

Im Bereich des Einschwingens jedoch unterscheiden sich die beiden Proben. Der einkristalline Absorber zeigt dort eine Blauverschiebung wo die polykristalline Schicht eine Rotverschiebung aufweist. Die Rotverschiebung ist auch im Einschwingen durch die Relaxation der Überschussladungsträger in den Potentialfluktuationen zu erklären. Die Blauverschiebung der epitaktischen Probe deutet im Gegensatz jedoch darauf hin, dass dort das Auffüllen der Potentialminima und/oder die Abschirmung der geladenen Defekte und demnach eine Abflachung der Minima das Einschwingen dominieren, was zu der beobachteten spektralen Verschiebung führt.

Daraus ergibt sich die Frage worin sich die beiden Proben bezüglich ihrer Potentiallandschaft und elektronischen Eigenschaften unterscheiden, dass es zu diesen Unterschieden kommt? Dazu wurde zusätzlich, wie in Abbildung 3.10

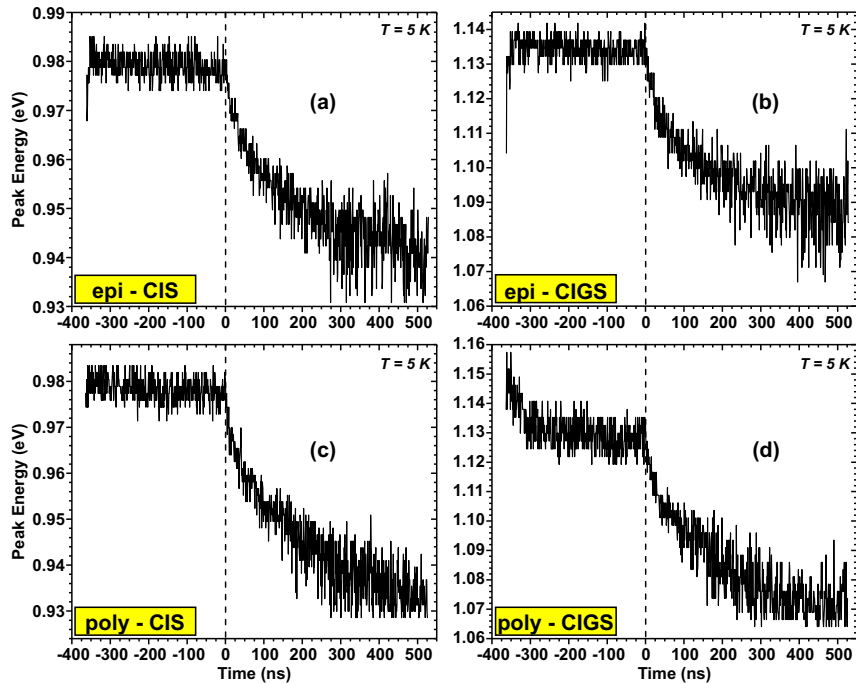


Abbildung 3.10: Zeitabhängiger Verlauf der Peak-Emissionsenergie aller vier untersuchten Proben, aufgenommen bei einer Beschleunigungsspannung von 7 kV und einem Strahlstrom von 4 nA.

die zeitabhängige Peak-Emissionsenergie für alle vier untersuchten Proben bei identischen Anregungsbedingungen (4 nA @ 7 kV) extrahiert und dargestellt. Wie bereits zuvor in Abbildung 3.9 zu beobachten, weisen alle Absorber eine sehr ausgeprägte Rotverschiebung der Lumineszenz während des Zerfalls auf. Dies ist auch naheliegend, da alle daran beteiligten Prozesse für sich eine Rotverschiebung verursachen. Dazu gehören die Relaxation in energetisch tiefere Minima, die Abnahme der Coulomb-Energie, das Absinken des Füllstands in den Minima und die reduzierte Abschirmung der geladenen Defekte mit Abnahme der Überschussladungsträgerdichte mit der Zeit. Der polykristalline CIGS-Absorber ist jedoch die einzige Probe, die eine solche Rotverschiebung auch im Einschwingen zu Beginn des Pulses aufweist. Dieses Verhalten lässt sich im Kontext der Daten aus den Tabellen 3.1 und 3.2 verstehen. Die jeweilige Verschiebung ist ein Ergebnis aus dem Verhältnis zwischen mittlerer Potentialtiefe, Lebensdauer der Ladungsträger und auch der Dichte ausgedehnter struktureller Defekte wie Versetzungen und Korngrenzen, deren exakte Größe im vorliegenden Fall unbekannt ist. Es ist jedoch gerechtfertigt, sie für den Fall

der epitaktisch hergestellten Proben als signifikant höher anzunehmen, auch wenn es kontraintuitiv erscheint.

Da im Falle der Rotverschiebung im Onset Transferprozesse aus energetisch höher liegenden Minima hinein in tieferliegende Minima dominieren, kann umgekehrt der Schluss gezogen werden, dass im Falle einer Blauverschiebung diese Transferprozesse reduziert sind und dies drückt sich in verschiedenen Parametern aus. Im Vergleich der beiden quaternären Proben ist zu sehen, dass die polykristalline Probe mit $\gamma_{opt_poly_CIGS} = 21 \text{ meV}$ und $\beta_{poly_CIGS} = 11 \text{ meV/decade}$ eine geringere mittlere Potentialtiefe bzw. Anregungsdichteabhängigkeit aufweist als die epitaktische Probe mit $\gamma_{opt_epi_CIGS} = 24 \text{ meV}$ und $\beta_{poly_CGS} = 15 \text{ meV/decade}$. Die Unterschiede sind nicht sehr groß aber ausreichend um zu einer verstärkten Lokalisierung der Ladungsträger in den Potentialminima zu führen und dadurch den Transfer zu behindern. Zusätzlich zeigt die polykristalline CIGS Schicht mit $\tau_{ini} = 19,4 \text{ ns}$ eine höhere anfängliche effektive Lebensdauer als die drei restlichen Proben, was ebenso für eine reduzierte Lokalisierung und damit bessere Beweglichkeit der Ladungsträger in dieser Probe spricht.

Ein weiterer Vergleich der polykristallinen CIGS Probe mit den beiden epitaktisch gewachsenen Absorbern zeigt, dass diese trotz geringerer mittlere Potentialtiefen (vgl. Tabelle 3.1) bei vergleichbarer Anregungsdichteabhängigkeit eine Blauverschiebung im Onset aufweisen, obwohl sie eine schwächere Lokalisierung zeigen sollten. Die geringere anfängliche Lebensdauer (vgl. Tabelle 3.2) beider Proben deutet jedoch indirekt auf verstärkte nichtstrahlende Rekombination an z. B. ausgedehnten strukturellen Defekten und in der Summe zu der beobachteten Blauverschiebung. Dies ist im Einklang mit den Schlussfolgerungen, die aus den Korrelationsdarstellungen in Abbildung 3.5 gezogen wurden.

In Abbildung 3.11 sind die absoluten spektralen Verschiebungen aller vier Proben jeweils für das Einschwingen und das Abklingen der Lumineszenz für zwei verschiedene Strahlströme zu sehen. Die Referenz stellt dabei das Quasigleichgewicht dar und Rotverschiebungen wurde mit einem negativen Vorzeichen versehen. Es ist zu erkennen, dass eine Erhöhung des Strahlstroms und damit der Anregungsdichte in jeden Fall zu einer Verringerung der Blauverschie-

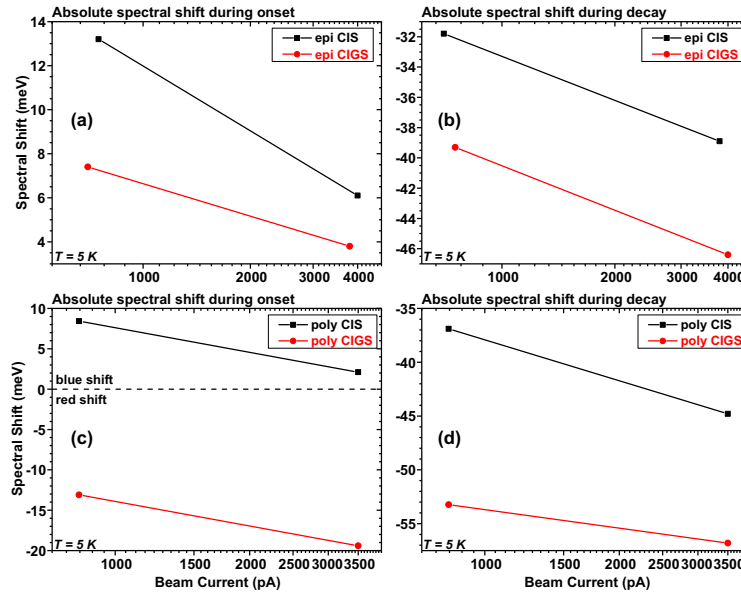


Abbildung 3.11: Absolute Energieverschiebung der Peak-Emissionsenergie der vier untersuchten Proben während des Einschwingens und Abklingens der Lumineszenz bei jeweils zwei verschiedenen Anregungsdichten. Verschiebungen zu höheren Energien sind mit einem positiven Vorzeichen versehen - Verschiebungen zu niedrigeren entsprechend mit einem negativen Vorzeichen.

bung bzw. einer Vergrößerung der Rotverschiebung führt. Die größere Zahl an Überschussladungsträgern führt zu einer verstärkten Abschirmung der geladenen Defekte, also einer Verringerung der mittleren Tiefe der Potentialfluktuationen (vgl. Abb. 3.7) und verbessert dadurch die Diffusion der Ladungsträger (vgl. Abb. 3.6) und damit den Transfer in energetisch tiefer liegende Minima. Im Abklingen sind drei verschiedene Prozesse (Transfer, Leeren der Minima, verringerte Abschirmung) gemeinsam für die Rotverschiebung verantwortlich, deren jeweiliger quantitativer Einfluss sich mit Hilfe dieser Messungen nicht voneinander trennen lässt. Es ist aber sichtbar, dass die absolute Rotverschiebung im Abklingen größer ist, je größer sie bzw. je kleiner die Blauverschiebung im Einschwingen ist. Die größte Verschiebung im Abklingen zeigt die polykristalline CIGS-Probe mit ca. 57 meV bei einem Strahlstrom von 3500 nA und ist damit der Absorber mit der höchsten Ladungsträgermobilität.

Aus den wellenlängenabhängigen Transienten (vgl. Abb 3.9) lassen sich für die jeweiligen Wellenlängen bzw. Energien die anfänglichen Lebensdauern extrahieren. Diese sind in Abbildung 3.12 dargestellt. Allen Proben gemein ist,

dass die anfänglichen Lebensdauern, beginnend im einstelligen ns-Bereich bei höheren Energien, um bis zu ca. zwei Größenordnungen in Richtung kleinerer Energien zunehmen. Dieses Verhalten ist ebenfalls durch die bereits zuvor diskutierten Transferprozesse zwischen den Potentialminima zu erklären, welche auf der hochenergetischen Seite des Spektrums die effektive Lebensdauer dominieren. Durch das Auffüllen aus höherliegenden Minima, können die tiefer liegenden länger zur Lumineszenz beitragen und es dominiert die strahlende Lebensdauer immer stärker mit sinkender Emissionsenergie. Gourdon und Lavallard haben ein Modell zur quantitativen Beschreibung eines verwandten Problems veröffentlicht [126]. Sie untersuchten den Exzitonentransfer zwischen Potentialfluktuationen in $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$. Auch wenn sich der physikalische Sachverhalt im Detail unterscheidet, gelingt mit ihrer Gleichung

$$\tau_{ini}^{-1}(E) = \tau_{rad}^{-1} \left(1 + \exp \left(\frac{(E - E_{me})}{E_0} \right) \right), \quad (3.3)$$

welche drei Parameter nutzt, eine gute Anpassung (blaue Kurven in Abb. 3.12) der Verläufe der anfänglichen Lebensdauern. Die Parameter sind eine charakteristische Energie E_0 für die Zustandsdichte, die als Maß für die Lokalisierungsenergie interpretiert werden kann, die strahlende Lebensdauer τ_{rad} und eine Energie E_{me} , bei der strahlende und nichtstrahlende Lebensdauer gleich groß sind. Es kann angenommen werden, dass die Energieabhängigkeit der nichtstrahlenden Lebensdauer aufgrund der Transferprozesse deutlich ausgeprägter ist, als die der strahlenden Lebensdauer. Diese wird für die Betrachtungen als energieunabhängig angenommen, was in Anbetracht des Abknickens der Verläufe der anfänglichen Lebensdauer in Abbildung 3.12 gerechtfertigt scheint. Die jeweils ermittelten Parameter aus den Anpassungen sind ebenfalls in Abbildung 3.12 eingetragen. Insbesondere die strahlende Lebensdauer $\tau_{rad_poly_CIGS}$ und die Energie $E_{me_poly_CIGS}$ sind mit großen Fehlern behaftet, da das Abknicken der Kurve nicht vollständig vermessen werden konnte. Dennoch liegt die strahlende Lebensdauer der polykristallinen CIGS-Probe mit $\tau_{rad_poly_CIGS} > 100$ ns signifikant oberhalb derer der anderen Absorber mit Werten zwischen 74 ns und 81 ns. Das gleiche Verhältnis zueinander zeigen auch die charakteristischen Energien. $E_{0_poly_CIGS} = 25,3$ meV liegt deutlich oberhalb der Energien der anderen Proben zwischen 8,2 meV und 14,4 meV. Nach [127, 128] ist mit stärkerer Lokalisierung auch mit einer längeren strahlenden

Lebensdauer zu rechnen.

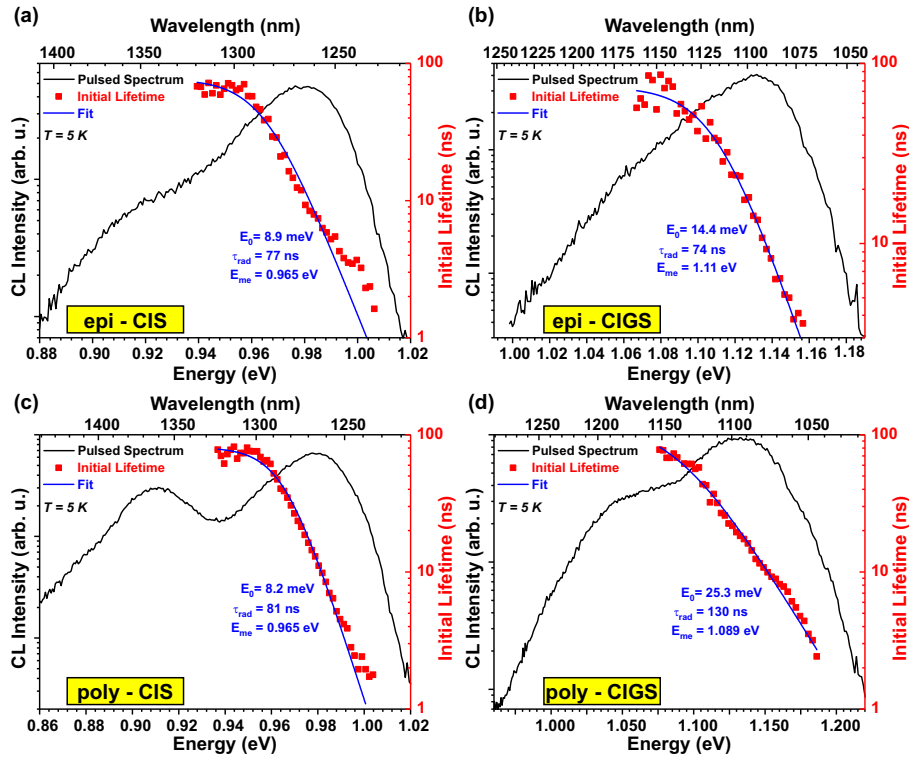


Abbildung 3.12: Spektrale Anhängigkeit der anfänglichen Lebensdauer der vier untersuchten Proben. Zusätzlich ist jeweils das Spektrum aus gepulster Anregung und die Anpassung der Lebensdauern nach Gleichung 3.3 mit den daraus ermittelten Parametern dargestellt.

Unter der Annahme von vergleichbaren Dichten an Punktdefekten bei vergleichbarer Komposition, insbesondere der beiden quaternären Proben, lässt sich aus den vorangegangenen Messungen der Schluss ziehen, dass trotz ähnlicher mittlerer Potentialfluktuationstiefen die Abschirmung der geladenen Defekte in der polykristallinen Schicht bedeutend effizienter ist und das trotz gegenüber den anderen Proben erhöhter Lokalisierungsenergie. Ein wichtiger Grund dafür ist möglicherweise eine geringere Dichte an ausgedehnten Kristalldefekten, die den Ladungsträgertransport behindern können. Die erhöhte Lokalisierungsenergie in der polykristallinen Schicht lässt Spekulationen über die örtliche Ausprägung der Fluktuationen zu. Bei gleicher Tiefe aber stärkerer Lokalisierung, müssen die Potentialfluktuationen im polykristallinen Absorber eine geringere Breite aufweisen und sich demnach die Verteilungen der geladenen Punktdefekte signifikant unterscheiden.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden mittels hoch orts-, spektral und zeitaufgelöster Kathodolumineszenzmikroskopie bei tiefen Temperaturen ($T = 5$ K) der Einfluss von Potentialfluktuationen auf die optischen Eigenschaften von epitaktischen und polykristallinen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten untersucht und verglichen.

Dazu wurden vier verschiedene Cu-arme Proben mit identischem CGI- aber unterschiedlichen GGI-Verhältnis untersucht. Der Probensatz setzt sich aus je einer epitaktischen und polykristallinen CuInSe_2 - Schicht und je einer epitaktischen und polykristallinen $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ -Schicht zusammen. Dies dient dazu, auf der einen Seite mit den ternären Proben Schichten weitgehend ohne Kompositionsfluktuationen zu untersuchen und auf der anderen Seite mit den quaternären Proben Schichten mit für kommerzielle Solarzellen relevanter Zusammensetzung gegenüberzustellen.

Eine Analyse der ortsintegralen Spektren zeigt, dass die quaternären Schichten größere mittlere Potentialfluktuationstiefen aufweisen als die ternären Schichten (vgl. Tab. 3.1), was auch anschaulich ist, aufgrund der höheren Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Punktdefekten, welche ursächlich sind für die Ausbildung der Fluktuationen. Darüber hinaus, weisen jeweils die polykristallinen Absorber flachere Fluktuationen als die epitaktisch hergestellten Vergleichsproben auf, was einer der Bausteine für die höheren Effizienzen der Solarzellen mit polykristallinen Absorbern sein kann, von denen in der Literatur berichtet wird.

Hoch ortsaufgelöste Messungen bei unterschiedlichen Anregungsdichten machten deutlich, dass die Fluktuationen effektiv reduziert werden, indem sie aufgefüllt und/oder durch verbesserte Abschirmung der geladenen Störstellen verringert werden. Dies entspricht dem Effekt, der von Larsen et al. [110] bei Erhöhung der Temperatur und dementsprechend thermisch generierten freien Ladungsträgern oder unter Beleuchtung zu beobachten ist. Die Potentialfluktuationen spielen im realen Betrieb der Solarzelle demnach nur noch eine nachrangige Rolle.

Mit Hilfe zeitaufgelöster Messungen konnten differenziert Unterschiede in der Ladungsträgerkinetik der vier Proben herausgearbeitet werden. Die wellenlängenabhängige Untersuchung der Lumineszenztransienten zeigt im Abklingen für alle Proben eine starke Verschiebung der Lumineszenz in Richtung geringe-

rer Energien, was auf Transferprozesse der Ladungsträger von energetisch höher liegenden Potentialminima in tiefer liegende Minima zurückzuführen war. Im Einschwingen weist nur die polykristalline quaternäre Probe diese Rotverschiebung auf und zeigt damit, dass in ihr die Abschirmung der Defekte bzw. das Auffüllen der Minima am effizientesten funktioniert und dies ein weiterer Aspekt ist, der zu der hohen Effizienz von Solarzellen mit Absorbern dieser Komposition beiträgt.

Kapitel 4

Vertikale Kompositionsgradienten

Wie in Abschnitt 2.1.2 bereits diskutiert, werden in den Absorbern hocheffizienter Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen kompositionelle Doppelgradienten genutzt - so auch in den Proben des ZSW, die in diesem Kapitel mittels Kathodolumineszenz betrachtet werden. Für die Messungen wurden verschiedene Messanordnungen genutzt, zu denen hoch orts-, spektral- und zeitaufgelöste Messungen an der Absorberoberfläche, -rückseite und -bruchkante zählen. Dies gibt einen umfassenden Einblick in die Lumineszenzeigenschaften des Absorbers und den Einfluss des Gradienten darauf. Teile dieses Kapitels wurden auf der Frühjahrstagung der European Material Research Society (E-MRS) 2012 vorgestellt und in Thin Solid Films [129] veröffentlicht. Neben der Herstellung der Proben wurden auch die Probenpräparation, die Röntgenanalyse und die Sekundär-Neutraltelchen-Massenspektrometrie am ZSW durchgeführt.

4.1 Untersuchung von schrittweise geätzten Schichten

Zuallererst sollen vertikale Gradienten in Draufsicht betrachtet werden, was zunächst nicht naheliegend erscheinen mag. Dazu wurde die Vorderseite eines Absorbers aus einem mehrstufigen Durchlaufprozess [70, 71] (vgl. Abschnitt 2.1.5) mit einer Ausgangsdicke von 2,4 μm schrittweise mittels Brom-Methanol abgeätzt, sodass laterale Untersuchungen in verschiedenen Tiefen möglich waren und in diesen Tiefen neben den Informationen über das vertikale Verhalten ein Zugang zu den jeweiligen lateralen Fluktuationen besteht. Die Konzentra-

tion der Ätzlösung betrug 20 mmol/l, was aus einer Mischung von 1 ml flüssigem Brom in 1 l Methanol resultierte. Die Ätzrate betrug ca. 5-6 nm/s bei Raumtemperatur und mit Ätzdauern bis ca. 20 min wurden Absorberdicken bis hinunter zu ca. 100 nm realisiert. In Tabelle 4.1 sind für die verschiedenen Proben die Absorberdicken mit den zugehörigen GGI- und CGI-Verhältnissen aufgelistet. Die Zusammensetzungen wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in den Absorber ist so groß, dass man dabei von in vertikaler Richtung integralen Werten ausgehen kann. Es zeigt sich, dass das GGI-Verhältnis in Richtung des Rückkontakts von 0,30 auf 0,34 zunimmt und die Probe somit mindestens einen vertikalen Gradienten aufweist. Das CGI-Verhältnis hingegen bleibt weitestgehend konstant. Für alle Kathodolumineszenzmessungen wurde, soweit nicht anders gekennzeichnet, eine Primärenergie von 7 keV und ein Strahlstrom von 1 nA gewählt.

Tabelle 4.1: Absorberdicken der Proben der Ätzserie und die zugehörigen integralen GGI- und CGI-Verhältnisse ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse. Für die dünnste Probe können aufgrund des geringen Anregungsvolumens keine Werte für die Zusammensetzung angegeben werden.

Absorberdicke	2,4 μm	1,5 μm	1,3 μm	1,0 μm	0,1 μm
Ätzdauer		5 min	8 min	14 min	20 min
GGI	0,30	0,34	0,35	0,35	
CGI	0,81	0,83	0,83	0,81	

In Abbildung 4.1 (a) ist der schematische Probenaufbau und beispielhafte SEM-Aufnahmen der ungeätzten Absorberschicht und zweier geätzter Proben zu sehen. Dort erkennt man den Absorber, welcher auf dem Molybdänrückkontakt auf einem Glassubstrat abgeschieden wurde. Wie deutlich zu sehen ist, führt das Ätzen mit Brom-Methanol zu einer Glättung der Oberfläche. Dieser Effekt wurde bereits in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben [130, 131] und wird darauf zurückgeführt, dass bevorzugt anisotrop Erhebungen geätzt werden. Auch wenn streng genommen der SE-Kontrast keinen direkten Rückschluss auf die exakte Position von Korngrenzen zulässt, deutet die Morphologie der Bruchkante dennoch an, dass die Korngröße der Probe verhältnismäßig groß ist und in der Größenordnung der Schichtdicke oder sogar

darüber liegt.

Das SNMS Tiefenprofil in Abbildung 4.1 (b) mit dem daraus berechneten GGI-Verlauf zeigt mit seiner hohen Tiefenauflösung den ausgeprägten Doppelgradienten der Probe, wie er im Wachstum auch beabsichtigt ist. Das GGI-Verhältnis bewegt sich zwischen 0,29 an der Vorderseite, 0,24 im Minimum bei ca. $0,7 \mu\text{m}$ Tiefe und 0,38 am Rückkontakt.

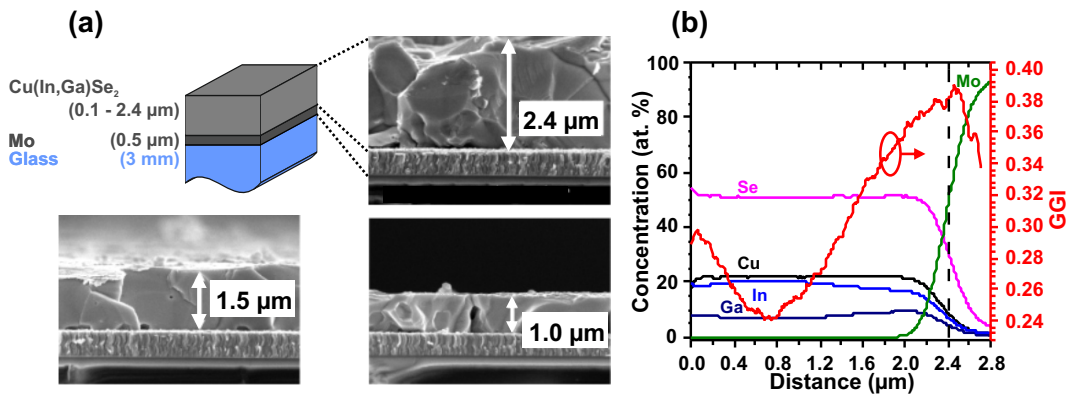


Abbildung 4.1: (a) Schematischer Probenaufbau und beispielhafte SEM-Aufnahmen der Bruchkanten von Proben der Ätzserie. An der Unterseite der Bilder ist der Molybdänrückkontakt zu sehen, welcher auf einem Glassubstrat abgeschieden wurde und auf dem die Absorberschicht aufgebracht ist. (b) SNMS Tiefenprofil und der daraus berechnete GGI-Verlauf.

Die Übersichtsspektren der geätzten Proben (Abb. 4.2) zeigen alle eine asymmetrische und breite Lumineszenz, wie sie für kupferarme Cu(In,Ga)Se₂-Schichten typisch ist. Je geringer die Schichtdicke ist, also je tiefer man in den Absorber hineinschaut, desto weiter verschieben die Spektren zu höheren Energien, wie es auch durch die Zunahme des Gallium-Gehalts in Richtung des Rückkontakts zu erwarten ist.

Ein weiteres auffälliges Merkmal ist die ausgeprägte Schulter auf der niedereenergetischen Seite des Spektrums der ungeätzten Schicht. Die Intensität dieser Schulter nimmt in Richtung des Rückkontakts kontinuierlich ab und ist bei der dünnsten Schicht nicht mehr zu erkennen. Zur weiteren Analyse ist in Abbildung 4.3 die Temperaturabhängigkeit der Peak-Intensitäten der beiden Übergänge, gemessen an der ungeätzten Probe, dargestellt. Für den Hauptpeak konnten durch Anpassung der Kurve zwei Aktivierungsenergien, $E_{A1} = 42 \text{ meV}$ und $E_{A2} = 2 \text{ meV}$, und für die niedereenergetische Schulter $E_{A3} = 3 \text{ meV}$ ermit-

telt werden. Nach S.M. Wasim [132] kann E_{A1} der Kupfervakanz sowie E_{A2} und E_{A3} dem In_{Cu} -Defekt zugeordnet werden. Grundsätzlich ist auch Ga_{Cu} als Donator denkbar. Aufgrund des GGI-Verhältnisses von nominell 0,30 ist er jedoch weniger wahrscheinlich. Zudem besitzt Ga_{Cu}^0 mit $\Delta H_{\text{Ga}_{\text{Cu}}^0} = 4,22 \text{ eV}$ eine deutlich höhere Bildungsenthalpie als In_{Cu}^0 mit $\Delta H_{\text{In}_{\text{Cu}}^0} = 3,34 \text{ eV}$ [21]. Die Bildung einer geordneten Defektschicht (engl. ordered defect compound - ODC) an der Oberfläche des Absorbers wurde in der Literatur mehrfach beschrieben [133, 134, 135]. So scheint es plausibel, dass auch die Dichte der daran beteiligten Defekte in Richtung der Oberfläche graduell zunimmt. Die Beobachtung einer Lumineszenz, die dieser ODC-Schicht direkt zugeordnet werden kann, war jedoch nicht möglich und wurde in der Literatur auch noch nicht berichtet. Bei der Komposition der untersuchten Probe liegt deren Bandlücke bei ca. $E_{G_ODC} \approx 1,3 \text{ eV}$ [133, 135].

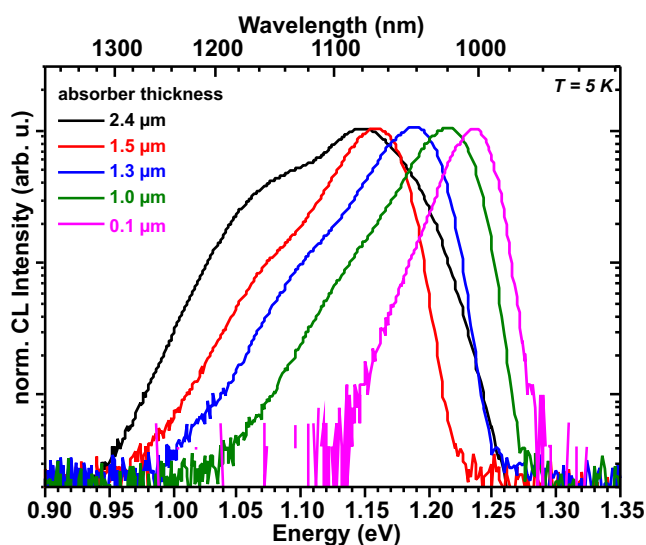


Abbildung 4.2: Übersichtsspektren von der Oberfläche der Proben der Ätzserie.

Mithilfe von Abbildung 4.4 soll nun detailliert auf die ortsabhängigen Lumineszenzeigenschaften der Oberfläche der ungeätzten Probe eingegangen werden. Die SEM-Aufnahme (Abb. 4.4 (a)) zeigt die typisch körnige Oberfläche, die sich auch im Intensitätsbild (Abb. 4.4 (b)) widerspiegelt, in dem man weitestgehend die Oberflächenmorphologie wiederfindet. Die sehr inhomogene Intensitätsverteilung ist nur schwer zu interpretieren, da Auskoppel-effekte eine große Rolle spielen. Das Wellenlängenbild (Abb. 4.4 (c)), in dem die Peakwellenlängen des Spektrums am jeweiligen Ort dargestellt ist, zeichnet ein anderes Bild. Dort sind nur sehr vereinzelt direkte Korrelationen zur Oberflächenmorpho-

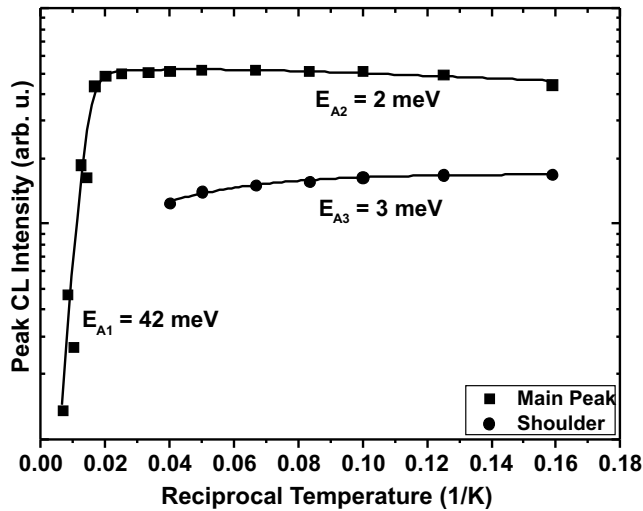


Abbildung 4.3: Temperaturabhängigkeit der Peak-Intensität von Hauptpeak und Schulter der ungeätzten Probe. Ihnen können zwei bzw. eine Aktivierungsenergie zugeordnet werden.

logie möglich. Dies kann bedeuten, dass Bandlückenvariationen nicht streng von Korngrenzen begrenzt werden, sich die angeregten Ladungsträger im Rahmen ihrer Diffusion in hohem Maße ungehindert von Korngrenzen bewegen oder dass, wie im vorigen Kapitel 3 beschrieben, die Ladungsträger entlang des Frontgradienten in Richtung des Bandlückenminimums driften. Ebenfalls im Wellenlängenbild ist zu sehen, dass die niederenergetische Schulter an einigen Stellen die dominante Lumineszenz darstellt. Diese Bereiche sind mit schwarzen Linien umrandet.

Die betreffenden Bereiche sind eng begrenzt, aber lassen sich keinen besonderen morphologischen Merkmalen zuordnen. Weiteren Aufschluss über die Wellenlängenverteilung gibt das Histogramm, welches rot in Abbildung 4.4 (f) dargestellt ist. Es ist eine bimodale und jeweils Gauss-förmige Verteilung der Wellenlängen zu erkennen. Das bedeutet, dass beide Lumineszenzkanäle bezüglich ihrer Übergangsenergie völlig zufallsverteilt sind. Im Spektrum sind zwei Bereiche gesondert farblich hervorgehoben. Die korrespondierenden Intensitätsbilder, die aus den spektralen Bereichen gewonnen wurden, sind in Abbildung 4.4 (d) bzw. (e) dargestellt und gleich skaliert. Auch wenn die Intensitäten in den jeweils anderen spektralen Bereichen reduziert sind, verhalten sich die Bilder nicht völlig komplementär zueinander. Zum einen lässt sich das durch die Überlappung der beiden Spektralbereiche erklären. Zum anderen besteht aber für die Ladungsträger im Rahmen ihrer Lebensdauer und Diffusions- oder Driftlänge die Möglichkeit sich zu bewegen und so in Bereiche, bevorzugt mit geringerer Übergangsenergie, zu gelangen.

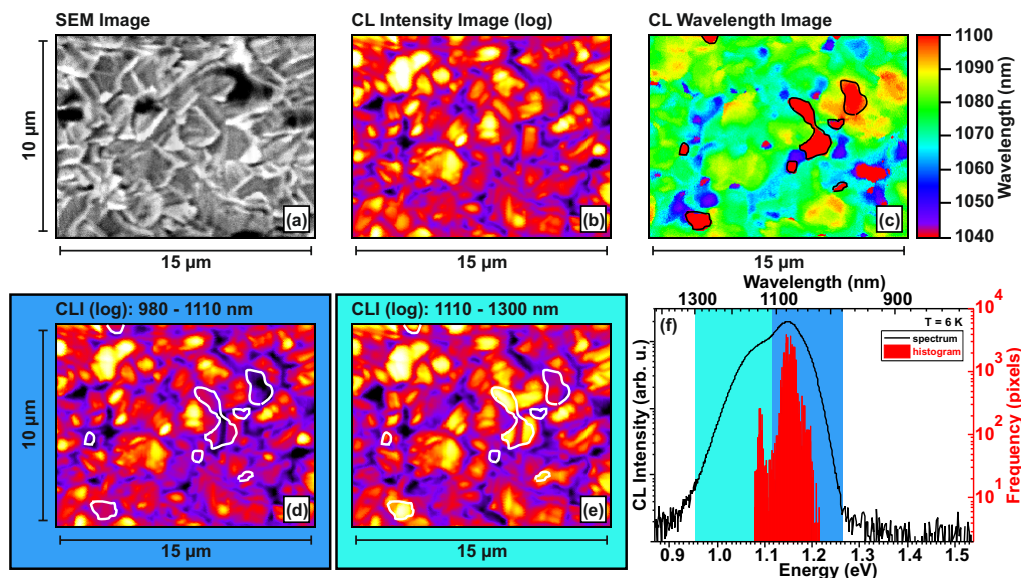


Abbildung 4.4: SEM- (a), Intensitäts- (b) und Wellenlängenbild (c) von der Oberfläche der ungeätzten Probe. Zusätzlich sind monochromatische Intensitätsbilder von Hauptpeak (d) und niederenergetischer Schulter (e) dargestellt. Die spektralen Bereiche aus denen sie entnommen wurden, sind im Integralen Spektrum (f) farblich hervorgehoben.

Nun stellt sich die Frage, wie sich diese Verteilung der Lumineszenz in tieferen Schichten entwickelt. Bereits in Abbildung 4.2 war zu sehen, dass die Lumineszenz der niederenergetischen Schulter zurückgeht. Dies resultiert darin, dass in keinem der Wellenlängenbilder der geätzten Proben die Schulter dominant ist. Beispielhaft für die geätzten Proben ist in Abbildung 4.5 das Intensitäts- (Abb. 4.5 (a)) und Wellenlängenbild (Abb. 4.5 (b)) sowie das integrale Spektrum mit dem Histogramm des Wellenlängenbildes (Abb. 4.5 (c)) der Probe, die auf $1,3\ \mu\text{m}$ heruntergeätzt ist, dargestellt.

Das Intensitätsbild (Abb. 4.5 (a)) sieht dem der ungeätzten Probe (Abb. 4.4 (b)) sehr ähnlich. Die Intensität ist sehr inhomogen verteilt. Da die Probenoberfläche in diesem Fall, wie in Abbildung 4.1 zu sehen, sehr glatt ist, können an dieser Stelle Auskoppel-effekte vernachlässigt werden. Die Abbildung erweckt den Eindruck der Körnigkeit, da dunkle Bereiche hellere Bereiche einfassen. Wie in einem späteren Abschnitt (Kapitel 5) diskutiert werden wird, können die schmalen dunklen Bereiche als Korngrenzen interpretiert werden. Aber nicht nur Korngrenzen führen zu einer Veränderung der Intensität.

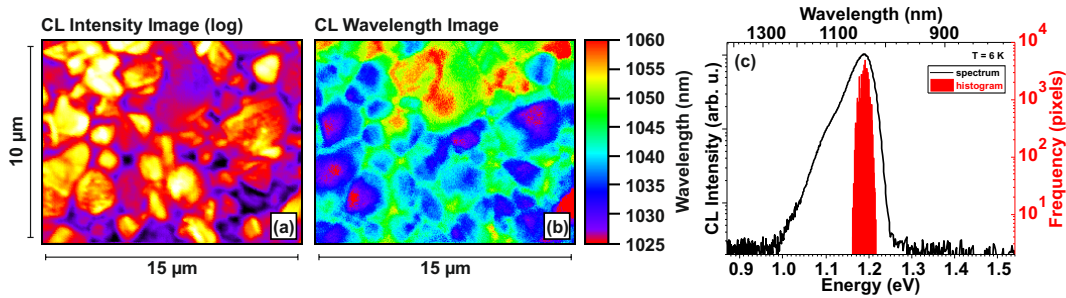


Abbildung 4.5: Darstellung des SEM- (a), Intensitäts- (b) und Wellenlängenbild (c) von der Oberfläche der geätzten Probe mit einer Dicke von $1,3 \mu\text{m}$. Zusätzlich ist das integrale Spektrum (c) mit dem Histogramm des Wellenlängenbildes zu sehen.

Auch zwischen unterschiedlichen Körnern und sogar innerhalb einzelner Körner sind signifikante Intensitätsvariationen zu beobachten. Das verwundert jedoch nicht, wenn man in Betracht zieht, dass es innerhalb einzelner Körner auch zu starken Variationen der Komposition oder Defektdichte kommen kann, wie Dietrich et al. [118] aus TEM-Messungen berichten. Das korrespondierende Wellenlängenbild (Abb. 4.5 (b)) zeigt im Gegensatz zum Bild der ungeätzten Oberfläche (Abb. 4.4 (c)) eine stärkere Korrelation zum Intensitätsbild. Es lassen sich einzelne Körner zuordnen und auch hier gibt es Variationen innerhalb und zwischen einzelnen Körnern.

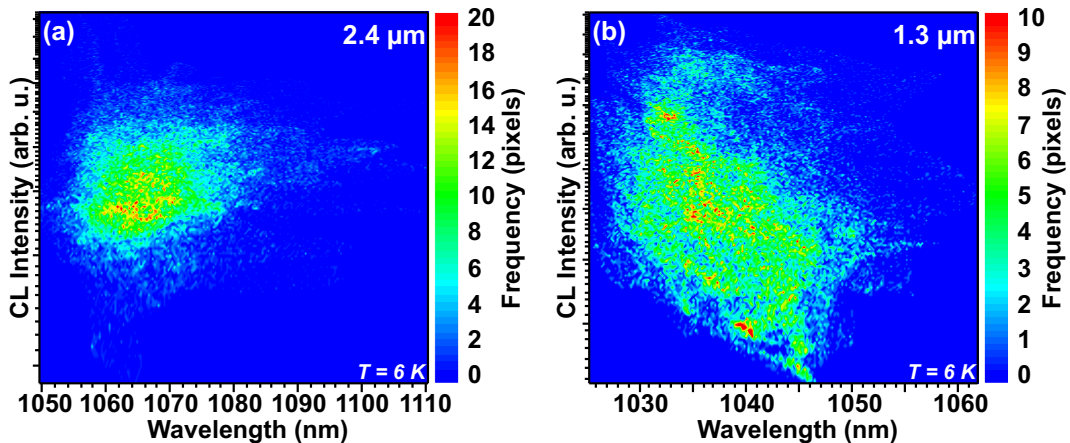


Abbildung 4.6: Darstellung der Korrelationen von jeweils Wellenlängen- und Intensitätsbild der Probe mit einer Absorberdicke von (a) $2,4 \mu\text{m}$ (Abb. 4.4 (b) und (c)) bzw. (b) $1,3 \mu\text{m}$ (Abb. 4.5 (a) und (b)). Die ungeätzte Probe weist keinerlei Korrelation auf, wohingegen tiefer in der Probe eine leichte Tendenz dazu zu erkennen ist, dass intensivere Probenbereiche bei kürzeren Wellenlängen emittieren.

Dieser Eindruck lässt sich grafisch herausarbeiten, indem man die jeweiligen Intensitäts- und Wellenlängenbilder miteinander korreliert und wie in Abbildung 4.6 darstellt. Dort wird die integrale Intensität aus den jeweiligen Intensitätsbildern (Abb. 4.4 (b) bzw. 4.5 (a)) mit den Peak-Wellenlängen (Abb. 4.4 (c) bzw. 4.5 (b)) in Zusammenhang gebracht. Farblich kodiert sieht man die Häufigkeit bestimmter Intensitätswerte bei den jeweiligen Wellenlängen. Die ungeätzte Probe (Abb. 4.6 (a)) zeigt keinerlei Trend. Für die geätzte Probe (Abb. 4.6 (b)) hingegen sinkt die mittlere Intensität im Bereich von ca. 1025 nm bis 1050 nm signifikant ab, sodass Bereiche, die bei kürzeren Wellenlängen emittieren, intensiver sind als Bereiche mit längeren Wellenlängen und sich die beobachtete Korrelation ergibt.

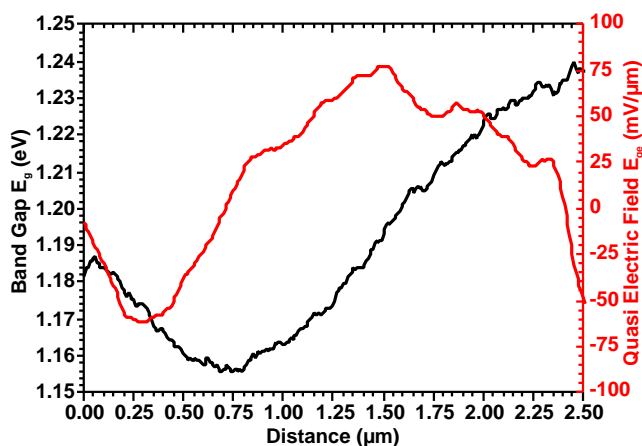


Abbildung 4.7: Aus dem SNMS-Tiefenprofil (Abb. 4.1 (b)) berechneter Bandlückenverlauf und das daraus bestimmte elektrische Feld E_{qe} .

Woraus resultiert nun der Unterschied zwischen geätzter und ungeätzter Probe? Wie das SNMS-Tiefenprofil in Abbildung 4.1 (b) zeigt, besitzt die ungeätzte Probe in einer Tiefe von ca. $0,7 \mu\text{m}$ ein Minimum der Bandlücke. Diese Variation der Bandlücke erfolgt in der Hauptsache durch eine Anhebung des Leitungsbandes (vgl. Abschnitt 2.1.1) und wirkt effektiv wie ein elektrisches Feld E_{qe} (engl.: quasi-electric field). Es ergibt sich also eine Kraft F_e auf die Minoritätsladungsträger, die in Richtung des Bandlückenminimums gerichtet ist und in erster Näherung wie folgt beschrieben werden kann

$$F_e(z) \approx e \frac{d\chi_e(z)}{dz} \approx e \frac{dE_g(z)}{dz}, \quad (4.1)$$

mit der Elektronenaffinität χ_e und der Bandlückenenergie E_g . In dieser Einfachheit gilt dies nur unter Vernachlässigung von Grenz- oder Oberflächenladungen oder Variationen der Zustandsdichte im Leitungsband und der Elek-

tronentemperatur. Die Ladungsträger werden nun durch den Frontgradienten in Richtung dieses Minimums driften und auch bevorzugt dort rekombinieren und es zeigt sich, dass diese Wellenlängenverteilung weniger stark mit der Oberflächenmorphologie korreliert. Bei den geätzten Schichten, wenn mehr als die ersten $0,7 \mu\text{m}$ abgeätzt wurden, befindet sich das Bandlückenminimum an der Probenoberfläche. Daraus resultiert eine reduzierte vertikale Ladungsträgerdiffusion weg von der Oberfläche mit einer demzufolge stärkeren Korrelation von Intensitäts- und Wellenlängenbild.

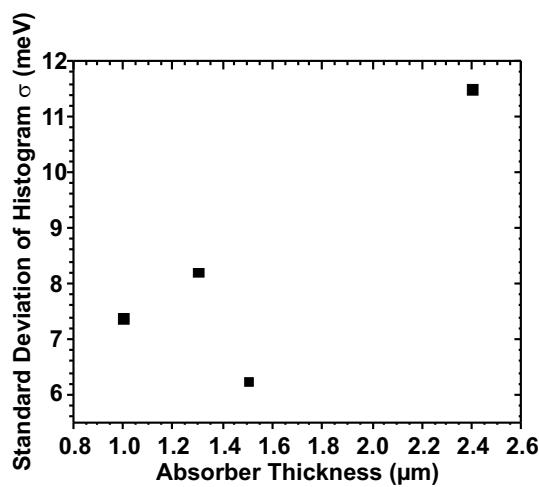


Abbildung 4.8: Standardabweichungen σ der Peak-Wellenlängenverteilung des Hauptpeaks aus den Wellenlängenbildern der geätzten Absorber in Abhängigkeit der Schichtdicke.

Ein weiterer Aspekt, der eine verminderte Korrelation begünstigen würde, ist eine stärkere Fluktuation der Bandlücke im Bereich des Frontgradienten, als es im Bereich des rückseitigen Gradienten der Fall ist. Dies wurde bereits von G.H. Bauer et al. [130], ebenfalls an einer Serie geätzter Proben, mittels Photolumineszenzmessungen gezeigt. Das bedeutet, dass die Bereiche hoher Ga-Konzentration unterschiedlich weit in den Absorber hineinragen. Dies spiegelt sich auch in den Histogrammen der aufgenommenen Wellenlängenbilder wider. Die Standardabweichung der Peak-Wellenlängenverteilung des Hauptpeaks ist in Abbildung 4.8 über der Absorberdicke abgetragen. Es ist zu sehen, dass die Breite der Verteilung von der Oberfläche der Probe, hin zur Rückseite, signifikant abnimmt, was auf eine weniger starke Fluktuation der Komposition deutet.

4.2 Lumineszenzeigenschaften der Bruchkante

Nachdem die Untersuchung des vertikalen Gradienten mittels geätzter Proben einen Einblick in die laterale Lumineszenzverteilung in verschiedenen Tiefen der Absorberschicht erlaubte, soll nun eine Betrachtung der Bruchkante des ungeätzten Absorbers erfolgen. Mithilfe der Kathodolumineszenzmikroskopie ist dies, dank ihrer hohen Ortsauflösung, möglich. Die Probe wurde, wie die Bezeichnung "Bruchkante" bereits andeutet, gebrochen und anschließend mit einer wenige nm-dicken Kohlenstoffschicht bedampft. Diese Bedampfung dient dazu Aufladungen, insbesondere des Glassubstrats, zu verhindern und ist transparent sowohl für den Elektronenstrahl als auch das emittierte Licht.

Hoch ortsaufgelöste Lumineszenzeigenschaften der Bruchkante

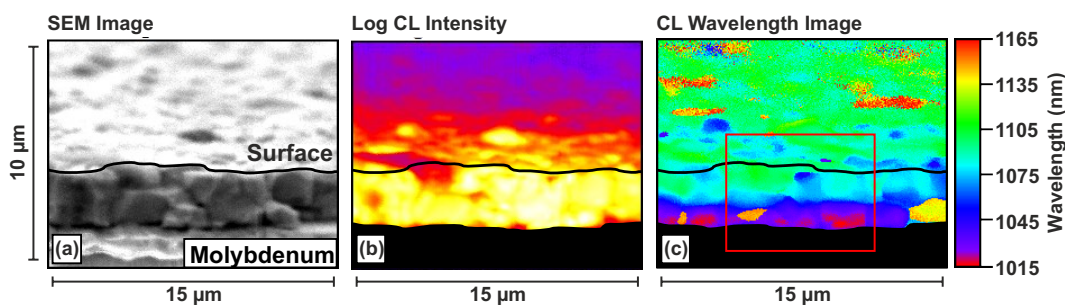


Abbildung 4.9: SEM- (a), Intensitäts- (b) und Wellenlängenbild (c) von der Bruchkante der untersuchten Probe. Rückkontakt und Oberfläche des Absorbers sind ebenfalls sichtbar und beschriftet bzw. schwarz maskiert. Mit einem roten Rahmen ist in (c) der Bereich markiert, in dem im weiteren Verlauf detailliertere Analysen angefertigt werden.

Abbildung 4.9 zeigt das SE- (Abb. 4.9 (a)), integrale Intensitäts- (Abb. 4.9 (b)) und das Wellenlängenbild (Abb. 4.9 (c)) der Bruchkante. Im SE-Bild (Abb. 4.9 (a)) ist an der Unterseite der Molybdänrückkontakt und darüber die Bruchkante des Absorbers sowie seine Oberfläche zu sehen. Dadurch, dass die Probe leicht gekippt auf dem Probenhalter aufgeklebt ist, ist die Oberfläche des Absorbers in streifender Draufsicht mit ihrer typischen Rauigkeit zu erkennen. Die Bruchkante wurde für die Messungen nicht poliert. Daraus ergibt sich,

dass auch sie eine grobkörnige Morphologie aufweist, die sich aus den verhältnismäßig großen Körnern, deren vertikale und laterale Ausdehnung im Bereich der Schichtdicke liegt, ergibt. Das Intensitätsbild (Abb. 4.9 (b)) ist, wie auch bei den Messungen an der Oberfläche, zum großen Teil mit der Morphologie korreliert. Das bedeutet, dass eine mit der Ortsfrequenz der Morphologie inhomogene Intensität vorzufinden ist. Auskoppelleffekte, die durch unterschiedlich orientierte Oberflächen verursacht werden, spielen dabei allerdings eine dominante Rolle. Im Wellenlängenbild (Abb. 4.9 (c)) sind nur noch vereinzelt Bereiche gezielt korrespondierenden Bereichen in SE- oder Intensitätsbild zuzuordnen. Vielmehr zeigen sich übereinander zwei Bereiche innerhalb des Absorbers signifikant unterschiedlicher Emissionswellenlänge und gleichgroßer Ausdehnung in vertikaler Richtung. Die Bereiche am Rückkontakt und an der Vorderseite weisen im Mittel eine Emissionswellenlänge von ca. 1025 nm bzw. ca. 1097 nm auf. In lateraler Richtung weist der obere Teil nur geringe Variationen der dominierenden Emissionswellenlänge auf. Am Rückkontakt hingegen sind vereinzelt scharf abgegrenzte Bereiche mit einer Ausdehnung von wenigen μm zu erkennen, in denen eine Emission bei ca. 1150 nm dominiert. Diese Wellenlänge entspricht der, die als niederenergetische Schulter auf der Oberfläche der ungeätzten Probe beobachtet wurde und dort dem oberen Bereich des Absorbers zugeordnet wurde. Da in den Untersuchungen der Oberflächen der geätzten Schichten, dieser Übergang nicht zu beobachten war, muss es sich um eng begrenzte Bereiche sehr geringer Dichte handeln.

Einen genaueren Einblick in das spektrale Verhalten in vertikaler Richtung erlaubt der spektrale Linescan (Abb. 4.10 (b)), der entlang des Pfeils in Abbildung 4.10 (a) gewonnen wurde. Das Mapping ist eine Detailaufnahme aus dem Bereich des roten Rechtecks in Abbildung 4.9 (a). Damit repräsentativere Aussagen möglich sind, wurde der Linescan über den Bereich des transparenten Rechtecks integriert. Farbkodiert ist mit einer logarithmischen Skala die Intensität über der Emissionswellenlänge und der Position entlang des Scans dargestellt. Somit entspricht jede Zeile einem Spektrum. Die beobachtete Schichtdicke weicht mit ca. $3,0 \mu\text{m}$ von dem in SNMS Messungen bestimmten Wert von ca. $2,4 \mu\text{m}$ ab. Bei elektronenmikroskopischen Messungen ist immer auf Aufladungen zu achten, die unter Umständen zu einer solchen Abweichung führen können. Die Qualität des SE-Bildes (Abb. 4.9 (a)) widerspricht jedoch dieser

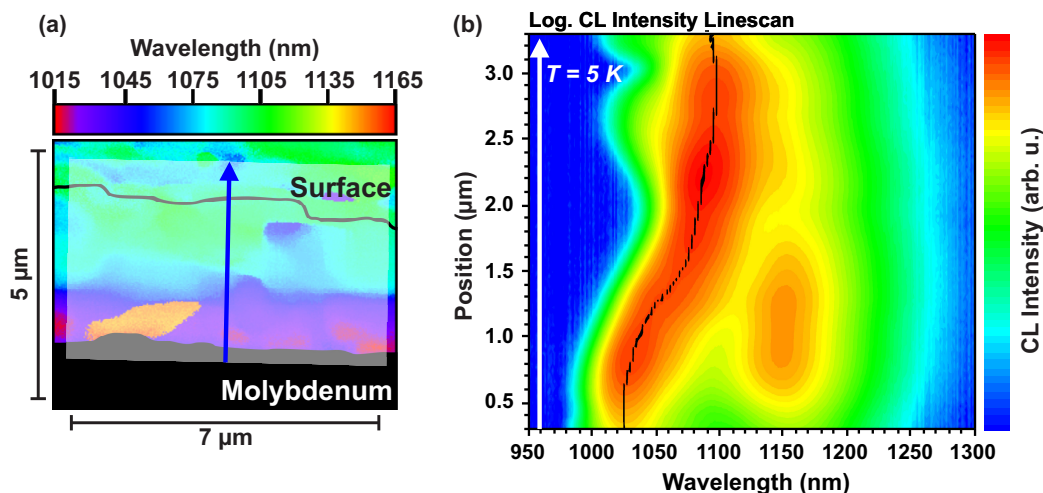


Abbildung 4.10: (a) Wellenlängenbild der untersuchten Bruchkante wie in Abbildung 4.9 (c) bei stärkerer Vergrößerung. (b) Linescan, der entlang des blauen Pfeils in (a) gewonnen wurde und quer dazu über die Fläche des eingezeichneten Rechtecks integriert wurde. Schwarz markiert ist die maximale Intensität der jeweiligen Spektren. Der Linescan ist so skaliert, dass nur der Bereich der Bruchkante des Absorbers zu sehen ist.

Möglichkeit. Eine lokale Variation der Schichtdicke, würde die Variation nicht vollständig erklären können, da die Schichten aus dem verwendeten Herstellungsprozess morphologisch sehr homogen sind. Zusätzlich ist die Bruchkante aller Wahrscheinlichkeit nach nicht absolut senkrecht zur Oberfläche gebrochen, sodass die beiden Effekte zusammen zu der beobachteten Abweichung führen.

In Abbildung 4.10 (b) ist der Verlauf der Peak-Emissionswellenlänge schwarz markiert. Es ist zu sehen, dass sie dem Verlauf nach dem Rückseitengradienten folgt. Der Frontgradient ist jedoch nicht zu erkennen. Von der Oberfläche bis zu ca. $2,5 \mu\text{m}$ ist die Emissionswellenlänge (1097 nm) konstant, um dann zunächst leicht und unterhalb $1,5 \mu\text{m}$ stärker zu kurzen Wellenlängen (1025 nm) am Rückkontakt zu verschieben. Die Lumineszenz der oberen Hälfte stammt demnach aus dem Bandlückenminimum. Der Vergleich mit den Abbildungen 4.2 und 4.4 von der Oberfläche der ungeätzten Schicht zeigt, dass auch dort demzufolge die dominante Emission dem Minimum zugeordnet werden kann. Es muss also eine ausgeprägte Drift der Ladungsträger in Richtung des Bandlückenminimums, hervorgerufen durch die Gradienten, vorhanden sein. Der

Einfluss von Bandlückengradienten auf die Lumineszenz wurde in der Literatur bereits für II-IV- und III-V- Halbleiter beschrieben [136, 137, 138] und der Driftprozess kann nach der Drude-Theorie [139] durch folgende Gleichung

$$L_{drift} = v_{drift}\tau_e = \mu_e\tau_e E_{qe} \quad (4.2)$$

mit der Driftgeschwindigkeit v_e der Elektronen, der Elektronenbeweglichkeit μ_e und der Elektronenlebensdauer τ_e charakterisiert werden.

Mithilfe lokaler Spektren (Abb. 4.11 (a)) soll ein Blick auf das spektrale Verhalten entlang des Linescans (Abb. 4.10 (b)) geworfen werden. Die jeweils markierte Position entspricht auch der Position im Linescan. Dort ist der Hauptpeak zu sehen, der seine Position von 1025 nm am Rückkontakt zu 1097 nm an der Absorberoberfläche verschiebt. Zusätzlich ist bei den unteren drei Spektren bei 1150 nm ein weiterer Übergang zu erkennen, der den eng begrenzten Bereichen entstammt, die auch in den Wellenlängenbildern zu sehen sind. Um nun die Driftlänge zu bestimmen, wurde aus dem Linescan (Abb. 4.10 (b)) ein Intensitätsprofil (Abb. 4.11 (b)) bei der Emissionswellenlänge, die dem Bandlückenminimum zugeordnet wird, extrahiert.

Wie bereits beschrieben (Gleichung 4.1), erzeugen die Kompositionsgradienten eine Kraft auf die Minoritätsladungsträger. Das führt dazu, dass Ladungsträger unterhalb eines bestimmten Abstands x^* in Richtung des Bandlückenminimums x_{min} driften. Ein Teil der Ladungsträger rekombiniert bereits vor Erreichen des Minimums, sodass sich ein Maximum der Intensität an der Position des Bandlückenminimums ergibt. Der Verlauf lässt sich durch eine exponentielle Funktion beschreiben,

$$I(x_{min}) = I_{max} \exp \left[-\frac{(x_{min} - x^*)}{L_{drift}} \right] \text{ für } x_{min} \geq x^*. \quad (4.3)$$

Das dargestellte Intensitätsprofil (Abb. 4.11 (b)) weist ein ausgeprägtes Maximum auf und die Abfälle in beide Richtungen wurden mit exponentiellen Funktionen angepasst. Daraus ergeben sich Driftlängen von $L_{drift\ back} = 0,71 \mu\text{m}$ bzw. $L_{drift\ front} = 1,13 \mu\text{m}$. Nach Gleichung 4.2 lassen sich daraus die Tieftemperatur-Driftgeschwindigkeiten und -Mobilitäten bestimmen. Zugrunde gelegt wurden dafür eine Lebensdauer von $\tau_e = 25 \text{ ns}$ und die maximalen Feldstärken $E_{qe\ back} = 75 \text{ mV}/\mu\text{m}$ bzw. $E_{qe\ front} = 60 \text{ mV}/\mu\text{m}$ aus Abbildung 4.7. Man erhält Geschwindigkeiten von $v_{e\ back} = 28,4 \text{ m/s}$ bzw.

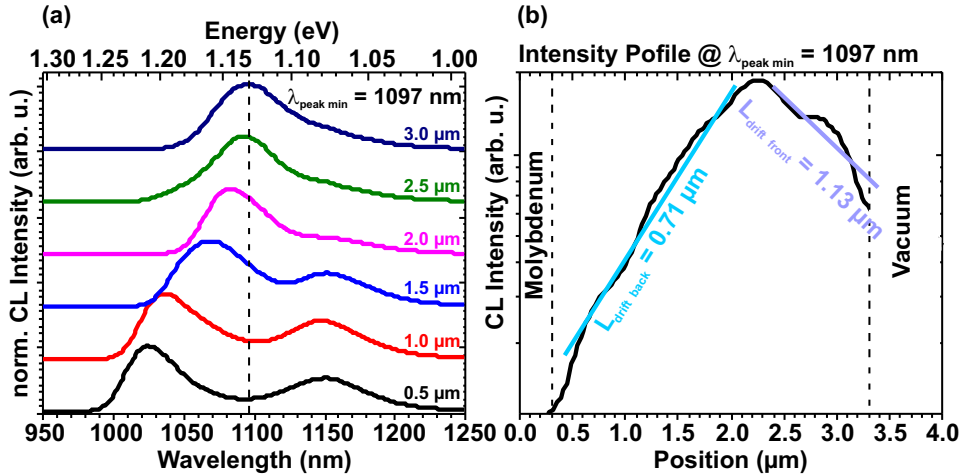


Abbildung 4.11: (a) Lokale Spektren, entnommen aus Abbildung 4.10. Ihre jeweilige Position innerhalb des Linescans ist angegeben. Mit einer gestrichelten Linie ist die Position der maximalen Wellenlänge der dominanten Emission bei ca. 1097 nm markiert. (b) Intensitätsprofil, ebenfalls entnommen aus Abbildung 4.10 bei einer Wellenlänge $\lambda_{peak\ min} = 1097\text{ nm}$. Aus ihm lassen sich mittels Anpassung mit exponentiellen Funktionen zwei Driftlängen von $L_{drift\ back} = 0,71\ \mu\text{m}$ bzw. $L_{drift\ front} = 1,13\ \mu\text{m}$ bestimmen.

$v_{e\ front} = 45,2\text{ m/s}$ und Mobilitäten von $\mu_{e\ back} = 3,8 \cdot 10^3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ bzw. $\mu_{e\ front} = 7,5 \cdot 10^3\text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Dieser einfache Ansatz ist allerdings nur für punktförmige Anregung vollständig gerechtfertigt. Die laterale Ausdehnung des Anregungsvolumens (ca. 100 nm bei 7 kV Beschleunigungsspannung) setzt eine untere Auflösungsschwelle für die Driftlänge und sollte deutlich kleiner als die untersuchte Driftlänge sein. Ebenso nicht berücksichtigt sind Felder, welche durch Oberflächen- und Grenzflächenzustände verursacht werden sowie die Raumladungszone durch eine eventuelle ODC-Schicht an der Oberfläche, sodass es an den Grenzflächen zu Abweichungen kommen kann. Darüber hinaus handelt es sich um ein polykristallines Material. Ladungsträgertransport findet sowohl innerhalb von Körnern als auch über Korngrenzen hinweg statt. Deren Einfluss findet ebenfalls keine Berücksichtigung, was unter Umständen gerechtfertigt ist, wie in Abschnitt 5 beschrieben wird.

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf örtlich integrierte Eigenschaften. Parameter wie die Lage des Bandlückenminimums, die Ausprägung der Gradienten oder die Driftlängen und Mobilitäten unterliegen jedoch auch la-

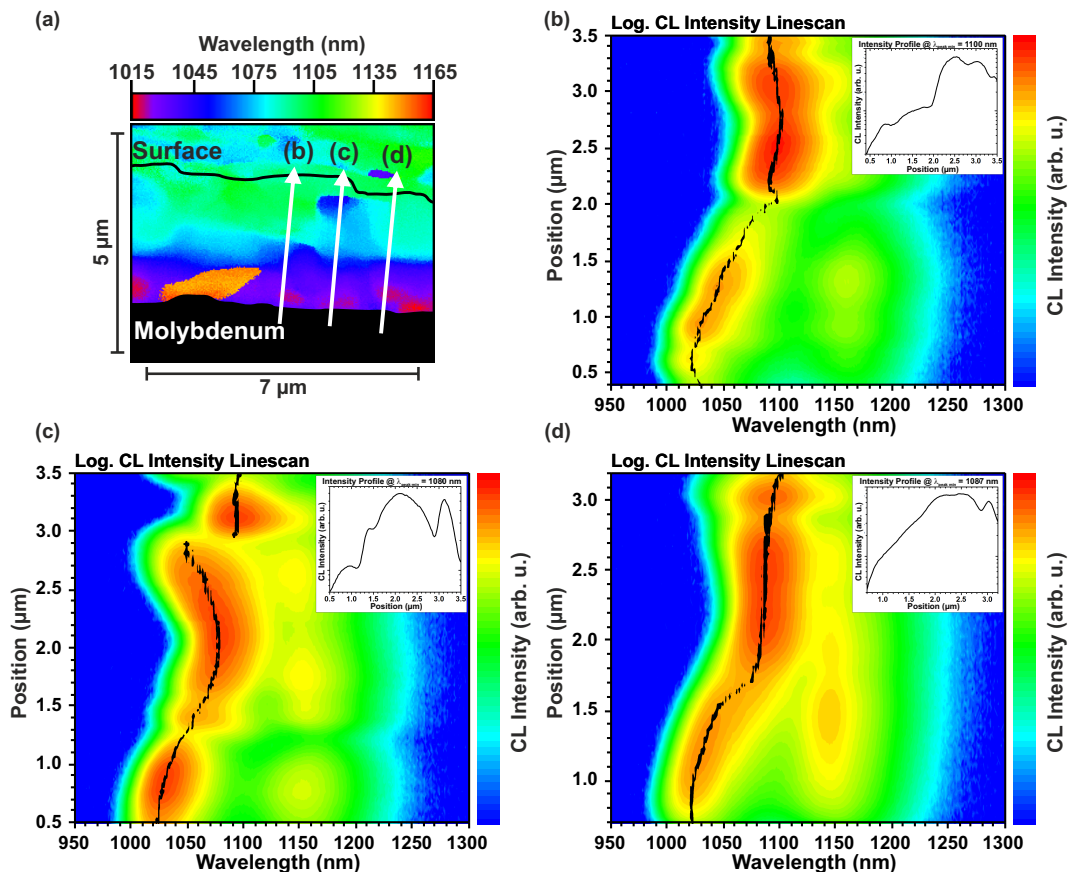


Abbildung 4.12: Darstellung lokaler spektraler Linescans. Sie wurden entlang der jeweils gekennzeichneten Pfeile in (a) gewonnen. Der Verlauf des Emissionsmaximums der Spektren der Linescans ist schwarz markiert. Eingelassen in die Bilder (b) bis (d) ist jeweils das Intensitätsprofil, das an der spektralen Position, der maximalen Peak-Wellenlänge der dominanten Emission entnommen wurde.

teralen Schwankungen, wie es sich bereits in der Übersichtsabbildung 4.9 andeutet auf der Längenskala von nur wenigen μm . Dazu sind in Abbildung 4.12 drei lokale Linescans dargestellt, die jeweils entlang der eingezeichneten Pfeile in Abbildung 4.12 (a) gewonnen wurden. Die Intensität ist mit logarithmischer Skala über der Wellenlänge und der Position abgebildet. Sie hat ihr Maximum bei allen drei Beispielen in der oberen Hälfte des Absorbers, also im Bereich des Bandlückenminimums, fällt aber nicht in jedem Fall streng monoton zu den Grenzflächen hin ab. Vielmehr ist die Modulation des Intensitätsverlaufs zum einen durch die Oberflächenmorphologie als auch nicht zuletzt durch die Eigenschaften verschiedener Körner beeinflusst. Ebenso verhält es sich mit der spektralen Position des Emissionsmaximums, dessen Verlauf in den Linescans

schwarz markiert ist. Alle drei Beispiele verlaufen wie auch im integralen Linescan (Abb. 4.10), beginnend mit einer Emission um ca. 1025 nm in der unteren Absorberhälfte und einer Erhöhung der Wellenlänge in Richtung der Oberfläche. In der oberen Absorberhälfte bleibt die spektrale Position weitestgehend konstant, variiert zwischen den Beispielen jedoch im Bereich zwischen 1080 nm und 1100 nm. Eingebettet in die Grafiken 4.12 (b) bis (d) sind Intensitätsprofile, die jeweils bei der maximalen Wellenlänge der dominanten Emission, also dem Bandlückenminimum, entnommen wurden. Diese lokalen Verläufe sind stark durch die Polykristallinität moduliert, sodass man auch von einer starken Ortsabhängigkeit der Transportparameter ausgehen muss.

4.3 Vergleich unterschiedlich ausgeprägter Gradienten

Im folgenden Abschnitt werden die optischen Eigenschaften vertikaler Gradienten unterschiedlicher Ausprägung miteinander verglichen und in Zusammenhang mit den morphologischen Eigenschaften des Absorbers und elektrischen Kennzahlen daraus hergestellter Solarzellen gebracht. Dazu wird eine Serie von Proben genutzt, deren Absorber ebenfalls in dem, bereits erwähnten, mehrstufigen Durchlaufprozess am ZSW [70, 71] (vgl. Abschnitt 2.1.5) gefertigt wurden. Die Proben unterscheiden sich voneinander lediglich in der Durchlaufgeschwindigkeit während des Wachstumsprozesses. Die Verdampferaten und Substrattemperaturen waren bei allen untersuchten Proben identisch. Die Probe, die in den letzten beiden Teilabschnitten untersucht wurde, ist ebenfalls Teil dieser Serie.

Morphologische und elektrische Eigenschaften

Die Absorber wurden auf ein 3 mm starkes Glassubstrat aufgebracht, auf dem ein ca. 500 nm dicker Mo-Rückkontakt aufgesputtert wurde. Daraus wurden Solarzellen hergestellt, in dem mittels Abscheidung im chemischen Bad eine CdS Pufferschicht, ein gesputterter transparenter ZnO/ZnO:Al Frontkontakt und Ni/Al Kontaktfinger aufgebracht wurden. Die Durchlaufzeiten und die daraus resultierenden Absorberdicken und GGI- und CGI-Verhältnisse sind in

Tabelle 4.2: Durchlaufgeschwindigkeiten des Absorberwachstums und die dazugehörigen GGI- und CGI-Verhältnisse, ermittelt mittels Röntgenfluoreszenzanalyse.

Prozessdauer	Absorberdicke	GGI	CGI
64 min	2,9 μm	0,27	0,89
55 min	2,4 μm	0,30	0,81
23 min	1,1 μm	0,28	0,78
6 min	0,3 μm	0,23	0,71

Tabelle 4.2 aufgelistet. Für Durchlaufzeiten zwischen 6 min und 64 min ergaben sich Schichtdicken von 0,3 μm bis 2,9 μm . Während das GGI-Verhältnis insbesondere für die dünnste Probe gegenüber den anderen abfällt, sinkt das CGI-Verhältnis monoton mit abnehmender Schichtdicke. Beide Parameter wurden mittels Röntgenfluoreszenz bestimmt und somit über die Schichtdicke integriert. Dennoch zeigt sich bereits, dass sich lediglich aufgrund unterschiedlicher Durchlaufgeschwindigkeiten die chemische Zusammensetzung signifikant ändert.

Abbildung 4.13 zeigt REM-Aufnahmen von der Oberfläche der Absorber, also ohne Pufferschicht und Frontkontakte und eingelassen auch die Bruchkante, in der jeweils die Schichtdicke gekennzeichnet ist. Dort ist der Absorber oberhalb des Mo-Rückkontakts und dem Glassubstrat zu erkennen. Alle vier Proben zeigen eine typisch körnige Oberflächenmorphologie. Es sind deutliche Unterschiede bezüglich ihrer Korngröße zu erkennen. Sie nimmt kontinuierlich mit der Wachstumsdauer zu und liegt bei allen Proben jeweils im Bereich der Schichtdicke.

Aus SNMS-Tiefenprofilen wurden die vertikalen Bandlückenverläufe der Proben bestimmt und sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden dünneren und den beiden dickeren Absorbern zu sehen. Die beiden ersteren weisen einen Einfachgradienten auf, bei dem die Bandlücke monoton in Richtung des Rückkontakts von 1,125 eV bzw. 1,158 eV auf 1,17 eV bzw. 1,185 eV für die 0,3 μm -Probe bzw. die 1,1 μm -Probe ansteigt. Die beiden dickeren Proben hingegen weisen einen ausgeprägten Doppelgradienten auf. Das Minimum befindet sich jeweils 0,7 μm unterhalb der Oberfläche. Auch die Bandlücken an Oberfläche und Rückkontakt sind mit ca. 1,18 eV bzw. 1,23 eV vergleichbar. Sie unterscheiden sich jedoch in der Tiefe des Minimums,

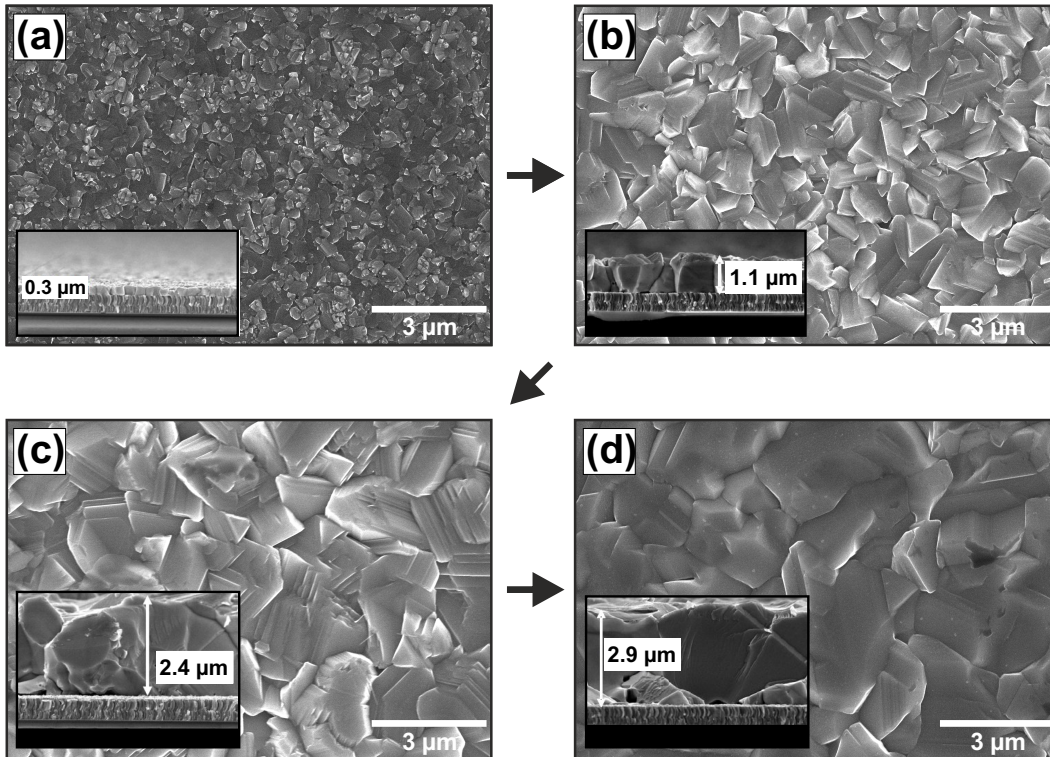


Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen der Oberfläche der vier Proben der Serie mit unterschiedlichen Durchlaufgeschwindigkeiten ohne Pufferschicht und Frontkontakte. Die laterale Ausdehnung der Körner ist bei allen Proben jeweils im Bereich der Größenordnung der Schichtdicke - nimmt also kontinuierlich zu. Eingelassen sind REM-Aufnahmen von Bruchkanten der jeweiligen Proben.

welches bei ca. 1,15 eV bzw. 1,13 eV für die 2,4 μm-Probe bzw. die 2,9 μm-Probe liegt. Daraus ergibt sich, dass der Rückseitengradient bei beiden Proben einen ähnlichen Anstieg hat, der Frontseitengradient bei der 2,9 μm-Probe jedoch steiler ausfällt.

Elektrische Kenndaten, die an vollständigen Solarzellen, wie oben beschrieben, ohne Antireflexschicht gemessen wurden, sind in Abbildung 4.15 abgetragen. Der Füllfaktor schwankt nur schwach um einen Wert von ca. 70 % herum mit einem Trend zu höheren Werten für größere Schichtdicken. Effizienz, V_{oc} und j_{sc} steigen jedoch deutlich mit zunehmender Schichtdicke. Das jeweilige Verhalten lässt sich mithilfe der Bandlückenverläufe verstehen. Der starke Anstieg von V_{oc} von der 0,3 μm-Probe zur 1,1 μm-Probe ergibt sich durch die erhöhte Bandlücke. Auch wenn der Gradient bei der 1,1 μm-Probe flacher verläuft, führt die höhere Schichtdicke zu einer stärkeren Absorption und erhöht damit

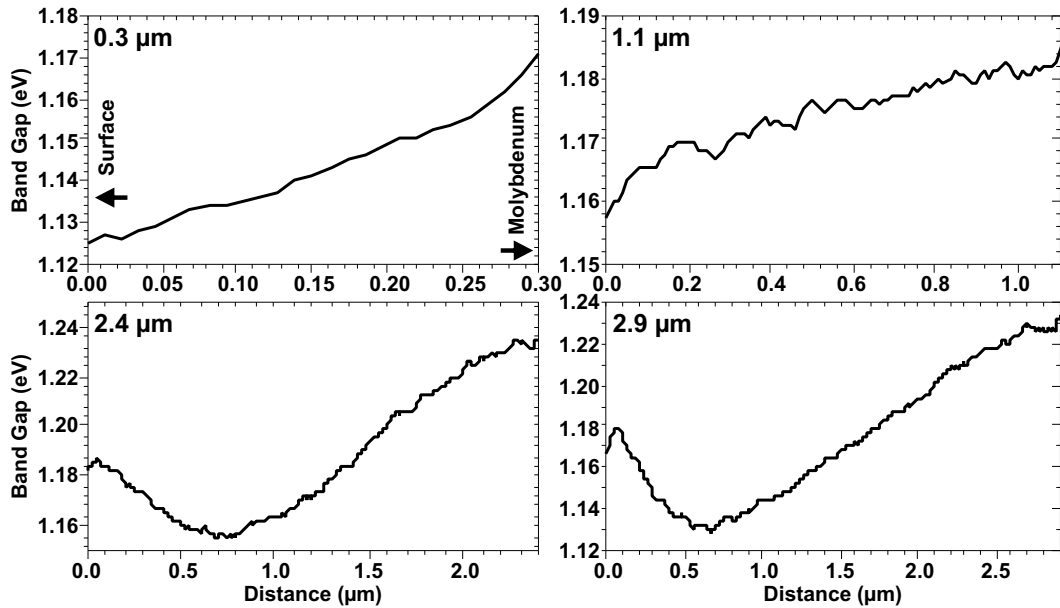


Abbildung 4.14: Vertikaler Bandlückenverlauf der Proben der Serie, berechnet aus Elementkonzentrationen, welche mittels SNMS-Tiefenprofilen gewonnen wurden.

den Kurzschlussstrom j_{sc} . Bei der weiteren Zunahme beider Werte wird der Einfluss des Doppelgradienten deutlich. Die weitere Erhöhung der Bandlücke an der Vorderseite führt zu einer weiteren Zunahme der V_{oc} . Die Einführung eines Minimums und die damit einhergehende Absenkung der Bandlücke an dieser Stelle verbessert die Absorption weiter und erhöht j_{sc} . Dieser Effekt wirkt offenbar stärker als die verschlechterte Einsammlung durch das quasi-elektrische Feld hervorgerufen durch den Frontgradienten. Nicht berücksichtigt bei den Überlegungen wurde eine eventuelle Raumladungszone an der Oberfläche, durch eine n-leitende ODC-Schicht [133], oder auch unterschiedliche Ladungsträgerkonzentrationen, die einen Einfluss ausüben können.

Optische Eigenschaften

Im Folgenden soll nun untersucht werden, welchen Einfluss diese unterschiedlich ausgeprägten vertikalen Gradienten auf die optischen Eigenschaften der Absorberschichten haben. Als Erstes muss festgestellt werden, dass die dünnste Schicht mit einer Dicke von $0,3 \mu\text{m}$ kein ausreichendes Lumineszenzsignal liefert, das eine eingehende Untersuchung zulässt, sodass sie von den weiteren Betrachtungen ausgenommen wird.

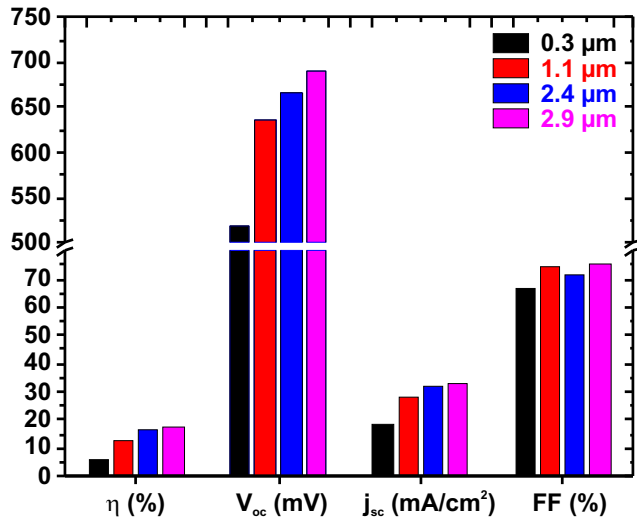


Abbildung 4.15: Kenndaten der vollständigen Solarzellen der Durchlaufserie.

In Abbildung 4.16 sind Wellenlängen- und Intensitätsbilder der Bruchkanten sowie Linescans der dickeren drei Proben dargestellt. Die Linescans sind jeweils entlang des blauen Pfeils im Wellenlängenbild entnommen und quer zu ihrer Verlaufsrichtung über den Bereich der halbtransparenten Rechtecke integriert. Auch auf diese Bruchkanten wurde eine wenige nm-dicke Kohlenstoffschicht aufgebracht, um Aufladungen durch das Glassubstrat während der Messung zu verhindern. Im direkten Vergleich zwischen den drei Schichten fallen neben den unterschiedlichen Schichtdicken auch sehr deutliche Unterschiede in der Verteilung der Peak-Wellenlängen auf. Die Morphologie, wie in Abbildung 4.13 gezeigt, findet sich im Wellenlängen- und Intensitätsbild der 1,1 μm -Probe (Abb. 4.16 (a)) nicht wieder. Die Intensität ist zwar lateral und vertikal inhomogen verteilt, aber mit einer Ortsfrequenz, die lateral bei einem vielfachen der Korngrößen und vertikal unterhalb der Schichtdicke liegt; also unkorreliert mit der Morphologie ist. Das Wellenlängenbild zeigt eine Tendenz zu geringeren Emissionswellenlängen an der Absorberrückseite, wie es auch nach dem Bandlückenverlauf des Einfachgradienten in Abbildung 4.14 zu erwarten ist. Dort zeigt sich eine Verschiebung von 23 meV, welche im Linescan mit ca. 25 meV wiederzufinden ist.

Das Intensitätsbild der 2,4 μm -Probe (Abb. 4.16 (b)) zeigt im Vergleich ebenfalls eine inhomogene Verteilung. Der Schwerpunkt der Intensität befindet sich in der oberen Absorberhälfte und ist mit der Morphologie korreliert, wie bereits in Abschnitt 4.2 diskutiert. Diese Art der Korrelation ist im Wellenlängenbild nicht zu beobachten. In vertikaler Richtung zeigt sich eine starke Verschie-

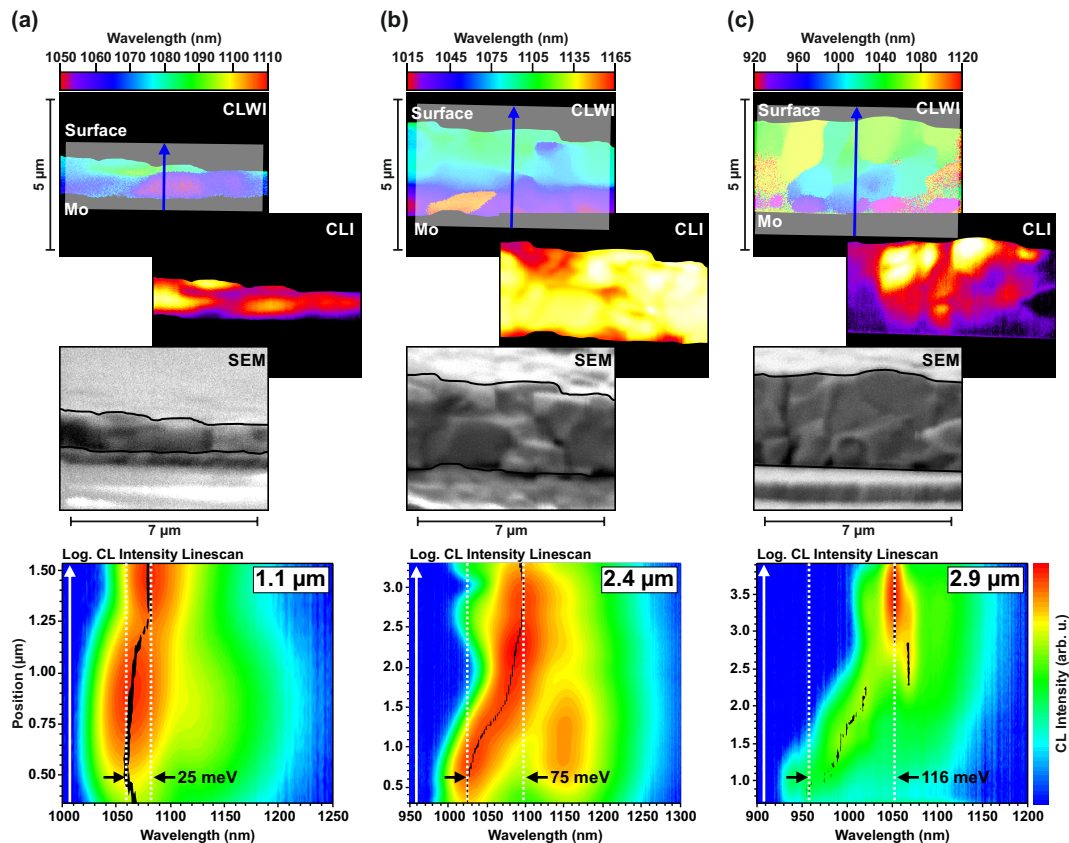


Abbildung 4.16: Wellenlängen-, logarithmische Intensitäts- und SE-Bilder sowie Linescans der drei dickeren Proben. Die Linescans sind jeweils entlang des blauen Pfeils im Wellenlängenbild entnommen und quer zu ihrer Verlaufsrichtung über den Bereich der halbtransparenten Rechtecke integriert. Schwarz gekennzeichnet ist der Verlauf der maximalen Intensität der Spektren entlang des jeweiligen Linescans.

bung der Peak-Wellenlänge mit kürzeren Wellenlängen an der Rückseite des Absorbers und längeren Wellenlängen an der Vorderseite, wie es dem rückseitigen Gradienten in Abbildung 4.14 entspricht. Die spektrale Verschiebung, entnommen aus dem Linescan mit ca. 75 meV entspricht der Verschiebung der Bandlücke von ebenfalls 75 meV aus Abbildung 4.14 von der Rückseite des Absorbers in das Bandlückenminimum. Die Lumineszenz aus der oberen Hälfte des Absorbers stammt also aus dem Bandlückenminimum und wird durch Ladungsträgertransport durch das quasi-elektrische Feld aufgrund des Gradienten hervorgerufen.

Diese Verschiebung ist auch im Linescan der dicksten Probe (Abb. 4.16 (c)) zu sehen. Aus dem Bandlückenverlauf (Abb. 4.14) ist eine Differenz von 100 meV

zwischen Rückseite und Minimum zu entnehmen, welche sich auch an dieser Probe als spektrale Verschiebung mit einem Wert von 116 meV in der Lumineszenz der Bruchkante wiederfindet. Die Intensität verhält sich ganz ähnlich wie bei der nächstdünnere Probe und korreliert mit der Morphologie. Die Intensität ist allerdings noch viel ausgeprägter auf oberflächennahe Bereiche konzentriert. Ein weiterer Unterschied wird im Vergleich der Wellenlängenbilder der Proben mit Doppelgradient deutlich. Das Wellenlängenbild der 2,9 μm -Probe zeigt nur vereinzelt direkte Korrelationen zu Strukturen des SE-Bildes, aber es sind im Gegensatz zu den anderen Proben sehr scharf abgegrenzte Bereiche zu sehen, die eine Ausdehnung von bis zu mehreren μm aufweisen. Im zugehörigen Linescan ist zu sehen, dass trotz örtlicher Integration die Spektren sehr viel schmaler sind als bei der 2,4 μm -Probe. Die Übergangsenergie der 2,9 μm -Probe liegt über die gesamte Schichtdicke hinweg ca. 50 meV oberhalb der berechneten Bandlücke aus Abbildung 4.14 und muss somit lokal einen erhöhten Ga-Gehalt aufweisen. Die Ausdehnung dieser Variationen liegt außerhalb des mikroskopisch erfassbaren Bereichs auch auf anderen Teilen des vorliegenden Probenstücks mit einer Fläche von ca. $5 \times 5 \text{ mm}^2$.

Die unterschiedliche Breite der Spektren aus den integrierten Linescans lässt sich durch die Standardabweichung von Histogrammen der Peakwellenlängenverteilung von KL-Messungen auf einer Fläche von ca. $10 \times 15 \mu\text{m}^2$ der jeweiligen Proben an deren Oberflächen quantifizieren. Daraus ergeben sich Werte von $\sigma_{1,1 \mu\text{m}} = 7,1 \text{ meV}$, $\sigma_{2,4 \mu\text{m}} = 11,5 \text{ meV}$ bzw. $\sigma_{2,9 \mu\text{m}} = 8,6 \text{ meV}$ mit zunehmender Schichtdicke. Auch wenn die Breite der integrierten Spektren nicht ausschließlich von der Breite der Peak-Wellenlängenverteilung abhängt, wird der zuvor gewonnene Eindruck bestätigt.

Um die unterschiedlichen Transporteigenschaften weiter zu untersuchen, sind in Abbildung 4.17 die Intensitätsprofile dargestellt, die den Linescans aus Abbildung 4.16 an der spektralen Position, die dem Bandlückenminimum zugeordnet werden kann, entnommen wurden. Für die dünnste Probe ist zu sehen, dass die spektrale Verschiebung für diese Untersuchung zu gering ist. Die langwellige Flanke der Lumineszenz von der Absorberrückseite ist in dem Intensitätsprofil zu sehen und verhindert somit ein sinnvolles Anpassen der Kurve zur Ermittlung der Driftlänge. Zudem gibt es ein lokales Minimum der Intensität

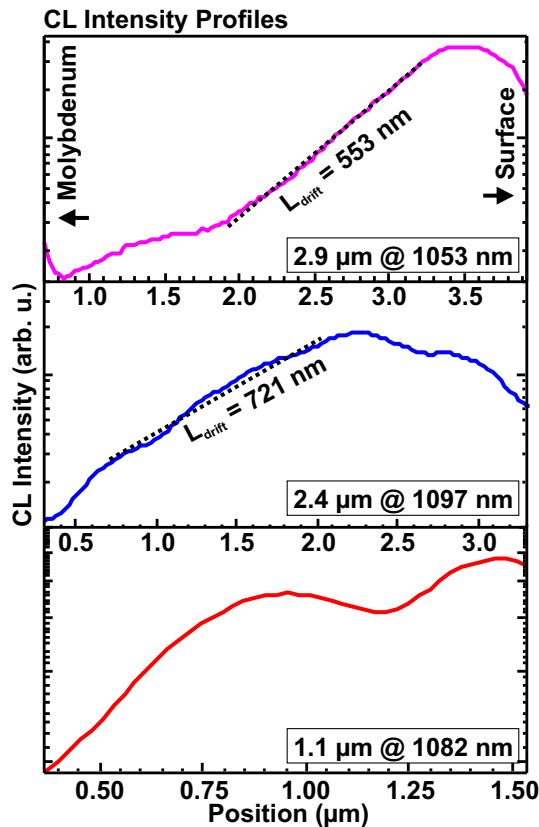


Abbildung 4.17: Intensitätsprofile der Proben mit einer Dicke von $1,1 \mu\text{m}$, $2,4 \mu\text{m}$ bzw. $2,9 \mu\text{m}$. Sie wurden aus den Linescans in Abbildung 4.16 an der jeweiligen spektralen Position des Bandlückenminimums gewonnen.

bei einer Position von ca. $1,24 \mu\text{m}$, was durch Auskoppeleffekte der unpolierten Bruchkante erklärt werden kann.

Für die Probe mit einer Dicke von $2,4 \mu\text{m}$ wurde bereits im vorigen Abschnitt 4.2 der Driftprozess, hervorgerufen durch den vertikalen Gradienten, untersucht. An dieser Stelle ist nun der Vergleich mit der Probe mit dickerem Absorber möglich. Nachdem bei der dünneren der beiden Proben sowohl für den Rückseiten- als auch für den Frontgradienten Driftlängen aus Anpassungen des Intensitätsverlaufs gewonnen werden konnten, ist dies für die dickere Probe nur an der Rückseite möglich. Dort ergibt sich mit $L_{drift_2,9\mu\text{m}} = 553 \text{ nm}$ eine um nur ca. 170 nm reduzierte Driftlänge gegenüber der dünneren Probe und sich somit nur gering unterscheidet.

Mithilfe der vertikalen Verläufe des quasi-elektrischen Feldes (Abb. 4.18) lassen sich die Intensitätsverläufe verstehen. Die Probe mit einer Dicke von $1,1 \mu\text{m}$ weist aufgrund ihres nur schwach ausgeprägten Gradienten (vgl. Abb. 4.14) vergleichsweise geringe Feldstärken von bis zu ca. $25 \text{ mV}/\mu\text{m}$ auf. Ein Vergleich der beiden Frontgradienten der beiden dickeren Absorber zeigt einen deutli-

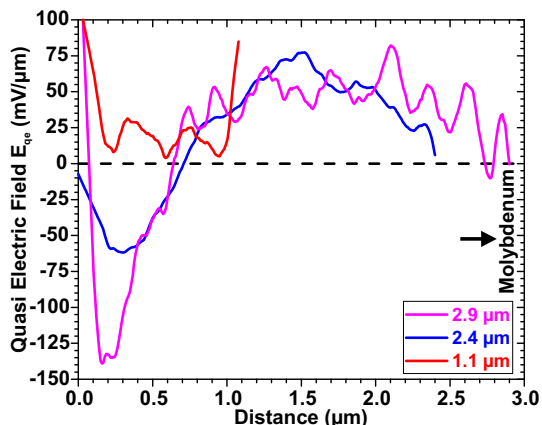


Abbildung 4.18: Vertikaler Verlauf des quasi-elektrischen Feldes E_{qe} der Proben mit einer Dicke von $1,1 \mu\text{m}$, $2,4 \mu\text{m}$ bzw. $2,9 \mu\text{m}$. Berechnet nach Gleichung 4.1.

chen Unterschied von maximal ca. $-60 \text{ mV}/\mu\text{m}$ bei der $2,4 \mu\text{m}$ dicken Probe zu ca. $-140 \text{ mV}/\mu\text{m}$ bei der dritten Probe. Das erklärt den Umstand, dass in Abbildung 4.16 (c) im integrierten Linescan keine spektrale Verschiebung an der Vorderseite zu erkennen ist. Alle im Bereich des Frontgradienten erzeugten Ladungsträger werden durch das Feld in das Bandlückenminimum gezwungen. Die Probe mit einer Dicke von $2,4 \mu\text{m}$ unterscheidet sich dahingehend, dass in Abbildung 4.16 (b) eine leichte spektrale Verschiebung sichtbar ist und auch im Intensitätsprofil (vgl. Abb. 4.17) an der Vorderseite ein Intensitätsabfall diesseits von Randeffekten beobachtbar ist, welchem eine Driftlänge von $L_{drift\ front} = 1,13 \mu\text{m}$ zugeordnet werden kann (vgl. Abb. 4.11). Aus den sehr ähnlichen Anstiegen der Bandlückenverläufe der beiden Proben im Bereich des Rückseitengradienten (gl. Abb. 4.7) ergibt sich auch ein zwischen den Absorbern vergleichbarer vertikaler Verlauf der Feldstärke. Abseits von lokalen Schwankungen folgen beide einem symmetrischen bogenförmigen Verlauf mit einem Maximum in der Mitte des Gradienten und erreichen dabei Werte von maximal ca. $75 \text{ mV}/\mu\text{m}$, welche zu den oben beschriebenen Driftlängen führen.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden mittels verschiedener Ansätze in der Kathodolumineszenzmikroskopie die optischen Eigenschaften verschiedener vertikaler Kompositionsgradienten in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbern untersucht.

Dazu wurde zum einen der Doppelgradient einer Probe von deren Oberfläche aus mithilfe von schrittweisem Herunterätzen mit einer Brom-Methanol-

Lösung untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Lumineszenz durch den Transport der Ladungsträger zum jeweiligen Bandlückenminimum bestimmt ist. Die Verteilung der Peak-Wellenlänge der ungeätzten Schicht zeigte keine Korrelation zur Oberflächenmorphologie, da sie dem in ca. $0,7 \mu\text{m}$ Tiefe liegenden Bandlückenminimum entstammt. Bei der Verteilung der Intensität hingegen ist eine Korrelation durch die raue Oberfläche und die daraus folgende Dominanz von Auskoppelwirkungen deutlich zu erkennen. Bei den geätzten Proben verhält es sich aus zwei Gründen anders. Der Ätzvorgang führt zu einer Glättung der Oberfläche und außerdem befindet sich das jeweilige Bandlückenminimum der Absorber direkt an der Oberfläche, sofern mehr als die genannten $0,7 \mu\text{m}$ abgeätzt wurden. Insgesamt führt es dazu, dass dann zwischen Intensitäts- und Peak-Wellenlängenverteilung eine ausgeprägte Korrelation zu beobachten ist. Der zweite Ansatz verfolgt die direkte Untersuchung des vertikalen Gradienten an einer präparierten Bruchkante. Auch dort wird der vertikale Transport durch die Gradienten in der Messung deutlich. Im Bereich des Frontgradienten war nur eine sehr geringe spektrale Verschiebung zu sehen, da fast alle dort erzeugten Ladungsträger in das Bandlückenminimum driften. Am rückwärtigen Gradienten zeigte sich eine kontinuierliche spektrale Verschiebung, die der entsprach, die auch aus SNMS Messungen zu erwarten war. Ebenfalls deutlich wird der Transport durch das Maximum der Intensität im Bereich des Bandlückenminimums, mit dessen Hilfe Driftlängen der Ladungsträger für Front- und Rückseitengradient von $1,13 \mu\text{m}$ bzw. $0,71 \mu\text{m}$ bestimmt werden konnten. Neben diesen integralen Eigenschaften konnte eine ausgeprägte laterale Variation der vertikalen optischen Eigenschaften bereits im sub- μm -Bereich gezeigt werden.

Abschließend wurden Gradienten verschiedener Ausprägung, d. h. verschiedene Einfach- und Doppelgradienten, untersucht. Die Variation der Gradienten wurde durch eine Variation der Durchlaufzeit im verwendeten Durchlaufprozess erreicht. Der unterschiedliche Einfluss der verschiedenen Gradienten, der auch in den elektrischen Kenndaten der vollständigen Solarzellen bereits deutlich wird, konnte in den optischen Untersuchungen ebenso herausgearbeitet werden. In Messungen der Bruchkante und insbesondere in daraus gewonnenen Intensitätsprofilen konnte deutlich gezeigt werden, dass ein stärkerer Front- als auch Rückseitengradient zu einem erheblich effektiveren Transport in Richtung

des Bandlückenminimums und damit weg von der Raumladungszone und dem Rückkontakt der Solarzelle führt.

Kapitel 5

Lumineszenzeigenschaften von Korngrenzen in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ in Abhängigkeit von ihrer Symmetrie

Das folgende Kapitel gibt einen detaillierten Einblick in die Lumineszenzeigenschaften verschiedenartiger Korngrenzen in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten. Dazu werden EBSD- und Kathodolumineszenzmessungen an identischen Probenstellen korreliert. Teile dieses Kapitels wurden bereits im Journal of Applied Physics [140] veröffentlicht.

Zur experimentellen Untersuchung der Korngrenzeigenschaften wurden, wie in Abschnitt 2.1.4 bereits beschrieben, zahlreiche Arbeiten veröffentlicht. Darunter waren jedoch nur sehr wenige, die sich mit dem Verhalten der strahlenden Rekombination auf nanoskopischer Skala befasst haben. Aufgrund ihrer geringen Ausdehnung von nur wenigen Atomlagen erfordern optische Untersuchungen an Korngrenzen sehr hochaufgelöste Messmethoden. Romero et al. [12, 13, 14] führten orts- und spektralaufgelöste Kathodolumineszenzuntersuchungen in einem Rasterelektronenmikroskop auf der Oberfläche von polykristallinem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ auf Mo/Glas-Substraten durch und konnten eine Rotverschiebung der Emissionswellenlänge von ca. 10 – 15 meV im Bereich von Korngrenzen, im Vergleich zum Korninneren, feststellen. Darüber hinaus fanden sie, dass die Lumineszenz der Korngrenzen invariant gegenüber Veränderungen der Anregungsdichte ist, wohingegen es im Korninneren zu einer spektralen Verschiebung von mehreren 10 meV/Dekade kommen kann. Ein Beispiel

für die beobachtete Verschiebung zu längeren Wellenlängen ist in Abbildung 5.1 in den Kathodolumineszenzdaten der Unterseite eines CuInSe_2 -Absorbers zu sehen. Das Wellenlängenbild zeigt sehr schmale dunkle Bereiche, welche man als Korngrenzen interpretieren kann, die wiederum großflächige helle Bereiche umrahmen. Das entsprechende Wellenlängenbild deutet auf den ersten Blick an, dass die dunklen Bereiche rotverschoben sind. Dies wird durch die Korrelation beider Bilder (Abb. 5.1 (a)) verdeutlicht. Mit zunehmender Emissionswellenlänge ist ein kontinuierlicher Trend hin zu niedrigeren Intensitäten zu erkennen.

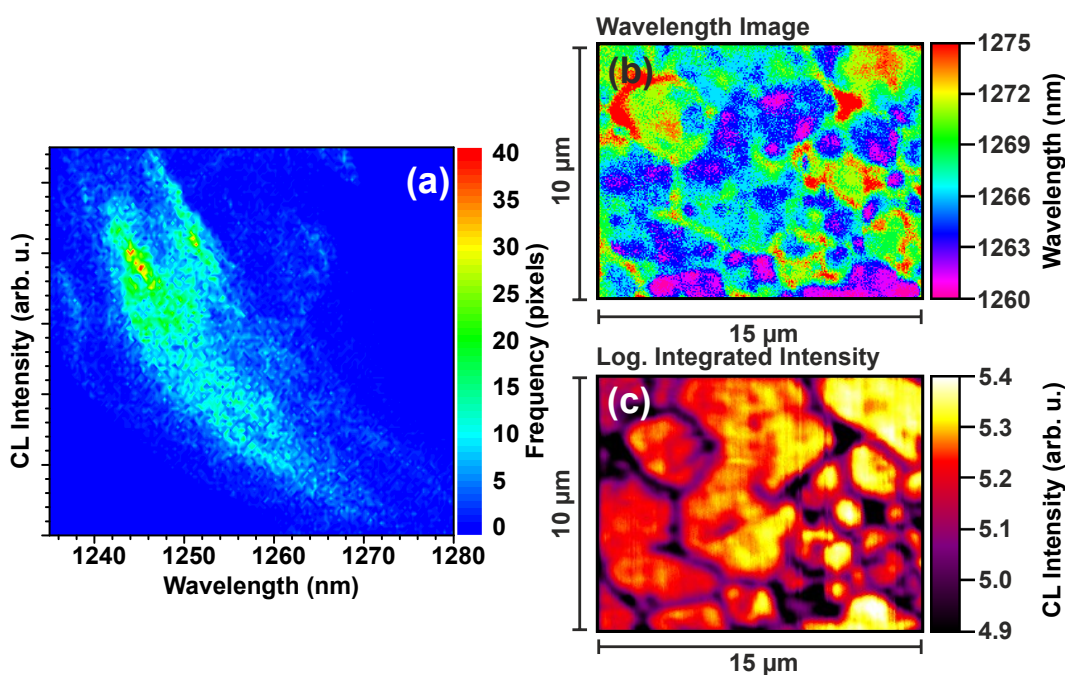


Abbildung 5.1: Wellenlängenbild (b), Intensitätsbild (c) und die Korrelation der Daten beider Bilder (a) aufgenommen an der Unterseite eines CuInSe_2 -Absorbers.

Hanna et al. [100] publizierten Ergebnisse von Kathodolumineszenzmessungen in einem Rastertransmissionselektronenmikroskop und stellten verschiedene Einflüsse der Korngrenzen auf die Lumineszenz in Abhängigkeit von der Kristalltextur und dem Na-Gehalt fest.

Der Nachteil all dieser Arbeiten ist zum einen, dass die Positionen der Korngrenzen lediglich anhand der Kontraste in den Sekundärelektronenbildern gewonnen und dann mit den Lumineszenzdaten korreliert wurden. Die Sekun-

därelektronenbilder lassen jedoch keine eindeutige Aussage über die kristalline Struktur des Materials und somit auch über die Art und Position der Korngrenze zu. Zum anderen ist es in TEM-Untersuchungen in aller Regel nur möglich einzelne oder sehr wenige Korngrenzen zu untersuchen. EBSD-Messungen vermögen es beide Aspekte zu beheben. In diesem Kapitel werden nun EBSD mit Kathodolumineszenzmessungen an identischen Probenstellen korreliert.

5.1 Einfluss der Korngrenzen auf die spektrale Position der Kathodolumineszenz

Zur Untersuchung der Korrelation von Symmetrieeigenschaften der Korngrenzen und ihrer Lumineszenz wurden drei Dünnschichten (CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInGaSe_2) am Helmholtz-Zentrum-Berlin in einem Drei-Stufen-Prozess Cu-arm auf Mo-beschichtetem Kalk-Natron-Glas hergestellt [141]. Das integrale $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ -Verhältnis der CuInGaSe_2 beträgt ca. 0,33. Die Schichten wurden anschließend in einem chemischen Bad mit einem CdS-Puffer und mittels Sputtern mit einer $\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$ Fensterschicht und Ni/Al Kontaktfingern versehen. Die Messungen an allen drei Proben wurden auf den Querschnitten durchgeführt. Dazu wurden sie geschnitten und dann zunächst mechanisch und anschließend mit Ar-Ionen poliert [43]. Abschließend wurden die Proben mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff (4 - 5 nm) bedampft, um Aufladungen und damit ein Driften der Probe während der Messung zu verhindern.

Abbildung 5.2 zeigt EBSD Bildqualitätsfaktorbilder (engl.: Pattern Quality - PQ) aller drei Proben zusammen mit den jeweiligen KL-Intensitäts- und Peak-Wellenlängenbildern. In den PQ-Bildern gibt der Grauwert die Qualität der Kikuchi-Pattern wieder. Ein dunkler Kontrast steht demnach für ein schlecht aufgelöstes Pattern bis dahin, dass keine Kristallorientierung zugeordnet werden kann, wie im Falle von Korngrenzen [142]. Die CuInSe_2 -Probe hat die bei weitem größten Körner mit einer durchschnittlichen Größe von $1,12 \mu\text{m}$. Die kleinsten Körner des Vergleiches sind bei der quaternären Probe zu finden. Diese weist einen typischen vertikalen Gradienten des $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ -Verhältnisses auf. Solche Schichten zeigen oft kleinere Körner, insbesondere im Bereich des Rückkontaktes [143, 144]. Eine eingehende Analyse der räumlichen Verteilung der Körner und ihrer Größen der vorliegenden Proben wurden von

Dietrich et al. [118] diskutiert.

Korngrenzen können mithilfe von EBSD-Messungen anhand ihrer Symmetrie klassifiziert werden. Je stärker die kristallinen Ordnungen benachbarter Körner voneinander abweichen, desto weniger symmetrisch ist auch die Korngrenze einzustufen. Somit können die kristallinen Orientierungen der Körner, die mittels EBSD ermittelt werden, dazu genutzt werden die Klassifizierung der Korngrenzen vorzunehmen. Die symmetrischste Form der Korngrenzen sind dabei die Zwillingskorngrenzen mit einem Σ -Wert von $\Sigma 3$. Da Korngrenzen geringerer Symmetrie in polykristallinem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ bei Messungen, wie sie hier durchgeführt wurden, nicht eindeutig unterschieden werden können, wird in dieser Arbeit lediglich zwischen $\Sigma 3$ - und nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen unterschieden.

In Abbildung 5.2 sind $\Sigma 3$ -Korngrenzen mittels durchgezogener Linien und nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen durch gestrichelte Linien hervorgehoben. Deren Positionen, welche den PQ-Bildern entnommen wurden, wurden auf die Kathodolumineszenzdaten übertragen, welche an identischen Probenstellen aufgenommen wurden. Die KL-Bilder bestehen für alle drei Proben aus jeweils drei einzelnen Aufnahmen, die zusammengefügt wurden. Bei allen drei Proben sind die Intensitäten inhomogen verteilt, wie es bei $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ üblich ist. Dabei korrespondiert die Verteilung der Lumineszenzintensität mit der mittleren Korngröße. So weist die CuInSe_2 -Probe (Abb. 5.2 (a)) die größten hellen bzw. dunklen Bereiche auf, ohne dass diese Bereiche jedoch strikt durch Korngrenzen voneinander getrennt sind. Die beiden anderen Proben verhalten sich entsprechend, nur dass dort die verschiedenen Helligkeitsbereiche entsprechend ihrer kleineren mittleren Korngröße ebenfalls kleiner ausfallen. Eine detaillierte Analyse der Intensitätsunterschiede wird weiter unten ausgeführt.

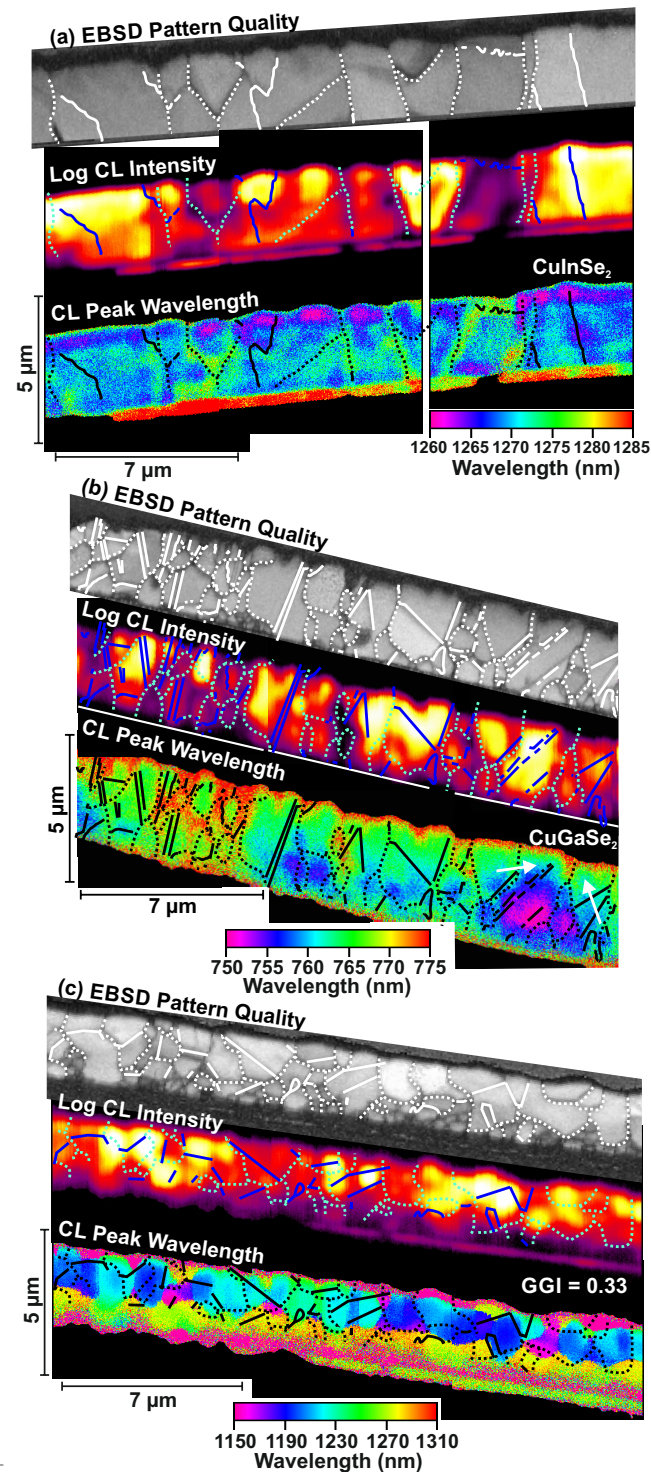
Auch die Wellenlängenbilder zeigen typische Inhomogenitäten. Wobei diese naturgemäß bei der quaternären Probe (Abb. 5.2 (c)) am größten ausfallen, wie bereits an den Skalierungen der Wellenlängenbilder abzulesen ist. Zusätzlich zeigen die Oberflächen der CuInSe_2 - und CuGaSe_2 -Absorber eine Rotverschiebung, wohingegen die Oberfläche des CuInGaSe_2 -Absorbers eine Blauverschiebung aufweist. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) im Transmissionselektronenmikroskop konnte keine substantielle Veränderung der Komposition an den Oberflä-

chen der ternären Proben festgestellt werden. Die quaternäre Probe zeigt dort lediglich eine Veränderung der Komposition entsprechend ihres vertikalen Gradienten. Demnach müssen die Rot- bzw. Blauverschiebungen auf Kanteneffekte am $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ Übergang zurückzuführen sein. Der Einfluss struktureller Eigenschaften auf die Wellenlängenverteilung wird anhand der folgenden Bilder diskutiert.

Bereits die Übersichtsaufnahmen lassen vermuten, dass einige der Korngrenzen einen Einfluss auf das spektrale Verhalten der Lumineszenz haben. Für eine detaillierte Analyse sind in Abbildung 5.3 zwei spektrale Linescans dargestellt, die entlang der Pfeile in Abbildung 5.2(b) aufgenommen wurden und senkrecht zu zwei repräsentativen $\Sigma 3$ -Korngrenzen bzw. einer nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenze verlaufen. Die spektrale Position der Lumineszenz wird bei beiden dargestellten $\Sigma 3$ -Korngrenzen durch die Korngrenzen nicht beeinflusst (Abbildung 5.3(a)). An der nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenze kommt es hingegen zu einer spektralen Verschiebung von 4,2 meV hin zu kleineren Energien (Abbildung 5.3(b)).

Um diese Ergebnisse statistisch zu untermauern, wurde eine große Anzahl von Korngrenzen der ternären Proben auf gleiche Weise untersucht. Die beobachteten spektralen Verschiebungen sind in Abbildung 5.4 zusammengefasst. Alle untersuchten $\Sigma 3$ -Korngrenzen in beiden Proben weisen keinerlei spektrale Verschiebung auf. Die nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen zeigen ganz im Gegensatz dazu in 10 von 13 Fällen bei CuInSe_2 und 11 von 14 Fällen bei CuGaSe_2 eine spektrale Verschiebung von bis zu 9 meV ausschließlich zu kleineren Energien und liegen damit in der gleichen Größenordnung wie auch von Romero et al. und Contreras et al. beobachtet [14, 145].

Eine eindeutige Erklärung lässt sich aus diesen Ergebnissen jedoch nicht ziehen. Romero et al. [14] bringen diese Rotverschiebung in Verbindung mit einer neutralen Barriere in Form eines Valenzbandoffsets, wie von Persson und Zunger beschrieben [53]. Ein erhöhtes Kupferdefizit im Bereich der Korngrenze führt demnach zu einer Zunahme von V_{Cu} Akzeptorzuständen, welche sich dann tiefer in der Bandlücke befinden und so insgesamt zu einer lokalen Rotverschiebung führen. Jedoch konnten bisher sowohl Cu-Verarmungen als auch Cu-Anreicherungen an Korngrenzen nicht näher bestimmter Symmetrie experimentell gezeigt werden [146, 147], was an dieser Stelle keinen eindeutigen Schluss zulässt.



+

Abbildung 5.2: EBSD Bildqualitätsfaktorbilder, CL-Intensitätsbilder und CL-Peak-Wellenlängenbilder von polierten (a) CuInSe₂, (b) CuGaSe₂ und (c) CuInGaSe₂ Bruchkanten. Die Position der Korngrenzen, die aus den EBSD-Bildern bestimmt wurden, sind mit durchgezogenen (Σ 3-Korngrenzen) und gestrichelten Linien (nicht- Σ 3-Korngrenzen) hervorgehoben. [140]

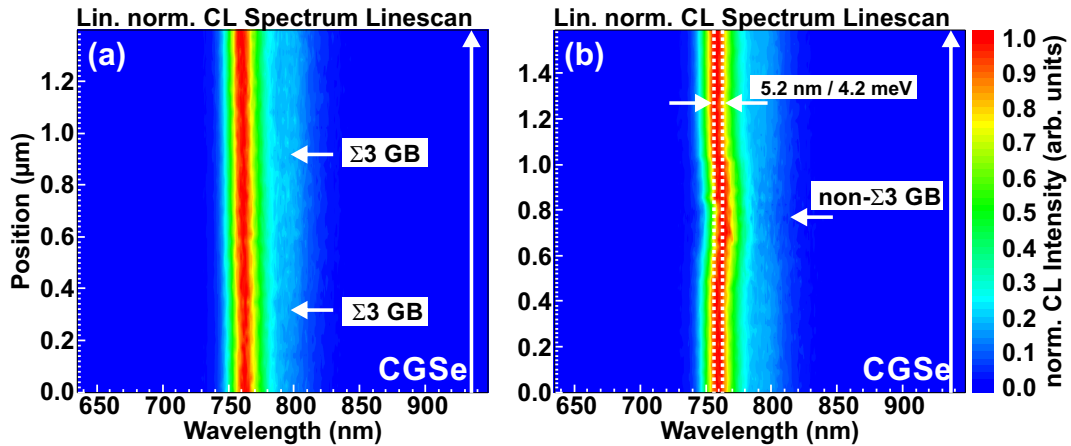


Abbildung 5.3: Beispiele für spektrale Linescans senkrecht zu $\Sigma 3$ - (a) und nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen (b) aufgenommen auf der Bruchkante der CuGaSe_2 -Probe [140]

Auch die Ladungsträgerdiffusion während der Messung stellt eine Erklärungsmöglichkeit dar. Es ist denkbar, dass die Bandlücke an der Korngrenze größer ist, wie von Persson und Zunger im Speziellen für $\Sigma 3$ -Korngrenzen vorhergesagt [54] und die Ladungsträger von der Korngrenze in das Korninnere diffundieren bevor sie rekombinieren. Diese Veränderung der Diffusion kann zu einer Änderung der Überschussladungsträgerdichte zum Zeitpunkt der Rekombination führen. Da diese kubisch vom Radius des Anregungsvolumens abhängt, sind nur sehr geringe Längenänderungen notwendig, um die beobachteten Rotverschiebungen bei den typischen Anregungsdichteabhängigkeiten von $> 10 \text{ meV/Dekade}$ zu begründen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der CuInSe_2 und CuGaSe_2 Proben sind die Kathodolumineszenzbilder der CuInGaSe_2 Probe nur sehr schwer zu interpretieren. Das liegt vor allem daran, dass die Probe eine inhomogenere Verteilung der Elemente aufweist und einen ausgeprägten vertikalen Gradienten des In/Ga Verhältnisses besitzt. Aus der kleinen durchschnittlichen Korngröße der quaternären Probe von ca. $0,5 \mu\text{m}$ ergibt sich, dass eine Zuordnung der Korngrenzen aus dem EBSD-Bild nicht mit der gleichen Präzision wie bei den ternären Proben erfolgen kann. Aus diesem Grund wird von einer Diskussion der spektralen Verschiebungen und Intensitätsverläufe im Bereich der Korngrenzen der CuInGaSe_2 Probe abgesehen.

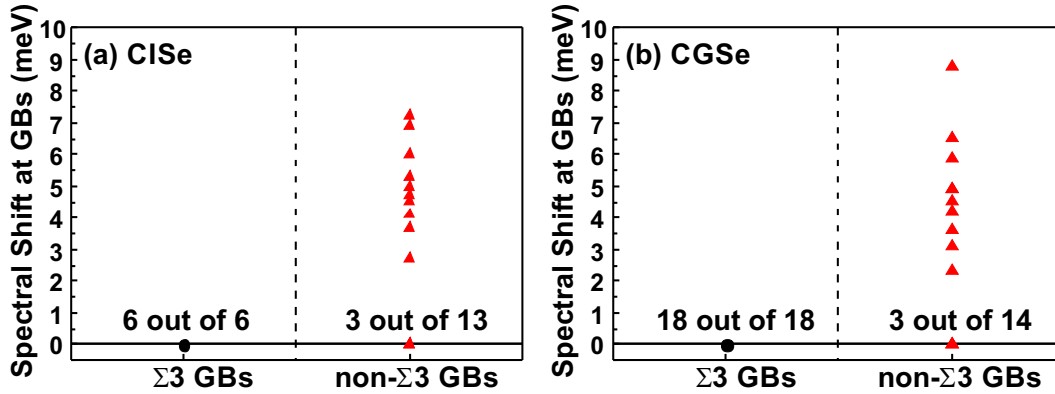


Abbildung 5.4: Spektrale Rotverschiebung an Korngrenzen getrennt für Σ 3- und nicht- Σ 3-Korngrenzen der CuInSe_2 (a) und CuGaSe_2 (b) Proben. Die eingetragenen Zahlen bezeichnen den Anteil der Korngrenzen ohne Verschiebung an der Gesamtzahl der untersuchten Korngrenzen. [140]

5.2 Veränderung der Lumineszenzintensität

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist das Verhalten der Intensität im Bereich der Korngrenzen und ihre Abhängigkeit von der Symmetrie. In bisherigen Veröffentlichungen wurde von einer Reduzierung der Intensität berichtet [13, 14, 100, 145]. Abbildung 5.5 zeigt Beispiele von spektral integrierten Intensitätsprofilen, die den oben besprochenen Linescans der CuInSe_2 Probe entnommen wurden. Diese sind ebenso repräsentativ für die beiden anderen Proben. Wie bereits auch den Intensitätsbildern in Abbildung 5.2 zu entnehmen ist, gibt es bei Σ 3- und nicht- Σ 3-Korngrenzen lokale Minima der Intensität (Abb. 5.5 (a) und (b)). Darüber hinaus sind auch stufenförmige Verläufe (Abb. 5.5 (c)), welche die Intensitätsunterschiede benachbarter Körner repräsentieren und Verläufe ohne signifikante Veränderung der Intensität (Abb. 5.5 (d)) zu beobachten.

Für die Abbildung 5.6 wurden nun die Intensitätsveränderungen aller angefertigten Linescans an den Korngrenzen der ternären Proben ausgewertet und zusammengefasst. Auch hier ist eine Symmetrieabhängigkeit klar zu erkennen. Die meisten der Σ 3-Korngrenzen in CuInSe_2 (Abb. 5.6 (a)) und CuGaSe_2 (Abb. 5.6 (b)) zeigen keinen wesentlichen Einfluss auf den Intensitätsverlauf. Im Gegensatz dazu ist an den meisten nicht- Σ 3-Korngrenzen beider Proben eine Stufe oder ein lokales Minimum im CL-Signal zu beobachten. Dabei unterscheiden sich die Proben leicht in der Ausprägung dieses Effekts. So sind

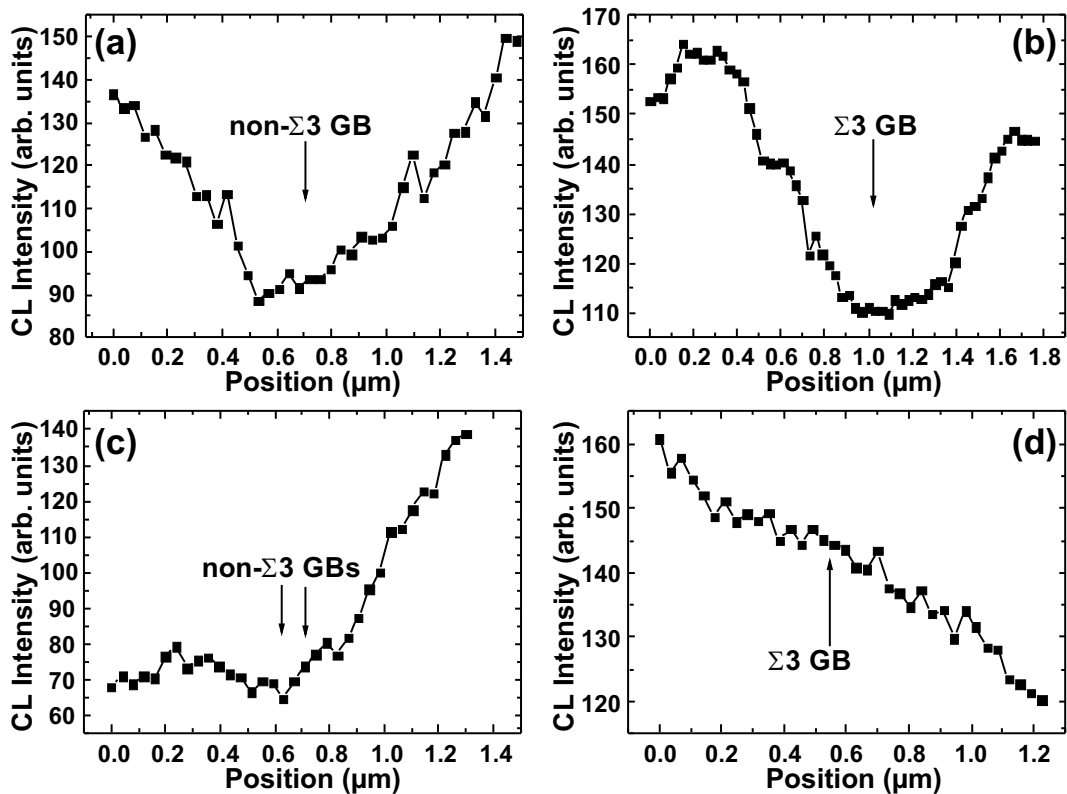


Abbildung 5.5: Kathodolumineszenz-Intensitätsprofile entnommen aus Linescans senkrecht zu verschiedenen $\Sigma 3$ - und nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen der CuInSe_2 Probe. [140]

bei der CuInSe_2 Schicht lokale Minima mit einer Intensitätsabsenkung bis zu 55 % und bei der CuGaSe_2 Schicht sogar bis zu 90 % zu sehen.

Die Abhängigkeit der Position der Peak-Wellenlänge und der CL-Intensität ist in guter Übereinstimmung mit anderen Studien zur mikroskopischen Korrelation von Korngrenzen mit verschiedenen Eigenschaften. Dazu zählen Austrittsarbeit und Bandverbiegungen [11, 15], Kompositionsvariationen und elektrostatische Potentiale [146, 148], Ladungsträgersammlung [149, 150, 151], sowie strahlende Rekombination [151]. Allen gemein ist, dass $\Sigma 3$ -Korngrenzen elektrisch inaktiv zu sein scheinen. Als Grund dafür wird in der Literatur [16] eine atomare Rekonstruktion als effektiver Mechanismus zur Reduzierung von Überschussladungsträgern und Relaxation tiefer Defektzustände in flache Energieniveaus als sehr wahrscheinlich vorgeschlagen. Dies führt dazu, dass die nichtstrahlende Shockley-Reed-Hall Rekombination reduziert wird. Dennoch gibt es einige hochsymmetrische Zwillingskorngrenzen, die ähnliche Eigenschaften wie nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen aufweisen. Dies kann mit Unterschieden

zwischen kohärenten und inkohärenten Zwillingskorngrenzen, beispielsweise in der Art der offenen Bindungen an der Grenze, in Zusammenhang stehen. Wie bereits weiter oben beschrieben, sind für die spektralen Verschiebungen an nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen verschiedene Ursachen denkbar. Die Reduzierung der Intensität in Lumineszenzexperimenten ist nach Abou-Ras et al. [16] auf nicht-strahlende Shockley-Reed-Hall Rekombination unter Beteiligung tiefer Störstellen innerhalb der Bandlücke zurückzuführen, wie sie auch für Si berichtet werden [152, 153].

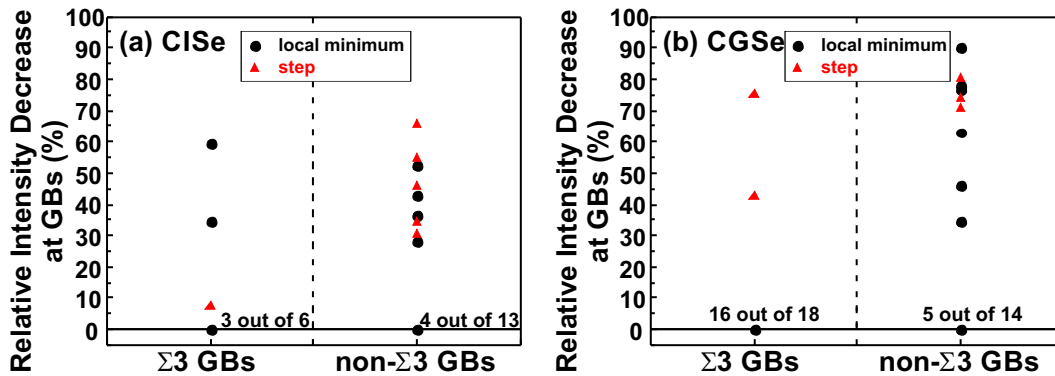


Abbildung 5.6: Relative Intensitätsreduzierung an verschiedenen $\Sigma 3$ - und nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen der CuInSe₂- (a) und CuGaSe₂-Proben (b). Dabei wird zwischen Stufenförmigen Intensitätsverläufen und lokalen Minima unterschieden. Beispiele dafür sind in Abbildung 5.5 zu sehen. [140]

Neben den Intensitätsunterschieden im Bereich der Korngrenzen sind auch Intensitätsvariationen innerhalb einzelner Körner und zwischen benachbarten Körnern (Abb. 5.5 (c) und 5.6) augenscheinlich. Bei allen drei Proben wurden jeweils 10 verschiedene Körner ausgewählt und anhand von Linescans innerhalb dieser Körner der maximale relative Intensitätsunterschied ermittelt. Die Ergebnisse daraus sind in Abbildung 5.7 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die ternären Proben CuInSe₂ bzw. CuGaSe₂ Intensitätsvariationen über einen breiten Bereich von 26 % – 85 % bzw. 8 % – 50 % aufweisen. Die quaternäre CuInGaSe₂-Probe unterscheidet sich dahingehend, dass sie eine Zweiteilung der Verteilung zeigt und es Körner gibt, die einen verhältnismäßig kleinen internen relativen Intensitätsunterschied von ca. 10% oder einen verhältnismäßig großen von ca. 90 % zeigen.

Auch bei anderen Experimenten wurden bereits Variationen dieser Art festge-

stellt; so zum Beispiel bei Messungen des Elektronenstrahl-induziertem Stromes (engl. electron beam induced current - EBIC) [151], bei dem der lokale Kurzschlussstrom aufgenommen wird. EDX-Messungen an den vorliegenden Proben haben gezeigt, dass die Variationen nicht durch kompositionelle Fluktuationen erklärbar sind. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich vielmehr um lokale Fluktuationen in der Verteilung von Punktdefekten und somit in der Ladungsträgerkonzentration, welche in EDX-Experimenten nicht erfasst werden können. Der vertikale Gradient, der in quaternären Proben vorherrscht, stellt eine sehr viel größere Variation der Komposition dar und könnte so zum Teil die Unterschiede zwischen den Proben in Abbildung 5.6 erklären. Jens Dietrich et al. [118] haben an den vorliegenden Proben einen weiteren Aspekt untersucht. Sie konnten mittels TEM-Untersuchungen zeigen, dass sich, im Gegensatz zu den ternären Proben induziert durch den ausgeprägten vertikalen Gradienten in der CuInGaSe_2 -Schicht, innerhalb einzelner Körner eine große Zahl von Versetzungen bilden können und haben Versetzungsdichten von $10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ermittelt. Dies muss bei der Interpretation der Lumineszenzergebnisse berücksichtigt werden, auch wenn keine streng lokal begrenzten Intensitätseinbrüche, die direkt Versetzungen zugeordnet werden konnten, beobachtet wurden, wie es für Silizium berichtet wurde [154].

Mendis et al. [155] haben einen Ansatz vorgestellt mit dem sie für CdTe im Bereich von Korngrenzen Diffusionslängen für Minoritätsladungsträger und Rekombinationsgeschwindigkeiten ermittelt haben.

$$\ln[\Delta I(x_b)] = \ln \left[1 - \frac{I(x_b)}{I(x_b = \infty)} \right] = \ln \left(\frac{S}{S + 1} \right) - \frac{x_b}{L} \quad (5.1)$$

Dabei ist L die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger im perfekten Kristall und $S = (s\tau)/L$ die reduzierte Rekombinationsgeschwindigkeit mit der Rekombinationsgeschwindigkeit s und Lebensdauer τ der Minoritätsladungsträger. Dieser Ansatz wurde auf die hier vorgestellten Proben angewendet und führt zu Diffusionslängen von 100 – 300 nm bzw. Rekombinationsgeschwindigkeiten von 1-10 cm/s und liegen damit signifikant unter den aus der Literatur bekannten und in dieser Arbeit bestimmten Werten in der Größenordnung von 0,5 – 1,6 μm [149, 156] bzw. $10^3 - 10^4 \text{ cm/s}$ [149, 157]. Es scheint also, dass die

Methode bei diesen Proben nicht geeignet ist. Wahrscheinlich sind konstante Intensitäten innerhalb der Körner notwendig. Zudem wird bei der geringen Korngröße das benötigte Intensitätsplateau von benachbarten Körnern gestört.

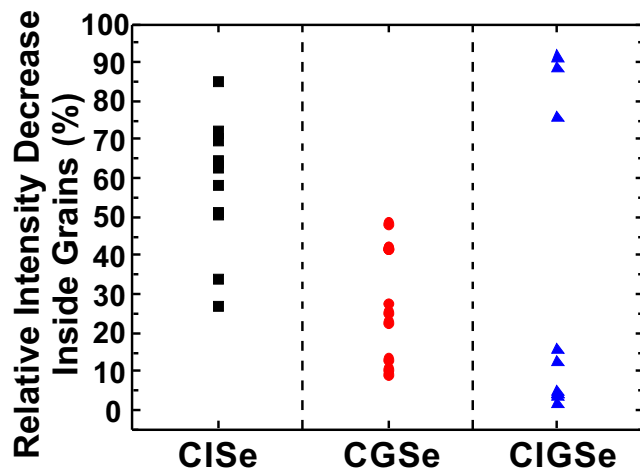


Abbildung 5.7: Relative Intensitätsreduzierungen entnommen aus Intensitätsprofilen innerhalb von jeweils 10 verschiedenen Körnern der CuInSe_2 -, CuGaSe_2 - und CuInGaSe_2 -Proben. [140]

5.3 Einfluss von Korngrenzen auf die Rekombinationsdynamik

Um nun den Einfluss der Korngrenzen auf die Rekombinationskinetik zu untersuchen, wurden auf der CuGaSe_2 -Probe drei Transienten-Linescans angefertigt, welche verschiedenartige Korngrenzen kreuzen und in Abbildung 5.8 in Intensitätsbilder der Probe eingezeichnet sind. Dabei werden entlang der jeweiligen Pfeile nacheinander Transienten bei einer Wellenlänge von 765 nm aufgenommen. Durch hinreichend weit geöffnete Monochromatorspalte wurde sichergestellt, dass die Messung spektral integral erfolgte. Die insgesamt acht untersuchten Korngrenzen erlauben zwar keine statistische Aussage, aber es zeigt sich, dass es auch im Falle der Rekombinationskinetik Unterschiede zwischen verschiedenen Korngrenzen gibt, wie sie bei den vorigen Untersuchungen gezeigt wurden.

In Abbildung 5.9 sind die spektralen (a-c) bzw. Transienten-Linescans (d-f) dargestellt. Die Position der jeweiligen Korngrenzen ist markiert. In den spek-

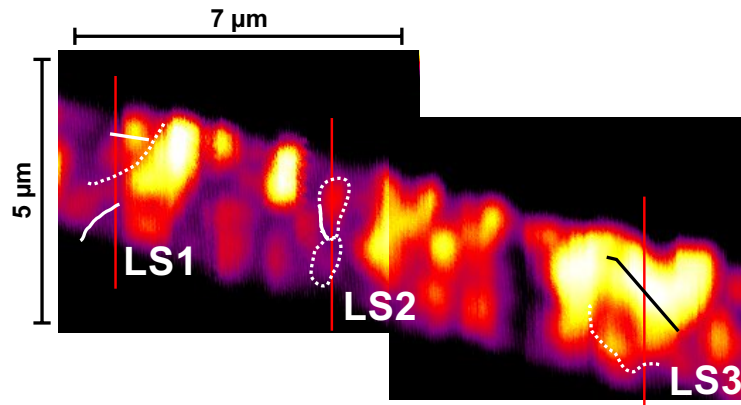


Abbildung 5.8: KL-Intensitätsbilder der Bruchkante der CuGaSe_2 -Probe. Die durchgeführten Linescans LS1, LS2 und LS3 sind mit roten Linien markiert. Die Position der Korngrenzen, die aus den EBSD-Bildern bestimmt wurden, sind mit durchgezogenen ($\Sigma 3$ -Korngrenzen) und gestrichelten Linien (nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen) hervorgehoben.

tralen Linescans (a-c), welche mit einer logarithmischen Intensitätsskala versehen sind, ist bei ca. 765 nm die typische breite QDAP-Lumineszenz des CuGaSe_2 mit einer ausgeprägten Schulter hin zu langen Wellenlängen zu sehen. Die Intensität ist entsprechend der Variation, wie sie in den Mappings (vgl. Abb. 5.8) zu beobachten ist, moduliert. Sie zeigt Intensitätseinbrüche und -stufen oder auch keine Veränderung an bestimmten Korngrenzen, wie weiter oben bereits beschrieben.

Die Transienten-Linescans (Abb. 5.9 d-f) konnten nicht simultan zu den spektralen Linescans aufgenommen werden, entstammen aber den identischen Probenpositionen, was im sehr gut reproduzierten Intensitätsprofil deutlich wird. Nach Abschalten des Pulses, also für positive Zeiten in dieser Darstellung, ist bei allen drei Linescans das Abklingen der Lumineszenz zu beobachten, welches eine ausgeprägte Variation aufweist.

Eine genauere Analyse erlaubt die Extraktion der anfänglichen Lebensdauer durch das Anpassen exponentieller Kurven an jede einzelne Transiente. Die Lebensdauern sind in Abbildung 5.10 zusammen mit dem Intensitätsverlauf aus dem Quasi-Gleichgewicht der Transienten dargestellt. Die Graphen bestätigen das ambivalente Bild, das die Korngrenzen auch in den vorigen Betrachtungen hinterlassen haben.

Grundsätzlich ist eine sehr ausgeprägte Schwankung der anfänglichen Lebens-

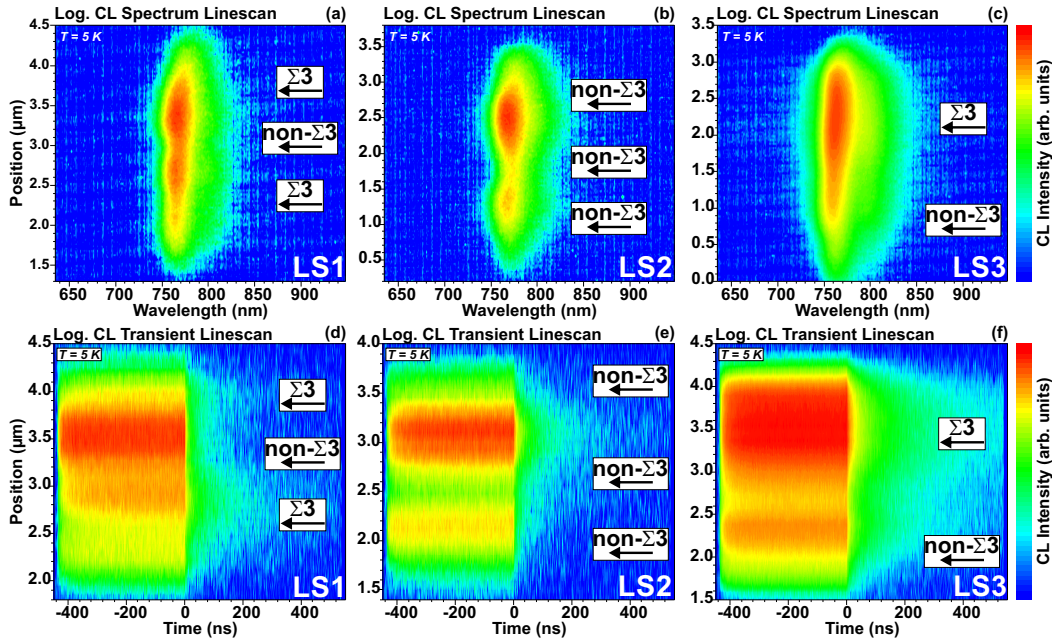


Abbildung 5.9: Entlang der roten Linien aus Abbildung 5.8 wurden sowohl spektral aufgelöste Linescans ((a), (b), (c)) als auch spektral integrale zeitaufgelöste Linescans ((d), (e), (f)) aufgenommen. Die Position und Symmetrie der überstrichenen Korngrenzen ist gekennzeichnet.

dauer innerhalb aller drei Linescans zu sehen. Was dabei jedoch augenscheinlich wird, ist die Tatsache, dass keiner Korngrenze, unabhängig von ihrer Symmetrie, ein signifikanter Einbruch der Lebensdauer direkt zugeordnet werden kann. Dies wäre jedoch zu erwarten, wenn man von einer Zunahme der nicht-strahlenden Shockley-Reed-Hall Rekombination an zumindest den Korngrenzen geringerer Symmetrie ausgeht. Die Variationen lassen sich vielmehr, wie auch bei der Interpretation von Intensitätsunterschieden zwischen verschiedenen Körnern, unterschiedlichen Defekt- und Ladungsträgerdichten zwischen benachbarten Körnern zuordnen. In LS1 und LS2 ist in Abbildung 5.10 jeweils eine $\Sigma 3$ - bzw. nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenze zu erkennen, an deren die anfängliche Lebensdauer sogar steigt. Als Erklärung dafür kann eine Bandverbiegung, wie von Abou-Ras et al. in [16] gezeigt, dienen. An dieser ist denkbar, dass es zu einer Lokalisierung und derartigen Separation von Ladungsträgern kommt, die wiederum zu der beobachteten Erhöhung der Lebensdauer führen. Die statistische Signifikanz der beiden Korngrenzen jedoch ließe sich nur durch die Untersuchung einer größeren Anzahl von Korngrenzen, idealerweise in di-

rekter Korrelation mit Methoden wie EBSD und Atomsondentomographie, die zum einen Zugriff auf die Symmetrie- als auch die chemischen Eigenschaften erlauben, verifizieren.

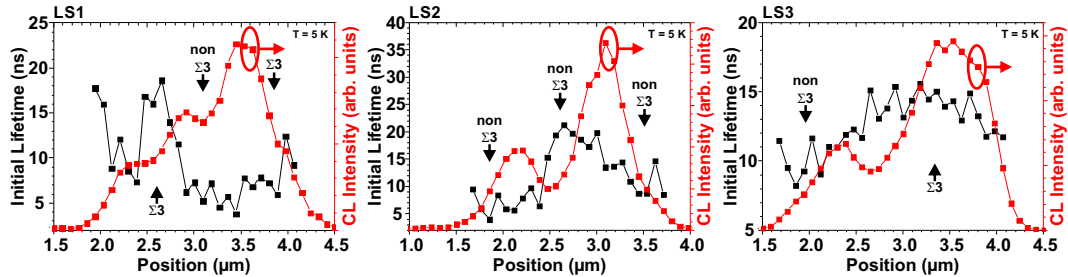


Abbildung 5.10: Anfängliche Lebensdauern der Linescans aus Abbildung 5.8. Zur Orientierung ist auch die Intensität aus den zeitaufgelösten Linescans abgetragen. Die Position und Symmetrie der überstrichenen Korngrenzen ist gekennzeichnet.

Zusammenfassung

Die Korrelation von EBSD- und Kathodolumineszenzdaten in identischen Probenstellen auf polierten Bruchkanten von CuInSe_2 -, CuGaSe_2 - und CuInGaSe_2 -Dünnschichten hat eindeutige Abhängigkeiten der optischen Eigenschaften von der Korngrenzensymmetrie aufgezeigt. So zeigte sich, dass speziell $\Sigma 3$ -Korngrenzen keine spektrale Verschiebung aufweisen, wie es zuvor, ohne Bezug auf die Symmetrie, in der Literatur [12, 13, 14] berichtet worden war. Im Gegensatz dazu zeigten die meisten der nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen spektrale Verschiebungen von bis zu 9 meV zu niedrigeren Energien, wie auch eine Reduzierung der Intensität um 55 % (CuInSe_2) bzw. 90 % (CuGaSe_2). Darüber hinaus konnten erhebliche Variationen der Intensität zwischen benachbarten Körnern (bis zu 85 %) festgestellt werden. Die ortsabhängige Untersuchung der anfänglichen Lebensdauern der Ladungsträger in CuGaSe_2 ergab ein ambivalentes Bild, da sowohl $\Sigma 3$ - als auch nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen identifiziert werden konnten, die zum einen jeweils zu einer Erhöhung der Lebensdauer führten, wohingegen andere gar keinen sichtbaren Einfluss auf die Lebensdauern hatten. Eine Reduzierung der Lebensdauer, die direkt einer Korngrenze zugeordnet werden konnte, wurde bei keiner der untersuchten Korngrenzen festgestellt.

Zusammenfassend ordnen sich die Ergebnisse nahtlos in die Literatur [16] ein. $\Sigma 3$ -Korngrenzen sind zum überwältigenden Teil optisch und elektrisch inaktiv.

An nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen hingegen tritt mit großer Wahrscheinlichkeit nicht-strahlende Shockley-Reed-Hall Rekombination im Vergleich zum Korninneren dennoch verstärkt auf und kann dadurch einen entscheidenden Teil zur Reduzierung der Leerlaufspannung beitragen [16].

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

$\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ als quaternäres und in der Regel polykristallines Material wirft äußerst komplexe Fragestellungen in Bezug auf Verständnis und Optimierung des Materials auf, für welche die hoch orts-, spektral- und zeitaufgelöste Kathodolumineszenzmikroskopie ein sehr mächtiges Werkzeug darstellt, wie in dieser Arbeit demonstriert werden konnte.

Eine Untersuchung des Einflusses der in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ präsenten und in der Literatur vielfach diskutierten Potentialfluktuationen bestätigte Beobachtungen aus verschiedenen Veröffentlichungen und lieferte darüber hinaus weitere Erkenntnisse, die darauf hindeuten, warum mit polykristallinem $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ die effizientesten Solarzellen realisiert werden. Quaternäre Schichten weisen im Mittel tiefere Potentialfluktuationen als ternäre Vergleichsschichten auf, was aufgrund der größeren Zahl an möglichen Punktdefekten erklärbar ist. Trotz ihrer Polykristallinität zeigten die entsprechenden Absorber im Vergleich mit einkristallinen Schichten gleicher Zusammensetzung dennoch flachere mittlere Potentialtiefen.

Mittels zeitaufgelöster KL-Messungen konnten differenziert Unterschiede in der Ladungsträgerkinetik der verschiedenen Absorber herausgearbeitet werden. Der Zerfallsprozess der Lumineszenz ist bei allen Proben durch eine Rotverschiebung der Lumineszenz gekennzeichnet und wird demnach durch Transferprozesse der Überschussladungsträger von höheren in tiefere Potentialminima dominiert. Diese Transferprozesse sollten auch im Einschwingen zu einer solchen Rotverschiebung führen. Sie zeigte sich jedoch nur bei dem po-

lykristallinen quaternären Absorber, was darauf hindeutet, dass in derartigen Schichten das Abschirmen von geladenen Defekten bzw. das Auffüllen der Potentialminima am effektivsten funktioniert.

Die Untersuchung des Einflusses von vertikalen Kompositionsgradienten wurde mittels verschiedener Ansätze verfolgt.

Die Messungen an der Oberfläche eines schrittweise mittels Brohm-Metanol geätzten polykristallinen $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ -Absorbers, welcher einen Doppelgradienten aufweist, zeigte, dass die Lumineszenz zum dominierenden Teil aus dem jeweiligen Bandlückenminimum der Probe stammt. Der Transport der Überschussladungsträger geschieht demnach sehr effektiv und äußert sich insbesondere an der ungeätzten Schicht in einer mangelnden Korrelation zwischen Oberflächenmorphologie bzw. Intensitätsverteilung und Verteilung der Emissionswellenlänge, welche nach dem Abätzen des Frontgradienten dadurch sichtbar wird, dass das Bandlückenminimum sich dann an der Absorberoberfläche befindet.

Die direkte Untersuchung einer Bruchkante verdeutlichte ebenfalls den sehr effektiven Transport. Dieser führte dazu, dass der Frontgradient in den optischen Untersuchungen nicht sichtbar war. Aus Intensitätsprofilen war es möglich Transportparameter wie die Driftlänge im quasi-elektrischen Feld der Gradienten und daraus die Mobilität zu bestimmen. Diese Parameter zeigten eine starke laterale Ortsabhängigkeit bereits im Sub- μm -Bereich.

Abschließend wurden in diesem Kapitel Proben mit unterschiedlichen Arten und Ausprägungen von Gradienten untersucht. Anhand der optischen Untersuchungen war es möglich, die Auswirkungen der verschiedenen Gradienten auf den Transport der Ladungsträger im Absorber zu visualisieren und erfolgreich mit den elektrischen Kenndaten der vollständigen Solarzelle zu korrelieren.

Der dritte Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der direkten Korrelation von strukturellen Eigenschaften, insbesondere der Symmetrie, von Korngrenzen, gewonnen aus EBSD-Messungen, von Absorbern verschiedener Komposition mit deren Lumineszenzeigenschaften, um daraus Erkenntnisse über ihren Einfluss auf den Ladungsträgertransport zu gewinnen. Den Messungen war ein klarer Zusammenhang zwischen Symmetrie der Korngrenze und Lumineszenz

zu entnehmen. $\Sigma 3$ -Korngrenzen zeigen sich optisch inaktiv. Das bedeutet, dass an ihnen weder eine spektrale Verschiebung noch eine Beeinflussung der Lumineszenzintensität beobachtet werden konnte. Der überwiegende Teil weniger symmetrischen nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen hingegen zeigt spektrale Verschiebungen von bis zu 9 meV und eine signifikante Reduzierung der Intensität. Dies deutet darauf, dass es an den nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen verstärkt zu nichtstrahlender Shockley-Reed-Hall Rekombination kommt, die einen Einfluss auf die Leerlaufspannung haben können.

Darüber hinaus konnten signifikante Intensitätsunterschiede zwischen benachbarten und innerhalb einzelner Körner beobachtet werden.

Die Untersuchung der anfänglichen Lebensdauern im Bereich verschiedener Korngrenzen lassen keinen eindeutigen Schluss zu, da sowohl $\Sigma 3$ - als auch nicht- $\Sigma 3$ -Korngrenzen gefunden wurden, in deren Bereich sich die Lebensdauern änderten bzw. nicht änderten.

Die Kathodolumineszenzmikroskopie zeigt sich als ein vielseitiges Instrument, um derartige Materialsysteme wie die Chalkopyrite detailliert zu untersuchen. Für die Zukunft ist insbesondere eine Exploration der Kombinationsmöglichkeiten von orts- und zeitaufgelösten Messungen von besonderem Interesse. Zum einen kann dies direkt geschehen, um die Ortsabhängigkeit der Lebensdauern im Speziellen und der Rekombinationskinetik im Allgemeinen innerhalb einzelner Körner, über mehrere Körner hinweg oder gezielt in der Umgebung einzelner ausgedehnter struktureller Defekte wie z. B. Korngrenzen zu untersuchen.

Die Kombination kann aber auch zum anderen in Transportuntersuchungen mit getrennten Experimenten, wie von Noltemeyer et al. [158, 159] durchgeführt, ausgeführt werden, um daraus etwas über die temperaturabhängigen Transportparameter und insbesondere die Mobilität zu lernen. Dies gibt Zugriff auf die dominanten Streuprozesse von Ladungsträgern im Material.

Diese Ergebnisse wären ein wichtiger Baustein zur Entwicklung eines Mikrostrukturmodells für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, welches eventuell auf verwandte Systeme wie die Kesterite und Perovskite angepasst werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland im Jahr 2015 (2016), URL http://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/entwicklung_der_erneuerbaren_energien_in_deutschland_im_jahr_2015.pdf?__blob=publicationFile&v=15.
- [2] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, *Physica Status Solidi RRL* **10**, 583 (2016).
- [3] W. Shockley, H. J. Queisser, *Journal of Applied Physics* **32**, 510 (1961).
- [4] B. G. Yacobi, D. B. Holt, *Journal of Applied Physics* **59**, 5 (1986).
- [5] F. Bertram, *Kathodolumineszenz-Mikroskopie an komplexen, lokal-selektiven Epitaxie- und lateral überwachsenen GaN-Strukturen*, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (1999).
- [6] J. Christen, M. Grundmann, D. Bimberg, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **9**, 2358 (1991).
- [7] S. Siebentritt, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **95**, 1471 (2011).
- [8] J. H. Werner, J. Mattheis, U. Rau, *Thin Solid Films* **480**, 399 (2005).
- [9] M. A. Green, *Silicon Solar Cells, Advanced Principles & Practices*, Bridge Printery, Sydney (1995).
- [10] O. Lundberg, *Band Gap Profiling and High Speed Deposition of Cu(In,Ga)Se₂ for Thin Film Solar Cells*, Dissertation, Uppsala University, Sweden (2003).

- [11] R. Baier, J. Lehmann, S. Lehmann, T. Rissom, C. A. Kaufmann, A. Schwarzmann, Y. Rosenwaks, M. Ch. Lux-Steiner, S. Sadewasser, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **103**, 86 (2012).
- [12] M. A. Contreras, M. J. Romero, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, K. Ramanathan, *Thin Solid Films* **403-404**, 204 (2002).
- [13] M. J. Romero, K. Ramanathan, M. A. Contreras, M. M. Al-Jassim, R. Noufi, P. Sheldon, *Applied Physics Letters* **83**, 4770 (2003).
- [14] M. J. Romero, H. Du, G. Teeter, Y. Yan, M. M. Al-Jassim, *Physical Review B* **84**, 165324 (2011).
- [15] R. Baier, D. Abou-Ras, T. Rissom, M. Ch. Lux-Steiner, S. Sadewasser, *Applied Physics Letters* **99**, 172102 (2011).
- [16] D. Abou-Ras, S. S. Schmidt, N. Schäfer, J. Kavalakkatt, T. Rissom, T. Unold, R. Mainz, A. Weber, T. Kirchartz, E. S. Sanil, P. A. van Aken, Q. M. Ramasse, H. J. Kleebe, D. Azulay, I. Balberg, O. Millo, O. Cojocar-Miredin, D. Barragan-Yani, K. Albe, J. Haarstrich, C. Ronning, *Physica Status Solidi RRL* **10**, 363 (2016).
- [17] R. Herberholz, U. Rau, H. W. Schock, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, K. W. Benz, D. Cahen, *The European Physical Journal of Applied Physics* **6**, 131 (1999).
- [18] T. Negami, N. Kohara, M. Nishitani, T. Wada, T. Hirao, *Journal of Applied Physics* **67**, 825 (1995).
- [19] J. C. Mikkelsen, *Journal of Electronic Materials* **6**, 541 (1981).
- [20] S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, *Physical Review B* **57**, 9642 (1998).
- [21] S. H. Wei, S. B. Zhang, A. Zunger, *Applied Physics Letters* **72**, 3199 (1998).
- [22] H. Neumann, *Crystal Research and Technology* **18**, 901 (1983).
- [23] S. H. Wei, S. B. Zhang, A. Zunger, *Journal of Applied Physics* **85**, 7214 (1999).

- [24] H. J. Möller, *Solar Cells* **31**, 77 (1991).
- [25] C. Rincon, C. Bellabarba, J. Gonzales, G. S. Perez, *Solar Cells* **16**, 335 (1986).
- [26] I. V. Bodnar, A. P. Bologa, B. V. Korzun, *Physica Status Solidi (b)* **109**, K31 (1982).
- [27] S. H. Wei, A. Zunger, *Journal of Applied Physics* **78**, 3846 (1995).
- [28] M. Turcu, I. M. Kötschau, U. Rau, *Applied Physics A* **73**, 769 (2001).
- [29] T. J. Coutts, C. R. Osterwald, *Solar Cells* **22**, 195 (1987).
- [30] S. J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, Academic Press, New York (1981).
- [31] J. Tauc, *Reviews of Modern Physics* **29**, 308 (1957).
- [32] J. Mandelkorn, J. H. Lamneck, *Journal of Applied Physics* **44**, 4785 (1973).
- [33] A. Pawlikiewicz, S. Guha, *IEEE Transactions on Electronic Devices* **37**, 403 (1990).
- [34] M. A. Contreras, J. Tuttle, A. Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan, S. Asher, A. Franz, J. Keane, L. Wang, R. Noufi, *Proceedings of the 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* S. 68 (1994).
- [35] B. I. Shklovskii, A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer Verlag, Heidelberg (1984).
- [36] H. Leamy, G. Pike, C. Seager, Herausgeber, *Grain Boundaries in Semiconductors*, North-Holland, New York (1982).
- [37] M. A. Green, *Journal of Applied Physics* **80**, 1515 (1996).
- [38] P. P. Altermatt, G. Heiser, *Journal of Applied Physics* **91**, 4271 (2002).
- [39] I. Sanyal, K. K. Chattopadhyay, S. Chaudhuri, A. K. Pal, *Journal of Applied Physics* **70**, 841 (1991).

- [40] P. Guha, S. N. Kundu, S. Chaudhuri, A. K. Pal, *Materials Chemistry and Physics* **74**, 192 (2002).
- [41] C. H. Champness, H. Du, I. Shih, in *Proceedings of the 29th IEEE Conference*, S. 732, IEEE, Piscataway (2002).
- [42] W. Bollmann, *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, Springer Verlag, Berlin (1970).
- [43] D. Abou-Ras, S. Schorr, H. W. Schock, *Journal of Applied Crystallography* **40**, 841 (2007).
- [44] Y. Yan, K. M. Jones, C.-S. Jiang, X. Z. Wu, R. Noufi, M. M. Al-Jassim, *Physica B* **401**, 25 (2007).
- [45] Y. Yan, C.-S. Jiang, R. Noufi, S. H. Wei, H. R. Moutinho, M. M. Al-Jassim, *Physical Review Letters* **99**, 235504 (2007).
- [46] N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, Y. Hashimoto, T. Wada, *Applied Physics Letters* **71**, 835 (1997).
- [47] K. Granath, M. Bodegard, L. Stolt, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **60**, 279 (2000).
- [48] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, T. van Buuren, C. Bostedt, S. Kakar, L. J. Terminello, M. M. Grush, Callcot T. A, F. J. Himpsel, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, W. Riedl, F. Karg, *Surface and Interface Analysis* **30**, 459 (2000).
- [49] D. W. Niles, M. M. Al-Jassim, K. Ramanathan, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **17**, 291 (1999).
- [50] D. Cahen, R. Noufi, *Applied Physics Letters* **54**, 558 (1989).
- [51] L. Kronik, D. Cahen, H. W. Schock, *Advanced Materials* **10**, 31 (1998).
- [52] L. Kronik, U. Rau, J.-F. Guillemoles, D. Braunger, H. W. Schock, D. Cahen, *Thin Solid Films* **361**, 353 (2000).
- [53] C. Persson, A. Zunger, *Physical Review Letters* **91**, 266401 (2003).

- [54] C. Persson, A. Zunger, Applied Physics Letters **87**, 211904 (2005).
- [55] J. E. Jaffe, A. Zunger, Physical Review B **64**, 241304(R) (2001).
- [56] D. Liao, A. Rockett, Journal of Applied Physics **91**, 1978 (2002).
- [57] S. B. Zhang, S. H. Wei, Physical Review B **65**, 081402 (2002).
- [58] M. J. Hetzer, Y. M. Strzhemechny, M. Gao, M. A. Contreras, A. Zunger, L. J. Brillson, Applied Physics Letters **86**, 162105 (2005).
- [59] M. J. Hetzer, Y. M. Strzhemechny, M. Gao, S. Goss, M. A. Contreras, A. Zunger, L. J. Brillson, Journal of Vacuum Science & Technology B **24(4)**, 1739 (2006).
- [60] S. Siebentritt, S. Sadewasser, M. Wimmer, C. Leendertz, T. Eisenbarth, M. Ch. Lux-Steiner, Physical Review Letters **97(14)**, 146601 (2006).
- [61] D. Rudmann, *Effects of sodium on growth and properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films and solar cells*, Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zürich (2004).
- [62] A. Luque, S. Hegedus, Herausgeber, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 2nd edition edition (2011).
- [63] W. N. Shafarman, J. Zhu, Thin Solid Films **361-362**, 473 (2000).
- [64] W. S. Chen, J. M. Stewart, B. J. Stanbery, W. E. Devaney, R. A. Mickelsen, Proceedings of the 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, LA, May 4-8 S. 1445 (1987).
- [65] R. Klenk, T. Walter, H. W. Schock, D. Cahen, Advanced Materials **5**, 114 (1993).
- [66] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Contreras, R. Noufi, A. M. Hermann, Applied Physics Letters **65** (1994).
- [67] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, M. H. Bode, A. Franz, A. L. Tennant, M. A. Contreras, R. Noufi, D. G. Jensen, A. M. Hermann, Solar Energy Materials & Solar Cells **41/42**, 247 (1996).

- [68] T. Dullweber, O. Lundberg, M. Malmström, M. Bodegård, L. Stolt, U. Rau, H. W. Schock, J. H. Werner, *Thin Solid Films* **387**, 11 (2001).
- [69] G. Voorwinden, R. Kniese, M. Powalla, *Thin Solid Films* **431-432**, 538 (2003).
- [70] G. Voorwinden, R. Kniese, P. Jackson, M. Powalla, Proceedings of the 22th EU PVSEC, Milan, Italy S. 2115 (2007).
- [71] M. Powalla, G. Voorwinden, D. Hariskos, P. Jackson, R. Kniese, *Thin Solid Films* **517**, 2111 (2009).
- [72] H. B. Webb, E. W. Williams, *Semiconductors and Semimetals*, volume 8, Academic Press, New York (1972).
- [73] N. Rega, *Photolumineszenz von epitaktischen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten*, Dissertation, Freie Universität Berlin (2004).
- [74] A. V. Mudryi, I. V. Bodnar, V. F. Gremenok, I. A. Victorov, A. I. Patuk, I. A. Shakin, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **53**, 247 (1998).
- [75] N. Rega, S. Siebentritt, J. Albert, S. Nishiwaki, A. Zajogin, M. Ch. Lux-Steiner, R. Kniese, M. J. Romero, *Thin Solid Films* **480**, 286 (2005).
- [76] J. M. Eagles, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **16**, 76 (1960).
- [77] I. Dirnstorfer, M. Wagner, D. M. Hofmann, M. D. Lapert, F. Karg, B. K. Meyer, *Physica Status Solidi (a)* **168**, 163 (1998).
- [78] A. Bauknecht, S. Siebentritt, J. Albert, M. Ch. Lux-Steiner, *Journal of Applied Physics* **89(8)**, 4391 (2001).
- [79] D. K. Ferry, *Semiconductor Transport*, Taylor and Francis, London (2000).
- [80] H. Morkoc, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, volume Volume 2: Electronic and Optical Processes in Nitrides, Wiley VCH, Weinheim (2008).
- [81] S. Siebentritt, N. Rega, A. Zajogin, M. Ch. Lux-Steiner, *Physica Status Solidi (c)* **1(9)**, 2304 (2004).

- [82] S. Zott, K. Leo, M. Ruckh, H. W. Schock, *Applied Physics Letters* **68**, 1144 (1996).
- [83] M. Tanda, S. Manaka, A. Yamada, M. Konagai, K. Takahashi, *Japanese Journal of Applied Physics* **32**, 1913 (1993).
- [84] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York (1975).
- [85] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, W. M. Augustyniak, *Physical Review* **140**, 202 (1965).
- [86] K. Colbow, K. Yuen, *Canadian Journal of Physics* **50**, 1518 (1972).
- [87] A. Helbig, T. Kirchartz, R. Schaeffler, J. H. Werner, U. Rau, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94**, 979 (2010).
- [88] T. Weber, E. Benfares, S. Krauter, P. Grunow, *Proceedings of the 25th EU PVSEC, Valencia, Spain* S. 3169 (2010).
- [89] R. Ebner, S. Zamini, G. Ujvarj, *Proceedings of the 25th EU PVSEC, Valencia, Spain* S. 333 (2010).
- [90] L. Gütay, G. H. Bauer, *Thin Solid Films* **517**, 2222 (2009).
- [91] D. Abou-Ras, J. Dietrich, J. Kavalakkatt, M. Nichterwitz, S. S. Schmidt, C. T. Koch, R. Caballero, J. Klaer, T. Rissom, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **95**, 1452 (2011).
- [92] K. Bohte, G. H. Bauer, T. Unold, *Thin Solid Films* **403-404**, 453 (2002).
- [93] L. Gütay, C. Lienau, G. H. Bauer, *Applied Physics Letters* **97**, 052110 (2010).
- [94] O. Neumann, *Spectrally and spatially resolved photoluminescence: lateral fluctuations and depth profiles of Cu(In,Ga)Se₂ absorbers*, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (2013).
- [95] Y.M. Strzhemechny, P.E. Smith, S.T. Bradley, D.X. Liao, A. A. Rockett, K. Ramanathan, L. J. Brillson, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **20(6)**, 2441 (2002).

- [96] A. Rockett, D. Liao, J. T. Heath, J. D. Cohen, Y. M. Strzhemechny, L. J. Brillson, K. Ramanathan, W. N. Shafarman, *Thin Solid Films* **431**, 301 (2003).
- [97] M. J. Romero, K. M. Jones, J. Abu-Shama, Y. Yan, M. M. Al-Jassim, R. Noufi, P. Sheldon, *Applied Physics Letters* **83**, 4731 (2003).
- [98] S. Siebentritt, I. Beckers, T. Riemann, J. Christen, A. Hoffmann, M. Dworzak, *Applied Physics Letters* **86**, 091909 (2005).
- [99] N. Ott, G. Hanna, U. Rau, J. H. Werner, H. P. Strunk, *Journal of Physics - Condensed Matter* **16**, 85 (2003).
- [100] G. Hanna, T. Glatzel, S. Sadewasser, N. Ott, H. P. Strunk, U. Rau, J. H. Werner, *Applied Physics A* **82**, 1 (2006).
- [101] D. Abou-Ras, C. T. Koch, V. Kustner, P. A. van Aken, U. Jahn, M. A. Contreras, R. Caballero, C. A. Kaufmann, R. Scheer, T. Unold, H. W. Schock, *Thin Solid Films* **517**, 2545 (2009).
- [102] K. Kanaya, S. Okayama, *Journal of Physics D: Applied Physics* **5**, 43 (1972).
- [103] J. Haarstrich, *Interface modification by ion implantation and optical characterization of high efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2011).
- [104] C. M. Parish, P.E. Russel, *Scanning Cathodoluminescence Microscopy, Advances in Imaging and Electron Physics*, Elsevier Academic Press Inc., San Diego (2007).
- [105] E. O. Kane, *Physical Review* **131**, 79 (1963).
- [106] T. N. Morgan, *Physical Review* **139**, A343 (1965).
- [107] A. P. Levanyuk, V. V. Osimov, *Soviet Physics Semiconductors* **7**, 721 (1973).
- [108] S. Siebentritt, N. Papathanasiou, M. Ch. Lux-Steiner, *Physica B* **376-377**, 831 (2006).

- [109] B. I. Shklovskii, A. L. Efros, Soviet Physics JETP-USSR **33**, 468 (1973).
- [110] J. K. Larsen, K. Burger, L. Gütay, S. Siebentritt, Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference S. 396 (2011).
- [111] S. A. Schumacher, J. R. Botha, V. Alberts, Journal of Applied Physics **99**, 063508 (2006).
- [112] H. G. Brühl, G. Kühn, Solid State Communications **34**, 225 (1980).
- [113] H. G. Brühl, H. Neumann, T. Pfeiffer, G. Kühn, Physica Status Solidi (a) **66**, 597 (1981).
- [114] P. Kistaiah, Y. C. Venudhar, K. Sathyanarayana Murthy, L. Iyengar, K. V. Krishna Rao, Journal of Physics D: Applied Physics **14**, 1311 (1981).
- [115] S. Shirakata, S. Chichibu, Journal of Applied Physics **79**, 2043 (1996).
- [116] C. H. Lei, A. A. Rockett, I. M. Robertson, N. Papathanasiou, S. Siebentritt, Journal of Applied Physics **100**, 114915 (2006).
- [117] C.-M. Li, C.-H. Lei, I. M. Robertson, A. Rockett, Compound Semicond. Photovoltaics **763**, 169 (2003).
- [118] J. Dietrich, D. Abou-Ras, T. Rissom, T. Unold, H. W. Schock, C. Boit, IEEE Journal of Photovoltaics **2**, 364 (2012).
- [119] D. Liao, *{112} Surfaces of Cu(In,Ga)Se₂*, Dissertation, Department of Materials Science and Engineerig, University of Illinois (2003).
- [120] S. Niki, Y. Makita, A. Yamada, O. Hellman, P. J. Fons, A. Obara, Y. Okada, R. Shioda, H. Oyanagi, T. Kurafuji, S. Chichibu, H. Nakanishi, Journal of Crystal Growth **150**, 1201 (1995).
- [121] G. Brown, V. Faifer, A. Pudov, S. Anikeev, E. Bykov, M. A. Contreras, J. Wu, Applied Physics Letters **96**, 022104 (2010).
- [122] R. Scheer, C. Knieper, L. Stolt, Applied Physics Letters **67**, 3007 (1995).

- [123] R. Scheer, M. Wilhelm, H. J. Lawrence, H. W. Schock, L. Stolt, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **49**, 299 (1997).
- [124] B. Sieber, C. M. Ruiz, V. Bermudez, *Superlattices and Microstructures* **45**, 161 (2009).
- [125] G. H. Döhler, *Physica Status Solidi (b)* **45**, 705 (1971).
- [126] C. Gourdon, P. Lavallard, *Physica Status Solidi (b)* **153**, 641 (1989).
- [127] S. Permogorov, A. Resnitskii, S. Yu. Verbin, V. A. Bonch-Bruевич, *Zh. eksper. teor. Fiz* **38**, 22 (1983).
- [128] E. I. Rashba, G. E. Gurgenishvili, *Fiz. tverd. Tela* **4**, 1029 (1962).
- [129] M. Müller, S. Ribbe, T. Hempel, F. Bertram, J. Christen, W. Witte, S. Paetel, M. Powalla, *Thin Solid Films* **535**, 270 (2013).
- [130] G. H. Bauer, S. J. Heise, S. Knabe, O. Neumann, R. Brüggemann, D. Harkos, W. Witte, *Energy Procedia* **10**, 208 (2011).
- [131] M. Bouttemy, P. Tran-Van, I. Gerard, T. Hildebrandt, A. Causier, J. L. Pelouard, G. Dagher, Z. Jehl, N. Naghavi, G. Voorwinden, B. Dimmler, M. Powalla, J. F. Guillemoles, D. Lincot, A. Etcheberry, *Thin Solid Films* **519**, 7207 (2011).
- [132] S. M. Wasim, *Solar Cells* **16**, 289 (1986).
- [133] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, H. W. Schock, *Journal of Applied Physics* **73**, 2902 (1993).
- [134] H. Hönig, Ch.-H. Fischer, A. Grimm, B. Johnson, C. A. Kaufmann, R. Caballero, I. Lauer mann, M. Ch. Lux-Steiner, *Journal of Applied Physics* **107**, 113540 (2010).
- [135] H. Zhao, M. Kumar, C. Persson, *Physica Status Solidi (c)* **9**, 1600 (2012).
- [136] V. F. Kovalenko, G. P. Peka, L. G. Shepel, *Physica Status Solidi (a)* **66**, 407 (1981).

- [137] M. K. Carpenter, H. H. Streckert, A. B. Ellis, *Journal of Solid State Chemistry* **45**, 51 (1982).
- [138] V. I. Osinskii, S. A. Malyshev, M. P. Tyzhkov, *Physica Status Solidi (a)* **74**, 43 (1982).
- [139] P. Drude, *Annalen der Physik* **506(3)**, 566 (1900).
- [140] M. Müller, D. Abou-Ras, T. Rissom, F. Bertram, J. Christen, *Journal of Applied Physics* **115**, 023514 (2014).
- [141] C. A. Kaufmann, T. Unold, D. Abou-Ras, J. Bundesmann, A. Neisser, R. Klenk, R. Scheer, K. Sakurai, H. W. Schock, *Thin Solid Films* **515**, 6217 (2007).
- [142] S. I. Wright, M. M. Nowell, *Microscopy and Microanalysis* **12**, 72 (2006).
- [143] C. A. Kaufmann, R. Caballero, T. Unoldand, R. Hesse, R. Klenk, S. Schorr, M. Nichterwitz, H. W. Schock, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93**, 859 (2009).
- [144] R. Caballero, V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, C. A. Kaufmann, J. Alvarez-Garcia, A. Eicke, L. Calvo-Barrio, A. Perez-Rodriguez, H. W. Schock, J. R. Morante, *Acta Materialia* **58**, 3468 (2010).
- [145] M. A. Contreras, I. Repins, W. K. Metzger, M. Romero, D. Abou-Ras, *Physica Status Solidi (a)* **206**, 1042 (2009).
- [146] D. Abou-Ras, B. Schaffer, M. Schaffer, S. S: Schmidt, R. Caballero, T. Unold, *Physical Review Letters* **108**, 075502 (2012).
- [147] J. Keller, R. Schlesiger, I. Riedel, J. Parisi, G. Schmitz, A. Avellan, T. Dabilbor, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **117**, 592 (2013).
- [148] D. Abou-Ras, S. S. Schmidt, R. Caballero, T. Unold, H. W. Schock, C. T. Koch, B. Schaffer, P. P. Choi, O. Cojocar-Miredin, *Advanced Energy Materials* **2**, 992 (2012).
- [149] M. Nichterwitz, D. Abou-Ras, K. Sakurai, J. Bundesmann, T. Unold, R. Scheer, H. W. Schock, *Thin Solid Films* **517**, 2554 (2009).

- [150] M. Kawamura, T. Yamada, N. Suyama, A. Yamada, M. Konagai, Japanese Journal of Applied Physics **49**, 062301 (2010).
- [151] J. Kavalakkatt, D. Abou-Ras, J. Haarstrich, C. Ronning, M. Nichterwitz, R. Caballero, T. Rissom, T. Unold, R. Scheer, H. W. Schock, Journal of Applied Physics **115**, 014504 (2014).
- [152] W. Seifert, D. Amkreutz, T. Arguirov, M. Krause, M. Schmidt, Solid State Phenomena **116**, 178 (2011).
- [153] M. Nacke, M. Allardt, P. Checkhonin, E. Hieckmann, W. Skrotzki, J. Weber, Journal of Applied Physics **115**, 163511 (2014).
- [154] M. Kittler, W. Seifert, V. Higgs, Physica Status Solidi (a) **137**, 327 (1993).
- [155] B. G. Mendis, L. Bowen, Q. Z. Jiang, Applied Physics Letters **97**, 092112 (2010).
- [156] R. Kniese, M. Powalla, U. Rau, Thin Solid Films **517**, 2357 (2009).
- [157] W. K. Metzger, I. L. Repins, M. Romero, P. Dippo, M. A. Contreras, R. Noufi, D. Levi, Thin Solid Films **517**, 2360 (2009).
- [158] M. Noltemeyer, F. Bertram, T. Hempel, B. Bastek, A. Polyakov, J. Christen, M. Brandt, M. Lorenz, M. Grundmann, Journal of Materials Research **27**, 2225 (2012).
- [159] M. Noltemeyer, F. Bertram, T. Hempel, B. Bastek, A. Polyakov, J. Christen, M. Brandt, M. Lorenz, M. Grundmann, Proceedings SPIE **8263**, 7 (2012).

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt, nicht anderweitig zu Prüfungszwecken vorgelegt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Sämtliche wissentlich verwendete Textausschnitte, Zitate oder Inhalte anderer Verfasser wurden ausdrücklich als solche gekennzeichnet.

Magdeburg, den 20. Oktober 2017

Dipl.-Phys. Mathias Müller