

Dotierung von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit Natrium und Kalium zur Steigerung des Wirkungsgrads

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für
Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Anke Lämmle
geb. in Leutkirch im Allgäu

Tag der mündlichen Prüfung: 12.03.2015

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. Michael Powalla
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Hans-Werner Schock

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Cu(In,Ga)Se ₂ -Dünnschichtsolarzellen	5
2.1.1 Aufbau und Funktion	5
2.1.2 Eigenschaften des Verbindungshalbleiters Cu(In,Ga)Se ₂	6
2.2 Alkalimetalle in Cu(In,Ga)Se ₂ - Schichten und Solarzellen	9
2.2.1 Natrium in Cu(In,Ga)Se ₂ - Schichten und Solarzellen	9
2.2.2 Andere Alkalimetalle in Cu(In,Ga)Se ₂ - Schichten und Solarzellen	10
2.3 Diffusion in Festkörpern	11
2.3.1 Die Fickschen Diffusionsgesetze	11
2.3.2 Diffusion in Polykristallen	13
2.3.3 Diffusionsmechanismen	16
2.3.4 Atomistische Beschreibung der Diffusion	18
3 Präparative und analytische Methoden	21
3.1 Probenpräparation	21
3.1.1 Auswahl geeigneter alkalifreier Substrate	21
3.1.2 Herstellung der Cu(In,Ga)Se ₂ -Schichten und Solarzellen	23
3.1.3 Nachbehandlung der Cu(In,Ga)Se ₂ -Schichten mit Alkalihalogeniden und elementarem Natrium	26
3.2 Strukturelle und chemische Charakterisierungsmethoden	30
3.2.1 Sekundärionen- (SIMS) und Sekundärneutralteilchenmassenspektrome- trie (SNMS)	30
3.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	36
3.2.3 Raman-Spektroskopie	36
3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	37
3.2.5 Atomsondentomographie (APT)	37

3.3	Elektrische- und optoelektronische Charakterisierungsmethoden	38
3.3.1	Leitfähigkeitsmessung in Abhängigkeit von der Temperatur	39
3.3.2	Stromdichte-Spannungs-Charakteristik (jV)	40
3.3.3	Externe Quanteneffizienzmessung (EQE)	41
3.3.4	Kapazitäts-Spannungs-Messung (CV)	42
4	Natriumdifusion in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten	43
4.1	Eindiffusion von Natrium in Cu(In,Ga)Se ₂ -Schichten durch Natriumfluorid-Nachbehandlung	44
4.1.1	Verwendete CIGS-Schichten und Natriumfluorid Nachbehandlung	44
4.1.2	Verbleib des Fluorids	46
4.1.3	Natriumdifusionsprofile in Cu(In,Ga)Se ₂ -Schichten und Bestimmung der Natriumdifusionskoeffizienten D_{Na}	48
4.1.4	Resultierende räumliche Verteilung der Natriumkonzentration in der Cu(In,Ga)Se ₂ -Schicht nach der NaF-PDT	58
4.1.5	Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Diffusionsmechanismus der Na-Diffusion in polykristallinen Cu(In,Ga)Se ₂ -Schichten	61
4.2	Eindiffusion von Natrium in Cu(In,Ga)Se ₂ -Schichten mit Hilfe von elementarem Natrium	65
4.2.1	Verteilung der Natriumkonzentration über der CIGS-Schichttiefe und Einfluss auf die CIGS-Zusammensetzung	67
4.2.2	Raman-Spektroskopie der mit elementarem Na dotierten und undotierten Cu(In,Ga)Se ₂ -Schicht	70
4.3	Zusammenfassung	72
5	Dotierung von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit Natrium	75
5.1	Na-Dotierung der Cu(In,Ga)Se ₂ -Schicht mit Hilfe von NaF und elementarem Na	75
5.2	Leitfähigkeit von Cu(In,Ga)Se ₂ -Schichten in Abhängigkeit von der Na-Konzentration	79
5.3	Einfluss der NaF-Schichtdicke und der NaF-Quellentemperatur auf die Cu(In,Ga)Se ₂ -Solarzellen	88
5.4	Zusammenfassung	95
6	Dotierung von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit Kalium	97
6.1	Kaliumdiffusion in Cu(In,Ga)Se ₂ -Schichten	98
6.2	Dotierung von Natrium-freien Cu(In,Ga)Se ₂ -Schichten mit Kalium	99
6.2.1	K-Dotierung durch KF-Nachbehandlung	100
6.2.2	K-Dotierung durch KF-Nachbehandlung im Vergleich zur Dotierung mit Hilfe einer KF-Vorläuferschicht	103
6.3	Dotierung von Natrium-haltigen Cu(In,Ga)Se ₂ -Schichten mit Kalium	111
6.4	Zusammenfassung	117

7 Zusammenfassung und Ausblick	119
Literaturverzeichnis	123
Formelzeichen und Abkürzungen	129
Anhang	137
Veröffentlichungen	141
Danksagung	143

Kapitel 1

Einleitung

Die Photovoltaik trug im Jahr 2014 mit einem Anteil von ca. 6,3% (32,8 TWh) zur Nettostromproduktion in Deutschland bei [1]. Derzeit dominieren Siliziumsolarmodule sowohl den deutschen als auch den weltweiten Markt. Obwohl deren Preise in den letzten Jahren stark gesunken sind ist deren Herstellung mit hohen Produktionskosten durch hohen Material- und Energieaufwand verbunden. In der Dünnschichttechnologie liegt ein großes Potential, die Produktionskosten von Solarmodulen weiter zu senken und damit zusätzlich die Energierücklaufzeit zu verringern.

Das Material mit dem höchsten Wirkungsgrad in der Dünnschichttechnologie basiert auf dem Verbindungshalbleiter Cu(In,Ga)Se_2 (kurz: CIGS). Dessen Laborwirkungsgrad liegt bei 21,7% [2] und hat somit die polykristallinen Siliziumsolarmodule mit einem Wirkungsgrad von 20,8% [3] überholt. Zudem weist es ein hohes Potential auf, auch auf Modulebene die polykristalline Siliziumtechnik einzuholen.

Ein wesentlicher Prozessschritt bei der Herstellung hocheffizienter CIGS-Solarzellen und -Module ist die Dotierung der CIGS-Schicht mit Natrium [4, 5]. Wird eine zu große Menge ($> 0,5 \text{ at.}\%$ [4, 5]) an Natrium in die CIGS-Schicht eingebracht, nimmt der Wirkungsgrad der Solarzellen wieder ab. Folglich ist es für den Erfolg der Dünnschichttechnologie entscheidend, die CIGS-Schicht mit der richtigen Menge und einem optimierten Verfahren mit Natrium dotieren zu können. Gegenstand dieser Arbeit ist daher die Untersuchung der Natriumdifusion in CIGS-Schichten und die gezielte Dotierung der CIGS-Schicht mit Natrium.

Bei CIGS-Dünnschichtsolarmodulen auf Natronkalkglas diffundiert das Natrium während des CIGS-Wachstums aus dem Glas durch den Molybdän-Rückkontakt in die CIGS-Schicht [6]. Bei diesem Prozess ist die resultierende Natriumkonzentration in der CIGS-Schicht von verschiedenen Faktoren wie der Glasart, der Beschaffenheit des Rückkontaktes und der CIGS-Prozesstemperatur abhängig [7]. Dies macht eine gezielte Natrium-Dotierung sehr schwierig. Bei Verwendung von flexiblen Substraten wie Polyimidfolie oder Stahlfolie muss die Natrium-Dotierung auf anderem Wege erreicht werden. Hierbei führte das Abscheiden einer

Natriumfluoridschicht auf die bereits gewachsene CIGS-Schicht und anschließendes Eindiffundieren von Natrium durch Heizen (Nachbehandlung, engl.: Post Deposition Treatment, kurz: PDT) zur Effizienzsteigerung der Solarzellen [8].

Dennoch sind die Diffusionskinetik der Nachbehandlung und der Diffusionsmechanismus von Natrium in der CIGS-Schicht bisher noch nicht ausreichend untersucht. Ebenso wurde bei den bisherigen Untersuchungen des Natrium-Effekts das Natrium vor bzw. während des CIGS-Wachstums angeboten. In diesem Fall beeinflusst Natrium sowohl die CIGS-Kornstruktur und den Ga-Gradienten einerseits [9, 10, 11, 12] als auch die elektronischen Eigenschaften der CIGS-Schicht andererseits. Daher war es in früheren Untersuchungen nicht möglich die Auswirkungen von Natrium auf die CIGS-Struktur und auf die elektronischen Eigenschaften zu trennen. Im Gegensatz dazu wird in dieser Arbeit das Natrium erst nach der CIGS-Abscheidung eingebracht.

Insbesondere befasst sich die vorliegende Arbeit erstmals mit der gezielten Untersuchung der Natriumdifusion in CIGS-Schichten. Dabei wird die Diffusion entlang von Korngrenzen und im Kornvolumen getrennt untersucht. Anhand von Natrium-Diffusionsprofilen und der Aktivierungsenergie der Natriumdifusion werden Rückschlüsse auf den Diffusionsmechanismus von Natrium in der CIGS-Schicht gezogen.

Mit den Kenntnissen des atomaren Transports von Natrium in der CIGS-Schicht werden Natrium-freie CIGS-Schichten durch Natriumfluorid-Nachbehandlung gezielt mit Natrium dotiert und die Leitfähigkeit der CIGS-Schicht in Abhängigkeit von der Natriumkonzentration untersucht.

Zudem wurde neben Natrium die Wirkung von anderen Alkalimetallen bisher wenig untersucht [13, 14]. Neueste Erkenntnisse von Würz et al. [15] zeigen einen positiven Effekt von Kalium auf die CIGS-Solarzellen. In dieser Arbeit wird erstmals die Kalium-Dotierung alkalifreier CIGS-Schichten über eine Kaliumfluorid-Nachbehandlung (KF-PDT) realisiert. Im Weiteren konnte dadurch am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung durch die KF-PDT der Wirkungsgrad von 20,3% [16] auf 20,8% [17] gesteigert werden.

Im Grundlagenteil dieser Arbeit (**Kapitel 2**) werden der Aufbau der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle und deren elektrische Eigenschaften beschrieben. Im Speziellen wird die bisher bekannte Wirkung von Alkalimetallen auf die CIGS-Schicht und CIGS-Solarzellen vorgestellt. Abschließend werden die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten der Diffusion in Festkörpern erläutert.

In **Kapitel 3** werden die hier verwendeten Koverdampfungsprozesse zur Abscheidung von CIGS-Schichten sowie deren anschließende Dotierung mit Alkalimetallen beschrieben. Im zweiten Abschnitt des Kapitels werden verschiedene strukturelle, chemische, elektrische und optoelektronische Methoden zur Untersuchung der CIGS-Schicht und CIGS-Solarzellen vorgestellt.

Das Diffusionsverhalten von Natrium in Natrium-freien CIGS-Schichten wird in **Kapitel 4** untersucht und ein Modell zur Natriumdifffusion im CIGS-Gitter aufgestellt. Hierbei wird zwischen der Diffusion im Volumen und entlang der Korngrenzen unterschieden.

Die Wirkung von Natrium rein auf die elektrischen Eigenschaften der CIGS-Schicht wird in **Kapitel 5** vorgestellt. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit der CIGS-Schicht von der Natriumkonzentration ermöglicht Rückschlüsse auf die Wirkungsweise von Natrium in der CIGS-Schicht zu ziehen.

Ein weiterer Schwerpunkt ist die Optimierung der Natriumfluorid-Nachbehandlung im Hinblick auf die Solarzellenparameter.

Um den Effekt von Kalium unabhängig von Natrium zu untersuchen, wurden in der in **Kapitel 6** beschriebenen Versuchsreihe Natrium-freie CIGS-Schichten mit Kalium dotiert und die strukturellen, elektrischen und optoelektronischen Veränderungen der CIGS-Schicht untersucht. Darüber hinaus wird gezeigt, dass der Wirkungsgrad durch eine zusätzliche Kalium-Dotierung der Natrium-haltigen CIGS-Schichten deutlich gesteigert werden kann.

In **Kapitel 7** werden die wichtigsten Ergebnisse und Schlussfolgerungen dieser Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick für weiterführende Untersuchungen in diesem Themenfeld gegeben.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden auf die charakteristischen Eigenschaften der Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid ($\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, kurz: CIGS) Schicht und CIGS-Solarzellen eingegangen. Insbesondere wird hierbei die bisher bekannte Wirkung von Alkalimetallen auf die CIGS-Solarzellen betrachtet. Des Weiteren werden die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten der Diffusion in Festkörpern beschrieben.

2.1 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichtsolarzellen

2.1.1 Aufbau und Funktion

Der Aufbau einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle ist in Abbildung 2.1 a) anhand einer Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM) gezeigt. Als Substrat wird meist Natronkalkglas verwendet, ebenso kommt aber auch Stahl-, Titan- oder Polyimidfolie zum Einsatz. Bei Verwendung von Stahl- und Titan-Substraten können für CIGS-Solarzellen schädliche Elemente, wie Eisen [18, 19] Chrom, Nickel [20] oder Titan in die CIGS-Schicht diffundieren. Um dies zu verhindern wird zusätzlich eine Diffusionsbarriere, wie z. B. Aluminiumoxid (Al_2O_3) [21] oder Siliziumoxid (SiO_x) [19], benötigt.

Auf das Substrat wird durch Kathodenzerstäuben eine ca. 0,5 bis 2 μm dicke Molybdänschicht (Mo-Schicht) als Rückkontakt aufgebracht. Anschließend folgt eine p-leitende ca. 2 μm dicke CIGS-Halbleiterschicht, welche als lichtabsorbierende Schicht dient. Die in dieser Arbeit verwendeten CIGS-Schichten werden mittels Koverdampfung der Elemente Kupfer (Cu), Gallium (Ga), Indium (In) und Selen (Se) auf dem Rückkontakt hergestellt (Genaueres siehe Kapitel 3.1.2). Zwischen der CIGS- und Mo-Schicht bildet sich meist eine leitende Molybdänselenid (MoSe_2)-Schicht aus [22]. Auf die CIGS-Schicht folgt eine ca. 60 nm dicke Cadmiumsulfidschicht (CdS), welche nasschemisch abgeschieden wird und eine kathodenzerstäubte intrinsische Zinkoxidschicht (i-ZnO-Schicht) von ca. 40 nm Dicke. Als Frontkontakt wird hierauf eine mit Aluminium dotierte, transparente und leitende Zinkoxidschicht ($\text{ZnO}:\text{Al}$) abgeschieden. Zur Erhöhung der Stromsammlung können (Ni/Al/Ni) Kontaktfinger auf den 350

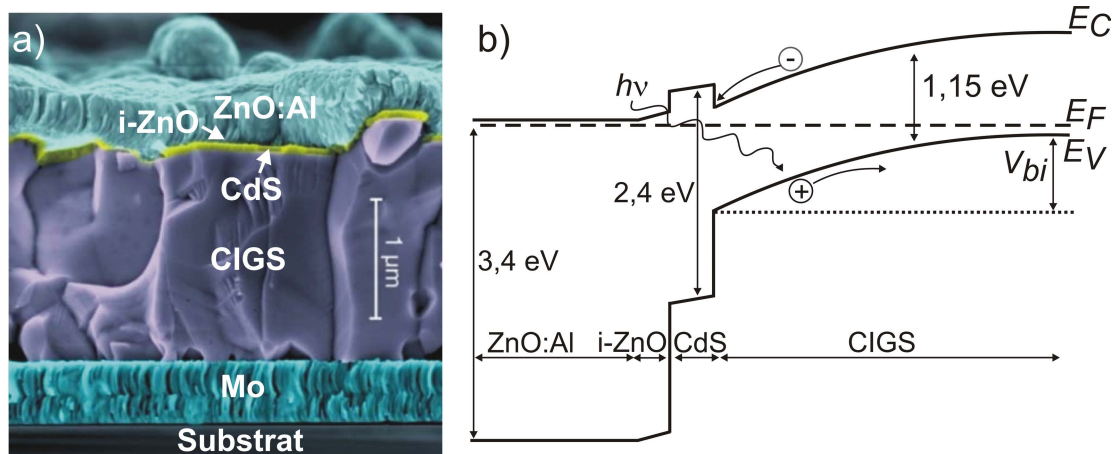


Abbildung 2.1: a) Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzelle. b) Bandverlauf einer Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzelle.

nm dicken Frontkontakt durch Elektronenstrahlverdampfen aufgebracht werden. Abbildung 2.1 b) zeigt den Bandverlauf einer CIGS-Solarzelle. Die Bandlücke E_g der ZnO-Schicht liegt bei 3,4 eV und die der Pufferschicht bei 2,4 eV. Bei einem Galliumgehalt von $x = 0,3$ beträgt die Bandlücke der CIGS-Schicht 1,15 eV. Sie kann durch Variation des Ga-Gehaltes gezielt variiert werden von $E_g = 1,02$ eV für reines CuInSe₂ (CIS, $x=0$) [23] bis zu $E_g = 1,69$ eV für reines CuGaSe₂ (CGS, $x=1$) [24]. Die n-dotierten CdS/ZnO-Schichten und die p-dotierte CIGS-Absorberschicht bilden einen pn-Übergang. Durch die unterschiedliche energetische Position der Leitungsbandkante der CdS-Schicht und der CIGS-Schicht entsteht am pn-Übergang eine Barriere für Elektronen [25]. Aufgrund der unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen in der CIGS-Absorberschicht und der CdS/ZnO-Schicht diffundieren aus der CdS/ZnO-Schicht Elektronen in die CIGS-Absorberschicht. Es bildet sich eine Raumladungszone (RLZ) aus, welche sich zum größten Teil innerhalb der CIGS-Absorberschicht befindet [26]. Unter Beleuchtung werden Elektronen vom höchsten Niveau des Valenzbandes E_V ins Leitungsband E_C angeregt. Im Valenzband bleiben positiv geladene Löcher zurück, die zum Rückkontakt diffundieren. Die Elektronen bewegen sich zur RLZ und werden dort durch das aus der RLZ resultierende eingebaute Potential V_{bi} weiter in die CdS/ZnO-Schicht beschleunigt.

2.1.2 Eigenschaften des Verbindungshalbleiters Cu(In,Ga)Se₂

Die CIGS-Absorberschicht ist ein Mischkristall aus den ternären Verbindungen CuInSe₂ (CIS) und CuGaSe₂ (CGS). Diese Verbindungen gehören zu der Gruppe der I-III-VI₂ Chalkopyrit Halbleiter [27]. Die Kristallstruktur der CIGS-Verbindung erhält man durch Verdoppelung der Zinkblendestruktur in c-Richtung, da das kubisch flächenzentrierte Untergitter jeweils aus den verschiedenen Metallionen In/Ga oder Cu besteht (siehe Abb. 2.2). Ebenso führt dies zu einer

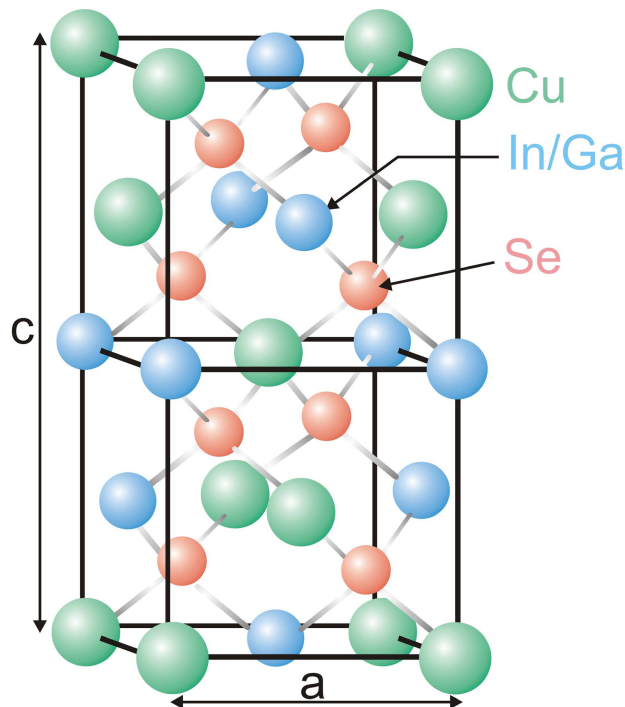


Abbildung 2.2: Einheitszelle der CIGS Chalkopyritstruktur.

tetragonalen Verzerrung, sodass $c \neq 2a$ ist. Die Metallatome In bzw. Ga und Cu sind jeweils von vier Se-Atomen umgeben. Jedes Se-Atom ist an 2 Cu-Atome und 2 In-Atome bzw. 2 Ga-Atome gebunden. Die Metallatome untereinander sind nicht gebunden.

Abbildung 2.3 zeigt das Phasendiagramm für die CIS-Verbindung entlang des quasibinären Schnittes mit den Grenzen In_2Se_3 und Cu_2Se [28]. Die in dieser Arbeit verwendeten CIGS-Schichten wurden je nach Herstellungsprozess bei einer maximalen Substrattemperatur von 500°C (Niedertemperaturprozess, kurz: NT) oder 600°C (Hochtemperaturprozess, kurz: HT) hergestellt. In diesem Temperaturbereich tritt die α -Phase bei einer Cu-Konzentration zwischen 22 at.% - 24,6 at.% auf. Bei einem höheren Kupferanteil bildet sich neben der α -Phase eine Kupfer(I)selenid (Cu_2Se)-Phase aus. Diese führt auf Grund der höheren Leitfähigkeit meist zum Kurzschluss der Solarzelle.

Bei einer geringeren Cu-Konzentration tritt neben der α -Phase eine weitere Phase auf. Diese wird als β -Phase bezeichnet und gehört zu den „Ordered Defect Compounds“ (ODC). Dieser Phase ordnet man unter anderem die Verbindungen CuIn_3Se_5 und CuIn_5Se_8 zu, welche sich durch Einbau von Defektcomplexen aus zwei Kupferleerstellen und einem Indiumion auf einem Kupferplatz ($2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$) bilden [29].

Durch Na wird der Stabilitätsbereichs der α -Phase entlang des quasi-binären Schnittes In_2Se_3 - Cu_2Se zu einer In- und Ga-reicheren Zusammensetzung [30] vergrößert (siehe Abb. 2.3, rote Markierung).

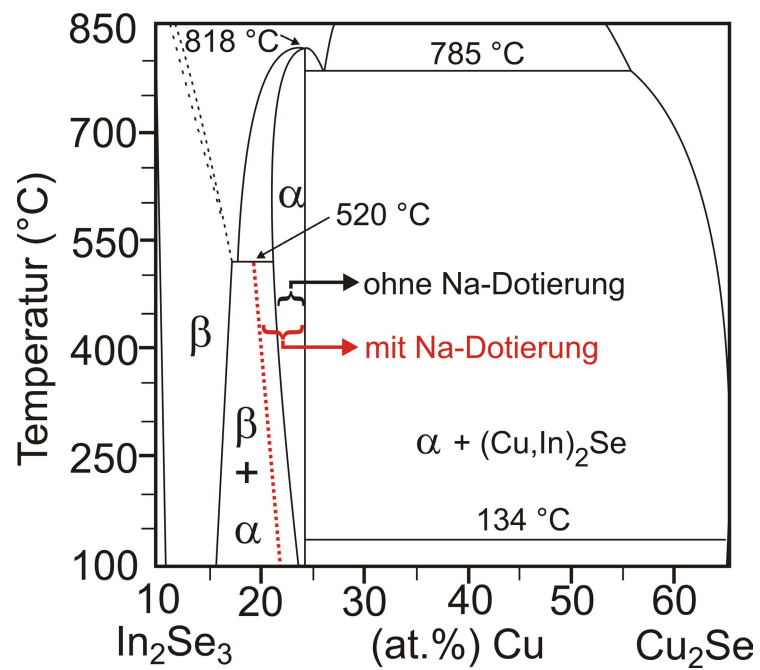


Abbildung 2.3: Phasendiagramm für CIS entlang des quasibinären Schnittes zwischen In_2Se_3 - Cu_2Se [28]. Durch Na wird der Existenzbereich der α -Phase hin zu einer In- und Ga-reicheren Zusammensetzung erweitert (rot gestrichelte Linie) [30].

2.2 Alkalimetalle in Cu(In,Ga)Se₂ - Schichten und Solarzellen

2.2.1 Natrium in Cu(In,Ga)Se₂ - Schichten und Solarzellen

Na ist ein wichtiges Dotierelement, um hocheffiziente CIGS-Solarzellen herzustellen. Dabei wurde gezeigt, dass eine Na-Konzentration zwischen 0,05 at.% und 0,5 at.% zu einer Verbesserung der Zelleigenschaften führt [4, 5]. Bei CIGS-Dünnschicht-Solarzellen auf Natronkalkglas diffundiert das Na während des CIGS Wachstums aus dem Glas durch den Mo-Rückkontakt in die CIGS-Schicht [6]. In diesen CIGS-Schichten werden meist Na-Konzentrationen zwischen 0,03 at.% und 0,45 at.% gefunden, was in etwa 10^{19} bzw. 10^{20} Atomen/cm³ entspricht [31, 32]. Werden andere Substrate wie bspw. Edelstahl, Titan oder Polyimidfolie verwendet, muss das Na auf anderem Wege eingebracht werden. Dabei kann Na auf den Rückkontakt in Form einer Natriumfluorid (NaF) Vorläuferschicht abgeschieden [33, 9] oder ein Na-haltiger Rückkontakt [34] verwendet werden. Alternativ kann Na oder eine Na-Verbindung während des CIGS Wachstums koverdampft [35, 9] oder die fertig prozessierte CIGS-Schicht mittels Nachbehandlung (engl.: post deposition treatment, kurz: PDT) mit NaF [8] mit Na versorgt werden.

Je nachdem wie das Na in die CIGS-Schicht einbracht wird, hat es einen anderen Einfluss auf die Eigenschaften der CIGS-Schicht und der CIGS-Solarzellen.

Einfluss von Natrium auf das Wachstum von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

Durch verschiedene Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das CIGS-Wachstum durch die Anwesenheit von Na beeinflusst wird. Dabei führt die Zufuhr von Na zur Aufweitung des Stabilitätsbereichs der α -Phase entlang des quasi-binären Schnittes In₂Se₃-Cu₂Se hin zu einer In und Ga reicheren Zusammensetzung [30] (siehe Abb. 2.3). Na führt zu einer kleineren CIGS-Körnung [9, 10, 12]. Ebenfalls wird die Interdiffusion der CIGS Elemente durch Na gehemmt. Dies führt zu einem steileren [Ga]/([Ga]+[In]) (GGI)-Verhältnis [10, 9, 12, 11], welches besonders deutlich bei CIGS Mehrstufen-Koverdampfungsprozessen oder bei CIGS Niedertemperatur-Koverdampfungsprozessen [11] ist. Hierbei wurde von Rudmann et al. [36, S. 146] angenommen, dass sich Na an den Korngrenzen (engl.: grain boundary, kurz: GB) ansammelt und somit eine höhere Aktivierungsenergie für die Diffusion der CIGS Elemente über die Korngrenzen hinweg benötigt wird. Ebenso zeigte sich eine Zunahme der <112>-Orientierung der CIGS-Schicht durch Na [12, 13, 37, 35, 33].

An CIGS-Oberflächen ist Na meist an Selen (Se) in Form von Na₂Se_{x(x=1-6, x≠5)} gebunden [31, 38].

Einfluss von Natrium auf die elektronischen Eigenschaften von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten und -Solarzellen

Neben dem veränderten CIGS-Wachstum bewirkt Na vor allem eine deutliche Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der CIGS-Schicht und somit der CIGS-Solarzelle. So wurde eine Zunahme der p-Leitfähigkeit der auf Natronkalkglas gewachsenen CIGS-Schichten beobachtet im Vergleich zu CIGS-Schichten, die auf Na-armen bzw. Na-freien Substraten gewachsen

wurden [39, 40].

Mit Na dotierte CIGS-Solarzellen zeigen eine deutliche Steigerung der Effizienz unabhängig davon, ob Na während des CIGS-Wachstums vorhanden ist oder nachträglich eingebracht wird [9]. Die Effizienzsteigerung ist hauptsächlich auf eine Erhöhung der Leerlaufspannung V_{oc} und eine Verbesserung des Füllfaktors FF zurückzuführen [8, 41, 10]. Na führt hierbei zu einer Erhöhung der Akzeptorkonzentration in der CIGS-Schicht von bis zu $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [42]. Diese ist in manchen Fällen mit einer Abnahme der Raumladungszonenweite w und damit geringeren Kurzschlussstromdichte j_{sc} verbunden [10]. In den letzten Jahren wurden verschiedene Modelle zur Erklärung des Na-Effekts postuliert. Hierbei kann zwischen der Wirkung an Korngrenzen und im CIGS-Volumen unterschieden werden.

Eine mögliche Ursache für die Steigerung der p-Leitfähigkeit ist die Passivierung von Selenleerstellen (V_{Se}) im Volumen [43, 44] und an Korngrenzen [45]. Diese stellen in CIS/CIGS-Schichten Donatoren dar. Kronik et al. [45] nahmen an, dass durch die Anwesenheit von Na eine erhöhte Chemisorption von Sauerstoffatomen stattfindet, welche die V_{Se} besetzen und somit zur Erhöhung der p-Leitfähigkeit führen [44, 43, 45].

Na kann aber auch direkt durch Einbau ins CIGS-Volumen zur Erhöhung der p-Leitfähigkeit beitragen. Innerhalb des CIGS-Volumens stellt Na auf In- und Ga-Plätzen einen Akzeptor im CIGS-Gitter dar und trägt somit zur Erhöhung der p-Leitfähigkeit bei [31]. Ebenso hat Na eine hohe Affinität Cu-Plätze zu besetzen, allerdings führt dies nicht zu einer Erhöhung der p-Leitfähigkeit in der CIGS-Schicht [31].

Es wurde gezeigt, dass Na-freie CIGS-Schichten einen höheren Anteil an In_{Cu} -Defekten besitzen als Na-haltige [13]. Es konnte ebenso gezeigt werden, dass Na eher auf Kupferleerstellen V_{Cu} eingebaut wird, als In [46]. Da In_{Cu} einen Donator darstellt trägt der Ersatz von In_{Cu} mit Na_{Cu} deutlich zur Erhöhung der p-Leitfähigkeit in CIGS-Schichten bei [46].

Rudmann et al. [36] nahm an, dass Na ebenso Defekte an Korngrenzen passiviert und nicht nur im CIGS-Volumen. Dies kann ein Grund für die guten CIGS-Solarzeleigenschaften trotz der hohen Korngrenzendichte in CIGS-Schichten sein [47]. Rau et al. vermuteten hierbei, dass durch die Passivierung von Defekten an Korngrenzen die Potentialbarriere Φ_b^{GB} an diesen gemindert wird, was zur Steigerung der Leitfähigkeit der CIGS-Schicht führt [47].

2.2.2 Andere Alkalimetalle in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ - Schichten und Solarzellen

Neben Na wurde auch der Einfluss von Lithium (Li), Kalium (K) und Cäsium (Cs) auf die Leitfähigkeit der CIGS-Schicht untersucht [13, 14, 15]. Der Vergleich von NaF-, KF- und CsF-Vorläuferschichten zeigte, dass Na zu einer deutlichen und K zu einer leichten Zunahme der Leitfähigkeit der CIGS-Schicht führt [13]. Im Gegensatz dazu konnte für Cs kaum eine Verbes-

serung beobachtet werden [13].

Ebenso zeigte die Verwendung einer LiF-Vorläuferschicht nur eine geringe Verbesserung in der Effizienz im Vergleich zu NaF-Vorläuferschichten [14]. CIGS-Solarzellen auf emaillierten Stahlsubstraten zeigten bessere Zelleigenschaften als die Referenzprobe auf Natronkalkglas [15]. Die Emailleschicht enthielt neben Na einen höheren Anteil an K als im Natronkalkglas enthalten ist. Es wurde gezeigt, dass die zusätzliche Dotierung durch K zu einer Steigerung der Zelleffizienz und der Nettoladungsträgerkonzentration führt [15]. Ebenso hemmt K die Interdiffusion der Elemente Cu, In und Ga während des CIGS-Wachstums [15].

2.3 Diffusion in Festkörpern

Da in dieser Arbeit der Diffusionsprozess von Alkalimetallen, insbesondere von Na, eingehender untersucht wird, sollen im folgenden die grundlegenden Diffusionsprozesse und -gesetze vorgestellt werden. Für weitere Informationen zum Diffusionsprozess wird auf Mehrer [48], Philibert [49], Paul et al. [50] und Crank [51] verwiesen.

2.3.1 Die Fickschen Diffusionsgesetze

Die Diffusion kann durch die Fickschen Gesetze beschrieben werden. Dazu betrachtet man den Teilchenstrom $Z(x, t)$, den man am Ort x zur Zeit t in einem isotropen Medium erhält. Diffundierende Teilchen können Atome, Moleküle oder Ionen sein. In eindimensionaler Betrachtung erhält man,

$$Z(x, t) = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \quad (2.1)$$

hierbei beschreibt $Z(x, t)$ den Teilchenstrom, D den Diffusionskoeffizienten und c die Teilchenkonzentration. Diese Zusammenhänge werden als das erste Ficksche Gesetz bezeichnet. Geht man davon aus, dass während des Diffusionsprozesses keine Teilchen erzeugt oder vernichtet werden, muss die zeitliche Änderung der Konzentration in einem bestimmten Volumen der Änderung des Teilchenstroms in und aus diesem Volumen entsprechen. Dieser Zusammenhang wird durch die Kontinuitätsgleichung beschrieben

$$\frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t}. \quad (2.2)$$

Dies setzt allerdings voraus, dass während des Diffusionsprozesses die diffundierenden Teilchen keine Reaktionen, bspw. mit intrinsischen Punktdefekten, eingehen. Verknüpft man das erste Ficksche Gesetz mit der Kontinuitätsgleichung so folgt daraus:

$$-\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right) \quad (2.3)$$

Diese Beziehung wird als das zweite Ficksche Gesetz oder auch als Diffusionsgleichung bezeichnet. In dieser Darstellung ist der Diffusionskoeffizient abhängig von der Zusammensetzung

des Mediums. In einem chemisch homogenen Medium kann die Diffusionsgleichung vereinfacht werden zu:

$$-\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

Lösungen der Diffusionsgleichung

Je nach dem, welche Anfangs- und Randbedingungen bei einem jeweiligen Diffusionsprozess vorliegen, gibt es verschiedene Lösungsansätze der Diffusionsgleichung. In diesem Abschnitt werden zwei Lösungen vorgestellt, welche in genau dieser oder leicht abgewandelter Form, hier angewandt werden. Weitere Lösungsansätze findet man auch bei Mehrer [48, S.37], Philibert [49, S.5] und Crank [51].

Dünnschichtlösung

In diesem Fall ist die Diffusionsquelle begrenzt und wird während des Diffusionsprozesses vollständig eindiffundiert.

$$c(x,0) = M\delta(x) \quad (2.5)$$

Hierbei stellt M die Menge der diffundierenden Teilchen pro Einheitsfläche dar und $\delta(x)$ bezeichnet die Deltafunktion. Die Diffusionsquelle befindet sich bei $x = 0$ und beginnt für $t > 0$ einzudiffundieren. Befindet sich die Diffusionsquelle direkt an der Oberfläche, kann sie nur in eine Richtung eindiffundieren und es folgt für die Lösung:

$$c(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) = \frac{2M}{\sqrt{\pi L}} \exp\left(\frac{-x^2}{L^2}\right). \quad (2.6)$$

Diese Lösung stellt eine Gaußverteilung mit der Diffusionslänge $L = 2\sqrt{Dt}$ dar.

Lösung für eine konstante Quelle

Hierzu betrachtet man folgende Anfangsverteilung der diffundierenden Teilchen.

$$\begin{aligned} c(x,t=0) &= C_0 \quad \text{für } x = 0 \\ c(x,t=0) &= 0 \quad \text{für } x > 0 \end{aligned}$$

Für $t > 0$ gelten die Randbedingungen:

$$\begin{aligned} c(x,t) &= C_0 \quad \text{für } x = 0 \\ \lim_{x \rightarrow \infty} c(x,t) &= 0 \quad \text{für } x \rightarrow \infty \end{aligned}$$

Um eine konstante Quelle zu beschreiben geht man von kontinuierlich verteilten, unendlich vielen, planaren Quellen dM mit infinitesimaler Dicke $d\xi$ aus.

$$dM = C_0 d\xi \quad (2.7)$$

Diffundiert die Menge einer solchen infinitesimalen Quelle in das Medium ($x > 0$), so entspricht die Lösung der zuvor beschriebenen Dünnschichtlösung (2.6). Um die Lösung für eine konstante Quelle zu erhalten, muss die Dünnschichtlösung über die Menge der infinitesimalen Quellen integriert werden.

$$c(x,t) = C_0 \int_0^{-\infty} \frac{\exp[-(x-\xi)^2/4Dt]}{2\sqrt{\pi Dt}} d\xi \quad (2.8)$$

Unter Verwendung der Substitution $\zeta = (x-\xi)/2\sqrt{Dt}$ und der komplementären Fehlerfunktion (engl.: „complementary error function“, kurz: erfc)

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z) \quad (2.9)$$

mit der Fehlerfunktion (engl.: „error function“, kurz: erf)

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\pi} \int_0^z \exp(-\zeta^2) d\zeta \quad (2.10)$$

erhält man als Lösung der Diffusionsgleichung mit einer konstanten Quelle die komplementäre Fehlerfunktion

$$c(x,t) = C_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (2.11)$$

2.3.2 Diffusion in Polykristallen

In einem Einkristall bzw. in einer epitaktisch gewachsenen Schicht tritt allein die Volumendiffusion auf. Hierbei findet die Diffusion über Fehlstellen im Gitter oder Zwischengitterplätze statt. Die Konzentrationsverteilung der diffundierenden Partikel kann hierbei, je nach Anfangsbedingungen, durch die in Abschnitt 2.3.1 dargestellten Lösungen, Gl. (2.6) und Gl. (2.11), der Diffusionsgleichung beschrieben werden.

Wie bereits zuvor in Kapitel 2.1.2 beschrieben, wächst die in dieser Arbeit untersuchte Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht polykristallin auf dem Molybdän-Rückkontakt auf. In polykristallinen Materialien gibt es verschiedene Diffusionswege. Neben der Volumendiffusion findet meist eine Diffusion entlang der Korngrenzen, Versetzungen und freien Oberflächen statt. Die verschiedenen Diffusionspfade weisen meist unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten auf. In vielen Materialien stellen Korngrenzen schnelle Diffusionswege dar.

Bei der Untersuchung der Diffusion in Polykristallen findet man verschiedene Diffusionstypen mit unterschiedlichen Parametern. Diese wurden von Harrison [52] in drei verschiedene Diffusionsregime, Typ A, Typ B und Typ C, unterteilt.

Typ A

In diesem Diffusionsregime übersteigt die Diffusionslänge $2\sqrt{D_V t}$ der Volumendiffusion die Kornbreite a_{GI} , sodass sich die Konzentrationen der Teilchen, welche aus der Korngrenze in die angrenzenden Körner diffundieren überlagern. In diesem Fall erhält man eine annähernd ebene

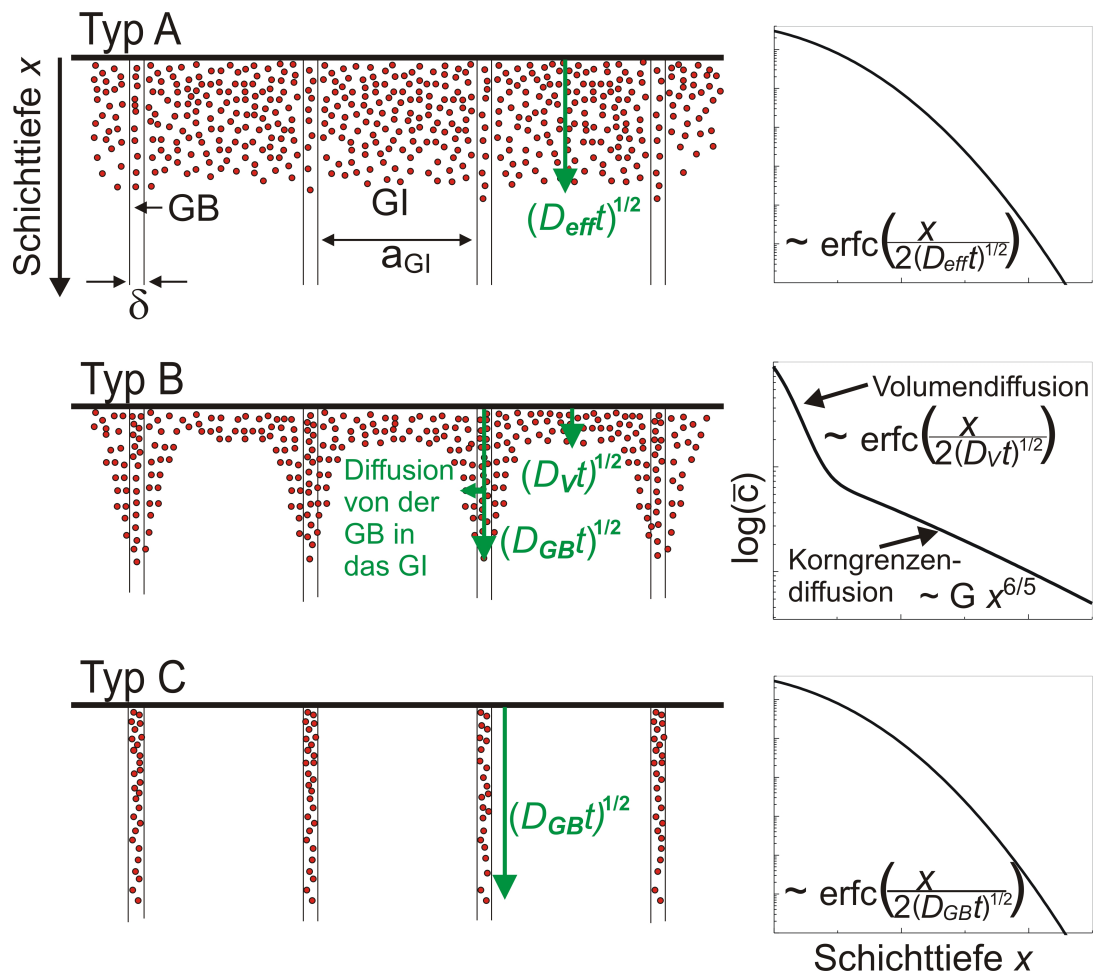


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der drei verschiedenen Diffusionstypen definiert von Harrison [52] (links) und die daraus resultierenden Diffusionsprofile in einem isotropen Medium (rechts). Die Diffusionstypen unterscheiden sich durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten entlang des Kornvolumens (GI) und der Korngrenze (GB) und der daraus resultierenden Konzentrationen im Kornvolumen und in der Korngrenze.

Diffusionsfront (siehe Abb. 2.4 Typ A, links). Die Bedingung für diesen Diffusionstyp lautet [50]:

$$\alpha \equiv \frac{s\delta}{2\sqrt{D_V t}} < 0,1 \quad (2.12)$$

Dieses Diffusionsregime wird in Diffusionsprozessen mit hohen Heiztemperaturen und/oder langen Heizzeiten und/oder kleiner Kornbreite erhalten. In einem homogenen Medium kann es durch die Fickschen Gesetze mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} , bestehend aus dem Volumendiffusionskoeffizient D_V und dem Korngrenzendiffusionskoeffizient D_{GB} , beschrieben werden.

Der Verlauf dieser Diffusionsprofile entspricht der Dünnschichtlösung oder der Lösung für eine konstante Quelle mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten (Abb. 2.4 Typ A, rechts).

Typ B

Um das Diffusionsregime Typ B zu untersuchen, muss die Heiztemperatur niedriger, sowie die Heizzeit kürzer sein im Vergleich zum Diffusionsregime Typ A. In diesem Diffusionsregime ist der Abstand zwischen den Korngrenzen und damit die Kornbreite a_{GI} größer als die Volumendiffusionslänge $2\sqrt{D_V t}$. Somit überlappen die Volumendiffusionsränder, welche durch Ausdiffusion von den Korngrenzen in die benachbarten Körner entstehen, nicht. Ebenso sind die Diffusionsränder um die Korngrenzen $2\sqrt{D_V t}$ größer als die Breite der Korngrenze δ (siehe Abb. 2.4 Typ B, links). Liegt keine Eigendiffusion vor, muss der Segregationsfaktor s mitberücksichtigt werden. Die Bedingungen für das Typ B Diffusionsregime lauten [50]:

$$\alpha \equiv \frac{s\delta}{2\sqrt{D_V t}} < 0,1 \quad (2.13)$$

$$\Lambda \equiv \frac{a_{GI}}{2\sqrt{D_V t}} > 1,5 \quad (2.14)$$

mit dem Volumendiffusionskoeffizienten D_V , der Heizzeit t und der Kornbreite a_{GI} . In diesem Diffusionsregime kann jede Korngrenze als isoliert betrachtet werden.

Diffusionsprofile in diesem Regime bestehen aus zwei Teilen. Der Teil nahe der Oberfläche entspricht der direkten Volumendiffusion und kann durch eine Gaußfunktion oder eine komplementäre Fehlerfunktion angepasst werden (Abb. 2.4 Typ B, rechts). Der hintere Teil entspricht der Diffusion entlang der Korngrenze, sowie der Ausdiffusion aus der Korngrenze mit lateraler Diffusion in die angrenzenden Körner und kann durch $G \cdot x^{6/5}$ angepasst werden (Abb. 2.4 Typ B, rechts) [48, S.221]. Dieser Sachverhalt wurde empirisch gefunden und der Exponent $6/5$ hat keine physikalische Bedeutung [48, S.221].

Typ C

Das Typ C Diffusionsregime wird bei ausreichend niedrigen Heiztemperaturen und/oder kurzen Heizzeiten erhalten. Hier tritt die Diffusion nur entlang der Korngrenzen auf, ohne Ausdiffusion aus der Korngrenze in die benachbarten Körner (Abb. 2.4 Typ C, links). Im Normalfall ist auch

die direkte Volumendiffusion vernachlässigbar. Hierfür muss folgende Bedingung erfüllt sein [50]:

$$\alpha \equiv \frac{s\delta}{2\sqrt{D_V t}} > 1. \quad (2.15)$$

Das Diffusionsprofil im Typ C entspricht bei einer Dünnschichtquelle der Gaußfunktion oder bei einer konstanten Quelle der komplementären Fehlerfunktion (Abb. 2.4 Typ C, rechts).

2.3.3 Diffusionsmechanismen

Direkter Zwischengittermechanismus

Der direkte Zwischengittermechanismus tritt auf, wenn die gelösten Fremdatome ausreichend kleiner sind als die Atome des Gitters, da genau dann diese die Gitteratome nur geringfügig von ihrem Gitterplatz verschieben. Die Diffusion findet hierbei ausschließlich von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz statt.

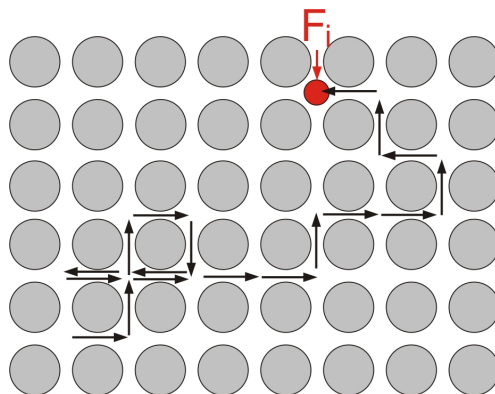


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des direkten Zwischengittermechanismus. Das im Zwischengitter gelöste Fremdatom F_i (rot) bewegt sich zwischen den Gitteratomen (grau).

Leerstellenmechanismus

Beim Leerstellenmechanismus dienen Leerstellen im Gitter als Transportweg. Im thermischen Gleichgewicht sind in jedem Kristall Leerstellen vorhanden. Diese diffundieren wie substitutionelle Fremdatome durch das Gitter. Befindet sich eine Leerstelle in nächster Nachbarschaft zu einem substitutionell gelösten Fremdatom F_s , so können diese einen Platzwechsel durchführen. Finden im Mittel mehrere Platzwechsel entlang einer Vorzugsrichtung statt, so kann sich ein substitutionell gelöstes Fremdatom F_s im Kristallgitter fortbewegen.

Die Leerstellendiffusion ist korrelationsbehaftet, d.h. nach jedem Platzwechsel zwischen einem substitutionell gelösten Atom F_s und einer Leerstelle besteht die Möglichkeit, dass diese erneut

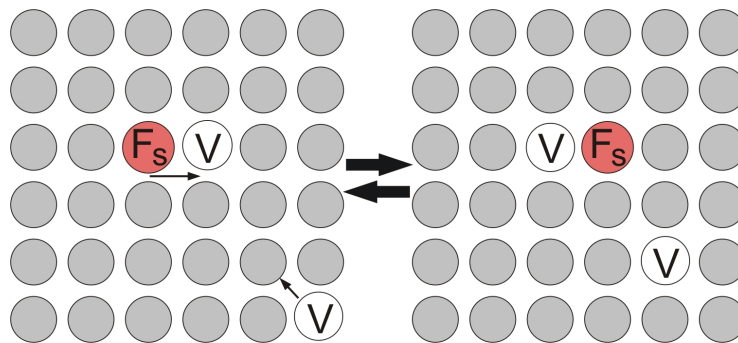


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Leerstellenmechanismus. Hierbei springt das substitutionelle Fremdatom F_s (rot) von Leerstelle \textcircled{V} zu Leerstelle. Ebenso wandern die Leerstellen \textcircled{V} durch das Gitter.

einen Platzwechsel durchführen. Die Geschwindigkeit des Diffusionsprozesses hängt hier vom langsamsten an der Diffusion beteiligten Partner ab.

Zwischengitteraustauschmechanismus

Falls eindiffundierende Fremdatome sowohl substitutionelle Gitterplätze als auch Zwischengitterplätze besetzen können, können diese über den Zwischengitteraustauschmechanismus diffundieren. Hierbei unterscheidet man zwischen dem dissoziativen Mechanismus und dem Kick-out Mechanismus. Beim dissoziativen Mechanismus diffundiert das Fremdatom über Zwischengitterplätze und nimmt anschließend den Gitterplatz einer Leerstelle ein (siehe Abb. 2.7).

Beim Kick-Out Mechanismus findet die Diffusion ebenfalls über Zwischengitterplätze statt.

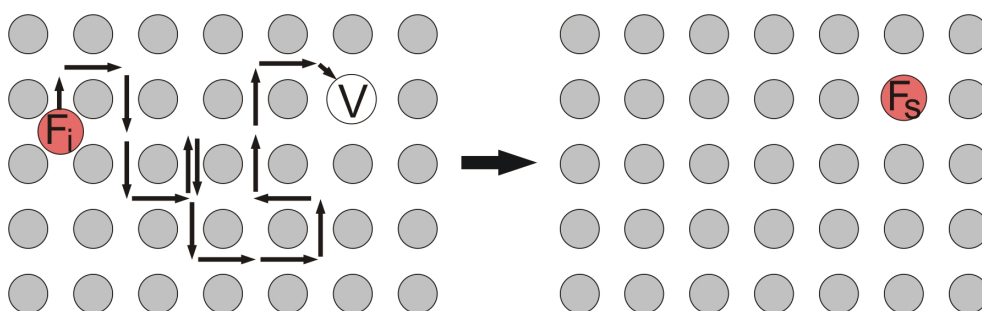


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des dissoziativen Mechanismus. Dabei wandert ein Fremdatom (rot) über Zwischengitterplätze im Gitter (grau), bis es auf eine Leerstelle \textcircled{V} trifft und diese besetzt. Die Leerstelle \textcircled{V} wandert ebenso durch das Gitter.

Hierbei verdrängt ein im Zwischengitter gelöstes Fremdatom F_i ein Atom von seinem Gitterplatz

auf einen Zwischengitterplatz und nimmt dessen Platz ein, wodurch es zum substitutionellen Fremdatom F_s wird und ein Eigenzwischengitteratom S_i entsteht (siehe Abb. 2.8). Die Diffu-

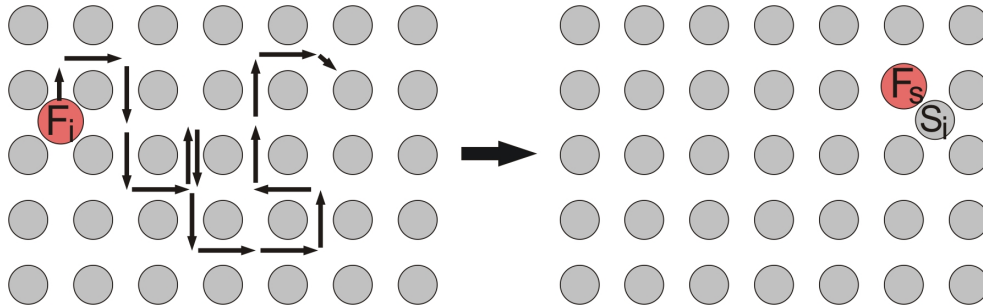


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Kick-Out-Mechanismus. Dabei wandert ein Fremdatom (rot) über Zwischengitterplätze im Gitter (grau) und nimmt durch Verdrängen eines Atoms (grau) seinen Gitterplatz ein.

sion über Zwischengitterplätze verläuft deutlich schneller als über substitutionelle Plätze, wie beim Leerstellenmechanismus. Daher ist die Diffusion über den Zwischengitter-Austausch-Mechanismus ebenfalls schneller als die Diffusion ausschließlich über Leerstellen. Allerdings ist die Löslichkeit auf Zwischengitterplätzen meist deutlich geringer im Vergleich zur Löslichkeit auf substitutionellen Plätzen. Beim Zwischengitter-Austausch-Mechanismus ist die Konzentration der Fremdatome im Vergleich zum reinen Zwischengittermechanismus erhöht, da ein Fremdatom ebenso auf einer Leerstelle eingebaut werden kann.

2.3.4 Atomistische Beschreibung der Diffusion

Ist der Diffusionsprozess thermisch aktiviert, kann die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur wie folgt beschrieben werden

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.16)$$

mit dem präexponentiellen Faktor D_0 , der Boltzmannkonstanten k_B , der Temperatur T und der Aktivierungsenergie E_A . Durch logarithmische Auftragung der experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten gegenüber der reziproken Temperatur T^{-1} erhält man das Arrheniusdiagramm. Weisen die so dargestellten Diffusionskoeffizienten einen linearen Zusammenhang auf, sind diese temperaturabhängig und die Aktivierungsenergie kann aus deren Steigung bestimmt werden. Der präexponentielle Faktor ergibt sich dann aus dem Achsenabschnitt und kann durch folgende physikalische Größen beschrieben werden [48, S. 127]:

$$D_0 = g f v_0 a^2 \exp\left(-\frac{\Delta S}{k_B}\right) \quad (2.17)$$

mit dem geometrischen Faktor g , dem Korrelationsfaktor f , der Sprungfrequenz ν_0 , dem Gitterparameter a und der Änderung der Entropie ΔS . Ein Großteil der Diffusionsprozesse lässt sich durch die Arrheniusbeziehung beschreiben, dennoch gibt es viele Faktoren, wie Korngrenzen, Defekte, Reaktionen usw., die zu einer Abweichung davon führen.

Je nachdem welcher Diffusionsmechanismus vorliegt beinhaltet die Aktivierungsenthalpie unterschiedliche physikalische Größen. Damit sich ein Teilchen in einem Medium fortbewegen kann, muss Energie aufgebracht werden, um die Gitteratome von ihren Plätzen wegzuschieben. Die maximal nötige Energie, welche bei einem Sprung aufgebracht werden muss, wird als Wanderungsenthalpie ΔH^W bezeichnet. Dies geschieht meist in Form von Wärme. Sind am Diffusionsprozess ebenso Defekte beteiligt, so muss zusätzlich eine Bildungsenthalpie ΔH_f° aufgebracht werden. Bindet sich das diffundierende Teilchen nach dem Sprung an den Defekt, wird die Bindungsenthalpie ΔH_B frei. Ebenso kann der Diffusionsprozess gehemmt sein, wenn die Wanderungsenthalpie des Defektes größer ist, als die des diffundierenden Teilchens. Für diesen Fall setzt sich die Aktivierungsenergie wie folgt zusammen:

$$E_A = \Delta H^W + \Delta H_f^\circ - \Delta H_B \quad (2.18)$$

Kapitel 3

Präparative und analytische Methoden

In diesem Kapitel wird auf die Herstellung der Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS)-Solarzellen sowie deren Dotierung mit Alkalimetallen eingegangen. Anschließend werden die hier verwendeten Methoden zur Charakterisierung und Untersuchung der CIGS-Schichten und Solarzellen vorgestellt.

3.1 Probenpräparation

Hier soll zunächst auf die Wahl der Substrate Bezug genommen werden. Danach werden verschiedene in dieser Arbeit verwendete Verfahren zur Abscheidung der CIGS-Schicht beschrieben, sowie die Nachbehandlung der CIGS-Schicht mit Alkalimetallen erläutert.

3.1.1 Auswahl geeigneter alkalifreier Substrate

Da in dieser Arbeit die Dotierung von CIGS-Schichten und Solarzellen mit den Alkalimetallen Na und K untersucht wird, kann kein Standardsubstrat wie Natronkalkglas (SLG) verwendet werden. Bei der Suche nach einem geeigneten alkalifreien Substrat sind folgende Eigenschaften von Bedeutung: Zum einen sollten keine für die CIGS-Schicht schädlichen Elemente aus dem

Tabelle 3.1: Übersicht verschiedener Substrate mit ihrem thermischen Ausdehnungskoeffizient γ , ihrer Wärmeleitfähigkeit κ , ihrer Dicke d_{Substrat} und Na- und K-Konzentration.

Substrat	γ (10^{-6} ppm/K)	κ (W/mK)	d_{Substrat} (μm)	Na ₂ O (at.%)	K ₂ O (at.%)
Natronkalkglas	9	0,8–1,05	3000	13	0,1
Polyimidfolie	18 (50-400°C)	0,29	25	0	0
Edelstahl (x8Cr17)	10-11	30	127	0	0
Aluminiumoxid	9,4 (25-1000°C)	29,3	1000	0	0
Titanfolie	8,6	16	50	0	0
AF45-Glas	4,5 (20-300°C)	1,13 (166°C)	500	0	0

Substrat in die CIGS-Schicht diffundieren. Das Substrat sollte stabil sein gegenüber den hohen Temperaturen, die im CIGS-Koverdampfungsprozess verwendet werden. Des Weiteren sollte der thermische Ausdehnungskoeffizient des Substrats nicht zu stark von dem der CIGS-Schicht abweichen, um eine gute Haftung zu gewährleisten. Bei der Untersuchung der Diffusion ist ein schnelles Aufheizen und Abkühlen des Substrats eine notwendige Voraussetzung. Demzufolge sollte die Wärmeleitfähigkeit möglichst hoch, sowie die Schichtdicke des Substrats möglichst gering sein. Tabelle 3.1 zeigt eine Auswahl an Substraten die zur CIGS-Solarzellen Herstellung verwendet werden.

Beim Einsatz von Natronkalkglas wird zur Unterdrückung der Na und K Diffusion aus dem Glas eine Barrierschicht benötigt. Dabei hat es sich allerdings als schwierig herausgestellt eine geeignete Barriere zu finden, welche den Temperaturen des hier verwendeten Hochtemperatur-Koverdampfungsprozesses ($T \approx 600^\circ\text{C}$) standhält. Deswegen wird Natronkalkglas hier hauptsächlich als Referenz zum Vergleich mit anderen Alkali-Dotierverfahren herangezogen.

Metallfolien sind wegen ihrer guten Wärmeleitfähigkeit und der geringen Dicke gut geeignet für Diffusionsversuche (siehe Tabelle 3.1), da hier ein schnelles Aufheiz- und Abkühlverhalten gegeben ist. Nachteilig bei der Verwendung von Edelstahlfolie ist die Diffusion von Eisen (Fe) [18, 19, 53, 54], Chrom (Cr) [20, 21] und Nickel (Ni) [20] in die CIGS-Absorberschicht, da der Einbau von Fe, Cr und Ni zu einer Degradation der Zellen führt [21, 18, 20, 19, 55]. Ebenso wird bei Hochtemperatur-Prozessen die Diffusion von Titan (Ti) in die CIGS-Schicht beobachtet. Titan führt, wie Fe und Cr, zu einer Verschlechterung der Zelleffizienz.

Aufgrund der geringen Schichtdicke zeigt die Verwendung von Polyimidfolie ein gutes Aufheiz- und Abkühlverhalten. Auch kommt es hier nicht zur Diffusion schädlicher Substratelemente in die CIGS-Schicht. Allerdings führt der stark abweichende Wärmeausdehnungskoeffizient der Polyimidfolie oftmals zu Haftungsproblemen der CIGS-Schicht (Ablösung vom Mo-Rückkontakt) und die Folie kann wegen ihrer geringen thermischen Stabilität nur im Niedertemperatur-Prozess beschichtet werden.

Aluminiumoxid (Al_2O_3) besitzt auch eine gute Wärmeleitfähigkeit (siehe Tabelle 3.1). Durch das dickere Substrat ist allerdings das Aufheiz- und Abkühlverhalten schlechter. Durch Anpassung des Heizverfahrens kann Al_2O_3 -Substrat dennoch für Diffusionsversuche verwendet werden. Zur Untersuchung der Diffusion von Na in der CIGS-Schicht wird hauptsächlich Edelstahlfolie als Substrat verwendet. Da aufgrund der Eisendiffusion keine hohen Wirkungsgrade erzielt werden, wird auch Al_2O_3 als alkalifreies Substrat verwendet um Rückschlüsse auf die Zelleffizienz durch die zunehmende Na-Dotierung zu ziehen.

Al_2O_3 -Substrate werden hauptsächlich verwendet, um die elektrischen- und optoelektronischen Einflüsse auf die CIGS-Solarzellen bei unterschiedlicher Alkalidotierungen zu untersuchen.

Um die Leitfähigkeit der CIGS-Schicht in Abhängigkeit von der Na-Konzentration zu untersuchen wird AF45-Glas verwendet. Dies ist ein alkalifreies Borosilikatglas, welches zum Großteil aus Bariumoxid (BaO) und Al_2O_3 besteht. Der Nachteil im Vergleich zum Natronkalkglas ist der im Vergleich zur CIGS-Schicht geringere thermische Ausdehnungskoeffizient. Ist das AF45-Glas mit Mo beschichtet so löst sich die CIGS-Schicht vom Mo-Rückkontakt ab wegen der stark

unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten.

3.1.2 Herstellung der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten und Solarzellen

Es gibt verschiedene Methoden zur Herstellung von polykristallinen CIGS-Schichten. Die in dieser Arbeit verwendeten CIGS-Schichten werden durch Koverdampfung der einzelnen CIGS Elemente hergestellt. Hierbei kann zwischen einem Einstufen-Koverdampfungsprozess und einem Mehrstufen-Koverdampfungsprozess, sowie zwischen einem Niedertemperatur- und einem Hochtemperatur-Verfahren unterschieden werden. In allen drei Anlagen bewegt sich das Substrat über die Verdampfungsquellen hinweg, was als dynamischer Prozess bezeichnet wird. In den folgenden Abschnitten wird auf die wesentlichen Vorgänge in den drei Anlagen sowie auf die Unterschiede in den resultierenden CIGS-Schichten eingegangen.

Hochtemperatur (HT) Mehrstufen-Koverdampfungsprozess (MP)

Ein Großteil der in dieser Arbeit verwendeten Proben wird in einem Hochtemperatur Mehrstufen-Koverdampfungsprozess hergestellt [56]. Auf Trägerplatten mit $30 \times 30 \text{ cm}^2$ werden die Substrate bei konstanter Geschwindigkeit durch die Depositionskammer gefahren. In der ersten Kammer werden In, Ga und Se simultan verdampft. In der zweiten Kammer wird zusätzlich Cu neben In, Ga und Se verdampft. Die Substrate erreichen dabei eine maximale Temperatur von ca. 600°C . Die resultierende CIGS-Schichtdicke beträgt ca. $2 \mu\text{m}$ (siehe Abb. 3.2 a, links). Durch diesen Prozess erhält man den für Mehrstufen-Prozesse typischen Doppelgradienten im GGI-Tiefenprofil (siehe Abb. 3.2 a, rechts). Die CIGS-Körner weisen eine Kornhöhe d_{GI} von etwa $2 \mu\text{m}$ und eine Kornbreite a_{GI} von 1 bis $2 \mu\text{m}$ auf und werden im Folgenden als grobkörniges (gk) CIGS bezeichnet. Ein großer Vorteil dieser Anlage ist es, dass die CIGS-Schichtdicke und CIGS-Zusammensetzung über eine Trägerplatte hinweg sehr homogen ist und somit eine gute Vergleichbarkeit der Proben gegeben ist.

Hochtemperatur und Niedertemperatur (NT) Einstufen-Koverdampfungsprozess (EP)

Abbildung 3.1 zeigt schematisch die Anlage des CIGS Einstufen-Koverdampfungsprozesses. Hierbei bewegt sich das Substrat über die festen Verdampfungsquellen hinweg. Die CIGS Elemente werden durch Heizen der Tiegel mit Widerstandsheizern verdampft. Das Substrat wird mittels Halogenlampen während des CIGS Koverdampfungs-Prozesses geheizt und über ein Thermoelement (Typ K, Nickel-Chrom / Nickel) die Substrattemperatur T_{Sub} bestimmt. In dieser Anlage kann sowohl ein HT Prozess ($T \approx 600^\circ\text{C}$) als auch ein NT Prozess ($T \leq 500^\circ\text{C}$) realisiert werden. Aus diesem Grund besteht in dieser Anlage auch die Möglichkeit Proben auf Polyimidfolie herzustellen.

Die mit diesem Prozess hergestellten CIGS-Schichten haben eine CIGS-Schichtdicke von knapp $2 \mu\text{m}$. Durch den HT Prozess werden feinkörnige (fk) CIGS-Schichten erhalten (Abb. 3.2 b, links) mit einer Kornhöhe von etwa $2 \mu\text{m}$ und eine Kornbreite von etwa $0,5 \mu\text{m}$ (Abb. 3.2 b, links). Das GGI-Tiefenprofil steigt zum Rückkontakt hin stetig an (Abb. 3.2 b, rechts).

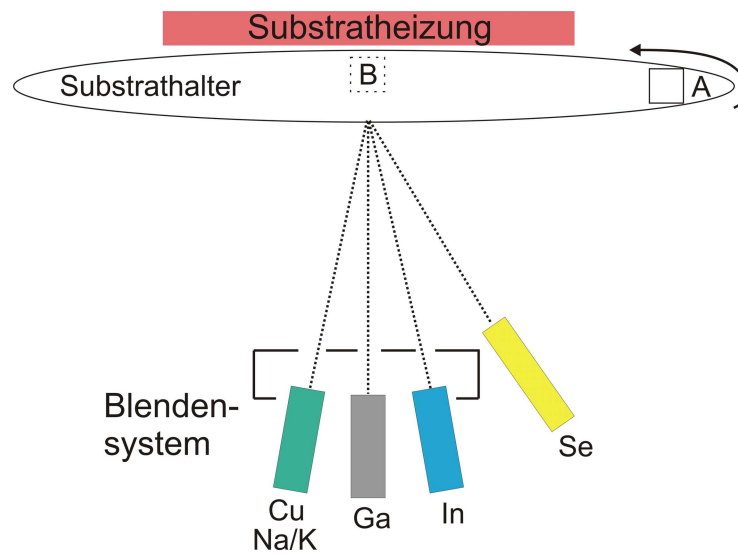


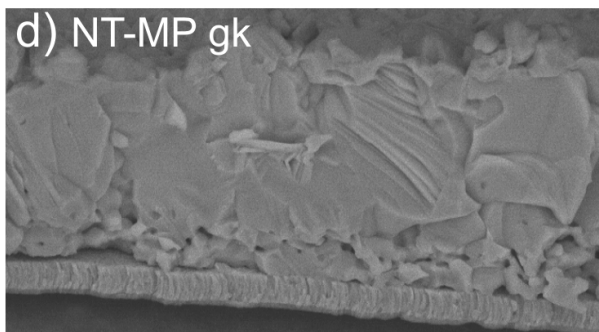
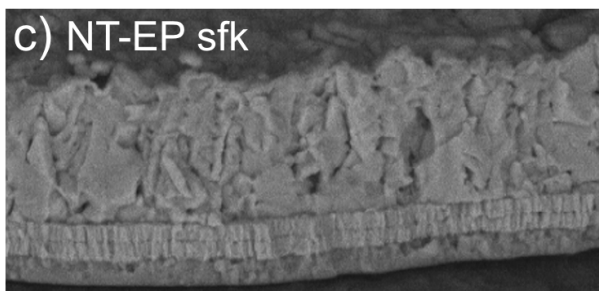
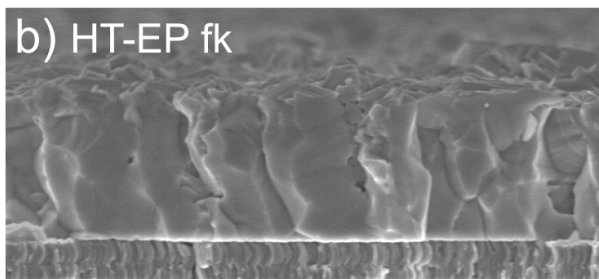
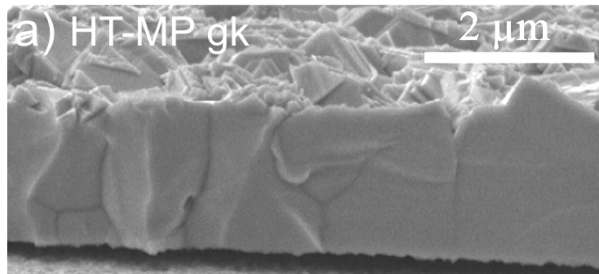
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der Einstufen-Koverdampfungsanlage. Diese Anlage dient ebenso zur Nachbehandlung der CIGS-Schichten mit Na bzw. K. Dazu wird der Tiegel zur Verdampfung von Cu mit einem Tiegel zur Abscheidung von Na bzw. K ausgetauscht. Vor der KF/NaF Abscheidung befindet sich die Probe auf Position A außerhalb des Abscheidungs- und heißen Bereichs und wird zur Abscheidung auf Position B gedreht.

Im Gegensatz dazu weisen Proben, die mit dem NT Prozess in dieser Anlage hergestellt werden sehr feinkörnige (sfk) CIGS-Schichten auf. Die Kornhöhe sowie die Kornbreite liegt bei diesen Schichten zwischen 100 nm und 250 nm (Abb. 3.2 c, links). Daher besitzen diese CIGS-Schichten sowohl vertikale als auch horizontale Korngrenzen. Das GGI-Tiefenprofil ist hier noch steiler als beim HT-Prozess.

Niedertemperatur (NT) Mehrstufen-Koverdampfungsprozess (MP)

Weiterhin wird eine Probe in einer Bandbeschichtungsanlage auf Polyimidfolie hergestellt. Ziel ist es eine CIGS-Schicht mit geringerem Kupfergehalt herzustellen ($c_{Cu} = 19 \text{ at.}\%$). In diesem sogenannten Rolle-zu-Rolle Verfahren (R2R) wird eine 30 cm breite Polyimidfolie über Rollen über den Beschichtungsbereich befördert. Da Polyimidfolie für Temperaturen über 500°C nicht beständig ist, werden die CIGS-Schichten durch einen NT Mehrstufen-Koverdampfungsprozess ($T \leq 500^\circ\text{C}$) abgeschieden. Aufgrund der geringeren Temperatur wird beim Mehrstufen-Prozess ein sehr ausgeprägter Doppelgradient erhalten (Abb. 3.2 d, links). Die resultierenden CIGS-Schichten weisen in den oberen Dreivierteln der CIGS-Schicht grobkörnige (gk) Körner von etwa $1 \mu\text{m}^3$ auf und im unteren Viertel der CIGS-Schicht Körner mit etwa einer Größe von $0,25 \mu\text{m}^3$ (Abb. 3.2 d, links).

CIGS-REM-Bruchkante



Tiefenprofil

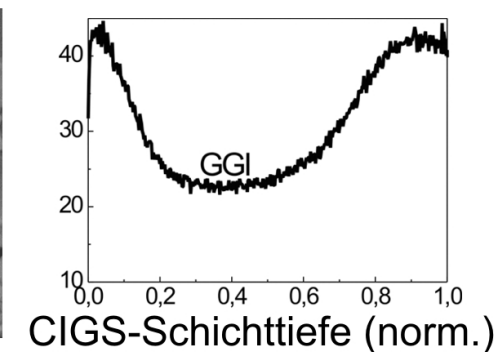
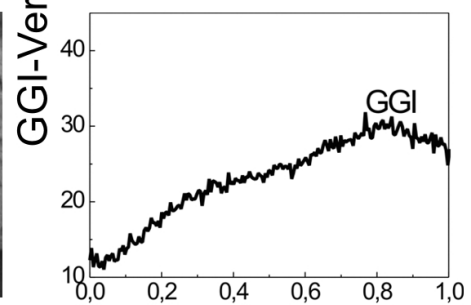
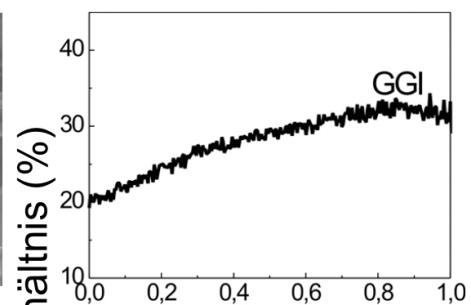
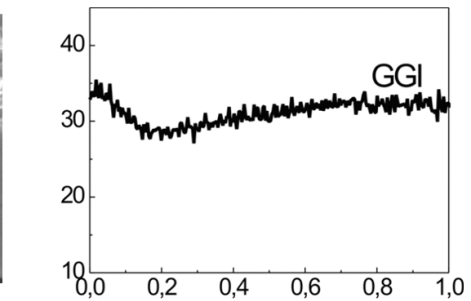


Abbildung 3.2: Kornstruktur (links) und GGI-Tiefenprofil (rechts) der CIGS-Schicht abgeschieden mit a) dem Hochtemperatur (HT) Mehrstufen-Koverdampfungsprozess (MP), b) dem HT Einstufen-Koverdampfungsprozess, c) dem Niedertemperatur (NT) Einstufen-Koverdampfungsprozess und d) dem NT Mehrstufen-Koverdampfungsprozess mit dem Rolle-zu-Rolle Verfahren (R2R).

3.1.3 Nachbehandlung der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit Alkalihalogeniden und elementarem Natrium

Zur Abscheidung der Alkalihalogenidschichten wird die zuvor beschriebene CIGS Einstufen-Koverdampfungsanlage (Abbildung 3.1) verwendet. An die Stelle des Cu-Tiegels wird ein Bornitridtiegel zur Verdampfung des entsprechenden Alkalihalogenids oder Alkalimetalls eingesetzt. Na- und K-Verbindungen werden aus unterschiedlichen Tiegeln verdampft um gegenseitige Verunreinigung zu vermeiden.

Abscheidung von Natrium- und Kaliumfluorid-Schichten:

Um NaF- oder KF-Schichten abzuscheiden, wird eine Überschussmenge NaF- bzw. KF-Pulver

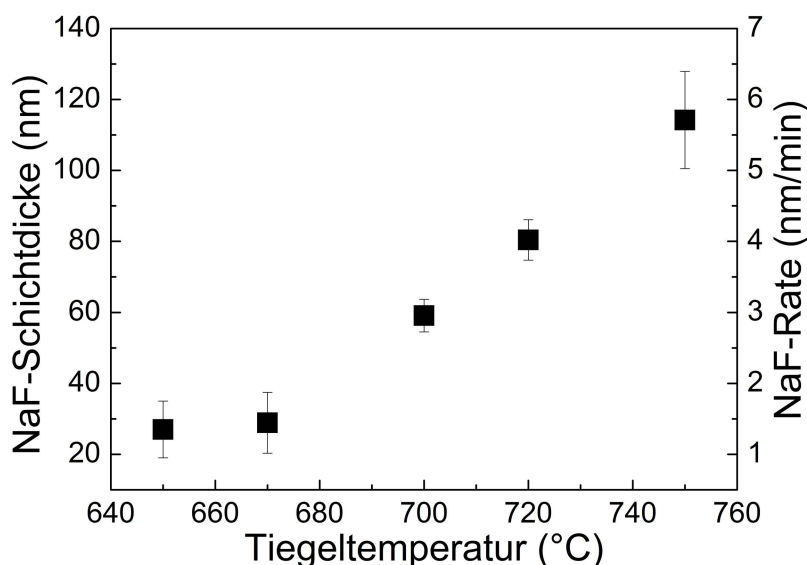


Abbildung 3.3: NaF-Schichtdicke über der Tiegeltemperatur nach jeweils 20-minütiger NaF-Abscheidung (linke Skala) und die daraus berechnete NaF-Verdampfungsrate über der Tiegeltemperatur (rechte Skala).

in den jeweiligen Tiegel gefüllt und dieser schrittweise auf die benötigte Temperatur geheizt (siehe Tabelle 3.2). Nach Erreichen einer konstanten Quelltemperatur wird die zu beschichtende Probe in den Beschichtungsbereich gedreht (Abb. 3.1, Pos. B). Zur Bestimmung der NaF- und KF-Schichtdicke werden NaF- und KF-Schichten auf mit Mo beschichtetes Natronkalkglas abgeschieden und mittels REM-Messungen anschließend die Schichtdicke bestimmt (Abb. 3.3). Die ermittelte NaF-Rate für verschiedenen Quelltemperaturen ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Im Falle von KF liegt die Rate in etwa bei 1 nm/min. Die Bestimmung der KF-Rate erwies sich als schwierig, da die KF-Schicht bei Kontakt mit Wasser aus der Luft reagiert und sich

Tabelle 3.2: Übersicht der verwendeten Alkalifluoride mit dem jeweiligen Reinheitsgrad und den verwendeten Quellentemperaturen $T_{NaF/KF}$ bei der Schichtabscheidung.

		Reinheit (%)	T_{Tiegel} (°C)
NaF	Natriumfluorid	99.995	650 bis 750
$KF \cdot 2H_2O$	Kaliumfluorid Dihydrat	99.995	550

Kristallite bilden.

Abscheidung von elementarem Natrium:

Elementares Natrium (eNa) wird aus Alkamax-Pills (von saes group bereitgestellt, Abb. 3.4 a) verdampft. Diese setzen sich aus Zirkonimpulver (25 – 80%), Titan (25 – 40%) und Dinatriummolybdat ($Na_2MoO_4 < 20\%$) zusammen. Beim Heizen der Alkamax Pills zersetzt sich das Na_2MoO_4 und elementares Na entweicht. Für jede Abscheidung werden immer drei

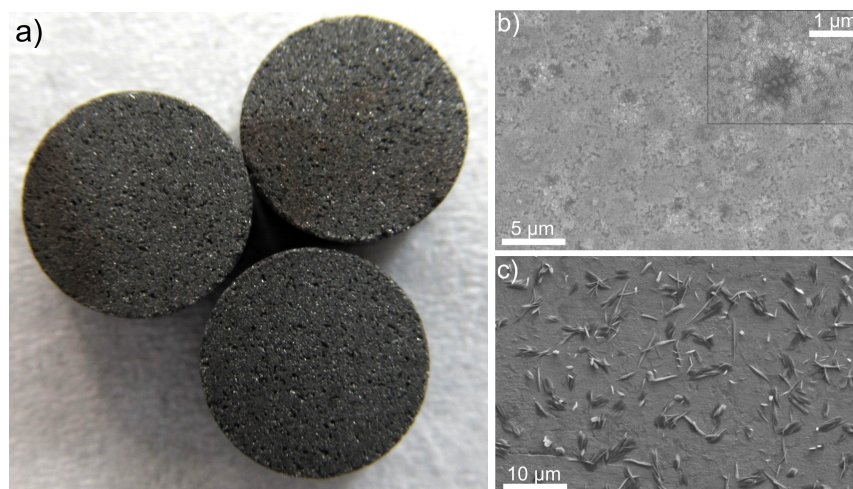


Abbildung 3.4: a) Bild von drei Na-Alkamax-Pills. b) REM-Aufnahme einer aus Na-Alkamax-Pills abgeschiedenen Natriumschicht kurz nach der Abscheidung und c) nach längerer Zeit an Luft. Hierbei bilden sich kleine Kristallite.

Alkamax-Pills verwendet. Im ersten Schritt werden die Alkamax-Pills auf 300°C erhitzt, damit Restfeuchtigkeit aus ihnen entweicht. Währenddessen befindet sich die zu beschichtende Probe nicht über dem Beschichtungsbereich (siehe Abb. 3.1 Pos. A). Um anschließend elementares Na aus ihnen zu verdampfen, wird die Quellentemperatur schrittweise auf 650°C erhöht und nach Erreichen einer konstanten Quellentemperatur die Probe in den Beschichtungsbereich gedreht (siehe Abb. 3.1 Pos. B).

Erhöht man die Quellentemperaturen weiter (bis zu 900°C) zeigen sich Bläschen in der Na-Schicht. Daher wird eine niedrigere Quellentemperatur von 650°C und dafür längere Abscheidezeiten von 70 min verwendet.

Abbildung 3.4 b) und c) zeigen die REM-Aufnahmen von abgeschiedenen Na-Schichten. Diese reagiert sehr schnell mit Sauerstoff und bildet Agglomerate und nach längerer Zeit an Luft kleine Kristalle. Daher wird nach der Na-PDT die restliche Na-Schicht mit Salzsäure (HCl 10%) entfernt und die Proben weiter verarbeitet. Ebenso ist aus diesem Grund die Bestimmung der resultierenden Na-Schichtdicke schwierig.

Eindiffusion von Alkalimetallen und -Ionen in die CIGS-Schicht

Zur Dotierung von CIGS-Schichten mit Alkalimetallen werden verschiedene Methoden der Nachbehandlung (engl.: Post Deposition Treatment, kurz: PDT) verwendet:

- Das Alkalifluorid (NaF, KF) oder Alkalimetall (Na) wird auf die kalte CIGS-Schicht ($T_{Substrat} < 40^{\circ}\text{C}$) abgeschieden. Anschließend wird die Probe zur Eindiffusion der Alkaliionen bzw. Alkaliatome geheizt (im Folgenden PDT genannt).
- Das Alkalifluorid oder -metall wird auf die geheizte CIGS-Schicht aufgedampft. Um bei der Abscheidung auf die heiße CIGS-Schicht einen Se-Verlust der CIGS-Schicht zu vermeiden, wird parallel dazu Se verdampft (im Folgenden PDT-Se genannt).

In dieser Arbeit werden beide Methoden bei verschiedenen Substrattemperaturen und Heizzeiten angewandt. Welches Verfahren und welche Parameter der PDT im Detail verwendet werden, wird im jeweiligen Ergebnisteil beschrieben.

Um die Natriumdifusion in CIGS-Schichten zu untersuchen, wird die reine Na-Schicht bzw. die NaF-Schicht auf die kalte CIGS-Schicht (Substratheizung aus) abgeschieden. Anschließend werden die Proben bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Zeiten geheizt (siehe Kapitel 4). Während des Hochheizens befindet sich die Probe außerhalb des heißen Bereichs (siehe Abb. 3.1 Pos. A) und wird nur für die Temperaturbehandlung in den heißen Bereich gedreht (siehe Abb. 3.1 Pos. B) und nach Ende des Heizvorgangs wieder herausgedreht auf Position A, um ein schnellst mögliches Aufheizen sowie Abkühlen zu ermöglichen. Die Temperatur der Probe wird dabei permanent mit einem Thermoelement gegenüber der Prozesszeit aufgenommen.

Nach der Eindiffusion von Na wird die verbliebene eNa- bzw. NaF-Schicht mit Salzsäure (HCl 10%) abgeätzt, damit bei den folgenden Untersuchungen mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) beim Absputtern keine Verschleppung der auf der Oberfläche verbliebenen Na(F)-Schicht in die CIGS-Schicht stattfindet [53]. Anschließend wird die Probe entweder mit einer CdS-Schicht zum Schutz vor Oxidation beschichtet oder direkt mit SIMS analysiert.

Heizzeitkorrektur

Wegen der verwendeten sehr kurzen Heizzeiten bei der Untersuchung der Na-Diffusion entspricht das Temperatur-Zeit-Profil keiner Rechteckfunktion. Aus diesem Grund kann die Aufheizzeit und die Abkühlzeit nicht vernachlässigt werden. Um die effektive Heizzeit t_{eff}

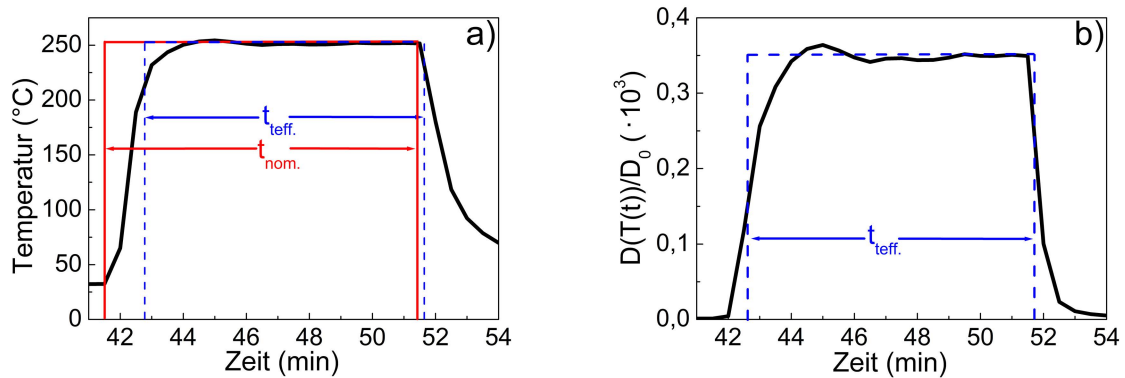


Abbildung 3.5: a) Temperatur-Zeit-Profil (schwarze Linie) der bei 252°C geheizten Probe (NaF-252-MP). Die rote durchgehende Linie illustriert die nominelle Heizzeit t_{nom} und die blau-gestrichelte die effektiven Heizzeit t_{eff} . b) Auftragung des Diffusionskoeffizienten bzw. $D(T(t))/D_0 (\cdot 10^3)$ über der Heizzeit. Die Fläche des blau-gestrichelten Rechtecks entspricht der Fläche unter dem $D(T(t))/D_0 (\cdot 10^3)$ -Profil (schwarze Kurve).

zu ermitteln, in welcher das Na in die CIGS-Schicht diffundiert, wird das in Philibert [49, S. 377] beschriebene Verfahren angewandt. Dabei wird unter Verwendung der nominellen Heizzeit t_{nom} .¹ der Diffusionskoeffizient $D(T)$ für alle Diffusionsprofile bestimmt. Mit Hilfe der Arrheniusbeziehung (siehe Kapitel 2.3.4) kann, wie in Abbildung 3.5 b) dargestellt, der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient $D(T(t))$ gegenüber der Zeit aufgetragen werden. Durch Integration über das in Abbildung 3.5 b) dargestellte $D(T) - t$ -Profil wird dessen Flächeninhalt bestimmt. Dieser entspricht dem Produkt aus der effektiven Heizzeit t_{eff} und dem Diffusionskoeffizienten $D(T)$ bei der verwendeten Heiztemperatur T_{real} .

$$D(T_{real}) \cdot t_{eff} \equiv \int_{t=0}^{t_{end}} D(T(t)) dt \quad (3.1)$$

$$D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T_{real}}\right) \cdot t_{eff} \equiv D_0 \cdot \int_{t=0}^{t_{end}} \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T(t)}\right) dt \quad (3.2)$$

Hierin stellt t_{end} den Zeitpunkt dar, bei welchem die Ausgangstemperatur wieder erreicht ist. Gleichung (3.2) wird durch Einsetzen der Arrheniusbeziehung (2.16) in Gleichung (3.1)

¹diese entspricht dem Beginn der Aufheizphase bis zum Beginn der Abkühlphase

erhalten. Daraus kann die effektive Heizzeit t_{eff} wie folgt ermittelt werden:

$$t_{eff} = \frac{\int_{t=0}^{t_{end}} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T(t)}\right)}{\exp\left(\frac{-E_A}{k_B T_{real}}\right)}. \quad (3.3)$$

Mit der neu bestimmten effektiven Heizzeit t_{eff} nach Gleichung (3.3) lässt sich für jedes Diffusionsprofil der Diffusionskoeffizient neu ermitteln. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis der neu bestimmte Diffusionskoeffizient nicht mehr signifikant vom vorherigen abweicht. Dieses Verfahren wird für jeden Natriumdiffusionskoeffizienten $D_{Na}(T)$ angewandt.

3.2 Strukturelle und chemische Charakterisierungsmethoden

Zur Bestimmung der CIGS-Zusammensetzung und Struktur werden Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS), Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS), Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Raman- und Rasterelektronenmikroskopie (REM) durchgeführt. Vorwiegend wird zur Charakterisierung der CIGS-Schichten und Bestimmung der Na- und K-Konzentration in den CIGS-Schichten SNMS und SIMS-Messungen verwendet, weshalb darauf genauer eingegangen werden soll. Die prinzipielle Funktionsweise der weiteren Messmethoden wird ebenso kurz erläutert.

3.2.1 Sekundärionen- (SIMS) und Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS)

Um die Verteilung der Alkali-elemente über der CIGS-Schichttiefe zu bestimmen, werden SIMS-Messungen durchgeführt. Ebenso kann durch SNMS-Messungen quantitativ die CIGS-Zusammensetzung über der CIGS-Schichttiefe bestimmt werden. Das Prinzip beider Methoden sowie mögliche Fehlerquellen werden im Folgenden beschrieben.

Bei beiden Methoden wird die CIGS-Schicht mit Primärionen, in dieser Arbeit mit Argonionen Ar^+ , gesputtert. Dazu werden diese mit einer Energie von 5 keV unter einem Einfallswinkel von 60° auf die CIGS-Oberfläche beschleunigt. Der Argonionenstrahl mit einem Durchmesser von $120 \mu m$ rasterte dabei die Probenoberfläche ab. Zur Untersuchung von CIGS-Schichten wird ein Sputterfleck von $3 \times 2 \text{ mm}^2$ und von dünneren Schichten, wie der CdS-Schicht, ein Sputterfleck von $4 \times 4 \text{ mm}^2$ verwendet.

Dabei dringt das Primärion in die ersten Atomlagen des Targetmaterials ein (siehe Abbildung 3.6) und gibt hauptsächlich durch elastische Stöße mit den Targetkernen seine Energie an diese ab [57]. Es bilden sich somit Stoßkaskaden aus, welche teilweise wieder an die Targetoberfläche zurückführen. Dabei kommt es zur Emission von Sekundärteilchen aus der Targetoberfläche,

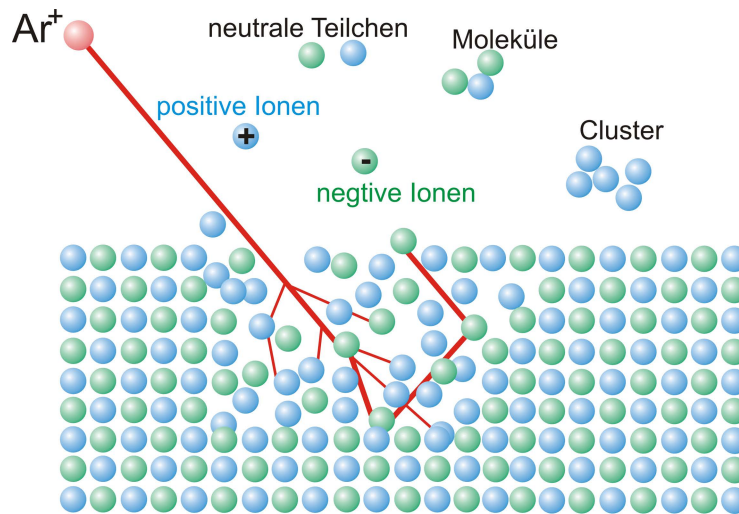


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Sputterprozesses. Die roten Linien stellen die durch das Primärion Ar^+ ausgelöste Stoßkaskade dar.

wenn die auf die Oberflächenatome übertragene Energie hoch genug ist, um die Oberflächenbindungsenergie zu überwinden. Sekundärteilchen können hierbei Atome, Ionen, Moleküle und Cluster sein. In Abbildung 3.6 ist der Sputterprozess schematisch dargestellt. Der Anteil der emittierten Neutralteilchen beträgt hierbei über 99%. Die Sekundärionen- und Sekundärneutralteilchenausbeute hängt von der Art des Primärions und von dem Bindungszustand des Targetmaterials ab. Je nach Targetmaterial kann somit die Sekundärionenausbeute um mehrere Größenordnungen schwanken. So kann bspw. durch Oxidation die Sekundärionenausbeute (von Metallen) um mehrere Größenordnungen erhöht sein (Matrixeffekt) [58, S.2.3-1]. Um diesen Effekt bei den CIGS-Proben möglichst gering zu halten, werden die Proben entweder direkt nach der Herstellung mit SIMS analysiert oder mit einer CdS-Schicht zum Schutz vor Oxidation versehen. Diese wird erst direkt vor der SIMS-Messung wieder entfernt.

Die emittierten Sekundärionen werden durch ein Ionenlinsensystem abgelenkt und so von den Neutralteilchen getrennt. Anschließend werden die Sekundärionen durch ein Quadrupol-Massenspektrometer analysiert. Dieses besteht aus vier parallel liegenden Stabelektroden, welche einen Quadrupol bilden. Im elektrischen Wechselfeld dieses Quadrupols werden die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/q) selektiert. Die auf den Elektronenmultiplizier auftreffenden Ionen werden im Einzelzählbetrieb detektiert und in eine Zählrate pro Sekunde (cps) umgerechnet.

Dabei besteht zwischen dem Sekundärionenstrom $I_S^+(A)$ eines Isotops des Elements A folgender Zusammenhang mit den Geräte- und Probenparametern [59, S. 76]:

$$I_S^+(A) = T^+(A) \cdot S^+(A) \cdot c(A) \cdot I_P \cdot i(A) \quad (3.4)$$

- $S^+(A)$ Sekundärionenausbeute des Elementes A
(d.h. Zahl der positiven Sekundärionen A^+ / Zahl der auftreffenden Primärionen)
- $T^+(A)$ Wirkungsgrad der Sekundärionenmessung für das Element A (Quadrupol ca. 10^{-4})
- $c(A)$ Konzentration des Element A in der Probe
- $i(A)$ Isotopenhäufigkeit des gemessenen Isotops des Elements A
- I_P Primärionenstrom

Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Analysegerät können ebenso Neutralteilchen nachgewiesen werden. Dazu werden die neutralen Sekundärteilchen durch einen Elektronenstahl nachionisiert (siehe Abb. 3.7) und anschließend durch das Quadrupol-Massenspektrometer analysiert. Da die Neutralteilchenemission von der Targetoberfläche nahezu der tatsächlichen Probenzusammensetzung entspricht, kann die SNMS-Messung zur quantitativen Bestimmung der Probenzusammensetzung genutzt werden. Um aus den gemessenen Intensitäten der einzelnen Elemente die Konzentrationen zu bestimmen, werden aus der integralen Konzentration, welche durch die Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt werden, Empfindlichkeitsfaktoren berechnet, und damit die Zusammensetzung über der CIGS-Schichttiefe bestimmt.

Trotz des höheren Anteils an emittierten neutralen Sekundärteilchen von etwa 99%, besitzt SNMS eine geringere Nachweisgrenze von 100 ppm im Vergleich zur SIMS-Messung mit einer Nachweisgrenze von etwa 1 ppm. Die Neutralteilchen können nicht, wie die Ionen, durch ein Linsensystem gesammelt werden. Somit gelangt nur ein kleiner Raumwinkelanteil der Neutralteilchen in den Bereich der Nachionisierung. Auch wird hier nur ein Teil dieser Neutralteilchen nachionisiert und anschließend analysiert.

Fehlerquellen durch den Sputterprozess

Der Sputterprozess führt zu einer Aufrauung der CIGS-Oberfläche und zur Bildung von „Spikes“ [60, 61]. Dies kann die Tiefenprofile verfälschen. Um diesen Effekt zu vermeiden werden die Proben mit flüssigem Stickstoff auf -190°C gekühlt. Dies verhindert/senkt die Cu-Diffusion zur CIGS-Oberfläche und minimiert die Bildung von „Spikes“, was ein gleichmäßiges Sputtern der CIGS-Schicht ermöglicht [61, 60]. Ebenso wird durch die Probenkühlung eine Erwärmung der Probe durch den Sputterprozess verhindert. Die Erwärmung der Probe kann sonst eine Durchmischung der Probenelemente bewirken und bspw. die hier untersuchten Natriumdifusionsprofile verfälschen.

Auch die bereits vorhandene Rauigkeit kann ein Problem darstellen. So führt eine raue

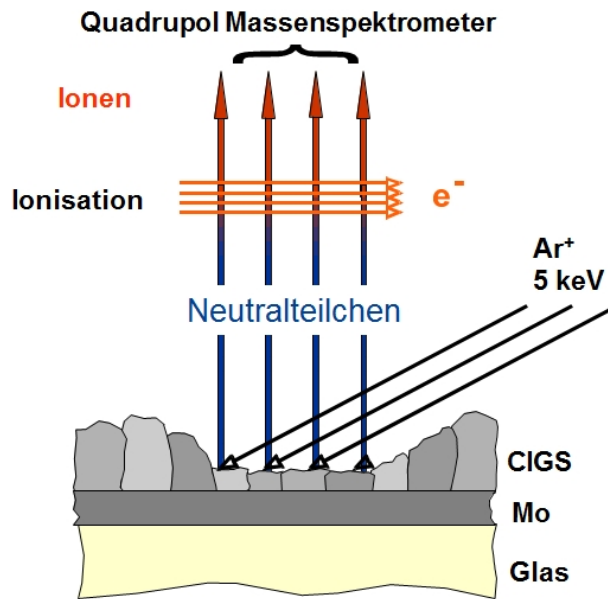


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Nachionisierung der durch den Sputterprozess emittierten Neutralteilchen durch einen Elektronenstrahl für SNMS-Messungen.

Oberfläche zu einer schlechteren Tiefenauflösung was in einem verbreitertem Tiefenprofil resultiert. Um zu überprüfen, inwieweit ein Natriumdifusionsprofil durch den Sputterprozess verbreitert wird, wird eine unbehandelte (raue) Probe sowie eine mit 10%iger Brom-Methanol-Lösung glatt geätzte Probe mit SIMS analysiert. In Abbildung 3.8 sind die beiden Tiefenprofile gezeigt. Da die glatt geätzte Probe dünner ist, wird deren Tiefenprofil so verschoben, dass die Maxima an der CIGS/Mo-Grenzfläche übereinander liegen. Man erkennt am CIGS/Mo-Übergang, dass die rauere Probe einen verbreiterten CIGS/Mo-Übergang zeigt. Man sieht aber deutlich, dass das Natriumdifusionsprofil durch die Rauheit der Probe nicht beeinflusst wird. Eschen et al. [62] zeigte auch, dass die Diffusionsprofile in CIGS-Schichten trotz der rauen Oberfläche der CIGS-Schicht im Vergleich zu anderen Fehlerquellen nicht stark beeinflusst werden.

Vor allem bei den Diffusionsuntersuchungen ist es wichtig eine Verschleppung von Elementen (wie Na/K) von der CIGS-Oberfläche in tiefere CIGS-Schichten zu vermeiden (Knock-on Effekt) [58]. Dabei werden Elemente an der Probenoberfläche durch den Sputterprozess in tiefere Schichten verschoben anstatt aus der CIGS-Oberfläche heraus gelöst zu werden. Bei allen Proben zur Natriumdifusionsuntersuchung wird daher nach der NaF-PDT die verbliebene NaF-Schicht durch HCl abgeätzt, um eine Verschleppung zu vermeiden. Wird nicht die gesamte NaF-Schicht dabei entfernt, wird anstatt eines Gauß- bzw. Errorfunktionprofils, nur eine langsam abklingende Natriumverteilung über der CIGS-Schichttiefe beobachtet. Dieser Effekt

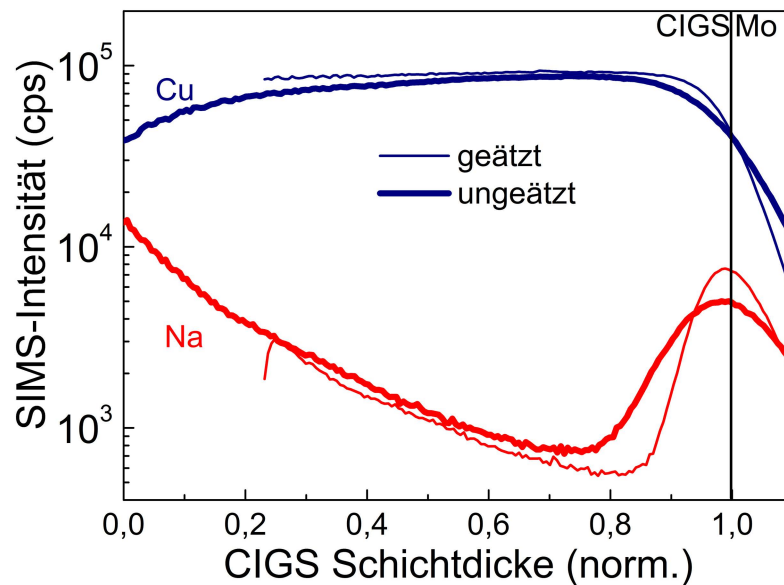


Abbildung 3.8: Vergleich der SIMS-Signale einer rauen CIGS-Schicht (dicke Linien) mit der einer glatt geätzten CIGS-Schicht (dünne Linien).

wurde auch bei der Untersuchung der Eisendiffusion in CIGS beobachtet [53]. Ebenso tritt dies bei der Untersuchung von Schichtsystemen wie ZnO:Al/CdS/CIGS auf. Dort beobachtet man bspw. ein nur langsam abklingendes CdS-Signal in der CIGS-Schicht.

Eine weitere Schwierigkeit bei der SIMS Untersuchung stellt der Memory Effekt (mit Redeposition) [58, S.2.8-2] dar, vor allem bei geringen Alkalikonzentrationen in CIGS-Schichten. Bestandteile der SIMS Analysekammer, wie der Probenstab und das Linsensystem, werden bei vorangegangenen Messungen mit der Zeit deutlich mit Na und K verunreinigt. Dies führt dazu, dass Na und K während des Sputterprozesses von der Probenhalterung und dem Linsensystem abgetragen werden und zusätzlich nachgewiesen werden oder durch Redeposition auf der CIGS-Oberfläche in die CIGS-Schicht gelangen. Dadurch zeigen alkalifrei gewachsene CIGS-Schichten meist dennoch ein deutliches Na- und K-Signal. Um diesen Effekt zu minimieren wird vor der SIMS Messung eine Goldprobe gesputtert. Dies führt zu einer Bedeckung der in der SIMS-Analysekammer angesammelten Alkalischicht mit einer Goldschicht und verhindert somit das Abtragen der Alkalielemente während des nachfolgenden Sputterprozesses.

Bestimmung der Na- und K-Konzentrationen aus den SIMS Daten

Um die durch SIMS Messung erhaltene Na- und K-Verteilung über die CIGS-Schichttiefe zu quantifizieren wurde Na und K jeweils in eine CIGS-Probe implantiert. Dies wurde von Dr.

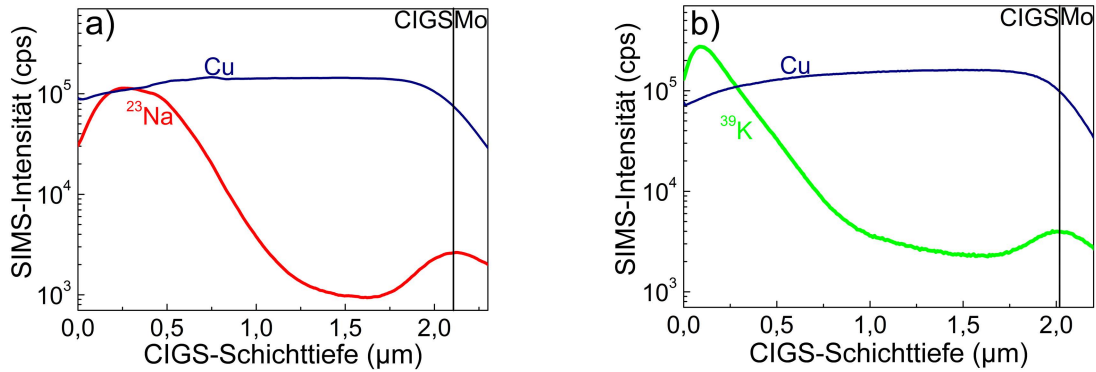


Abbildung 3.9: a) SIMS-Messung der CIGS-Schicht mit einer implantierten Na-Dosis von 10^{15} cm^{-2} . Die rote dicke Linie zeigt das Na-Signal und die dunkelblaue Linie das Cu-Signal über der CIGS-Schichttiefe. b) SIMS-Messung der CIGS-Schicht mit einer implantierten ^{39}K -Dosis von 10^{15} cm^{-2} .

Bernhard Holländer am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Hierzu wurden ^{23}Na bzw. ^{39}K mit einer Energie von 150 keV und einer Dosis von 10^{15} cm^{-2} in die CIGS-Schicht implantiert. Abbildung 3.9 a) zeigt die implantierte Na-Verteilung und b) die K-Verteilung über der CIGS-Schicht bestimmt durch SIMS-Messungen. Die Integration der Na (K)-Verteilung über der gesamten CIGS-Schicht kann mit der implantierten Na (K) Dosis gleichgesetzt werden und somit die Na (K)-Konzentration, welche einem SIMS-Signal von cps entspricht, bestimmt werden.

Für Na folgt somit:

$$\int \text{Na-Signal } dx = 60333 \text{ cps} \cdot \mu\text{m} \hat{=} 10^{15} \text{ cm}^{-2} = 10^{19} \text{ cm}^{-3} \mu\text{m} \quad (3.5)$$

$$\Rightarrow 1 \text{ cps} \hat{=} 1,66 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \quad (3.6)$$

und für Kalium:

$$\int \text{K-Signal } dx = 78776 \text{ cps} \cdot \mu\text{m} \hat{=} 10^{15} \text{ cm}^{-2} = 10^{19} \text{ cm}^{-3} \mu\text{m} \quad (3.7)$$

$$\Rightarrow 1 \text{ cps} \hat{=} 1,27 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \quad (3.8)$$

Im Falle von K muss berücksichtigt werden, dass drei verschiedene Isotope, das ^{39}K (Häufigkeit: $H = 93,26\%$), das ^{40}K ($H = 0,012\%$) und das ^{41}K ($H = 6,92\%$) existieren. Um somit bei einer anderen Probe durch Messung allein des K-Signal des ^{39}K -Isotops auf die Gesamtkonzentration in der Probe schließen zu können, muss der Wert noch durch die Häufigkeit des ^{39}K -Isotops $H_{39\text{K}} = 93,26\%$ geteilt werden (siehe Gl. (3.8)) [58, S. 3.1-1]:

$$\Rightarrow 1 \text{ cps} \hat{=} 1,35 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \quad (3.9)$$

Damit erhöht sich der Faktor um den fehlenden Anteil der anderen Isotope.

Um die Na- und K-Konzentration in Atomprozent (at.%) oder ppm zu erhalten, muss die so berechnete Volumenkonzentration noch durch die atomare CIGS-Dichte $n(\text{CIGS})$ von $4,22 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ geteilt werden. Damit folgt für die Na-Konzentration pro 1 cps 0,0039 ppm und für die K-Konzentration pro 1 cps 0,0032 ppm.

Da die Signalintensität bei jeder Messung leicht unterschiedlich sein kann, müssen Signalverhältnisse betrachtet werden. Daher wird zur Bestimmung der Na(K)-Konzentration das Na- und K-Signal auf das Kupfersignal ^{63}Cu wie folgt normiert.

$$\Rightarrow c(\text{Na}) = \frac{I(^{23}\text{Na}^+)}{I(^{63}\text{Cu}^+)} \cdot 560 \text{ ppm} \quad (3.10)$$

$$\Rightarrow c(\text{K}) = \frac{I(^{39}\text{K}^+)}{I(^{63}\text{Cu}^+)} \cdot 514 \text{ ppm} \quad (3.11)$$

D.h. ist das Na (K)-Signal gleich hoch wie das ^{63}Cu -Signal, beträgt die Na (K)-Konzentration in der CIGS-Schicht 560 ppm (bzw. 514 ppm).

3.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wird die CIGS-Zusammensetzung sowie die CIGS- und Mo-Schichtdicke bestimmt. Bei dieser Methode wird die Probe durch Röntgenstrahlung angeregt. Dadurch werden Elektronen der inneren Schalen eines Atoms herausgeschlagen, woraufhin Elektronen aus höheren Energieniveaus diese besetzen. Die dabei frei werdende Energie wird in Form von Fluoreszenz, welche für das jeweilige Element spezifisch ist, emittiert. Vorteilhaft bei dieser Methode ist, dass die Probenzusammensetzung bestimmt werden kann, ohne die Probe zu beschädigen.

Dazu wird hier das energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometer EAGLE XXL von EDAX/Röntgenanalytik verwendet. Die Analyse wird mit einer Rhodium Röntgenquelle bei einer Energie von 50 keV und einer Blende von 1 mm durchgeführt. Die Energie der emittierten Fluoreszenzstrahlung wird mit einem Si(Li) Detektor unter Vakuum bestimmt.

Zur Quantifizierung von CIGS-Schichten wird die Fläche unter den Peaks der K-Linien von Cu, In, Ga und Se bestimmt. Die Atomkonzentrationen und die Schichtdicke werden durch ein spezielles Programm zur Charakterisierung von CIGS-Solarzellen bestimmt, welches auf der Fundamental Parameter Methode basiert.

3.2.3 Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wird der inelastische Streuprozess von Licht an Molekülen oder an Kristallgittern betrachtet. Hierbei gibt das Photon entweder Energie an die Gitterschwingungen (Phononen) ab (Phononenerzeugung) oder nimmt Energie von ihnen auf (Phononenvernichtung). Das gestreute Licht setzt sich aus dem elastisch gestreuten Licht (Rayleighstreuung) und

der inelastischen Ramanstreuung zusammen. Die Ramanstreuung kann in Form von Stokes und Antistokes Linien im Raman-Spektrum beobachtet werden.

In ternären CIGS-Schichten hängt die Position der A_1 -Mode vom Ga-Gehalt ab. Diese verschiebt sich von relativen Wellenzahlen um 174 cm^{-1} für die reine CIS-Schicht [63, 64] zu relativen Wellenzahlen um 184 cm^{-1} für die reine CGS-Schicht [63]. Diese Mode repräsentiert die reine Anionen (Se) Schwingung. Ebenso werden auch die longitudinalen (LO) (um 213 cm^{-1}) und transversalen optischen (TO) B_2^1 - und E_2 -Moden (230 cm^{-1}) der CIS-Schicht beobachtet [63, 64], [65, S. 39]. Diese verschieben durch Zufuhr von Ga in die CIS-Schicht zu höheren relativen Wellenzahlen auf etwa 220 und 250 cm^{-1} . Für reine CuGaSe_2 -Schichten sind diese einer reinen $E^1(\text{TO})$ (250 cm^{-1}) und einer reinen $E^1(\text{LO})$ -Mode (272 cm^{-1}) zuzuordnen [65, S. 39]. Die Raman-Messungen werden an einem konfokalen Raman-Mikroskop CRM 200 der Firma WITec in 180°C Rückstreugeometrie bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur Anregung dient ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser einer Wellenlänge von $\lambda_{exc} = 532\text{ nm}$. Bei dieser Wellenlänge beträgt die Eindringtiefe in die CIGS-Absorberschicht etwa 100 nm (reines CIS) bis 200 nm (reines CGS).

3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird mit einem Elektronenstrahl über die Probenoberfläche gerastert. Die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probenoberfläche wird zur Erzeugung des Bildes genutzt. Durch die von der Probenoberfläche emittierten Sekundärelektronen kann die Topographie der Probe rekonstruiert werden. Dafür wird ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop XL30 SFEG Sirion von FEI Company genutzt. Aus den REM-Aufnahmen wird die Korngröße der CIGS-Schichten abgeschätzt (siehe 3.1.2), sowie die CIGS-Schichtdicke bestimmt.

3.2.5 Atomsondentomographie (APT)

Bei der Atomsondentomographie (engl.: Atom Probe Tomography, kurz: APT) wird eine sehr feine nadelförmige Probenspitze (Spitzenradius $r \leq 100\text{ nm}$) mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls aus dem zu untersuchenden Probenmaterial hergestellt [66, 67]. Dazu wird von der Probe ein Keil mit Hilfe eines Mikromanipulators heraus präpariert. Dieser wird dann auf einen vorgefertigten Halter (Durchmesser $\approx 2\text{ }\mu\text{m}$) gesetzt und mittels eines fokussierten Ionenstrahls zu einer dünnen Spitze geformt (siehe Abb. 3.10 a, Probenspitze). An die Probenspitze wird ein Gleichspannungsfeld (DC) angelegt. Zur kontrollierten Feldverdampfung der Probenspitze wird ein Laserpuls (Wellenlänge $\lambda = 532\text{ nm}$, 12 ps Pulslänge, Frequenz $\nu = 100\text{ kHz}$) verwendet. Die emittierten Teilchen, welches einzelne Ionen oder molekulare Ionen sein können, werden dann durch einen positionsempfindlichen Detektor detektiert (siehe Abb. 3.10 a). Über die Flugzeit (engl.: Time of Flight, kurz: TOF) der Ionen kann ihre Zusammensetzung bestimmt werden. Aus

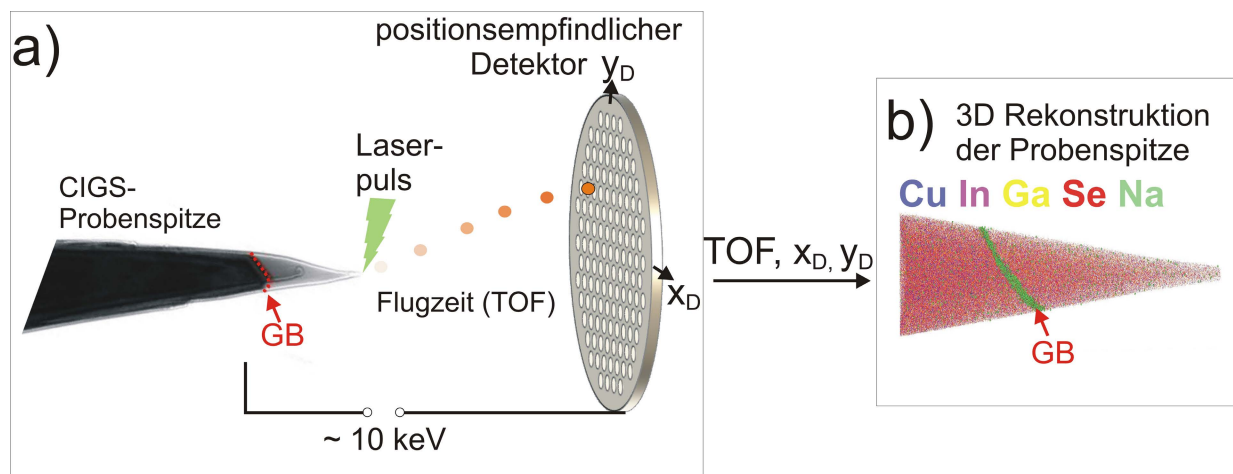


Abbildung 3.10: a) Schematische Darstellung der APT-Messung. b) Zweidimensionale Projektion der rekonstruierten dreidimensionalen Probenspitze. Die Punkte stellen 5 – 10% der detektierten Atome in der Spitze dar.

der Flugzeit und der Detektorposition der eintreffenden Teilchen kann im Anschluss mit Hilfe eines Projektionsalgorithmus die dreidimensionale Abbildung der Probenspitze rekonstruiert werden (Abb. 3.10 b). In der dreidimensionalen Abbildung der Probenspitze stellen die Punkte 5% bis 10% der einzeln detektierten Ionen oder molekularen Ionen dar. Die in dieser Arbeit dargestellten APT-Messungen sind eine zweidimensionale Projektion dieser dreidimensionalen Abbildung (Abb. 3.10 b). Am Max-Planck-Institut für Eisenforschung (MPIE) in Düsseldorf wurden von Torsten Schwarz APT-Messungen an den in dieser Arbeit untersuchten Proben durchgeführt. Mit Hilfe dieser Messmethode wurde die Na- und K-Konzentration in den Korngrenzen und im Kornvolumen bestimmt.

3.3 Elektrische- und optoelektronische Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden wird auf die elektrischen- und optoelektronischen Charakterisierungsmethoden für CIGS-Schichten und CIGS-Solarzellen eingegangen. Hierbei wird die Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit der CIGS-Schichten beschrieben sowie die Standard-Charakterisierungsmethoden, welche bei der Solarzellenanalyse verwendet werden, kurz erläutert.

3.3.1 Leitfähigkeitsmessung in Abhängigkeit von der Temperatur

In diesem Abschnitt wird die Messapparatur sowie die Vorgehensweise zur Bestimmung der Leitfähigkeit σ der CIGS-Schicht in Abhängigkeit von der Na-Konzentration beschrieben. Dazu werden die CIGS-Schichten direkt auf dem Substrat ohne Rückkontakt abgeschieden. Als Substrat wird alkalifreies AF45 Glas verwendet. Somit ist gewährleistet, dass die CIGS-Zusammensetzung und Struktur aller Proben gleich ist und nicht durch die Anwesenheit von Na während des CIGS-Wachstums beeinflusst wird [8]. Um dabei einen möglichst guten ohmschen Kontakt zu gewährleisten wird als Kontaktstelle eine Ni/Al/Ni/Au-Schicht durch Elektronenstrahlverdampfung in der in Abbildung 3.11 a) dargestellten Geometrie aufgebracht. An diese werden die Kontaktdrähte mit Indium angelötet. Ebenso ist es hierbei sehr wichtig, dass die Kontakte direkt nach dem Herstellungsprozess aufgebracht werden. Die Proben die erst mit NaF nachbehandelt werden, werden vor der Kontaktierung mit Kaliumcyanid (KCN) geätzt, um eine mögliche Oxidschicht an der CIGS-Oberfläche zu entfernen [68].

Um die Leitfähigkeit der CIGS-Schicht zu bestimmen, werden Strom-Spannungskennlinien aufgenommen. Dazu wird über zwei der Kontakte eine Spannung angelegt und der daraufhin folgende Strom durch die CIGS-Schicht detektiert. Die Messung erfolgte im Bereich von -15 V bis 15 V. Aus der so erhaltenen linearen Beziehung zwischen Spannung und Strom kann die Leitfähigkeit der CIGS-Schicht mit der folgenden Beziehung unter Annahme eines rechteckigen Leiters

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{l}{d_{CIGS} \cdot b} \quad (3.12)$$

mit der Steigung aus den IV -Kennlinien $\frac{I}{V}$, dem Abstand zwischen den zwei Kontaktflächen $l = 1,06$ mm, der Breite der Kontaktfläche $b = 8,95$ mm und der jeweiligen CIGS-Schichtdicke d_{CIGS} (siehe Tabelle 5.2) bestimmt werden. Die Bestimmung des Kontaktwiderstands (siehe Anhang 7) zeigt, dass dieser gegenüber dem hohen CIGS-Schichtwiderstand vernachlässigbar ist und die Leitfähigkeit nicht signifikant beeinflusst wird.

CIGS-Schichten zeigen oft eine persistente Leitfähigkeit nach Beleuchtung [69]. Hierbei werden Elektronen in Zustände mit langer Lebensdauer angeregt. Dadurch fällt die Leitfähigkeit selbst nach längerer Zeit im Dunkeln nur sehr langsam ab. Dies wurde bereits in CIGS-Schichten [69] sowie CGS-Schichten beobachtet [70], [71, S. 65]. Daher werden alle Proben im Dunkeln gelagert und nur zum Einbau kurz schwachem Licht ausgesetzt. Ebenso erfolgt der Einbau einige Stunden vor der Messung. Zusätzlich werden die Proben vor der Messung bei 60°C geheizt, da dies die persistente Leitfähigkeit schneller abklingen lässt.

Um die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen, werden die Proben über einen Kryostaten (Microstat He cryostat system, Firma: Oxford instruments GmbH) mit flüssigem Stickstoff gekühlt bzw. mit Hilfe einer stromdurchflossenen Kupferspule geheizt. Die Messungen werden in einem Temperaturbereich von etwa 80 K bis 350 K durchgeführt. Die Pro-

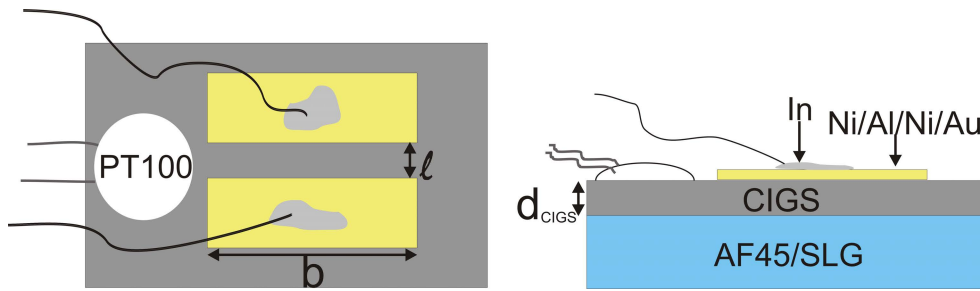


Abbildung 3.11: Aufbau und Kontaktierung der Proben zur Leitfähigkeitsmessung der CIGS-Schicht in koplanarer Geometrie.

bentemperatur wird über das Thermoelement (PT100), welches direkt auf der Probe befestigt ist, mit einer Genauigkeit von 0,1 K bestimmt (siehe Abb. 3.11).

3.3.2 Stromdichte-Spannungs-Charakteristik (jV)

Eine wichtige Methode zur Charakterisierung der CIGS-Solarzellen ist die Stromdichte-Spannungsmessung (jV -Messung). Alle in dieser Arbeit durchgeführten jV -Messungen werden unter Standardtestbedingungen (STC) bei einer Temperatur von 25°C mit einem simulierten Sonnenspektrum von AM 1.5 und einer Leistung von 1000 W/m^2 mit einem Wacom Sonnensimulator und einer Keithley-238 Strom-Spannungsquelle durch Vierpunktmessung durchgeführt. Abbildung 3.12 zeigt die jV -Kennlinien einer CIGS-Solarzelle gemessen unter STC im Dunkeln (schwarz-gestrichelte Linie) und unter Beleuchtung (rote Linie). Ebenso sind die wichtigsten Parameter der jV -Kennlinie, wie die Leerlaufspannung V_{oc} (bei $j = 0\text{ mA/cm}^2$), die Kurzschlussstromdichte j_{sc} (bei $V = 0\text{ V}$) sowie der Punkt, an dem die maximale Leistung P_{mpp} (engl.: maximum power point, kurz: mpp) erzeugt wird, dargestellt. Dieser ergibt sich aus dem maximalen Produkt aus Spannung V und Stromstärke I ($P_{mpp} = V_{mpp} \cdot I_{mpp}$).

Hierbei ist die Leistung am größten je größer die Fläche aus dem Produkt von V_{mpp} und I_{mpp} unter der Hellkennlinie ist. Dadurch ist der Füllfaktor FF, als Verhältnis der maximalen Leistung P_{mpp} zum Produkt ($V_{oc} \cdot I_{sc}$), definiert [72, S. 149] [73, S. 13]:

$$FF = \frac{V_{mpp} \cdot I_{mpp}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (3.13)$$

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle ist definiert als das Verhältnis der erzeugten elektrischen Leistung P_{mpp} zur eingestrahlten Lichtleistung P_{Ph} [72, S. 149] [73, S. 13].

$$\eta = \frac{V_{mpp} \cdot j_{mpp}}{P_{Ph}} \quad (3.14)$$

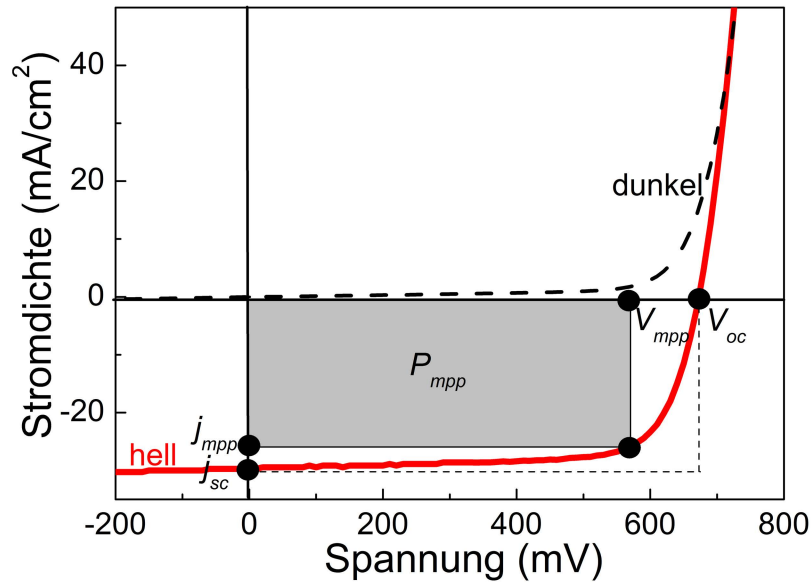


Abbildung 3.12: Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer CIGS-Solarzelle gemessen im Dunkeln (schwarz-gestrichelte Linie) und unter Beleuchtung (rote Linie). Dargestellt ist die Leerlaufspannung V_{oc} (bei $j = 0 \text{ mA/cm}^2$), die Kurzschlussstromdichte j_{sc} (bei $V = 0 \text{ V}$) sowie der Punkt, an dem die maximale Leistung P_{mpp} (engl.: maximum power point, kurz: mpp) erzeugt wird.

3.3.3 Externe Quanteneffizienzmessung (EQE)

Die externe Quanteneffizienz (EQE) ist definiert durch das Verhältnis der eingesammelten Elektronen und Löcher pro Fläche und Zeit, der sogenannten Photostromdichte $j_{ph}(h\nu)$ und der einfallenden Photonen $\Phi(h\nu)$ pro Zeit und Fläche:

$$EQE(h\nu) = \frac{1}{e} \frac{j_{ph}(h\nu)}{\Phi(h\nu)}. \quad (3.15)$$

Hierbei ist $h\nu$ die Energie des einfallenden Photons und e die Elementarladung. Aus den Messergebnissen können somit Rückschlüsse zur spektralen Abhängigkeit der Ladungsträgersammlung gezogen werden. Des Weiteren kann daraus die Kurzschlussstromdichte j_{sc} durch

$$j_{sc} = e \int EQE(\lambda) \Phi_{AM1.5}(\lambda) d\lambda \quad (3.16)$$

bestimmt werden, wobei $\Phi_{AM1.5}(\lambda)$ die spektrale Verteilung unter AM 1.5-Beleuchtung darstellt. Ebenso kann die optische Bandlücke E_g in der Auftragung $(EQE \cdot h\nu)^2$ über $h\nu$ durch lineare Extrapolation bestimmt werden.

Externe Quanteneffizienzmessungen werden mit einem Standardmessaufbau (SR300 von Optosolar) mit einem Lock-in Verstärker, einer Xenonlampe, einem Monochromator und einer Monitorzelle durchgeführt. Als Referenzzelle zur Bestimmung des Photonенflusses wird eine Si-Solarzelle und eine Ge-Solarzelle verwendet.

3.3.4 Kapazitäts-Spannungs-Messung (CV)

Zur Bestimmung der Nettodotterung N_A und der Raumladungszonenweite w wurden Kapazitäts-Spannungsmessungen durchgeführt. Dazu wurde ein Impedanzanalysator "4192A LF" von HP verwendet. Die Messungen wurden im Dunkeln bei Raumtemperatur bei Wechselspannung mit einer Frequenz von 100 kHz und einer Amplitude von 50 mV durchgeführt.

Bei Annahme eines parallelen Plattenkondensators mit Platten im Abstand der Raumladungszone ist die Kapazität C durch folgende Beziehung gegeben:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{CIGS} \cdot B}{w} \quad (3.17)$$

mit der Fläche B der Zelle, der elektrischen Feldkonstante im Vakuum ϵ_0 , der relativen Permittivität für CIGS $\epsilon_{CIGS} = 10$ und der Raumladungszonenweite w , welche daraus abgeschätzt werden kann. Durch Auftragung von B^2/C^2 gegen die angelegte Spannung V , im sogenannten „Mott-Schottky-Plot“, kann aus der Steigung die Nettodotterung N_A bestimmt werden.

$$N_A = \frac{-2}{e \epsilon_0 \epsilon_{CIGS} B^2} \left[\frac{d(1/C^2)}{dV} \right]^{-1} \quad (3.18)$$

mit der Elementarladung e .

Kapitel 4

Natriumdifffusion in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

Zur Herstellung von hocheffizienten CIGS-Solarzellen ist es notwendig diese gezielt mit Na dotieren zu können. Wird das Na über Ausdiffusion aus Natronkalkglas in die Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)-Schicht eingebaut, so ist die resultierende Na-Konzentration c_{Na} in der CIGS-Schicht von der Glasart sowie von der Beschaffenheit des Rückkontaktes abhängig [7]. Des Weiteren werden bei der Diffusion von Na aus Natronkalkglas sehr hohe Temperaturen (550°C) benötigt, um die CIGS-Schicht ausreichend mit Na zu versorgen [32]. Bei Verwendung von Na-freien Substraten zeigte die Nachbehandlung mit Na in Form von Natriumfluorid (NaF) sehr gute Ergebnisse [8]. Ein Vorteil hierbei ist, dass bereits Substrattemperaturen von 400°C ausreichen, um die CIGS-Schicht mit Na zu versorgen [8]. Zudem ist die Na-Diffusion in diesem Fall unabhängig vom Rückkontakt, und das CIGS-Wachstum wird nicht durch Na beeinträchtigt [8].

Bei den bisherigen Untersuchungen zur Na-Diffusion in CIGS-Schichten diffundierte das Na aus dem Natronkalkglas in die CIGS-Schicht [74], [75, S. 76 - 84]. Dabei wurden entweder keine Na-Diffusionsprofile [74] oder diese als unbeabsichtigtes Nebenprodukt bei der Untersuchung der Eisendiffusion gemessen [75, S. 76 - 84]. Untersuchungen an stöchiometrisch gewachsenen CIS Einkristallen, welche mit Na nachbehandelt wurden, zeigten kein Na im CIGS-Kornvolumen [76]. Durch genauere Messmethoden wie bspw. die Atomsondentomographie zeigte sich allerdings, dass auch im Kornvolumen eine Na-Konzentration von 30 – 150 ppm zu finden ist [77, 78]. Im vorliegenden Kapitel wird daher erstmals die Diffusion von Natrium in die CIGS-Schicht durch NaF-Nachbehandlung (engl.: Post-Deposition Treatment, kurz: PDT) untersucht. Dabei wird zwischen der Diffusion ins Kornvolumen und entlang der Korngrenzen unterschieden. Aus den Erkenntnissen wird ein Modell zur Bewegung von Na im CIGS-Gitter aufgestellt. Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse sind bereits in [79] veröffentlicht.

Zum Vergleich wird elementares Na als Diffusionsquelle untersucht, da man hierbei nicht erst eine Ionenverbindung aufbrechen muss, um Na zur Verfügung zu haben. Im ersten Abschnitt wird die Na-Diffusion mit Na aus NaF und im zweiten mit elementarem Natrium als Natriumquelle betrachtet.

4.1 Eindiffusion von Natrium in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten durch Natriumfluorid-Nachbehandlung

Eine bewährte Methode CIGS-Schichten mit Na zu versorgen, ist die Nachbehandlung mit NaF [8, 36]. Da diese zu einer deutlichen Steigerung der elektrischen Eigenschaften der CIGS-Solarzellen führt, wird hier die gezielte Eindiffusion von Na durch NaF zur Dotierung von CIGS-Schichten mit Na gewählt.

4.1.1 Verwendete CIGS-Schichten und Natriumfluorid Nachbehandlung

Bei der Herstellung von CIGS-Solarzellen werden polykristalline CIGS-Schichten verwendet. In polykristallinen Schichten kann die Diffusion in verschiedenen Diffusionsregimen (Typ A, Typ B und Typ C) stattfinden (siehe Kapitel 2.3.2). In diesen treten unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten innerhalb des Kornvolumens (GI) und der Korngrenzen (GB) auf. Auch ist die Löslichkeit der diffundierenden Partikel im Kornvolumen und in den Korngrenzen je nach Zusammensetzung der CIGS-Schicht unterschiedlich.

Um den Einfluss der Korngröße und damit der Korngrenzendichte auf die Diffusionsgeschwindigkeit und die resultierende Na-Konzentration innerhalb der CIGS-Schicht zu untersuchen, werden CIGS-Schichten mit grobkörnigen (gk), feinkörnigen (fk) und sehr feinkörnigen (sfk) CIGS-Körnern verwendet. Diese werden durch die in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Koverdampfungsprozesse hergestellt. Da Na im CIGS-Gitter Cu-Plätze besetzt [80], wird eine Probe mit einer geringeren Kupfer (Cu)-Konzentration ($c_{\text{Cu}} = 19,0 \text{ at.}\%$) hergestellt. Durch die größere Anzahl an Cu-Leerstellen können die Diffusionsgeschwindigkeit sowie die resultierende Na-Konzentration in der CIGS-Schicht beeinflusst werden. In Tabelle 4.1 sind alle verwendeten Proben zur Untersuchung der Na-Diffusion mit NaF mit den wichtigsten Merkmalen, die die Diffusion beeinflussen können, aufgelistet.

Zur Untersuchung der Na-Diffusion wird, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, eine NaF-Schicht auf die ungeheizte CIGS-Schicht aufgedampft. Um eine konstante Diffusionsquelle zu erhalten, wird eine Schichtdicke von ca. $d_{\text{NaF}} = 100 \text{ nm}$ abgeschieden (siehe Abb. 4.1 a). Nach Abscheiden der NaF-Schicht wird die Probe geheizt, um die Na-Ionen in die CIGS-Schicht einzudiffundieren (siehe Abb. 4.1 b). Direkt nach der NaF-PDT wird die restliche nicht verbrauchte NaF-Schicht mit Salzsäure (HCl 10%) abgeätzt (siehe Abb. 4.1 c).

Um die Na-Konzentration in Abhängigkeit von der CIGS-Schichttiefe zu erhalten, werden SIMS-Messungen (siehe Kapitel 3.2.1) durchgeführt und mittels des in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Verfahrens die Na-Konzentration innerhalb der CIGS-Schicht bestimmt.

Tabelle 4.1: Liste der CIGS-Proben, die zur Untersuchung der Na-Diffusion verwendet werden, mit der Heiztemperatur (T), der effektiven Heizzeit (t_{eff}), dem GGI-Verhältnis, der Cu-Konzentration (c_{Cu}), der CIGS-Schichtdicke (d_{CIGS}), der Kornbreite (a_{GI}), der Kornhöhe (d_{GI}), dem CIGS-Herstellungsprozess und dem verwendeten Na-freien Substrat (Aluminiumoxid (Al_2O_3), Poylimidfolie (PI), Edelstahl (ES)). Die Zahl im Probenamen steht für die Heiztemperatur und das Kürzel für die Korngröße (sfk=sehr feinkörnig, fk=feinkörnig, gk=grobkörnig).

Probe	T (°C)	t_{eff} (min)	GGI (%)	c_{Cu} (at.%)	d_{CIGS} (μm)	a_{GI} (μm)	d_{GI} (μm)	Prozess	Substrat
Ref-Al2O3	-	-	0,28	22,2	1,85	0,5	2,0	HT EP	Al_2O_3
NaF-225-fk	225	20	0,33	22,3	1,93	0,5	2,0	HT EP	Al_2O_3
NaF-325-fk	325	20	0,33	22,3	1,93	0,5	2,0	HT EP	Al_2O_3
NaF-425-fk	425	20	0,28	22,2	1,85	0,5	2,0	HT EP	Al_2O_3
Ref-fk	-	-	0,28	21,5	2,2	0,5	2,0	HT EP	Al_2O_3
NaF-157-fk	157	11,4	0,28	21,5	2,2	0,5	2,0	HT EP	Al_2O_3
NaF-178-fk	178	9,9	0,30	22,2	2,0	0,5	2,0	HT EP	Al_2O_3
NaF-206-fk	206	10,1	0,29	21,1	2,1	0,5	2,0	HT MP	ES
NaF-226-fk	226	9,3	0,32	22,4	2,2	1,0 – 2,0	2,0	HT MP	ES
NaF-252-gk	252	9,1	0,32	22,4	2,2	1,0 – 2,0	2,0	HT MP	ES
NaF-290-gk	290	5,1	0,32	22,4	2,2	1,0 – 2,0	2,0	HT MP	ES
NaF-323-gk	323	4,5	0,32	22,4	2,2	1,0 – 2,0	2,0	HT MP	ES
NaF-221-gk	221	4,0	0,30	19,0	2,5	1,0 – 2,0	2,0	NT MP	PI
NaF-425-fk-2	425	20	0,28	21,6	2,2	0,5	2,0	HT EP	Al_2O_3
NaF-425-gk-2	425	20	0,30	23,0	2,2	1,0 – 2,0	2,0	HT MP	Al_2O_3
Ref-sfk	-	-	0,23	20,6	2,0	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	NT EP	PI
NaF-214-sfk	214	20,0	0,23	20,6	2,0	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	NT EP	PI
NaF-322-sfk	322	20,0	0,23	20,6	2,0	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	NT EP	PI
NaF-368-sfk	368	20,0	0,23	20,6	2,0	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	NT EP	PI
NaF-401-sfk	401	20,0	0,28	21,4	1,9	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	NT EP	PI

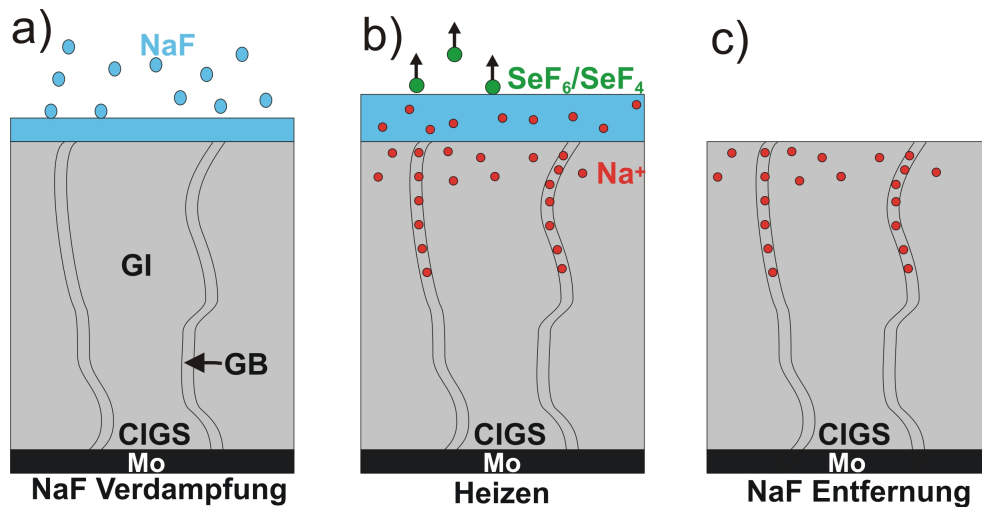


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Na Nachbehandlung mit NaF: a) zeigt die NaF Abscheidung auf der CIGS-Oberfläche, b) die Eindiffusion von Na in die CIGS-Schicht sowie die Bildung und das Abdampfen von SeF_6 und SeF_4 und c) die CIGS-Schicht nach der NaF-PDT nach der Entfernung des überschüssigen NaF.

4.1.2 Verbleib des Fluorids

Bei der Nachbehandlung der CIGS-Schichten mit NaF stellt sich die Frage, ob neben Natriumionen (Na^+) auch Fluoridionen (F^-) in die CIGS-Schicht diffundieren. Um dies zu überprüfen wird eine bei $T = 400^\circ\text{C}$ für $t_{\text{nom.}} = 20$ min mit NaF nachbehandelte Probe mit SIMS analysiert. Bei dieser Heiztemperatur und dieser Heizzeit ist Na bereits durch die gesamte CIGS-Schicht diffundiert (siehe Abb. 4.3). Abbildung 4.2 zeigt das gemessene F^- -Signal im Vergleich zu einer unbehandelten Referenzprobe. Bereits die F-freie Referenzprobe (rote-dünne Linie in Abb. 4.1) zeigt ein erhöhtes F^- -Signal an der Oberfläche der CIGS-Schicht. Da diese kein F enthält, muss es sich um ein SIMS-Artefakt handeln. Die mit NaF nachbehandelte Probe zeigt an der CIGS-Oberfläche ein leicht erhöhtes F^- -Signal (Abb. 4.2, dicke rote Linie) im Vergleich zur Referenzprobe. Im Gegensatz dazu ist das F^- -Signal im Volumen der CIGS-Schicht genauso hoch wie in der Referenzprobe. Dies deutet daraufhin, dass F nur im oberflächennahen Bereich der CIGS-Schicht vorhanden ist. Das in die CIGS-Schicht hinein, im Vergleich zur Referenzprobe, erhöhte F^- -Signal kann damit erklärt werden, dass F von der Oberfläche während des Sputterns in die CIGS-Schicht hineingetrieben wird [53].

In der Mitte der CIGS-Schicht, entspricht die Intensität des F^- -Signals der Referenzprobe, somit kann davon ausgegangen werden, dass kein F in die CIGS-Schicht diffundiert. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass während des Heizens der Probe die NaF-Verbindung auf der CIGS-Oberfläche gespalten wird. Diese Reaktion kann durch die Anwesenheit von Selen (Se) begünstigt sein. Vermutlich reagieren das F mit dem Se aus der CIGS-Oberfläche oder der Präparations-

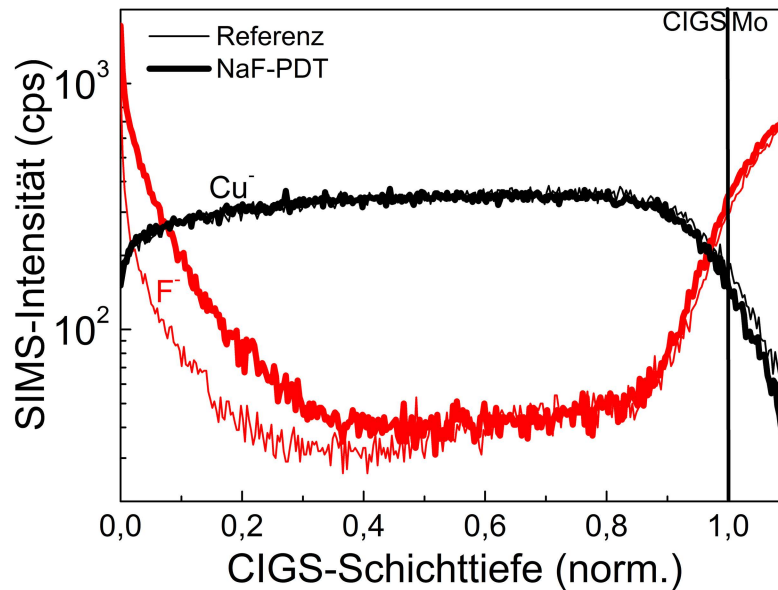
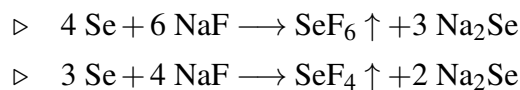


Abbildung 4.2: Mit negativ SIMS detektiertes F^- -Signal (rote Linie) und Cu^- -Signal (schwarze Linie) über der normierten CIGS-Schichttiefe der mit NaF nachbehandelten Probe (dicke Linien) und der Referenzprobe ohne NaF-PDT (dünne Linien). Die NaF-Schicht wurde vor der Messung durch Ätzen mit Salzsäure (HCl, 10%) entfernt.

kammer, welche mit Se kontaminiert ist, zu Selenhexafluorid (SeF_6) oder zu Selen tetrafluorid (SeF_4) [81, S. 628], das dann von der CIGS-Oberfläche abdampft. SeF_6 ist bereits bei einer Temperatur von $-34,8^\circ C$ und SeF_4 bei $101,6^\circ C$ unter Atmosphärendruck gasförmig [81, S. 628] (siehe Abb. 4.1 b). Die Reaktionen laufen vermutlich gemäß folgenden Gleichungen ab:



Diese Reaktionsgleichungen erhalten die Ladungsbilanz bei der Bildung von SeF_6 bzw. SeF_4 . Dabei muss Natriumselenid nicht an der CIGS-Oberfläche als Na_2Se -Schicht vorliegen, sondern Na- und Se-Ionen diffundieren direkt in die CIGS-Schicht.

4.1.3 Natriumdifusionsprofile in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten und Bestimmung der Natriumdifusionskoeffizienten D_{Na}

In der Literatur wurde zur Steigerung der Zelleffizienz η nach Abscheiden einer 30 nm NaF-Schicht die Probe meist bei Temperaturen um 400°C für 20 min geheizt [8]. Bei dieser Heiztemperatur und Zeit ist das Na bereits durch die gesamte CIGS-Schicht diffundiert. Um Na-Difusionsprofile zu erhalten, müssen demnach bei der Eindiffusion niedrigere Temperatur und/oder kürzere Heizzeiten verwendet werden. Außerdem werden Proben verwendet, bei denen die Kornhöhe d_{GI} annähernd der CIGS-Schichttiefe d_{CIGS} entspricht. Ansonsten würde das Diffusionsprofil innerhalb der CIGS-Schicht durch die Na-Konzentration in vertikalen Korngrenzen (senkrecht zur Diffusionsrichtung) verfälscht werden.

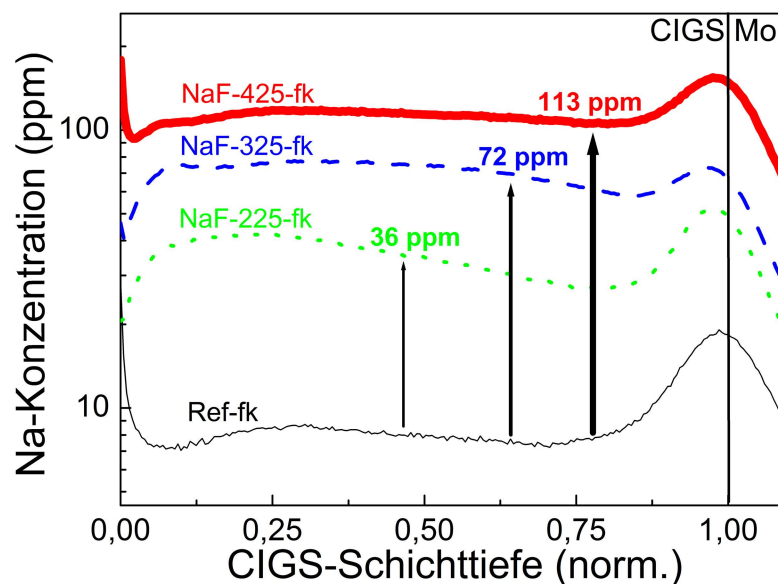


Abbildung 4.3: Na-Konzentration c_{Na} in feinkörnigen CIGS-Schichten nach NaF-PDT für 20 min bei $T = 225^\circ\text{C}$ (grüne gepunktete Linie), $T = 325^\circ\text{C}$ (blaugestrichelte Linie), $T = 425^\circ\text{C}$ (rote durchgehende Linie) sowie der Referenzprobe ohne NaF-PDT (schwarze dünne Linie) über der CIGS-Schichttiefe aufgetragen. Die CIGS-Schichttiefe wurde auf die CIGS-Schichtdicke $d_{\text{CIGS}} = 1$ normiert.

Abbildung 4.3 zeigt die mittels SIMS-Messungen bestimmten Na-Konzentrationen c_{Na} über der CIGS-Schichttiefe der feinkörnigen Proben NaF-425-fk bis NaF-225-fk (siehe Tabelle 4.1). Diese erhält man bei Heiztemperaturen von 225°C , 325°C und 425°C und einer Heizzeit von 20 min. Man erkennt deutlich, dass bei allen drei mit NaF nachbehandelten Proben das Na

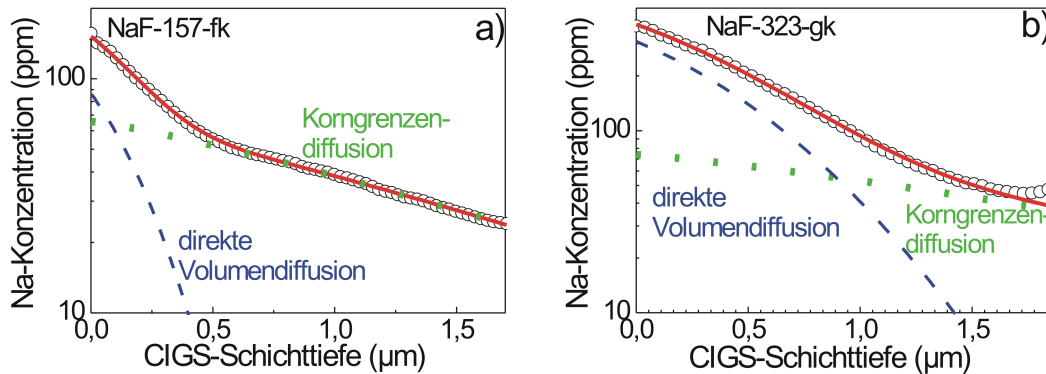


Abbildung 4.4: Verteilung der Na-Konzentration der Proben NaF-157-fk (blaue gestrichelte Linie) und NaF-323-gk (rote dicke Linie) über der normierten CIGS-Schichttiefe gemessen mit SIMS. Die schwarze dünne Linie zeigt das Na-Signal der Referenzprobe (Ref-fk) ohne NaF-PDT.

bereits durch die gesamte CIGS-Schicht diffundiert ist, selbst bei der niedrigsten Heiztemperatur von nur 225°C . Die Na-Konzentration nimmt hier mit steigender Heiztemperatur zu. Dies zeigt, dass die Löslichkeit von Na in der CIGS-Schicht im betrachteten Temperaturbereich thermisch aktiviert ist. Auffällig ist dennoch, dass sich für jede Probe (jede Temperatur) eine konstante Na-Konzentration über der CIGS-Schichttiefe ergibt und kein Na-Diffusionsprofil beobachtet wird. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass erst Energie notwendig ist, um die NaF-Verbindung aufzubrechen, um dann Na zur Diffusion zur freien Verfügung zu haben. Liegt Na dann ungebunden vor, diffundiert es sehr schnell durch die gesamte CIGS-Schicht. Vor allem deutet dies bereits auf einen sehr schnellen Diffusionsprozess hin.

Um Na-Diffusionsprofile zu erhalten wird im Folgenden die NaF-PDT bei niedrigeren Temperaturen und für kürzere Heizzeiten durchgeführt (siehe Tabelle 4.1, Proben NaF-157-fk bis NaF-221-gk). Na-Diffusionsprofile können hier nun in einem Temperaturbereich von 157°C bis 323°C und einer maximalen Heizzeit von 11,4 min beobachtet werden.

Abbildung 4.4 zeigt exemplarisch die mittels SIMS-Messungen bestimmte Verteilung der Na-Konzentration c_{Na} über der CIGS-Schichttiefe für die niedrigste und höchste Temperatur. Die schwarze-dünne Linie stellt das Na-Hintergrundsignal einer nicht mit NaF nachbehandelten Probe dar. Die rote-dicke Kurve zeigt das Na-Diffusionsprofil einer grobkörnigen (gk) CIGS-Schicht - erhalten bei einer Heiztemperatur von $T = 323^{\circ}\text{C}$ und einer effektiven Heizzeit von $t_{\text{eff}} = 4,5$ min (NaF-323-gk). Die blau-gestrichelte Kurve ist das Na-Diffusionsprofil für eine feinkörnige (fk) CIGS-Schicht mit einer Heiztemperatur von $T = 157^{\circ}\text{C}$ und einer effektiven Heizzeit von $t_{\text{eff}} = 11,4$ min (NaF-157-fk).

Die Na-freie Probe weist ein relativ hohes Na-Signal von etwa 10 ppm auf. Für das hohe Untergrundsignal gibt es verschiedene mögliche Ursachen. Zum einen ist die SIMS-Analysekammer

aufgrund einer großen Anzahl von Messungen an Na-haltigen Proben mit Na kontaminiert. Dieses Hintergrundsignal kann durch Sputtern mit Gold teilweise reduziert werden. Allerdings sind dafür sehr lange Sputterzeiten nötig, weshalb meist eine verbleibende Konzentration von ≈ 10 ppm detektiert wird. Des Weiteren durchlaufen die hier verwendeten Proben größtenteils den gleichen Herstellungsprozess wie Standardproben auf Natronkalkglas. Daher ist es ebenso naheliegend, dass das Na-Signal zu einem gewissen Teil durch Kontamination mit Na während der Abscheidung der Mo-Schicht oder der CIGS-Schicht herrührt. Na scheint überall zu einem gewissen Teil vorhanden zu sein und zu einem hohen Hintergrundsignal zu führen. Dies erschwert Untersuchungen bei geringen Diffusionstemperaturen, da dann der Unterschied zum Na-Hintergrundsignal zu gering ist.

Abbildung 4.3 und 4.4 zeigen, dass das Temperatur- und Zeitfenster nur sehr gering ist um Na-Diffusionsprofile zu erhalten.

Das erhöhte SIMS-Signal am Mo/CIGS-Übergang tritt aufgrund der erhöhten Ionisierungswahrscheinlichkeit aufgrund der oxidierten Molybdänoberfläche auf (Matrixeffekt, siehe Kapitel 3.2.1). Die unterschiedliche Breite der Erhöhung am Mo/CIGS-Übergang der grobkörnigen und feinkörnigen CIGS-Probe ist auf die verschiedenen CIGS-Korngrößen und damit auf die unterschiedliche Rauigkeit der Proben zurückzuführen.

Um dennoch zu überprüfen, ob Na von der CIGS/Mo-Grenzfläche zurück in die CIGS-Schicht diffundiert ist, wird die charakteristische Breite der Erhöhung an der CIGS/Mo-Grenzfläche für alle Diffusionsprofile bestimmt. Allerdings kann keine Abhängigkeit zwischen der Breite und der Heiztemperatur und -zeit erkannt werden. Daher wird eine Diffusion von Na von der CIGS/Mo-Grenzfläche zurück in die CIGS-Schicht ausgeschlossen.

Alle Na-Diffusionsprofile der Proben in Tabelle 4.1 können durch die komplementäre Fehlerfunktion (siehe Kapitel 2.3) angepasst werden. Allerdings lässt sich dadurch nur der Teil nahe der CIGS-Oberfläche gut beschreiben, die hinteren Messpunkte folgen nicht der Anpassung. Dies erkennt man besonders deutlich an der Probe NaF-157-fk in Abbildung 4.4 (blau-gestrichelte Linie).

Das Na-Diffusionsprofil von Probe NaF-157-fk zeigt zwei Diffusionswege. Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, können in polykristallinen Materialien eine langsamere Diffusion direkt in das Kornvolumen (GI) sowie eine schnellere Diffusion entlang der Korngrenzen (GB) auftreten. Dies wird begleitet von einer Diffusion von der Korngrenze in die angrenzenden Körner. Es ist bekannt, dass sich Na stark an Korngrenzen ansammelt [77, 78]. APT-Messungen zeigen aber auch, dass sich ein Anteil von ca. 30-150 ppm im CIGS-Korn befindet [77, 78].

Empirisch wurde gefunden, dass der Korngrenzenanteil, mit Diffusion von der Korngrenze in die angrenzenden Körner, proportional zu Schichttiefe $x^{6/5}$ verläuft [48, S.221] (siehe Kapitel 2.3.2). Daher werden alle Na-Diffusionsprofile mit folgender Gleichung angepasst:

$$c(x,t) = C_{V0} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Na}^V \cdot t_{eff}}} \right) + C_0^* \cdot \exp(-x^{6/5} \cdot G) \quad (4.1)$$

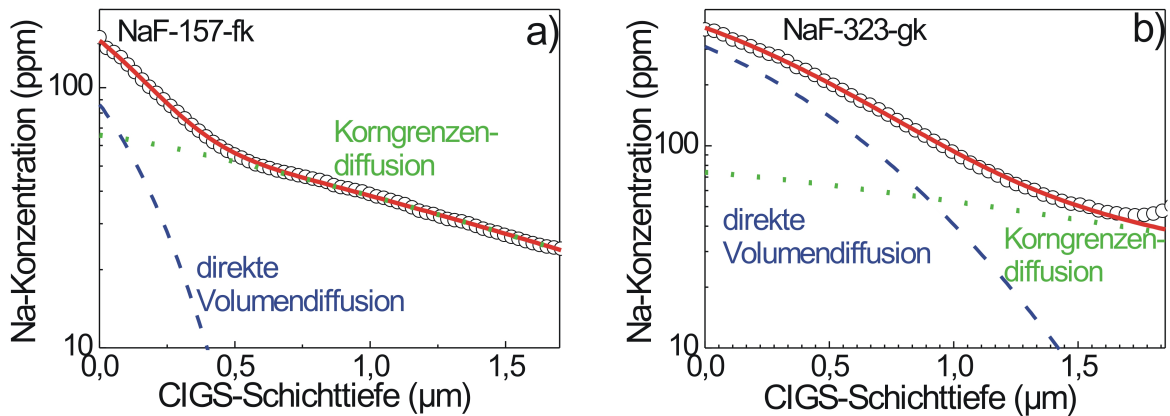


Abbildung 4.5: Na-Diffusionsprofile (schwarze leere Kreise) der Probe a) NaF-157-fk und b) NaF-323-gk sowie die Anpassung mit Gl. (4.1) (Typ B) (rote Linie). Die blaue gestrichelte Linie stellt jeweils die direkte Volumendiffusion und die grüne gepunktete die Korngrenzendiffusion dar.

mit der Eindringtiefe x , der effektiven Heizzeit t_{eff} und dem Na-Diffusionskoeffizienten im CIGS-Volumen D_{Na}^V . C_{V0} ist die mittlere Na-Konzentration im CIGS-Volumen (GI) an der CIGS-Oberfläche und C_0^* stellt eine von der Korngrenzendichte abhängige Konstante dar. Der Faktor G beinhaltet den Na-Diffusionskoeffizienten entlang der Korngrenzen D_{Na}^{GB} , die Korngrenzenbreite δ und den Na-Diffusionskoeffizienten des Volumens D_{Na}^V .

Abbildung 4.5 zeigt exemplarisch die Anpassung mit Gleichung (4.1) (rote Linie) des Na-Diffusionsprofils (schwarze leere Kreise) für die Proben mit der niedrigsten (Abb. 4.5 a) und höchsten Heiztemperatur (Abb. 4.5 b). Im Anhang sind alle weiteren Na-Diffusionsprofile der Proben in Tabelle 4.2 sowie ihre Anpassung mit Gleichung (4.1) dargestellt.

Die blau-gestrichelte Linie stellt die direkte Volumendiffusion dar, die grün-gepunktete Linie beinhaltet die schnellere Diffusion entlang der Korngrenzen mit Diffusion von der Korngrenze in die angrenzenden Körner. Die rote Linie stellt das gesamte Na-Diffusionsprofil resultierend aus der Volumendiffusion und der Korngrenzendiffusion dar. Alle Na-Diffusionsprofile lassen sich durch Gleichung (4.1) sehr gut beschreiben, und so der Volumendiffusionskoeffizient für Na in CIGS D_{Na}^V bestimmen (siehe Tabelle 4.2).

Um zu prüfen, ob Na tatsächlich direkt ins CIGS-Volumen und entlang der Korngrenzen diffundiert ist, wurden Atomsondentomographie (APT) Messungen (Genauerer siehe Kapitel 3.2.5) am MPIE Düsseldorf an Probe NaF-157-fk durchgeführt. Die Probenspitze wurde direkt von der CIGS-Oberfläche aus präpariert und hatte eine Länge von 540 nm. Abbildung 4.6 a) und b) zeigen die rekonstruierte Probenspitze und c) den dazugehörigen Ausschnitt der SIMS-Messung. Die analysierte Probenspitze weist zwei Körner und eine gekrümmte Korngrenze auf. Sowohl in der Korngrenze ($c_{APT}(GB) = 28000$ ppm) als auch im Korn ($c_{APT}(GI) = 13$ ppm) befindet

sich Na. Die mit APT gemessene Na-Konzentration $c_{APT}(GI)$ im unteren Korn stimmt gut mit der aus der SIMS-Messung ermittelten mittleren Na-Konzentration in der entsprechenden CIGS-Schichttiefe von $c_{SIMS}(GI) = 8$ ppm überein. Im oberen CIGS-Korn liegt die mit APT gemessene Na-Konzentration im Kornvolumen unterhalb der Nachweisgrenze (10 ppm) und ist nicht gut bestimmbar, da das Kornvolumen zu klein ist (zu geringe Statistik).

In der Korngrenze befindet sich eine Na-Konzentration von ($c_{APT}(GB) = 2,8$ at.%). Die Anpassung der Korngrenzendiffusion in Abbildung 4.6 c) mit Gl. (4.1) (grün-gepunktete Linie) beinhaltet die Na-Konzentration der Korngrenze, allerdings verteilt auf das Volumen. Daher kann aus der SIMS-Messung die Na-Konzentration in den Korngrenzen nicht direkt abgelesen werden. Um die Konzentration in der Korngrenze aus der SIMS-Messung abzuschätzen, wird die Kornstruktur von Abbildung 3.2 b) herangezogen. Die REM-Aufnahme von Probe NaF-157-fk zeigt CIGS Körner mit einer Kornfläche (a_{GI}^2) von ca. $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ und einer Kornhöhe (d_{GI}) von $2 \mu\text{m}$. Diese säulenartigen Körner werden nun in vier Würfel mit einer Kantenlänge von $a_{GI} = 0,5 \mu\text{m}$ geteilt. Die mittlere Na-Konzentration jedes Würfels wird aus der Anpassung der Na-Diffusion entlang der Korngrenze abgeschätzt (grün-gepunktete Linie in Abb. 4.6 c). Die Korngrenze der APT Messung befindet sich im ersten Würfel mit einer mittleren Na-Konzentration von $c_{SIMS}(GB) = 60$ ppm. Die Na-Atome der Volumenkonzentration werden als Gibbscher Grenzflächenexzess (engl.: „Gibbsian interfacial excess“) Γ^1 auf die fünf Oberflächen des ersten Würfels verteilt.

$$c_{SIMS}(GB) \cdot a_{GI}^3 = \Gamma_{SIMS}(GB) \cdot \frac{1}{2} \cdot 5 \cdot a_{GI}^2 \quad (4.2)$$

$$\Rightarrow \Gamma_{SIMS}(GB) = \frac{2}{5} \cdot c_{SIMS}(GB) \cdot a_{GI} \quad (4.3)$$

Um dabei unabhängig von der Korngrenzenbreite δ zu sein, wird der Gibbsche Grenzflächenexzess Γ der Na-Konzentration in der Korngrenze berechnet. Aus der SIMS-Messung erhält man somit $\Gamma_{SIMS}(Na) = 5,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Aus der APT Messung lässt sich der Gibbsche Grenzflächenexzess zu $\Gamma_{APT}(Na) = 3,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ bestimmen. Der mit SIMS abgeschätzte Wert ist somit um eine Größenordnung niedriger. Hierbei muss allerdings in Betracht gezogen werden, dass dies nur eine grobe Abschätzung darstellt und durch die SIMS Messung ein Mittelwert über viele Korngrenzen geliefert wird. Unter dieser Betrachtung sind die Werte durchaus als vergleichbar anzusehen, was dadurch bestätigt wird, dass in einer weiteren APT Spitze ein vergleichbarer Wert von $\Gamma_{APT}(Na) = 4,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ermittelt wird.

Die APT-Messung erlaubt nun eine Überprüfung, ob die Annahme, dass Typ B Diffusion vorliegt, richtig ist. Aus der APT-Messung kann der Segregationsfaktor s und somit der Parameter α bestimmt werden. Dieser gibt an, welcher Diffusionstyp vorliegt (siehe Kapitel 2.3.2) Dieser ist definiert als das Verhältnis der Konzentration in der Korngrenze c_{GB} zur Konzentration im Kornvolumen, direkt angrenzend an die Korngrenze [82, 50] (siehe Abb. 4.7).

¹ gibt eine Flächenkonzentration an

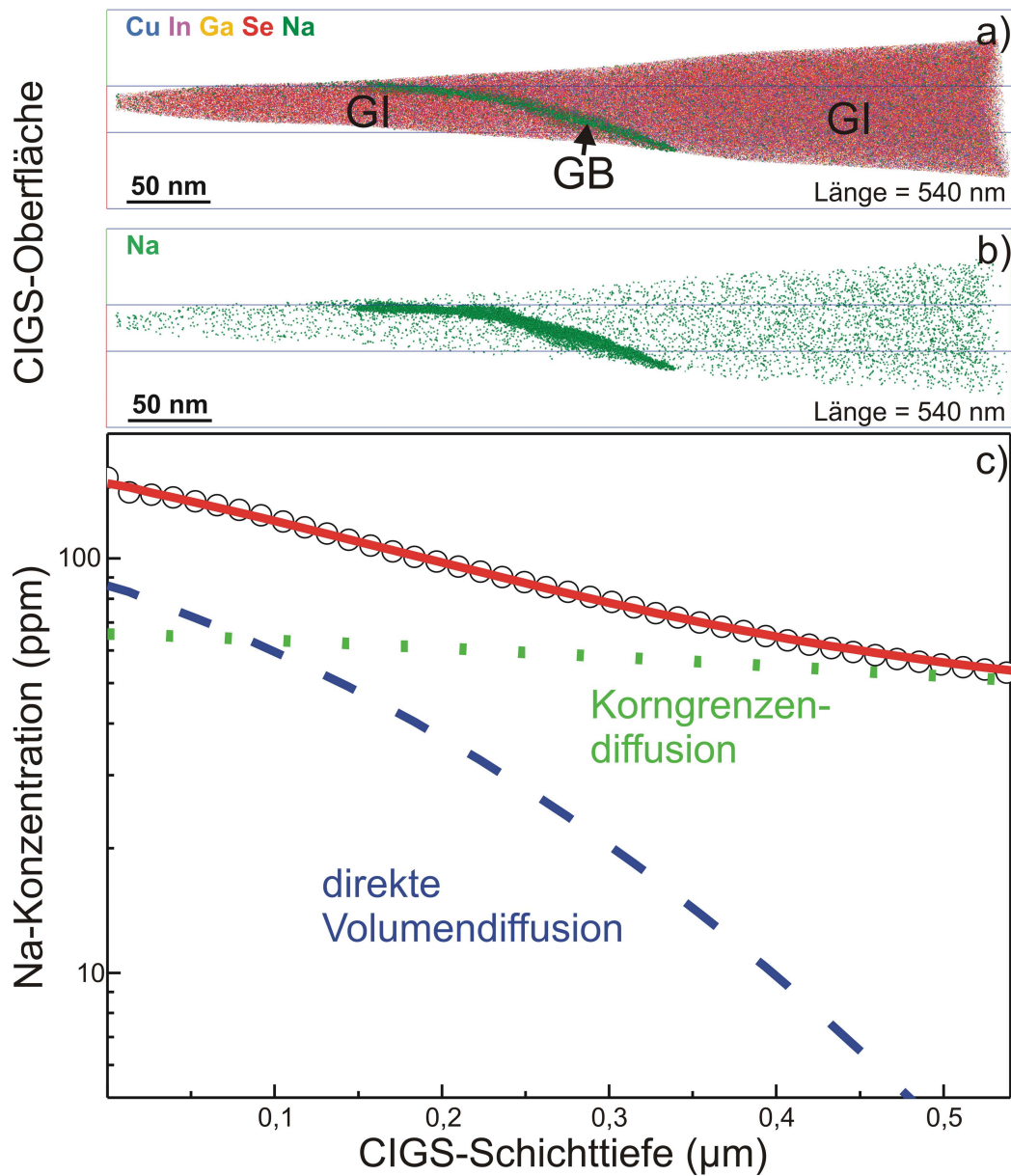


Abbildung 4.6: Zweidimensionale Abbildung einer aus APT-Messungen rekonstruierten CIGS-Probenspitze bestehend aus zwei Körnern (GI) und einer gekrümmten Korngrenze (GB) von Probe NaF-157-fk (siehe Kapitel 3.2.5). a) zeigt die Verteilung von Cu, In, Ga, Se und Na. b) zeigt die Na-Verteilung in den Körnern und an der Korngrenze. c) zeigt die Verteilung der Na-Konzentration von Probe NaF-157-fk über der CIGS-Schichttiefe bestimmt durch SIMS-Messung im gleichen Bereich wie die APT-Messung.

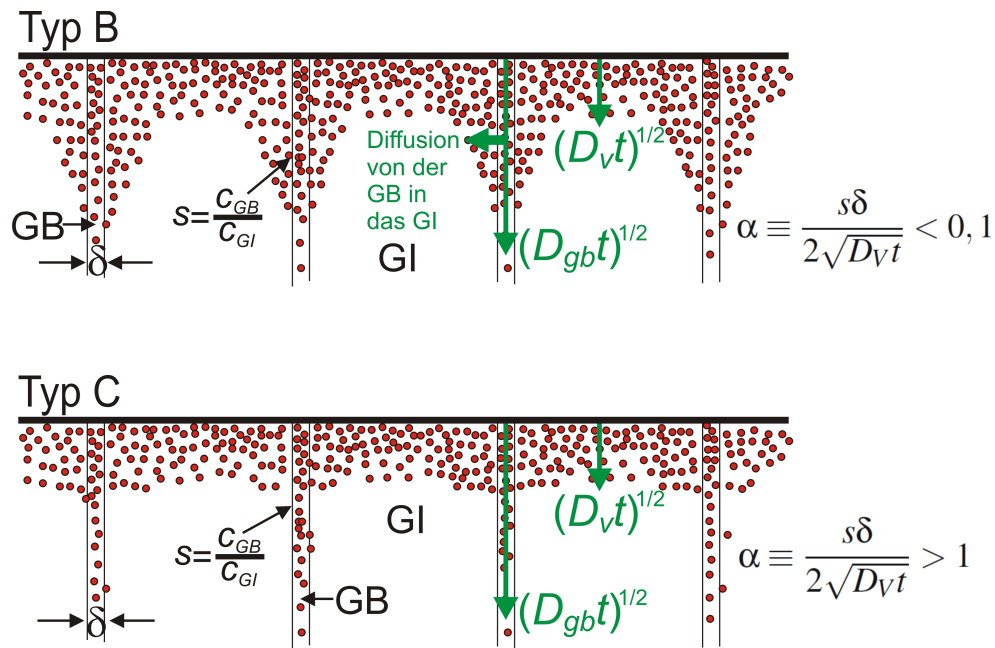


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der hier beschriebenen Typ B und Typ C Diffusion. Beim Typ C tritt hier zusätzlich die direkte Volumendiffusion auf. Der Verlauf der resultierenden Gesamtkonzentration unterscheidet sich somit nur durch die Diffusion von der Korngrenze (GB) in die angrenzenden Körner (GIs).

$$s = \frac{c_{GB}}{c_{GI}} \quad (4.4)$$

Aus mehreren APT-Messungen von tieferen Teilen der CIGS-Schicht (etwa ab 500 – 600 nm von der CIGS-Oberfläche entfernt) der Probe NaF-157-fk erhält man eine mittlere Na-Konzentration in den Körnern von $c_{Na}(GI) = 0,001 \text{ at.}\%$, sowie in den Korngrenzen von $c_{Na}(GB) = 1,0 \text{ at.}\%$ und daraus einen Segregationsfaktor von $s = 1000$. Mit Hilfe des Segregationsfaktors s kann nun der Parameter α [50] bestimmt werden,

$$\alpha \equiv \frac{s\delta}{2\sqrt{D_{Na}^V \cdot t}} = 2,8 \quad (4.5)$$

mit der Korngrenzenbreite $\delta = 1 \text{ nm}$, dem Volumendiffusionskoeffizienten $D_{Na}^V = 4,7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ und der effektiven Heizzeit $t_{eff} = 11,4 \text{ min}$. Wie in Kapitel 2.3.2 erläutert, gibt der Parameter α das vorliegende Diffusionsregime an. Ist $\alpha < 0,1$, so liegt Typ B Diffusion vor (siehe Abb. 4.7 Typ B). Im Gegensatz dazu liegt Typ C Diffusion vor, wenn $\alpha > 1$ ist (siehe Abb. 4.7 Typ C). Der Bereich zwischen $0,1 < \alpha < 1$ beschreibt den Übergangsbereich vom Typ B zum Typ C Diffusionsregime [50].

Der hier vorliegende Wert von 2,8 für den Parameter α deutet somit auf die Typ C Diffusion

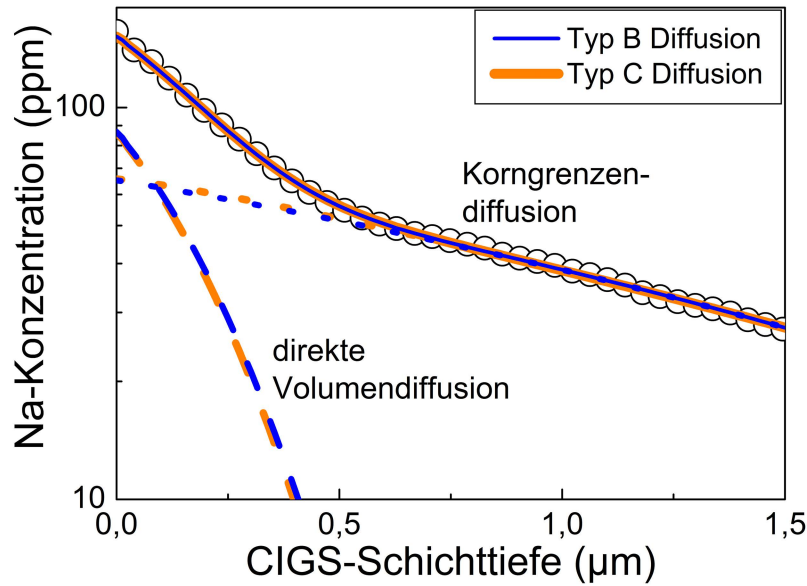


Abbildung 4.8: Na-Konzentration (leere Kreise) von Probe NaF-157-fk über der CIGS-Schichttiefe gemessen mit SIMS. Das Na-Diffusionsprofil (leere Kreise) ist unter der Annahme der Typ B Diffusion mit Gl. (4.1) (blaue-dünne Linie) und der Typ C Diffusion mit Gl. (4.6) (orange-dicke Linie) angepasst. Die blau- und orange-gestrichelten Linien beschreiben jeweils den direkten Volumendiffusionsanteil. Die blau- und orange-gepunktete Kurve repräsentiert jeweils den GB Diffusionsanteil. Man erkennt deutlich, dass zwischen der Anpassung mit Gl. (4.1) und Gl. (4.1) nur eine geringe Abweichung besteht.

hin, mit zusätzlicher direkter Volumendiffusion (siehe Abb. 4.7 Typ C). Aufgrund dessen werden alle Na-Diffusionsprofile mit der folgenden Beziehung beschrieben:

$$c(x,t) = C_{V0} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Na}^V \cdot t_{eff}}} \right) + C_{GB0} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Na}^{GB} \cdot t_{eff}}} \right) \quad (4.6)$$

C_{GB0} stellt hierbei die mittlere Na-Konzentration in den Korngrenzen an der CIGS-Oberfläche dar und D_{Na}^{GB} ist der Na-Diffusionskoeffizient entlang der Korngrenzen. Der erste Teil der Gleichung beschreibt die direkte Volumendiffusion. Der zweite Teil beschreibt die schnellere Diffusion entlang der Korngrenzen. Die Proben NaF-157-fk bis NaF-226-gk in Tabelle 4.2 können mit Gleichung (4.6) sehr gut angepasst werden.

Abbildung 4.8 zeigt exemplarisch die Anpassung des Na-Diffusionsprofils von Probe NaF-157-fk (leere Kreise) mit Hilfe von Gleichung (4.6)(orangene Linie). Die orange-gestrichelte Linie beschreibt den direkten Volumendiffusionsanteil und die orange-gepunktete Linie die

Tabelle 4.2: Übersicht der ermittelten Diffusionskoeffizienten der Volumen- D_{Na}^{V} und der Korngrenzendiffusion $D_{\text{Na}}^{\text{GB}}$.

Probe	T (°C)	t_{eff} (min)	D_{Na}^{V} (Typ B) (cm^2/s)	D_{Na}^{V} (Typ C) (cm^2/s)	$D_{\text{Na}}^{\text{GB}}$ (Typ C) (cm^2/s)	Korngröße
NaF-157-fk	157	11,4	$0,468 \cdot 10^{-12}$	$0,488 \cdot 10^{-12}$	$2,51 \cdot 10^{-11}$	fk
NaF-178-fk	178	9,9	$0,845 \cdot 10^{-12}$	$0,845 \cdot 10^{-12}$	$3,46 \cdot 10^{-11}$	fk
NaF-206-fk	206	10,1	$1,634 \cdot 10^{-12}$	$1,685 \cdot 10^{-12}$	$3,71 \cdot 10^{-11}$	fk
NaF-226-gk	226	9,3	$2,918 \cdot 10^{-12}$	$3,150 \cdot 10^{-12}$	$6,00 \cdot 10^{-11}$	gk
NaF-252-gk	252	9,1	$3,273 \cdot 10^{-12}$	-	-	gk
NaF-290-gk	290	5,1	$5,400 \cdot 10^{-12}$	-	-	gk
NaF-323-gk	323	4,5	$8,154 \cdot 10^{-12}$	-	-	gk
NaF-221-gk	221	4,0	$2,668 \cdot 10^{-12}$	-	-	gk

Korngrenzendiffusion. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.8 zusätzlich die Anpassung mit Gleichung (4.1) (blaue dünne Linien) dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass zwischen der Anpassung mit Typ B Diffusion (Gleichung (4.1)) und Typ C Diffusion (Gleichung (4.6)) nur ein sehr geringer Unterschied besteht. Ebenso ist der daraus ermittelte Volumendiffusionskoeffizient D_{Na}^{V} für Probe NaF-157-fk nur um den Faktor 1.045 höher als der bestimmt durch Gleichung (4.1) (siehe Tabelle 4.2).

Bei den Proben mit höherer Diffusionstemperatur (NaF-252-gk bis NaF-323-gk) ist die Anpassung nicht eindeutig, da innerhalb der CIGS-Schicht der Volumendiffusionsanteil zu stark mit dem Korngrenzen-Diffusionsanteil überlappt.

Die Anpassung der Diffusionsprofile der Proben NaF-178-fk bis NaF-226-gk mit Gleichung (4.6) befindet sich ebenfalls im Anhang 7.

Des Weiteren kann durch die Anpassung mit Gleichung (4.6) eine erste Abschätzung für die Na-Diffusionskoeffizienten entlang der Korngrenzen $D_{\text{Na}}^{\text{GB}}$ für Probe NaF-157-fk bis NaF-226-gk bestimmt werden (siehe Tabelle 4.2). Diese sind im Mittel ca. ein bis zwei Größenordnungen höher als die der direkten Volumendiffusion, was in guter Übereinstimmung damit ist, dass die Diffusion entlang der Korngrenzen deutlich schneller stattfindet als die direkte Volumendiffusion.

Der Unterschied zwischen der Typ B und C Diffusion ist in Abbildung 4.7 noch einmal verdeutlicht. Der Segregationsfaktor s ist temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur ab. Daher findet mit zunehmender Temperatur meist ein Übergang vom Typ C zum Typ B statt. Der aus den APT Messungen abgeschätzte Segregationsfaktor von $s = 1000$ gilt nur für eine Temperatur von ca. $T = 157^\circ\text{C}$. Bei höheren Diffusionstemperaturen kann ein größerer Anteil an Na von der Korngrenze in die angrenzenden Körner diffundieren und somit Typ B Diffusion vorliegen.

APT-Messungen einer bei 425°C für 20 min nachbehandelte Proben (NaF-425-fk) (siehe

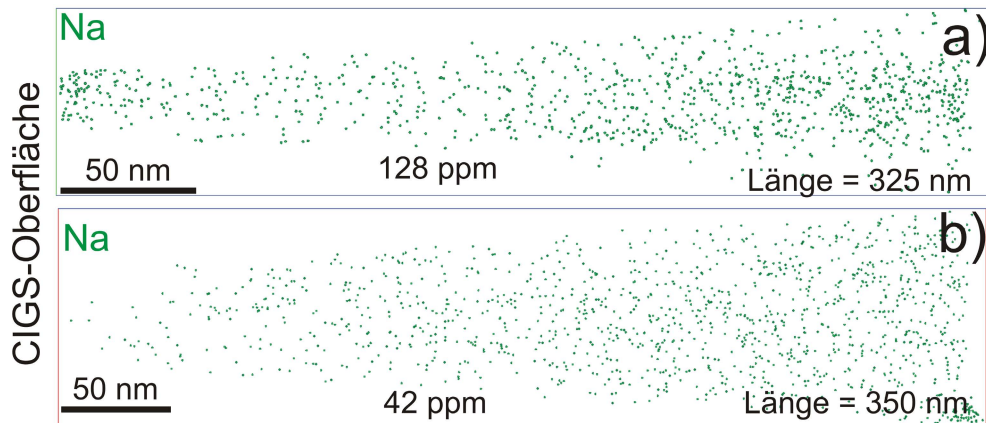


Abbildung 4.9: Dargestellt ist die zweidimensionale Abbildung erhalten durch APT-Messungen von zwei CIGS-Probenspitze mit jeweils einem Korn präpariert aus Probe NaF-425-fk a) mit einer Na-Konzentration von 128 ppm und b) von 42 ppm. Die grünen Punkte stellen die räumliche Verteilung von 5 – 10% der Na-Atome dar.

Abbildung 4.9) zeigen eine höhere Na-Konzentration im Korninneren. Die zwei untersuchten Probenspitzen bestanden jeweils aus einem Korn mit einer Na-Konzentration von $c_{GI}(Na) = 42$ ppm ($c_{Cu} = 19,97$ at.%) (Abb. 4.9 a) und $c_{GI}(Na) = 128$ ppm ($c_{Cu} = 18,56$ at.%) (Abb. 4.9 b). Dieses Ergebnis zeigt, dass bei einer höheren Heiztemperatur auch der Na-Gehalt im Kornvolumen ansteigt, was mit den vorher beschriebenen Ergebnissen übereinstimmt. Allerdings erkennt man hieran auch sehr deutlich, dass die Na-Konzentration von Korn zu Korn sehr stark schwankt. Der Grund dafür kann in diesem Fall auch die unterschiedliche Cu-Konzentration in den beiden CIGS-Körnern sein.

Um zu überprüfen, ob das Diffusionsgesetz Gültigkeit besitzt, muss der Diffusionskoeffizient, bei gleicher Temperatur, für verschiedene Heizzeiten t_{eff} bestimmt werden und sollte unabhängig von der effektiven Heizzeit t_{eff} konstant sein. Die Untersuchung der Na-Diffusion bei gleichen Temperaturen und verschiedenen Heizzeiten stellte sich aufgrund der hohen Beweglichkeit von Na in CIGS als schwierig heraus. Die Na-Diffusionsprofile von Probe NaF-226-gk und Probe NaF-221-gk (siehe Anhang) wurden bei einer Temperatur von 221°C und 226°C erhalten. Diese zwei Temperaturen können, innerhalb der Versuchsbedingungen, als vergleichbar angesehen werden. Die Diffusionskoeffizienten der beiden Proben (siehe Tabelle 4.2) variieren nur um 10%, was innerhalb der Messunsicherheit liegt. Der geringere Diffusionskoeffizient für Probe NaF-221-gk kann auch durch die leicht geringere Temperatur erklärt werden. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist der Diffusionskoeffizient bei verschiedenen Heizzeiten konstant und das Diffusionsgesetz erfüllt.

4.1.4 Resultierende räumliche Verteilung der Natriumkonzentration in der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht nach der NaF-PDT

Na-Konzentration in der CIGS-Schicht nach längerer Heizzeit

Aus den SIMS-Messungen der Na-Diffusionsprofile (der Proben NaF-226-gk bis NaF-323-gk und NaF-157-fk) und deren Anpassung mit Gl. (4.1) wird die Oberflächenkonzentration C_0^{Na} bestimmt. Abbildung 4.10 zeigt diese C_0^{Na} über der inversen Temperatur $1/T$. Sie nimmt mit steigender Temperatur zu. Somit ist die Löslichkeit von Na in der CIGS-Schicht noch nicht gesättigt und im hier betrachteten Temperaturbereich (157°C bis 323°C) thermisch aktiviert. In

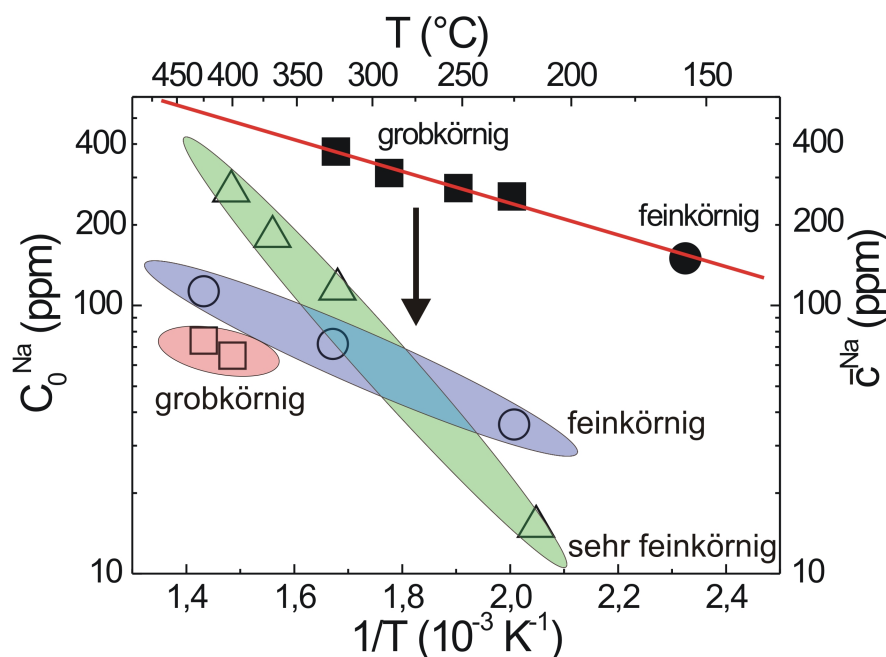


Abbildung 4.10: Na-Oberflächenkonzentration C_0^{Na} über der inversen Temperatur $1/T$ bestimmt aus den Na-Diffusionsprofilen (volle Symbole) mit kurzen Heizzeiten $< 11,4$ min. Die leeren Symbole zeigen die mittlere Na-Konzentration \bar{c}_{Na} innerhalb der CIGS-Schicht für verschiedene Heiztemperaturen bei einer Heizzeit von 20 min. Durch die Rechtecke werden grobkörnige, durch die Kreise feinkörnige und durch die Dreiecke sehr feinkörnige CIGS-Schichten dargestellt. Die Na-Konzentration in der CIGS-Schicht nimmt durch längere Heizzeiten innerhalb der CIGS-Schicht wieder ab.

Abbildung 4.10 ist ebenso die mittlere Na-Konzentration \bar{c}_{Na} in der CIGS-Schicht für eine Heizzeit von 20 min gezeigt (leere Symbole). Vergleicht man nun die mittleren Na-Konzentrationen \bar{c}_{Na} in der CIGS-Schicht für längere Heizzeiten mit der Na-Oberflächenkonzentration C_0^{Na}

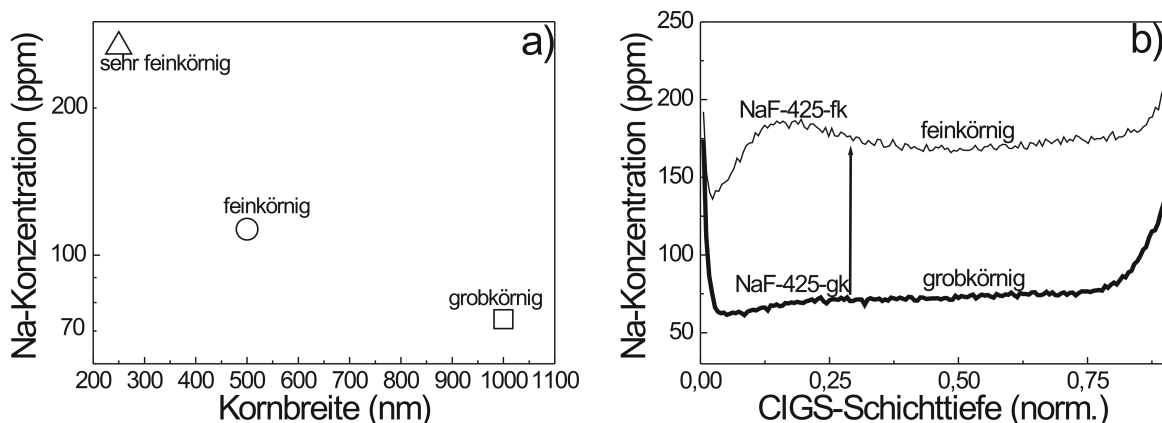


Abbildung 4.11: a) Mittlere Na-Konzentration in der CIGS-Schicht nach NaF-PDT bei 425°C für 20 min einer grobkörnigen (leeres Quadrat), feinkörnigen (leerer Kreis) und sehr feinkörnigen Probe (leeres Dreieck) über der Kornbreite a_{GI} . Die Na-Konzentration nimmt mit der Korngrenzendichte zu. b) Verteilung der Na-Konzentration über der normierten CIGS-Schichttiefe bestimmt durch SIMS-Messungen. Die Probe NaF-425-gk (dicke Linie) und Probe NaF-425-fk (dünne Linie) wurden bei 425°C für 20 min mit NaF im selben Prozess nachbehandelt. Die feinkörnige Probe besitzt eine mehr als doppelt so hohe Na-Konzentration innerhalb der CIGS-Schicht.

der Na-Diffusionsprofile (siehe Abb. 4.10 für kurze Heizzeiten) so erkennt man, dass die Na-Konzentration an der Oberfläche und in der CIGS-Schicht bei längeren Heizzeiten wieder abnimmt. Dies deutet auf eine Na-„Senke“ im Diffusionsmedium (CIGS/Mo/Substrat) hin. Eine Senke für Na kann z.B. die CIGS/Mo-Grenzfläche oder die Mo-Schicht sein. Ein solches Diffusionsverhalten wurde ebenfalls von Bastek [75] beobachtet. Beim Heizen einer NaCl-Tracerschicht bei 350°C für 30 min diffundierte fast die gesamte Menge an Na durch die CIGS-Schicht und sammelte sich an der Mo/CIGS-Grenzfläche an [75]. Es blieb nur eine geringe Na-Konzentration innerhalb der CIGS-Schicht [75]. Weiterhin ist in Abbildung 4.10 zu sehen, dass die mittlere Na-Konzentration \bar{c}_{Na} höher ist, je feinkörniger die CIGS-Schicht ist.

Einfluss der Korngrenzen auf die resultierende Na-Konzentration in der CIGS-Schicht

Abbildung 4.11 a) zeigt die mittlere Na-Konzentration über der Korngrenzenbreite für eine grobkörnige, eine feinkörnige und eine sehr feinkörnige Probe. Alle drei Proben wurden bei 400°C für 20 min mit Na nachbehandelt. Man erkennt deutlich, wie die Na-Konzentration innerhalb der CIGS-Schicht mit der Zunahme der Korngrenzendichte ansteigt.

Um den Einfluss der Korngrenzen auf die resultierende Na-Konzentration in der CIGS-Schicht genauer zu untersuchen, wurden eine grobkörnige (NaF-425-gk-2, $c_{Cu} = 23,0$ at.%) und eine

feinkörnige CIGS-Schicht (NaF-425-fk-2, $c_{Cu} = 21,6$ at.%) mit NaF bei 425°C für 20 min im selben Prozess mit Na nachbehandelt (gleiches Temperatur-Zeit-Profil).

Hierbei wird erwartet, dass die feinkörnige Probe eine um ihren höheren Korngrenzenanteil höhere Na-Konzentration aufweist. Da bei der feinkörnigen Probe ebenso die Cu-Konzentration etwas geringer ist, ist dies ein weiterer Grund, warum die Na-Konzentration in dieser Proben höher sein sollte.

Die Korngröße der beiden Proben wird wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben aus den REM-Aufnahmen der beiden CIGS-Schichten abgeschätzt. Dabei hat die grobkörnige Probe eine würfelförmige Kornstruktur mit einer Korngröße von $d_{GI} = 2 \mu\text{m}$ und die feinkörnige Probe eine säulenartige Kornstruktur mit einer Kornhöhe von $d_{GI} = 2 \mu\text{m}$ und einer Kornbreite von $a_{GI} = 0,5 \mu\text{m}$. Mittels SIMS-Messungen wird die Na-Konzentration über der CIGS-Schichttiefe bestimmt (siehe Abb. 4.11). Die grobkörnige Probe (NaF-425-gk) weist eine mittlere Na-Konzentration von $\bar{c}_{Na} = 74$ ppm auf. Hingegen zeigt die feinkörnige Probe (NaF-425-fk) einen um den Faktor 2,3 höhere Na-Konzentration von $\bar{c}_{Na} = 171$ ppm.

Mit der CIGS-Korngröße lässt sich das Verhältnis des Korngrenzenvolumens V_{GB} zum Kornvolumen V_{GI} abschätzen. Das Korngrenzenvolumen bestimmt sich hierbei aus der Korngrenzenbreite $\delta = 1$ nm, welche zur einen Hälfte zum betrachteten Korn und zur anderen Hälfte zum angrenzenden Korn gehört. Das Kornvolumen lässt sich aus der Kornhöhe d_{GI} und der Kornbreite a_{GI} berechnen.

Für die grobkörnige Probe mit würfelförmiger ($d_{GI} = a_{GI} = 2 \mu\text{m}$) CIGS-Struktur folgt somit:

$$\frac{V_{GB}}{V_{GI}} = \frac{\delta/2 \cdot 4d_{GI}^2}{d_{GI}^3} = \frac{2 \cdot \delta}{d_{GI}} = 1 \cdot 10^{-3} \quad (4.7)$$

Für die feinkörnige Probe mit säulenartiger ($d_{GI} = 2 \mu\text{m}$, $a_{GI} = 0,5 \mu\text{m}$) Kornstruktur folgt:

$$\frac{V_{GB}}{V_{GI}} = \frac{\delta/2 \cdot 4a_{GI} \cdot d_{GI}}{d_{GI} \cdot a_{GI}^2} = \frac{2 \cdot \delta}{a_{GI}} = 4 \cdot 10^{-3} \quad (4.8)$$

Das würfelförmige sowie das säulenförmige Korn setzt sich aus vier Kantenflächen innerhalb der CIGS-Schicht zusammen.

Vergleicht man das Verhältnis des Korngrenzenvolumens zum Kornvolumen der feinkörnigen mit dem der grobkörnigen Probe, so ergibt sich ein um den Faktor 4 höherer Korngrenzenanteil für die feinkörnige Probe. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem gemessenen Faktor 2,3 der Na-Konzentration in der feinkörnigen Probe überein. Die Abweichung resultiert daraus, dass bei der Abschätzung eine feste Korngröße verwendet wird, während in der Realität eine Korngrößenverteilung vorliegt.

Ein weiterer Grund, warum die Na-Konzentration in der feinkörnigen Probe nicht um den erwarteten Faktor 4 höher ist als in der grobkörnigen Probe, ist dass die Korngrenzen einen schnellen Diffusionspfad darstellen. Somit diffundiert entlang dieser bei längeren Heizzeiten das Na schneller zur Senke. Daher nimmt bei einem höheren Korngrenzenanteil die Na-Konzentration bei längerem Heizen auch stärker ab.

4.1.5 Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Diffusionsmechanismus der Na-Diffusion in polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Na-Diffusion in CIGS-Schichten werden die in Abschnitt 4.1 bestimmten Diffusionskoeffizienten über $1/T$ in der Arrheniusdarstellung aufgetragen (Abb. 4.12). Der Volumendiffusionskoeffizient D_{Na}^V kann für jede Diffusionstemperatur der Proben NaF-157-fk bis NaF-221-gk mit Gleichung (4.1) bestimmt werden und mit Gleichung (4.6) für die Proben NaF-157-fk bis NaF-226-gk (siehe Tabelle 4.2). Zusätzlich kann mit Gleichung (4.6) eine erste Abschätzung für den Korngrenzendiffusionskoeffizienten D_{Na}^{GB} gegeben werden. Der Fehler in der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wird mit 25% abgeschätzt. Die Kreise in Abbildung 4.12 stellen den Volumendiffusionskoeffizient D_{Na}^V , bestimmt mit Gleichung (4.1) für die Typ B Diffusion, dar. Die grauen gefüllten Rauten sind die Volumendiffusionskoeffizienten, bestimmt mit Gleichung (4.6) für die Typ C Diffusion. Die Volumendiffusionskoeffizienten, bestimmt durch Gleichung (4.1) und Gleichung (4.6), weichen nur geringfügig voneinander ab.

Der lineare Verlauf der Diffusionskoeffizienten (Abb. 4.12 a) zeigt, dass der Diffusionsprozess thermisch aktiviert ist. Durch die Anpassung

$$D_{Na}^V(T) = 9,7 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{-0,36 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (4.9)$$

ergibt sich für die Aktivierungsenergie $E_A(\text{Volumen}) = 0,36 \text{ eV}$ und für den präexponentiellen Faktor $D_0(\text{Volumen}) = 9,7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für die Diffusion von Na im Kornvolumen. Die Standardabweichung der Aktivierungsenergie liegt bei $0,03 \text{ eV}$, und die des präexponentiellen Faktor beträgt $5 \cdot 10^{-9}$. Die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor beinhalten verschiedene physikalische Größen, je nachdem welcher Diffusionsmechanismus vorliegt (siehe Kapitel 2.3.4).

Der Wert für die Aktivierungsenergie E_A im Volumen ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von Zellner et. al. von $0,37 \text{ eV}$ [74]. In dieser Untersuchung wurden vier Proben bei den Temperaturen $T = 250^\circ\text{C}$, 350°C , 400°C und 510°C geheizt, sodass das Na aus dem Glas durch den Molybdänrückkontakt und die CIGS-Schicht zur CIGS-Oberfläche diffundiert. Mittels XPS-Messungen wurde dann die daraus resultierende Natriumkonzentration c_{Na} auf der CIGS-Oberfläche bestimmt und damit die Aktivierungsenergie bestimmt. Mit dieser Methode wurden keine Diffusionsprofile detektiert.

Bastek [75] bestimmte in seinen Untersuchungen ebenfalls einen sehr ähnlichen Wert für die Aktivierungsenergie von $0,32 \text{ eV}$, allerdings mit einem deutlich geringeren Wert für den präexponentiellen Faktor D_0 von $4,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Versuchsbedingungen sich sehr zu denen in dieser Arbeit unterscheiden. Die Na-Diffusionsprofile wurden von Bastek [75] als Nebenprodukt bei der Untersuchung der Eisendiffusion entdeckt. Dazu wurde eine 200 nm dicke Eisenschicht auf die CIGS-Schicht aufgebracht. Die CIGS-Schicht enthielt bereits Na, da sie auf Natronkalkglas gewachsen wurde. Durch Heizen der Probe diffundierte Fe in die CIGS-Schicht. Simultan dazu schien Na aus der

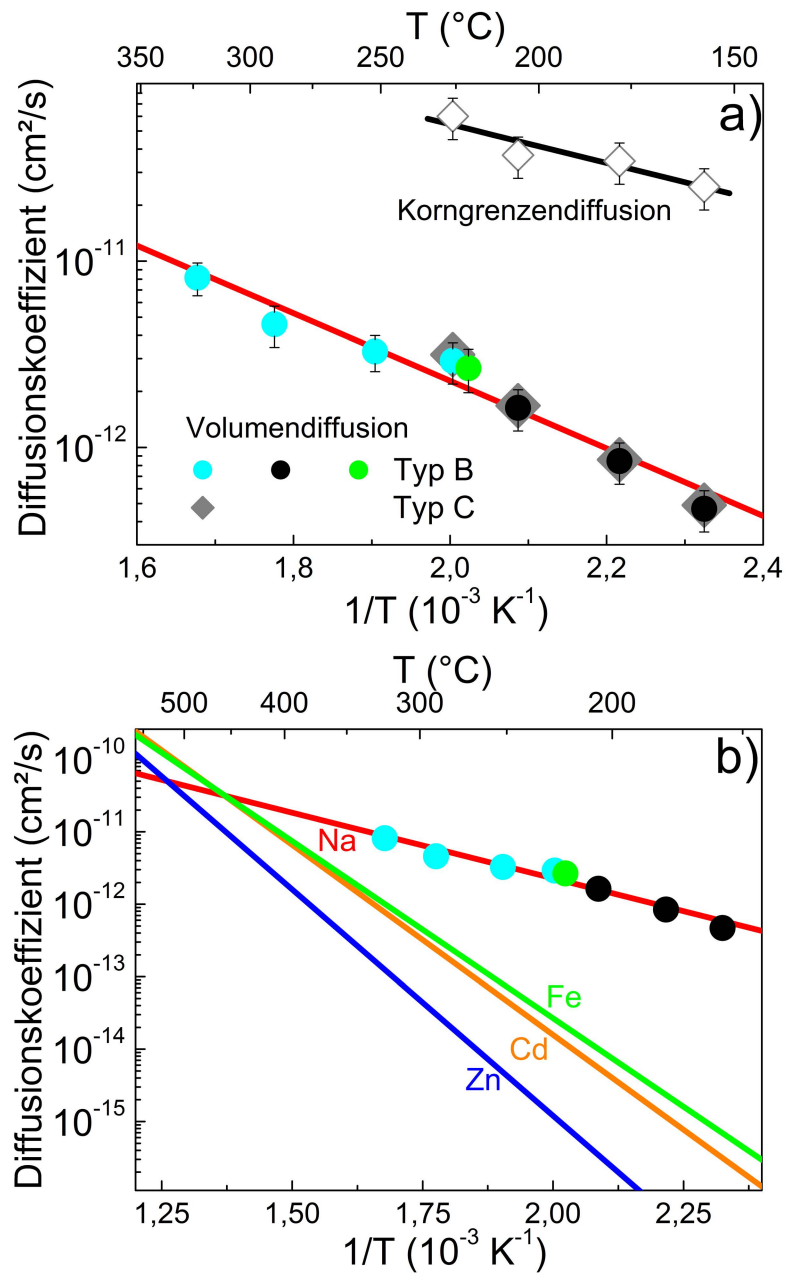


Abbildung 4.12: a) Na-Volumendiffusionskoeffizient D_{Na}^{V} aufgetragen über der inversen Temperatur. Die Volumendiffusionskoeffizienten D_{Na}^{V} bestimmt mit Gl. (4.1) (Typ B) sind als Kreise dargestellt (schwarze Kreise stehen für feinkörnige CIGS-Schichten, blaue Kreise für grobkörnige CIGS-Schichten und der grüne Kreis grobkörnigen CIGS-Schichten mit einer geringeren Cu-Konzentration von $c_{\text{Cu}} = 19\%$). Die gefüllten und leeren Rauten sind die Diffusionskoeffizienten der Volumen- $D_{\text{Na}}^{\text{GB}}$ und Korngrenzendiffusion $D_{\text{Na}}^{\text{GB}}$ bestimmt mit Gl. (4.6) (Typ C). b) Na-Volumendiffusionskoeffizienten D_{Na}^{V} (rote Linie) bestimmt mit Gl. (4.6) im Vergleich zur Fe- (grüne Linie) [54], Cd- (orange Linie) [83] und Zn-Diffusion (blaue Linie) [84].

CIGS-Schicht in die Fe-Schicht zu diffundieren. Durch den daraufhin geringeren Natriumgehalt in der CIGS-Schicht diffundierte Na aus dem Glas oder aus der CIGS/Mo Grenzfläche in die CIGS-Schicht nach. Na-Diffusionsprofile wurden hier erst für Diffusionstemperaturen über 300°C beobachtet. Ein Grund dafür kann sein, dass erst ab einer Temperatur von 300°C der Na-Gehalt in der CIGS-Schicht gering genug war, um die Nachdiffusion von Na vom Rückkontakt her messen zu können. Eine andere Möglichkeit ist auch, dass die Ausdiffusion von Na aus dem Glas selbst gehemmt ist und erst bei höheren Temperaturen stattfindet im Vergleich zur Diffusion von Na aus NaF.

Abbildung 4.12 b) zeigt den Arrheniusplot der Na-Volumendiffusion im Vergleich zur Volumendiffusion von Eisen (grüne Linie) [54], Cadmium (orange Linie) [83] und Zink (blaue Linie) [84]. Die Aktivierungsenergie E_A der Diffusion von Na in CIGS-Schichten ist um den Faktor 2,5 bis 3,4 kleiner im Vergleich zu Fe (1 eV) [54], Cd (1 eV) [83] und Zn (1,24 eV) [84]. Dies erklärt die deutlich höhere Beweglichkeit von Na in CIGS-Schichten als die von Fe, Zn und Cd. Die geringere Aktivierungsenergie und der höhere präexponentielle Faktor D_0 für die Na-Diffusion deuten auf einen anderen Diffusionsmechanismus im Vergleich zur Fe-, Cd- und Zn-Diffusion hin. Bei der Fe- und Cd-Diffusion wird der Leerstellen- oder der Zwischengitteraustauschmechanismus vermutet [54, 83], für die Zn-Diffusion ebenso der Zwischengitteraustauschmechanismus [84] (Diffusionsmechanismen siehe Kapitel 2.3.3). Beim Leerstellenmechanismus diffundiert das Fremdatom über Leerstellen, welche sich in der nächsten Nachbarschaft zum Fremdatom befinden (siehe Abb. 4.13). Die Leerstellen diffundieren ebenso durch das Gitter. Bei diesem Mechanismus sind somit zwei Teilschritte am Diffusionsprozess beteiligt, die Diffusion des Fremdatoms sowie die der Leerstelle. Der Diffusionskoeffizient wird daher vom langsameren Teilprozess bestimmt [48]. Im Falle der Fe- und Cd-Diffusion in CIGS-Schichten wird die Cu-Leerstelle V_{Cu} als Diffusionspartner vermutet. Für die Diffusion der Cu-Leerstellen im CIGS/CIS Gitter wurde eine Aktivierungsenergie E_A von etwa 1 eV berechnet [80]. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Aktivierungsenergie für die Cd und Fe-Diffusion in CIGS-Schichten. Oikkonen et. al. [80] berechneten für den Platzwechsel eines Natriumatoms auf eine Kupferleerstelle Na_{Cu} im CIS Gitter eine notwendige Energie von 0,35 eV. Für die Diffusion über die Kupferleerstellen muss zu dieser Energie noch die Energie der Kupferleerstellendiffusion von 1 eV addiert werden. Daher wäre für diesen Diffusionsprozess für Na eine Aktivierungsenergie von über 1 eV nötig. Da die Na-Diffusion aber eine deutlich geringere Aktivierungsenergie besitzt, ist dieser Diffusionsmechanismus in diesem Fall eher unwahrscheinlich. Ebenso ist über diesen Diffusionsmechanismus eine langreichweitige Diffusion nicht möglich. Diffundiert eine Kupferleerstelle V_{Cu} auf einen Platz in der nächsten Nachbarschaft zu einem Na auf einer Cu-Leerstelle Na_{Cu} so können diese einen Platzwechsel durchführen. Da sich neben dem Na auf dem Cu-Platz keine weitere Cu-Leerstelle befindet, ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass das Natrium zurückspringt und dieser Prozess sich immer wiederholt.

Na_{Cu} und V_{Cu} bilden somit einen stabilen Komplex und es findet keine langreichweitige Diffusion entlang des Konzentrationsgefälles statt [80].

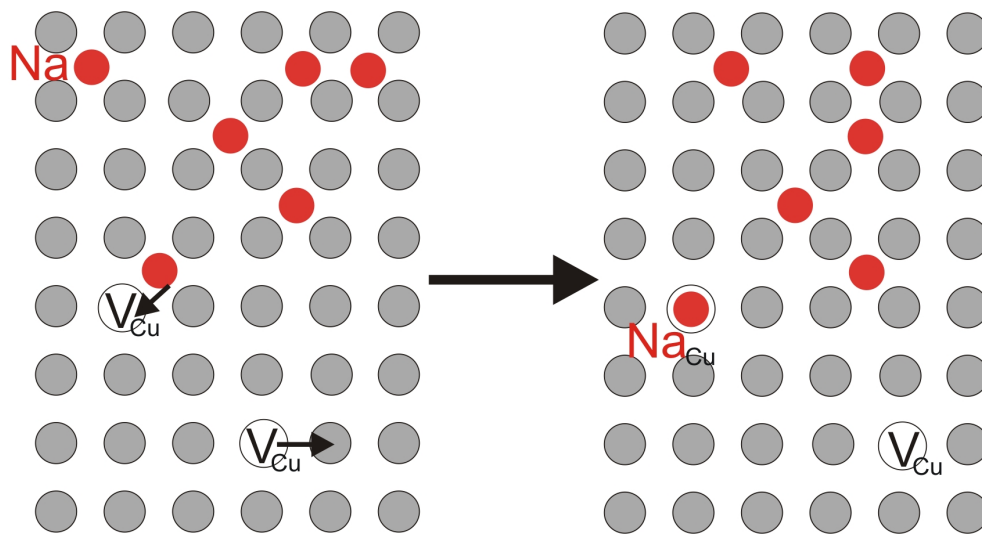


Abbildung 4.13: Diffusionsmechanismus von Na in CIGS-Schichten. Na diffundiert entlang dem Zwischengitter in die CIGS-Schicht. Ebenso diffundieren Cu-Leerstellen durch das CIGS-Gitter. Trifft Na auf einen Cu-Leerstellen so wird sie von dieser eingefangen.

Dass in diesem Fall keine Leerstellendiffusion vorliegt, wird ebenso durch den Vergleich von Probe NaF-221-gk und NaF-226-gk bekräftigt. Probe NaF-221-gk weist mit $c_{\text{Cu}} = 19\%$ einen deutlich geringeren Cu-Gehalt als Probe NaF-226-gk mit $c_{\text{Cu}} = 22,4\%$ auf. Trotzdem ergibt sich bei beiden Proben ein gleicher Wert für den Volumendiffusionskoeffizient D_{Na}^{V} .

Auf Grund der geringeren Größe des Natriumions im Vergleich zu den Gitteratomen der CIGS-Schicht ist der direkte Zwischengittermechanismus (siehe Kapitel 2.3.3) ein wahrscheinlicher Prozess für die Na-Diffusion im CIGS-Gitter. Dieser Diffusionsmechanismus ist schnell im Vergleich zu anderen Diffusionsmechanismen, da er nicht durch einen weiteren Prozessschritt verlangsamt wird. Für den Platzwechsel von Natriumionen von einem Zwischengitterplatz zu einem benachbarten im CIS-Gitter wurde eine notwendige Energie von 0,51 eV berechnet [80]. Dieser Wert für die Aktivierungsenergie ist in guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert von 0,36 eV unter Berücksichtigung beider Fehlergrenzen und der Tatsache, dass die Kalkulation für das CIS- und nicht das CIGS-Gitter durchgeführt wurden.

Ebenso kann noch der Zwischengitteraustauschmechanismus in Betracht gezogen werden. Bei diesem Diffusionsmechanismus diffundiert das Fremdatom über den direkten Zwischengittermechanismus und nimmt, wenn es auf eine Leerstelle trifft, deren Platz ein (siehe Abb. 4.13).

So ist es im Falle der Na-Diffusion in CIGS-Schichten sehr wahrscheinlich, dass die Diffusion im Volumen über das Zwischengitter stattfindet. Befindet sich allerdings in direkter Umgebung des im Zwischengitter gelösten Natriumions eine Cu-Leerstelle, so nimmt das Na^+ diesen Platz im Gitter (aufgrund der geringen notwendigen Energie) ein und trägt nicht weiter zum Diffusionsprozess bei. Weiterhin ist denkbar, dass Natriumionen, die auf Korngrenzen oder

Defekte treffen, von diesen eingefangen werden [85].

Abbildung 4.12 a) zeigt den linearen Verlauf der Na-Diffusionskoeffizienten der Korngrenzendiffusion D_{Na}^{GB} gegenüber der inversen Temperatur (leere graue Rauten).

$$D_{Na}^{GB}(T) = 6,5 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{-0,21 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (4.10)$$

Hieraus ergibt sich für die Aktivierungsenergie der Na-Diffusion entlang der Korngrenzen $E_A(GB) = 0,21 \text{ eV}$ und für den präexponentiellen Faktor $D_0 = 6,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die Standardabweichung der Aktivierungsenergie liegt bei $0,05 \text{ eV}$ und die des präexponentiellen Faktors bei $5 \cdot 10^{-9}$. Aufgrund der unterbrochenen bzw. verschobenen Gitterstruktur an den Korngrenzen ist weniger Energie notwendig, um die Gitteratome von ihren Plätzen zu verschieben. Auch ist aufgrund der höheren Leerstellendichte die Löslichkeit von Na an den Korngrenzen höher im Vergleich zum Volumen wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben.

Durch die Aktivierungsenergien für die Natriumdifusion im Volumen und entlang der Korngrenzen kann der Diffusionskoeffizient für die Natriumdifusion während der CdS-Abscheidung im chemischen Bad ($T = 65^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$) bestimmt werden. Daraus ergab sich für $T = 65^\circ\text{C}$ ein Natriumdifusionskoeffizient von $D_{Na}^V = 4,2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für die direkte Volumendiffusion und von $D_{Na}^{GB} = 4,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für die Diffusion entlang der Korngrenzen. Während der CdS-Abscheidung mit einer Zeit von 10 min legt Na bereits eine Diffusionslänge im Volumen von $L = 2\sqrt{D_{Na}^V t} = 71 \text{ nm}$ zurück und von $L = 2\sqrt{D_{Na}^{GB} t} = 758 \text{ nm}$ entlang der Korngrenzen. Diese Eindringtiefen sind in Anbetracht der geringen Temperatur und kurzen Heizzeit sehr hoch. Die schnelle Diffusion von Na selbst bei Raumtemperatur ist in Abbildung 4.14 zu sehen. Probe NaF-157-fk wurde nach fünf Monaten Lagerung bei Raumtemperatur erneut gemessen. Man erkennt eine deutliche Abnahme und Verbreiterung des ursprünglichen Na-Konzentrationsprofils. Dies macht deutlich, dass selbst bei Raumtemperatur Na schon eine hohe Beweglichkeit aufweist.

4.2 Eindiffusion von Natrium in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit Hilfe von elementarem Natrium

Wird Na aus einer Verbindung, wie bspw. NaF eindiffundiert, so wird Energie benötigt, um die Na-Verbindung aufzubrechen, so dass Na in die CIGS-Schicht diffundieren kann. Bei Verwendung von elementarem Na als Na-Quelle liegt Na sofort vor und kann direkt in die CIGS-Schicht eindiffundieren. Daher wird im Folgenden die Diffusion von elementarem Natrium in CIGS-Schichten im Vergleich zur Diffusion von Na aus NaF untersucht.

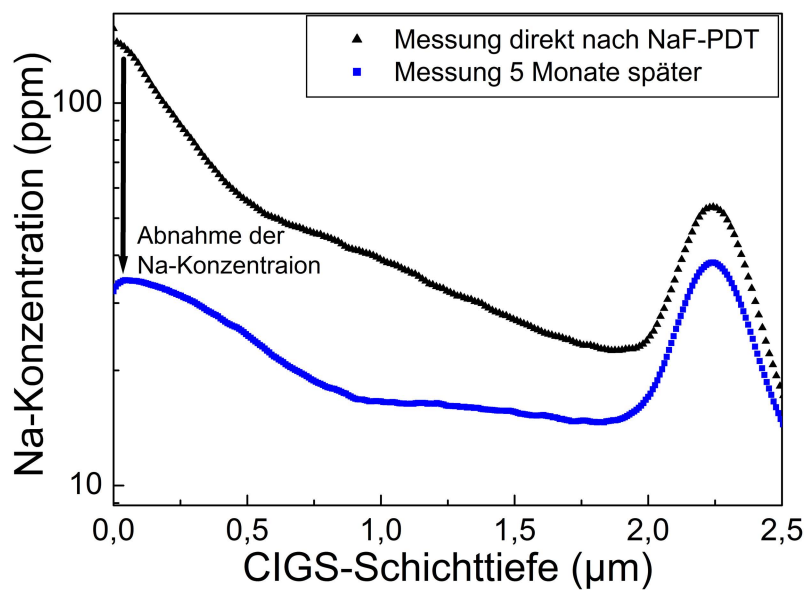


Abbildung 4.14: Na-Konzentration über der CIGS-Schichttiefe der Probe NaF-157-fk gemessen mit SIMS direkt nach der NaF-PDT (schwarze Dreiecke) und fünf Monate (blaue Quadrate) danach. Die deutliche Abnahme und Verbreiterung der Na-Konzentration zeigt, dass Na selbst bei Raumtemperatur eine hohe Beweglichkeit aufweist.

4.2.1 Verteilung der Natriumkonzentration über der CIGS-Schichttiefe und Einfluss auf die CIGS-Zusammensetzung

Zur Nachbehandlung der CIGS-Schichten mit elementarem Natrium (eNa) werden Na-Alkamax-Pills verwendet (siehe Kapitel 3.1.3). Wie zuvor werden feinkörnige und grobkörnige CIGS-Schichten verwendet. Tabelle 4.3 zeigt eine Übersicht der Proben. Auf die Proben eNa-97-gk und eNa-97-fk wird wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben eine Natriumschicht von ca. $d_{Na} = 63 \pm 12$ nm auf die CIGS-Oberfläche abgeschieden. Nach der Abscheidung von elementarem Na (eNa-PDT) werden die Proben bei $T = 97^\circ\text{C}$ für $t = 7$ min geheizt, um das Na in die CIGS-Schicht diffundieren zu lassen.

Tabelle 4.3: Übersicht der Proben zur Na-Diffusion mit elementarem Na mit ihrer CIGS-Zusammensetzung, -Schichtdicke, GGI-Verhältnis und CIGS-Prozess.

Probe	c_{Na} (at.%)	c_{Se} (at.%)	c_{In} (at.%)	c_{Ga} (at.%)	c_{Cu} (at.%)	d_{CIGS} (μm)	GGI (%)	Prozess
Ref-gk	0	50,9	17,8	8,0	23,3	2,2	31,1	HT MP
eNa-97-gk	0,1387	50,9	17,9	7,8	23,5	2,2	30,2	HT MP
Ref-fk	0	51,4	19,5	7,6	21,5	2,2	28,1	HT EP
eNa-97-fk	0,0885	51,5	19,6	7,8	21,1	2,3	28,4	HT EP

Abbildung 4.15 a) zeigt die mittels SIMS-Messungen bestimmte Verteilung der Na-Konzentration über der CIGS-Schichttiefe. Die schwarzen Linien zeigen die SIMS-Profile der Na-freien Referenzproben und die roten die Na-Diffusionsprofile der mit elementarem Na nachbehandelten Proben. Man erkennt deutlich eine Zunahme der Na-Konzentration c_{Na} von ca. 20 ppm bei den Referenz-Proben zu ca. 900 – 1000 ppm bei den Proben mit Na. Ebenso ist deutlich zu erkennen, dass selbst bei dieser niedrigen Heiztemperatur von 97°C das Na bereits durch die gesamte CIGS-Schicht diffundiert ist. An der CIGS-Oberfläche steigt die Na-Konzentration sogar bis auf 1 at% an.

Die Verteilung der Na-Konzentration in den feinkörnigen und grobkörnigen CIGS-Schichten unterscheiden sich hierbei nur geringfügig. Dies deutet darauf hin, dass die unterschiedliche Kornstruktur und CIGS-Zusammensetzung (siehe Tabelle 4.3) sowie der unterschiedliche Ga-Gradient die elementare Na-Diffusion nicht oder nur geringfügig beeinflussen.

Abbildung 4.15 b) zeigt den Vergleich zwischen der mit elementarem Na nachbehandelten Probe (eNa-97-fk, rote dicke Linie) und der mit NaF nachbehandelten Probe NaF-157-fk (NaF-PDT: $T = 157^\circ\text{C}$, $t = 10$ min) (blaue-dünne Linie). Der Vergleich macht deutlich, dass durch die eNa-PDT das Na deutlich schneller eindiffundiert und dass eine höhere Na-Konzentration in der CIGS-Schicht erzielt wird. Dies bestätigt die Vermutung, dass bei der NaF-PDT erst ein Teil der Energie aufgewendet werden muss, um die NaF-Verbindung aufzubrechen, bevor das Na in die CIGS-Schicht eindiffundieren kann. Bei den mit elementarem Na nachbehandelten Proben wird ein um eine Größenordnung höheres Sauerstoff-Signal detektiert. Dies kann ebenso

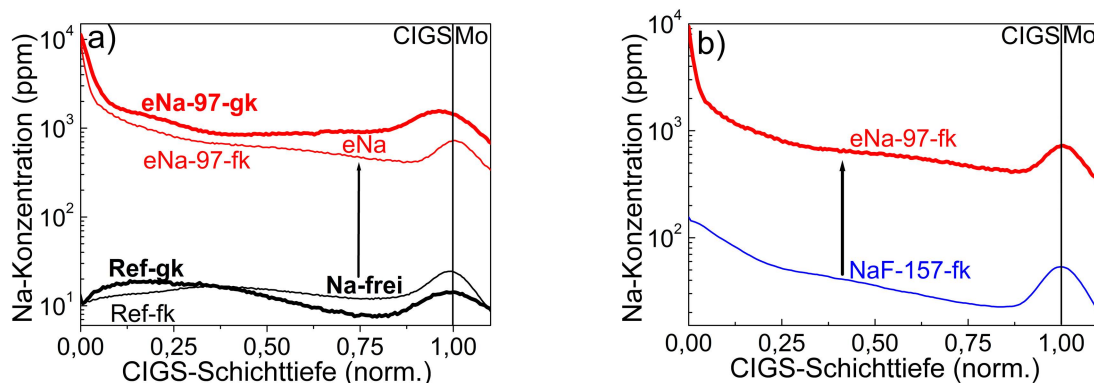


Abbildung 4.15: a) SIMS-Messung der mit elementarem Na nachbehandelten Proben, eNa-97-gk und eNa-97-fk, sowie deren Referenzen, Ref-gk und eNa-Ref-fk, des Mehrstufen- (dicke Linien) sowie des Einstufen-Koverdampfungsprozesses (dünne Linien). b) Vergleich der Na-Konzentration nach der Nachbehandlung mit NaF (blaue-dünne Linie) und mit elementarem Na (rote-dicke Linie).

eine Begründung für die höhere Na-Konzentration und die schnellere Eindiffusion von Na in die CIGS-Schicht sein [32].

Die höhere Na-Konzentration der beiden Proben eNa-97-gk und eNa-97-fk an der CIGS-Oberfläche stellt in diesem Fall kein Diffusionsprofil dar (nicht anpassbar durch eine Gauß- bzw. der Fehlerfunktion). Der Profilverlauf deutet eher auf eine an der Oberfläche erhöhte Na-Konzentration hin, welche durch den Sputterprozess in tiefere CIGS-Schichten verschleppt wurde [53]. Ebenso kann das erhöhte Na-Signal durch Oxidation der CIGS-Oberfläche und damit einer höheren Ionisationswahrscheinlichkeit begründet sein.

Um die CIGS-Zusammensetzung insbesondere an der Oberfläche zu bestimmen wurden SNMS-Messungen an den Proben durchgeführt. Diese sind in Abbildung 4.16 a) für den Mehrstufen- und in b) für den Einstufen-Koverdampfungsprozess gezeigt. Die SNMS-Tiefenprofile der eNa-PDT Proben sind zum größten Teil mit denen der Referenzproben (Ref-gk und Ref-fk) identisch. Allerdings erkennt man zur Oberfläche der CIGS-Schicht hin eine deutliche Abnahme des Ga-Signals und eine deutliche Zunahme des In-Signals und des Na-Signals im Vergleich zu den Referenzproben (siehe Abb. 4.16 Ausschnitte). Dies deutet daraufhin, dass sich an der CIGS-Oberfläche durch die elementare Na Zufuhr eine andere Phase ausgebildet hat. An der CIGS-Oberfläche liegt meist eine Cu-Unterstöchiometrie vor. Ebenso ist ein erhöhter Se-Gehalt zu erkennen. Es ist bekannt, dass Na Cu-Plätze bzw. Cu-Leerstellen besetzt [46, 80]. Wei et al. zeigte durch Kalkulationen, dass die einzige stabile Phase, welche mit der CIS-Phase koexistieren kann, die NaInSe_2 -Phase [46] ist. Ebenso berechnete er, dass die Mischung der NaInSe_2 -Phase und CuInSe_2 -Phase endotherm ist [46], was eine Trennung der beiden Phasen begünstigt. Somit ist

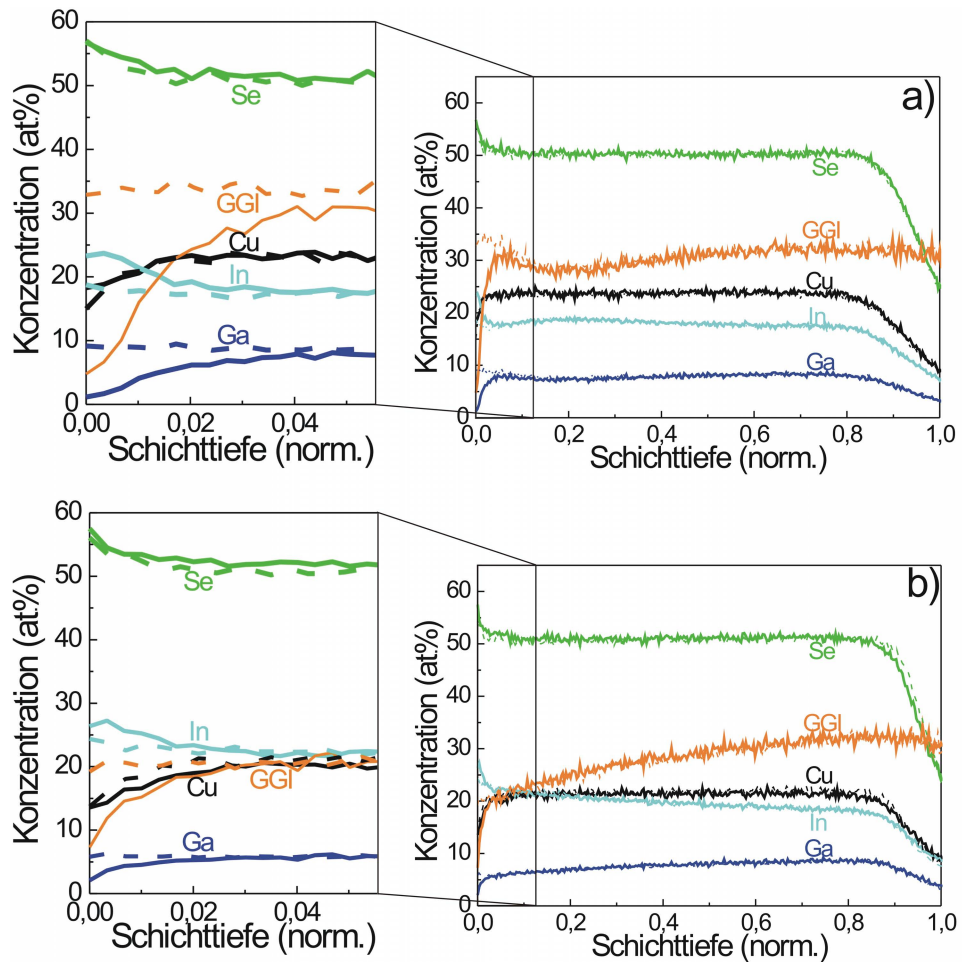


Abbildung 4.16: SNMS-Messung zur Bestimmung der Ga- (blaue Linie), Cu- (schwarze Linie), In- (hellblaue Linie) und Se-Konzentration (grüne Linie) über der CIGS-Schichttiefe der eNa-PDT Proben (dicke durchgezogene Linien) und die der Na-freien Referenzproben (gestrichelte Linien). a) zeigt die CIGS-Zusammensetzung des Mehrstufen Koverdampfungsprozesses und b) die des Einstufen Koverdampfungsprozesses.

es denkbar, dass sich eine NaInSe_2 -Phase ausgebildet hat und sich diese an der CIGS-Oberfläche anlagert. Die in den SNMS-Messungen zu erkennende Schicht hat nur eine Schichtdicke von etwa 10 – 20 nm, was den experimentellen Nachweis der NaInSe_2 -Schicht sehr erschwert.

4.2.2 Raman-Spektroskopie der mit elementarem Na dotierten und undotierten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht

Um die veränderte CIGS-Zusammensetzung an der Oberfläche eingehender zu untersuchen bzw. nachzuweisen, ob es sich um eine NaInSe_2 -Phase oder ähnliche Phase handelt, wurden Raman-Messungen (siehe Kapitel 3.2.3) an den vier Proben (Ref-gk, eNa-97-gk, Ref-fk und eNa-97-fk) durchgeführt. Abbildung 4.17 a) zeigt exemplarisch die Raman-Messung der Proben Ref-gk (schwarze Quadrate) und eNa-97-gk (rote Kreise). Die Mode bei ca. 177 cm^{-1} gehört der CIGS A_1 -Mode an und ist für beide Proben an der gleichen Position. Je nach Ga-Gehalt verschiebt diese von 174 cm^{-1} für die reine CIS-Schicht zu 184 cm^{-1} für die reine CGS-Schicht [64]. Neben der A_1 -Mode sind bei der Referenzprobe (Ref-gk) auch die beiden gemischten transversalen B_2/E - (TO) und longitudinalen optischen B_2/E - (LO) Moden bei etwa 224 und 256 cm^{-1} mit deutlich geringeren Intensitäten zu erkennen. In dem rel. Wellenzahlbereich von etwa 200 bis 275 cm^{-1} zeigt die mit elementarem Na nachbehandelte Probe eine deutlich erhöhte Intensität, und die beiden B_2/E -Moden sind nicht mehr unterscheidbar. Das Maximum befindet sich im Bereich von 200 bis 300 cm^{-1} bei etwa 260 cm^{-1} .

Es finden sich in der Literatur allerdings keine Ramandaten zu der NaInSe_2 -Phase um diese der erhöhten Intensität im Wellenzahlbereich von 200 bis 275 cm^{-1} zu zuordnen. Ebenso stellte sich die Herstellung einer NaInSe_2 -Schicht als Referenzprobe für die Raman-Messung als schwierig heraus.

In Tabelle 4.4 sind die Wellenzahlen der Raman-Moden A_1 für CuInSe_2 , NaInO_2 und NaInS_2 angegeben [86]. Mit deren Hilfe kann die A_1 -Mode der NaInSe_2 -Phase abgeschätzt werden. Durch Austausch des O-Anions durch Schwefel verschiebt sich die A_1 -Mode von der höheren Wellenzahl bei 493 cm^{-1} zu einer niedrigeren bei 292 cm^{-1} . Man an, dass sich bei Austausch von Schwefel durch Selen diese auch zu niedrigeren rel. Wellenzahlen verschieben.

Mit der von Bodnar et al. [87] aufgestellten Beziehung, bei der davon ausgegangen wird, dass die Kraftkonstante gleich bleibt, kann die Wellenzahl der A_1 -Mode durch Austausch des Anions für die NaInSe_2 -Verbindung mit Hilfe von NaInS_2 (bzw. NaInO_2) abgeschätzt werden:

$$\left(\frac{m_{\text{Se}}}{m_{\text{S(O)}}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\omega_{A_1}(\text{NaInS(O)}_2)}{\omega_{A_1}(\text{NaInSe}_2)} = \frac{v_{A_1}(\text{NaInS(O)}_2)}{v_{A_1}(\text{NaInSe}_2)} \quad (4.11)$$

$$\Rightarrow v_{A_1}(\text{NaInSe}_2) = \left(\frac{m_{\text{S(O)}}}{m_{\text{Se}}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot v_{A_1}(\text{NaInS}_2) = 186(221,9) \text{ cm}^{-1} \quad (4.12)$$

mit der In-Masse m_{In} (114,82 u), S-Masse m_{S} (32,066 u), der O-Masse m_{O} (1,9994 u), der Se-Masse m_{Se} (78,96 u), der Na-Masse m_{Na} (22,99 u), der Wellenzahl der A_1 -Mode für NaInS_2

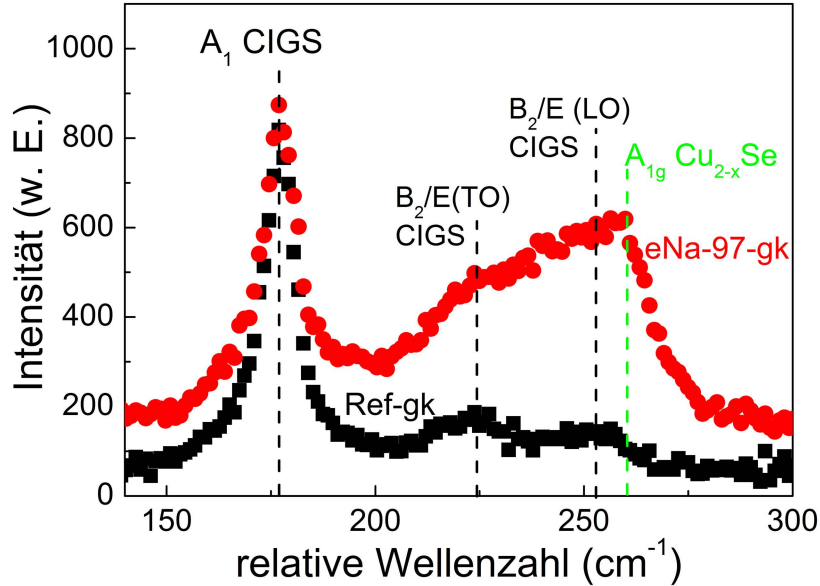


Abbildung 4.17: Raman-Spektren der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht ohne Na Nachbehandlung (Ref-gk, schwarze Quadrate) sowie der mit elementarem Na nachbehandelten Probe (eNa-97-gk) (rote Kreise).

$\nu_{A_1}(\text{NaInS}_2)$, der Wellenzahl der A₁-Mode für NaInO₂ $\nu_{A_1}(\text{NaInO}_2)$ und der Wellenzahl der A₁-Mode für NaInSe₂ $\nu_{A_1}(\text{NaInSe}_2)$. Somit erhält man mit Gl. (4.13) $\nu_{A_1}(\text{NaInSe}_2) = 186$ (222) cm⁻¹ (Tabelle 4.4 Wert b). Durch diese Abschätzung ergeben sich etwas höhere Werte für die NaInSe₂-Verbindung.

Durch die Erweiterung dieser Beziehung für Kationen von Roy et al. [88] kann ebenso, ausgehend von der CuInSe₂-Verbindung, durch Austausch von Cu mit Na die A₁-Mode für NaInSe₂ abgeschätzt werden:

$$\frac{[(m_{\text{Cu}} + m_{\text{In}})/2 + m_{\text{Se}}]^{1/2}}{[(m_{\text{Na}} + m_{\text{In}})/2 + m_{\text{Se}}]^{1/2}} = \frac{\omega_{A_1}(\text{CuInSe}_2)}{\omega_{A_1}(\text{NaInSe}_2)} = \frac{\nu_{A_1}(\text{CuInSe}_2)}{\nu_{A_1}(\text{NaInSe}_2)} \quad (4.13)$$

$$\Rightarrow \nu_{A_1}(\text{NaInSe}_2) = \nu_{A_1}(\text{CuInSe}_2) \cdot \frac{[(m_{\text{Na}} + m_{\text{In}})/2 + m_{\text{Se}}]^{1/2}}{[(m_{\text{Cu}} + m_{\text{In}})/2 + m_{\text{Se}}]^{1/2}} \quad (4.14)$$

mit der Cu-Masse m_{Cu} (63,55 u), der In-Masse m_{In} (114,82 u), der Se-Masse m_{Se} (78,96 u), der Na-Masse m_{Na} (22,99 u), der Wellenzahl der A₁-Mode für CuInSe₂ $\nu_{A_1}(\text{CuInSe}_2)$ und der Wellenzahl der A₁-Mode für NaInSe₂ $\nu_{A_1}(\text{NaInSe}_2)$. Somit erhält man mit Gl. (4.13) $\nu_{A_1}(\text{NaInSe}_2) = 163$ cm⁻¹ (Tabelle 4.4 Wert c).

Bei allen Abschätzungen liegen die berechneten Werte für die NaInSe₂-Verbindung in etwa im gleichen Bereich um die A₁-Mode der CIS-Verbindung. Aufgrund der geringen Schichtdicke der

Tabelle 4.4: Ramandaten verschiedener Chalkopyrit-Verbindungen entnommen aus [86], sowie die daraus abgeschätzten Werte für die NaInSe₂-Phase.

A ₁ (CuInSe ₂) cm ⁻¹	A ₁ (NaInO ₂) cm ⁻¹	A ₁ (NaInS ₂) cm ⁻¹	A ₁ (NaInSe ₂) cm ⁻¹
174	493	292	186 (222) Gl. (4.11)
			163 Gl. (4.13)

veränderten CIGS-Oberfläche ist dieser somit nicht unterscheidbar von der CIGS A₁-Mode.

In dem Wellenzahlbereich der höheren Intensität von Probe mit eNa-PDT befinden sich auch zwei Moden, 236 und 255 cm⁻¹, der In₂Se₃-Verbindung [89], diese könnte sich ebenso gebildet haben und eine Begründung für die erhöhte Intensität sein.

Interessanterweise stimmt das Maximum bei 260 cm⁻¹ sehr gut mit der A_{1g}-Mode der Cu_{2-x}Se-Phase überein [90]. Dies lässt vermuten, dass sich eine NaInSe₂- und/oder In₂Se₃ und zusätzlich eine Cu_{2-x}Se-Phase gebildet hat.

Die Raman-Messung zeigt hier deutlich, dass eine Veränderung der CIGS-Zusammensetzung an der Oberfläche stattgefunden hat. Dennoch ist es sehr schwierig, diese eindeutig auf die Bildung einer NaInSe₂-Phase bzw. einer ähnlichen Phase zurückzuführen. Da das Maximum bei 260 cm⁻¹ sehr gut mit der A_{1g}-Mode der Cu₂Se-Phase übereinstimmt, liegt die Vermutung nahe, dass sich diese sowie eine NaInSe₂-Phase bzw. In₂Se₃-Phase gebildet hat.

4.3 Zusammenfassung

Dieses Kapitel betrachtet im ersten Teil die Untersuchung Natriumdifusion mit Natrium aus Natriumfluorid (NaF) und im zweiten mit elementarem Natrium (eNa) als Natriumquelle. Bei der Eindiffusion von Na aus NaF werden in einem Temperaturbereich von 157°C bis 323°C Diffusionsprofile beobachtet. Die erhaltenen Na-Diffusionsprofile deuten auf einen schnellen und einen langsameren Diffusionspfad hin. Hierbei wird der schnellere Diffusionsanteil der Korngrenzendiffusion und der langsamere Anteil der Volumendiffusion zugeordnet. Mit APT-Messungen kann Na sowohl in den Korngrenzen als auch im Volumen der Körner nachgewiesen werden, was die Annahme zweier Diffusionspfade, entlang der GBs und ins Korninnere bestätigt. Die Volumendiffusionskoeffizienten können durch die Anpassung aller Na-Diffusionsprofile im Typ B Diffusionsregime und durch die Anpassung im Typ C Diffusionsregime für Probe NaF-157-fk bis NaF-226-gk bestimmt werden. Für den Volumendiffusionskoeffizienten im Arrheniusplot ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,36$ eV. Auf Grund der hohen Beweglichkeit von Na in der CIGS-Schicht und der geringen Aktivierungsenergie wird als möglicher Diffusionsmechanismus der direkte Zwischengittermechanismus angenommen. Dennoch stellt der Zwischengitteraustausch über Kupferfehlstellen ebenso einen möglichen Diffusionsmechanismus dar. Für Temperaturen um 157°C oder niedriger findet die Diffusion überwiegend über Korngrenzen

statt. Im Temperaturbereich von 157°C bis 226°C können erstmals die Diffusionskoeffizienten der Korngrenzendiffusion bestimmt werden. Diese sind in etwa um den Faktor 20 – 50 höher als die des zugehörigen Volumendiffusionskoeffizienten. Für die Aktivierungsenergie der Na-Diffusion entlang der Korngrenzen ergibt sich $E_A = 0,21$ eV bestimmt.

Im Gegensatz dazu zeigt die Betrachtung der Na-Diffusion mit elementarem Na bei einer Heiztemperatur von etwa 100°C und einer Heizzeit von nur 7 min bereits eine homogene Verteilung der Na-Konzentration über der CIGS-Schichttiefe. Dies kann darauf hindeuten, dass bei der Eindiffusion von Na über NaF erst Energie verwendet wird um die NaF-Verbindung aufzubrechen bevor das Na in die CIGS-Schicht diffundiert.

Ebenso deuten SNMS- und Raman-Messungen an, dass durch die hohe (elementare) Na-Konzentration sich die CIGS-Schicht an der Oberfläche zu NaInSe₂ bzw. In₂Se₃-Phase und einer Cu_{2-x}Se-Phase umwandelt.

Kapitel 5

Dotierung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten mit Natrium

Bei den bisherigen Untersuchungen wurde Na meist bereits beim CIGS-Wachstums in die CIGS-Schicht eingebracht, was die strukturellen Eigenschaften und die Zusammensetzung der CIGS-Schicht beeinflusst. In diesem Fall kann nicht unterschieden werden, ob der positive Effekt von Na aus den strukturellen oder elektronischen Veränderungen resultiert.

Rudmann et al. [8] zeigte, dass durch Nachbehandlung (PDT) der CIGS-Schicht mit NaF die CIGS-Struktur erhalten bleibt und dennoch eine Steigerung im Wirkungsgrad erzielt wird.

In diesem Kapitel werden daher Na-freie CIGS-Schichten gezielt mittels PDT mit Na in unterschiedlichen Konzentrationen dotiert. Im ersten Abschnitt wird verglichen, ob durch PDT mit NaF oder elementarem Na bessere Zellergebnisse erzielt werden.

Im zweiten Abschnitt wird durch die Leitfähigkeitsanalyse der CIGS-Schicht mit unterschiedlichen Na-Konzentrationen die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Na-Konzentration bestimmt. Durch Kombination der Erkenntnisse aus der Literatur, der Leitfähigkeitsanalyse und des Na-Diffusionsmechanismus in der CIGS-Schicht wird die Wirkung von Na auf die CIGS-Schicht diskutiert. Im letzten Abschnitt wird der Einfluss verschiedener Parameter bei der NaF-PDT auf die elektrischen Eigenschaften von CIGS-Solarzellen genauer untersucht und damit die NaF-PDT selbst optimiert.

5.1 Na-Dotierung der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht mit Hilfe von NaF und elementarem Na

Ein Teil der mit NaF nachbehandelten Proben aus den Kapiteln 4.1 und 4.2 sowie von weiteren Proben dieser Versuchsreihen wurden zu Solarzellen prozessiert. Anschließend wurden die Proben mittels verschiedener elektrischer und optoelektronischer Charakterisierungsmethoden analysiert.

Abbildung 5.1 zeigt die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (jV) der mit elementarem Na (eNa)

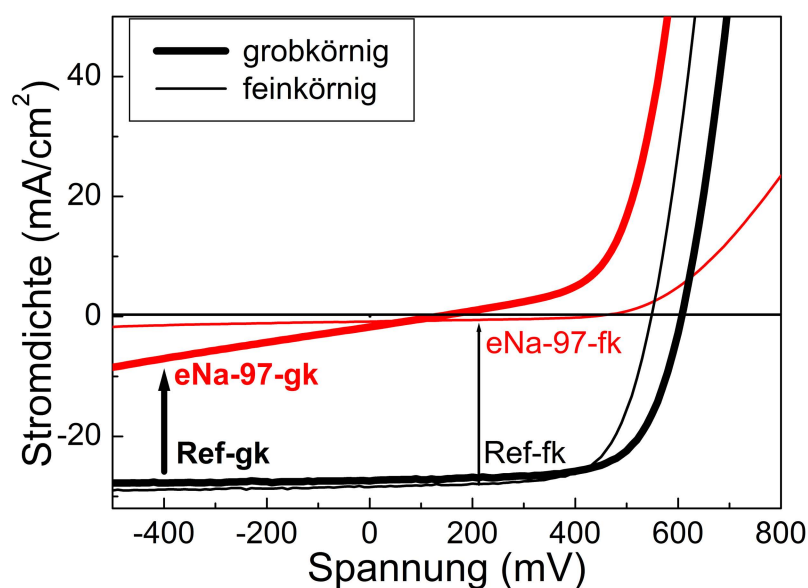


Abbildung 5.1: Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (jV) unter Beleuchtung der mit elementarem Na (eNa) nachbehandelten Proben (eNa-97-fk/gk) (rote Linien) und der Referenzproben (Ref-fk/gk) (schwarze Linien). Die dünnen und dicken Linien unterscheiden jeweils grobkörnige und feinkörnige CIGS-Schichten.

nachbehandelten Proben (eNa-97-fk/gk) (rote Linien) und der Referenzproben (Ref-fk/gk) (schwarze Linien). Die dünnen und dicken Linien unterscheiden jeweils Proben mit feinkörniger CIGS-Schicht und mit grobkörniger CIGS-Schicht. Die Zellparameter aus der jV -Messung, sowie die Probenbezeichnung und die Art der Na-Zufuhr, sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Abbildung 5.1 zeigt, dass die Proben eNa-97-fk/gk eine deutliche Verschlechterung in allen Zellparametern, wie der Effizienz η , der Leerlaufspannung V_{oc} , der Kurzschlussstromdichte j_{sc} und dem Füllfaktor FF aufweisen. Am deutlichsten macht sich dies in der Stromdichte j_{sc} bemerkbar. Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, wird angenommen, dass sich an der CIGS-Oberfläche durch die elementare Na-Zufuhr eine (Na)InSe₂-Phase und eine Kupferselenidphase (Cu_{2-x}Se)-Phase gebildet haben. Es ist bekannt, dass Cu_{2-x}Se-Schichten in CIGS-Schichten zu Kurzschlüssen führen, da diese Schicht eine hohe Leitfähigkeit aufweist. An der CIGS-Oberfläche führt die Cu_{2-x}Se-Schicht zur Störung des pn-Übergangs. Die Nachbehandlung mit elementarem Na wirkt sich also negativ auf die Zellparameter aus unabhängig von der CIGS-Kornstruktur und CIGS-Zusammensetzung.

Die in Kapitel 4 beschriebenen, mit NaF bei 157°C für 11,4 min (NaF-157-fk/gk) bzw. bei

Tabelle 5.1: Auswirkung der Nachbehandlung (PDT) mittels NaF und elementarem Na (eNa) auf die Zellparameter der zugehörigen CIGS-Solarzellen; Art der Na-Zufuhr sowie die bei der Nachbehandlung (PDT) verwendete Heiztemperatur (T) und effektive Heizzeit t_{eff} . Des Weiteren ist die aus den CV-Messungen bestimmte Nettodotierung N_A aufgelistet.

Probe	Na Zufuhr	PDT		N_A (10^{15} cm^{-3})	η (%)	V_{OC} (mV)	j_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)
		T ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{nom.}$ (min)					
feinkörnige CIGS-Schichten:								
Ref-fk	-	-	-	0,7	10,5	549	27,9	68
eNa-97-fk	elementares Na	97	7	-	0,2	493	1,0	39
NaF-157-fk	NaF	157	11,4	0,6	10,5	543	28,7	67
NaF-425-fk	NaF	425	20	11,6	11,7	589	28,0	71
grobkörnige CIGS-Schichten:								
Ref-gk	-	-	-	2,8	10,8	599	27,0	66
eNa-97-gk	elementares Na	97	7	-	0,03	90	1,3	25
NaF-157-gk	NaF	157	11,4	2,0	11,6	606	28,2	68
NaF-425-gk	NaF	425	20	5,78	12,4	626	29,2	70

425 $^{\circ}\text{C}$ für 20 min (NaF-425-fk/gk) nachbehandelten Proben zeigen, wie erwartet, im Vergleich zu denen mit elementarem Na nachbehandelten, keine Verschlechterung in den Zellparametern (siehe Tabelle 5.1). Abbildung 5.2 zeigt die jV -Kennlinien der Proben NaF-157-fk/gk (blau-gestrichelte Linie) und NaF-425-fk/gk (rote-dicke Linie) jeweils für a) feinkörnige und b) grobkörnige CIGS-Schichten. Zusätzlich sind die jV -Kennlinien der Referenzproben Ref-fk und Ref-gk (schwarze Linien), welche denen in Abbildung 5.1 entsprechen, dargestellt. Der Vergleich der jV -Kennlinien der Proben NaF-157-fk/gk mit den Referenzproben (Ref-fk/gk) macht deutlich, dass durch die NaF-PDT bei 157 $^{\circ}\text{C}$ noch keine Steigerung der Zelleffizienz erzielt wird (siehe ebenso Tabelle 5.1). Die Na-Konzentration ist in diesem Fall zu inhomogen verteilt und zu gering, um einen sichtbaren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften zu haben. Im Vergleich dazu zeigen die bei 425 $^{\circ}\text{C}$ geheizten Proben (NaF-425-fk/gk) den bekannten Na-Effekt [8]. Die Steigerung der Zelleffizienz wird hierbei durch eine Zunahme der Leerlaufspannung V_{OC} und des Füllfaktors FF (siehe Tabelle 5.1) erzielt. Aufgrund der höheren Korngrenzendichte der feinkörnigen Probe (NaF-425-fk, $c_{Na} = 171 \text{ ppm}$) ist die Na-Konzentration innerhalb der CIGS-Schicht mehr als doppelt so hoch wie in der grobkörnigen Proben (NaF-425-gk, $c_{Na} = 74 \text{ ppm}$). Die Zunahme in der Solarzelleffizienz ist hingegen bei beiden Proben in etwa vergleichbar. Dies macht deutlich, dass bei Proben mit einer höheren Korngrenzendichte zur Steigerung der Solarzelleffizienz eine höhere Na-Konzentration benötigt wird um donatorartige Defekte an den Korngrenzen zu kompensieren.

Diese Beobachtungen werden durch die CV-Messungen bestätigt. Abbildung 5.3 zeigt die aus den CV-Messungen ermittelte Nettoladungsträgerdichte N_a über dem Abstand zur

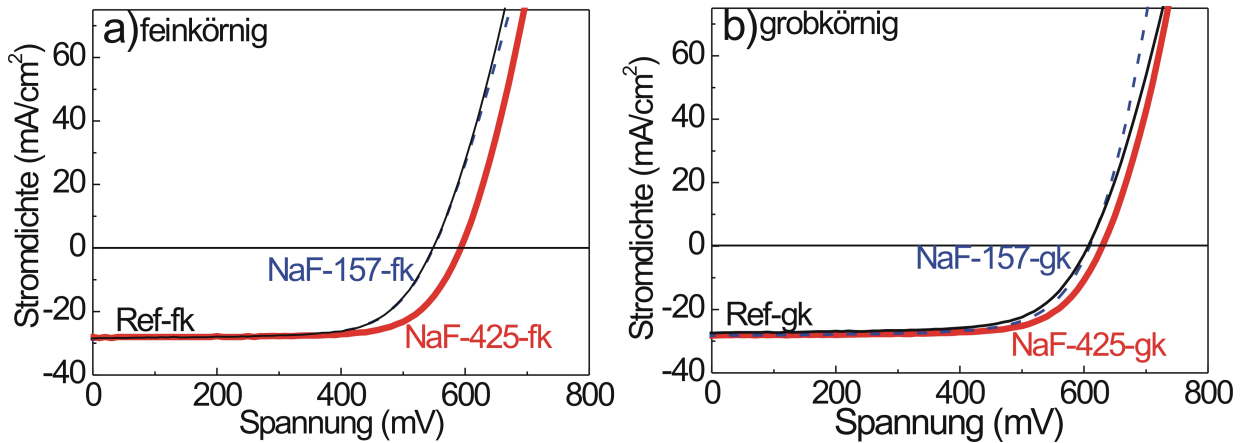


Abbildung 5.2: jV -Kennlinien von CIGS-Solarzellen mit unterschiedlicher Na-Dotierung nach NaF-PDT bei 157°C (NaF-157-fk/gk, blau-gestrichelte Linie) und 425°C (NaF-425-fk/gk, rote-dicke Linie) sowie der undotierten Referenzproben (Ref-fk/gk, schwarze Linien) für CIGS-Solarzellen aus dem a) Einstufen- (MP) und b) Mehrstufen- (EP) Koverdampfungsprozesses.

CdS/CIGS-Grenzfläche $\langle x \rangle$. Die Nettodotierung N_A (N_a bei $V = 0$ V) der Proben NaF-157-fk/gk, NaF-425-fk/gk und Ref-fk/gk sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

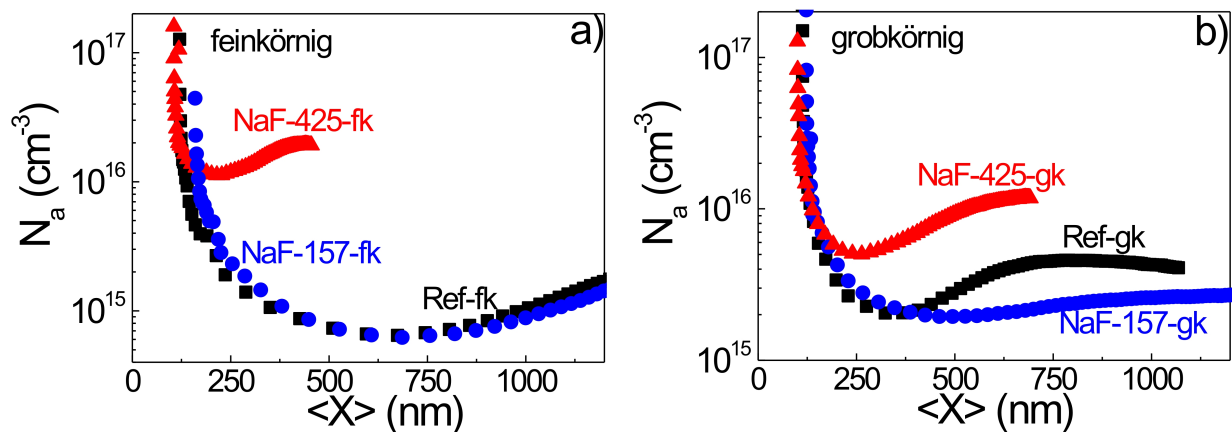


Abbildung 5.3: Nettoladungsträgerdichte N_a über dem Abstand zur CdS/CIGS-Grenzfläche $\langle x \rangle$ der undotierten Referenzproben Ref-fk/gk (schwarze Quadrate), der bei 157°C Na-dotierten Proben (NaF-157-fk/gk, blaue Kreise) und der bei 425°C nachbehandelten Proben (NaF-425-fk/gk, rote Dreiecke) mit a) feinkörniger und b) grobkörniger CIGS-Schicht.

Die Nettodotierung N_A der Proben, NaF-157-fk und NaF-157-gk zeigen im Vergleich zu den Referenzproben Ref-fk/gk keine Änderung (siehe Tabelle 5.1). Somit diffundiert bei einer Heiz-

temperatur von 157°C und Heizzeit von 11,4 min (NaF-157-fk/gk) noch nicht genügend Na in die CIGS-Schicht, um die Dotierung zu erhöhen.

Die bei 425°C für 20 min mit NaF nachbehandelten Proben (NaF-425-fk/gk) weisen im Gegensatz dazu eine deutliche Zunahme der Nettodotierung N_A auf. Die Dotierung der Proben NaF-425-fk von $1,16 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und NaF-425-gk von $5,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ entspricht in etwa der Dotierung von Standardproben auf Natronkalkglas ($N_A = 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [42]). Dennoch zeigen die Proben NaF-425-fk/gk nicht die erwartete Steigerung in der Effizienz von bis zu 46% [91] durch die NaF-PDT. Die Ursache für den geringen Effekt der NaF-PDT wird im nächsten Abschnitt untersucht. Da die Nachbehandlung mit elementarem Na zu einer Verschlechterung der Zellen führt, wird im Weiteren nur die Na-Dotierung mit Hilfe von NaF betrachtet.

5.2 Leitfähigkeit von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten in Abhängigkeit von der Na-Konzentration

In diesem Abschnitt wird die Leitfähigkeit der CIGS-Schicht in Abhängigkeit von der Na-Konzentration betrachtet. Im Unterschied zu früheren Experimenten [39] werden die CIGS-Schichten hier auf Na-freiem AF45-Glas gewachsen und im Anschluss durch NaF-PDT mit Na in unterschiedlichen Konzentrationen dotiert.

Die NaF-PDT zur Na-Dotierung wird gewählt, da hierdurch die Eigenschaften der CIGS-Schicht, vor allem die Kornstruktur, das $[\text{Cu}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ (CGI)-Verhältnis und $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ (GGI)-Verhältnis, nicht durch Na während des CIGS-Wachstums beeinflusst werden. Dies stellt bei der Untersuchung der Leitfähigkeit eine wichtige Voraussetzung dar, da die Leitfähigkeit ebenso durch die Korngrenzendichte und die Cu-Konzentration beeinflusst wird [39]. Zum Vergleich wird auch eine Probe auf Natronkalkglas (SLG) hergestellt.

Durch die vorangegangenen Diffusionsversuche kann die resultierende Verteilung der Na-Konzentration in der CIGS-Schicht bestimmt werden. Zur Nachbehandlung werden Substrattemperaturen von $T_{\text{Substrat}} = 225^{\circ}\text{C}$, 325°C und 425°C sowie eine nominelle Heizzeit t_{nom} von 20 min verwendet. Dies führt zu unterschiedlichen, aber annähernd homogenen Na-Konzentrationen c_{Na} in der CIGS-Schicht.

Da die Bestimmung der Na-Konzentration durch SIMS-Messungen an den Proben ohne Mo-Rückkontakt nicht möglich ist (wegen Aufladungseffekten bei isolierendem Glassubstrat) werden parallel zu den Proben auf AF45 Glas auch Proben auf Mo-beschichtetem Al_2O_3 -Substrat hergestellt (siehe Tabelle 5.2). Hieran werden SIMS- und SNMS-Messungen zur Bestimmung der Na-Konzentration und CIGS-Zusammensetzung durchgeführt. Weiterhin werden die mit Mo-beschichteten Proben zu Zellen fertig prozessiert, um daran jV - und CV -Messungen durchzuführen.

Jeweils eine Probe (mit und ohne Mo-Rückkontakt) wird als Na-freie Referenz (Ref-AF45, sowie Ref- Al_2O_3) belassen. Tabelle 5.2 zeigt eine Übersicht aller Proben mit ihrer jeweiligen Behandlung und ihren Eigenschaften. Um zu prüfen ob die CIGS-Zusammensetzung nach

Tabelle 5.2: Übersicht der Proben zur Bestimmung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Na-Konzentration mit ihrer jeweiligen Bezeichnung, Art der Na-Zufuhr, Heiztemperatur T (alle Proben mit NaF-PDT werden für 20 min geheizt), Na-Konzentration c_{Na} , der Cu-Konzentration c_{Cu} , der CIGS-Schichtdicke d_{CIGS} und die aus den temperaturabhängigen Leitfähigkeitsanalysen bestimmte Aktivierungsenergie E_L . Die Standardabweichung in der Cu-Konzentration liegt bei etwa 0,1 at.% und die maximale Standardabweichung in der CIGS-Schichtdicke d_{CIGS} bei 0,02 μm . Die Proben sind unterteilt in Proben ohne Mo-Rückkontakt zur Messung der Leitfähigkeit der CIGS-Schicht und mit Mo-Rückkontakt, um Standardmessungen durchzuführen.

Probe	Na Zufuhr	T (°C)	c_{Na} (ppm)	c_{Cu} (at.%)	d_{CIGS} (μm)	E_L (meV)
ohne Mo-Rückkontakt:						
Ref-AF45	-	-	≈ 0	$\approx 22,2$	$\approx 1,85$	328 ± 13
NaF-225-AF45	NaF	225	≈ 36	$\approx 22,3$	$\approx 1,93$	269 ± 21
NaF-325-AF45	NaF	325	≈ 72	$\approx 22,3$	$\approx 1,93$	183 ± 12
NaF-425-AF45	NaF	425	≈ 113	$\approx 22,2$	$\approx 1,85$	162 ± 17
Na-SLG	aus SLG	-	≈ 217	$\approx 22,4$	$\approx 1,99$	92 ± 13
mit Mo-Rückkontakt:						
Ref-Al ₂ O ₃	-	-	0 ± 8	22,2	1,85	
NaF-225-Al ₂ O ₃	NaF	225	36 ± 5	22,3	1,93	
NaF-325-Al ₂ O ₃	NaF	325	72 ± 5	22,3	1,93	
NaF-425-Al ₂ O ₃	NaF	425	113 ± 4	22,2	1,85	
Na-Mo-SLG	aus SLG	-	217 ± 7	22,4	1,99	

der NaF-PDT erhalten bleibt werden SNMS-Messungen an der Na-freien Probe Ref-Al₂O₃ (dicke Linien in Abb. 5.4) und an Probe NaF-425-Al₂O₃ (dünne Linien in Abb. 5.4) mit der höchsten Na-Konzentration durchgeführt. Es ist kein signifikanter Unterschied in den CIGS-Konzentrationsprofilen der Na-freien Referenzprobe und der Probe NaF-425-Al₂O₃ zu erkennen. Dies zeigt das die NaF-Nachbehandlung bei 425°C die CIGS-Zusammensetzung nicht beeinflusst.

In Tabelle 5.2 sind die Na-Konzentrationen der Proben Ref-Al₂O₃, NaF-225-Al₂O₃, NaF-325-Al₂O₃, NaF-425-Al₂O₃ und Na-Mo-SLG aufgelistet. Da die CIGS-Schichten der Proben Ref-AF45 bis Na-SLG und die auf Mo beschichtetem Al₂O₃-Substrat aus dem gleichen CIGS-Prozess stammen und die NaF-PDT der jeweils entsprechenden Probe mit und ohne Mo-Rückkontakt gemeinsam durchgeführt werden, weisen diese in etwa die gleiche Na-Konzentrationen auf. Lediglich bei den Proben auf SLG kann die Na-Konzentration in der CIGS-Schicht ohne Mo-Rückkontakt (Na-SLG) höher sein als bei der Probe mit Mo-Rückkontakt (Na-Mo-SLG), da die Na-Diffusion durch den Mo-Rückkontakt gehemmt wird [32].

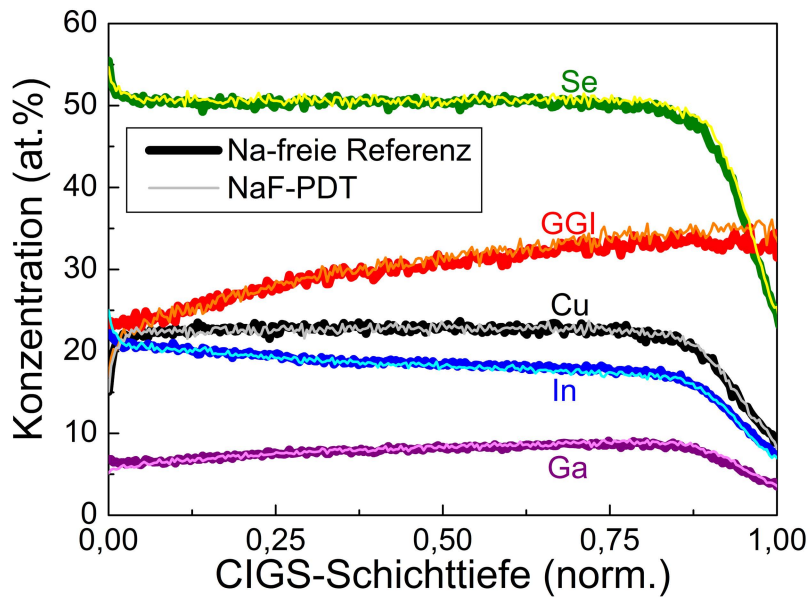


Abbildung 5.4: Auswirkung der NaF-PDT auf die CIGS-Konzentrationsprofile gemessen mit SNMS, einer Na-freien Referenzprobe (Ref-Al₂O₃, dicke Linien) im Vergleich zu einer bei 425°C nachbehandelten Probe (NaF-425-Al₂O₃, dünne Linien). Die CIGS-Schichttiefe (x-Achse) wurde zum besseren Vergleich auf die CIGS/Mo-Grenzfläche normiert. Der Vergleich der CIGS-Konzentrationen der Na-freien Referenzprobe (dicke Linien, Cu (schwarz), In (blau), Ga (Lila), Se (dunkelgrün) und GGI (rot)) und der Probe NaF-425-Al₂O₃ (dünne Linien, Cu (hellgrau), In (hellblau), Ga (pink), Se (gelb) and GGI (orange)) zeigt keine signifikanten Unterschiede.

Die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsanalysen werden mit dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Messaufbau durchgeführt. Abbildung 5.5 a) zeigt exemplarisch die *IV*-Kennlinien der Probe NaF-425-AF45. Zur besseren Darstellung ist nur jede 5. *IV*-Kennlinie gezeigt.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wird die Steigung (schwarze Linien) aus den *IV*-Messpunkten (siehe Abbildung 5.5 a) ermittelt. Die Leitfähigkeit σ der CIGS-Schicht wird mittels folgender Beziehung für jede Temperatur bestimmt (siehe auch Kapitel 3.3.1)

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{l}{d_{\text{CIGS}} \cdot b}, \quad (5.1)$$

mit der Steigung aus den *IV*-Kennlinien $\frac{I}{V}$, dem Abstand zwischen den zwei Kontaktflächen $l = 1,06$ mm, der Breite der Kontaktfläche $b = 8,95$ mm und der jeweiligen CIGS-Schichtdicke d_{CIGS} (siehe Tabelle 5.2). Der Kontaktwiderstand ist drei Größenordnungen kleiner als der kleinste CIGS-Schichtwiderstand und somit gegenüber diesem vernachlässigbar (siehe Kapitel

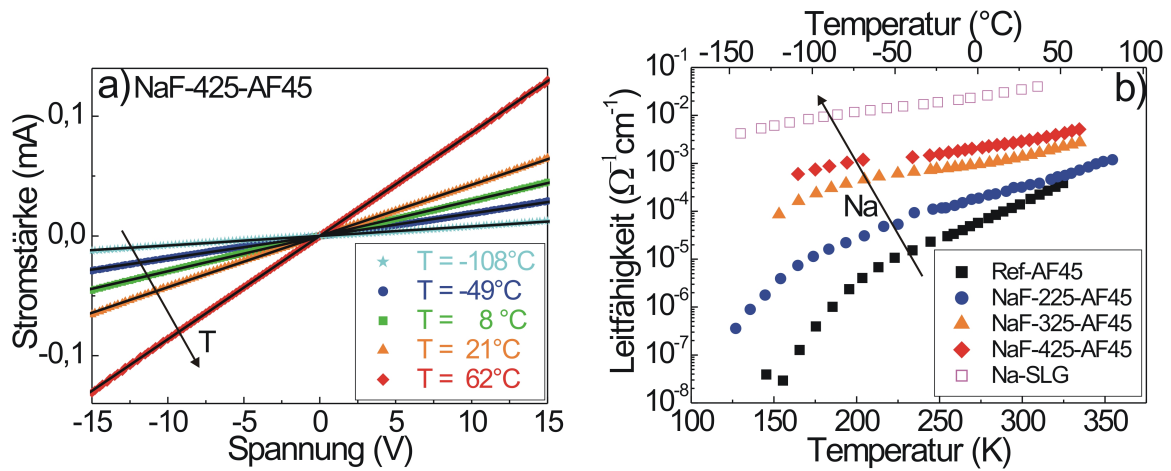


Abbildung 5.5: a) Temperaturabhängige IV -Kennlinien der Probe NaF-425-AF45 zur Messung der planaren Leitfähigkeit der CIGS-Schicht. Zur besseren Übersicht sind nur die IV -Kennlinie für die Temperaturen $T = -108^\circ\text{C}$ (hellblaue Sterne), $T = -49^\circ\text{C}$ (blaue Kreise), $T = 8^\circ\text{C}$ (grüne Quadrate), $T = 21^\circ\text{C}$ (orange Dreiecke) und $T = 62^\circ\text{C}$ (rote Rauten) dargestellt. Die schwarzen Linien stellen den linearen Fit zur Bestimmung der Steigung I/V dar. b) Leitfähigkeit σ über der Temperatur T für die Proben Ref-AF45 (schwarze Quadrate), NaF-225-AF45 (blaue Kreise), NaF-325-AF45 (orange Dreiecke), NaF-425-AF45 (rote Rauten) und Na-SLG (leere rote Quadrate).

3.3.1 und im Anhang). Der Fehler in der Leitfähigkeit für jede Temperatur wird durch Fehlerfortpflanzung des Fehlers in der Steigung $\Delta \frac{I}{V}$, im Abstand der Kontaktflächen Δl , in der Breite der Kontaktflächen Δb und dem Fehler der CIGS-Schichtdicke Δd_{CIGS} zu etwa 10% abgeschätzt. Abbildung 5.5 b) zeigt die mit dieser Methode bestimmte Leitfähigkeit $\sigma(T)$ über der Temperatur T in Abhängigkeit von der Na-Konzentration in der CIGS-Schicht.

Man sieht sehr deutlich, wie mit zunehmender Na-Konzentration die Leitfähigkeit der CIGS-Schicht zunimmt. Besonders deutlich ist dies bei der auf Natronkalkglas gewachsenen Probe zu erkennen. Durch den fehlenden Mo-Rückkontakt kann hier das Na direkt in die CIGS-Schicht diffundieren. Hierbei muss allerdings auch berücksichtigt werden, dass durch das Na das CIGS-Wachstums selbst beeinflusst wird und somit nicht ganz vergleichbar zu den CIGS-Schichten mit NaF-PDT ist.

Es zeigte sich allerdings in CIGS- sowie CIS-Schichten, dass die Leitfähigkeit bei niedrigeren Temperaturen (meist unter 200 K) nicht mehr thermisch aktiviert ist [92, 93]. Dies macht sich auch hier in Abbildung 5.5 b) durch einen gekrümmten Kurvenverlauf bei niedrigeren Temperaturen, hier etwa ab 250 K, bemerkbar (ebenso in Abbildung 5.6 a). In diesem Tempe-

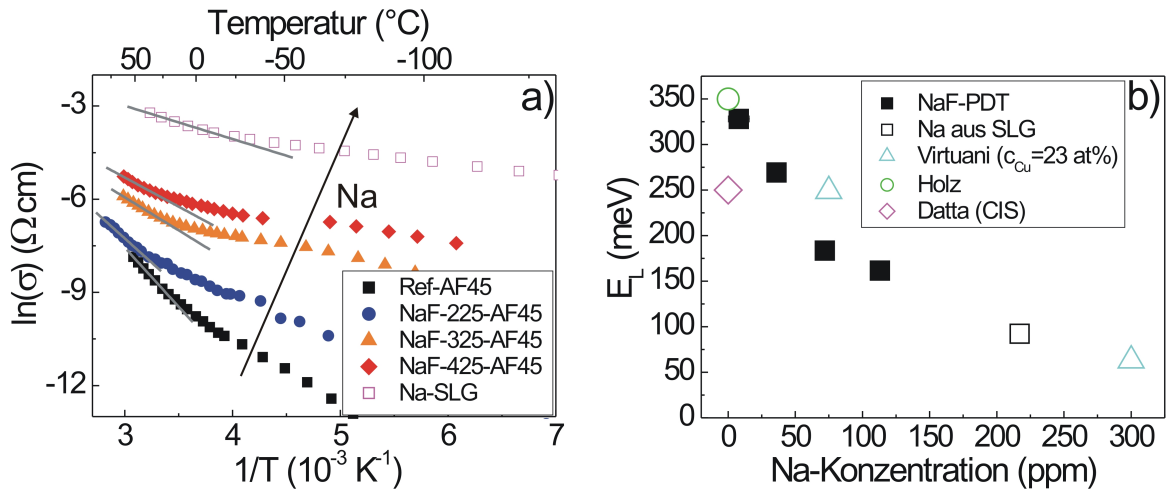


Abbildung 5.6: a) Leitfähigkeit $\sigma(T)$ der CIGS-Schicht in Abhängigkeit von der Na-Konzentration über der inversen Temperatur $1/T$ für die Proben Ref-AF45 (schwarze Quadrate), NaF-225-AF45 (blaue Kreise), NaF-325-AF45 (orange Dreiecke), NaF-425-AF45 (rote Rauten) und Na-SLG (leere rote Quadrate). Die grauen Linien zeigen die Anpassung mit Gleichung (5.2) für den oberen Temperaturbereich. b) Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit E_L der Proben in Tabelle 5.2 (schwarze Quadrate) und aus der Literatur [40, 39] aufgetragen über der Na-Konzentration.

raturbereich kann die Leitfähigkeit nach Schmitt et al. [92] und Mahdjoubi et al. [94] durch den Hopping-Mechanismus beschrieben werden. Im Gegensatz dazu macht Werner [93] räumliche Potentialfluktuationen an den Korngrenzen dafür verantwortlich.

Um die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit zu bestimmen ist in Abbildung 5.6 a) $\ln(\sigma)$ über $1/T$ aufgetragen. Betrachtet man in Abbildung 5.6 a) nur den Temperaturbereich ab etwa 250 K aufwärts mit thermischer Aktivierung, kann aus der Steigung (graue Linie) und folgender Gleichung die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit E_L der CIGS-Schicht bestimmt werden:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_L}{k_B \cdot T}\right) \quad (5.2)$$

Mit dem präexponentiellen Faktor der Leitfähigkeit σ_0 , der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit E_L , der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T . Die Leitfähigkeit ist von der Beweglichkeit der Ladungsträger μ , der Ladungsträgerkonzentration p und der Elementarladung e durch folgende Beziehung

$$\sigma = e\mu p \quad (5.3)$$

abhängig. In polykristallinen Halbleitermaterialien ist sowohl die Ladungsträgerdichte p als auch die Beweglichkeit μ thermisch aktiviert. Die Beweglichkeit μ ist hierbei im Wesentlichen durch die thermische Emission der Ladungsträger über die Korngrenzen hinweg bestimmt [47, 95], [71, S. 34]. Somit setzt sich die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit E_L in polykristallinen Halbleitermaterialien aus der Aktivierungsenergie der Ladungsträgerkonzentration und der Aktivierungsenergie der Ladungsträger über die Potentialbarriere an den Korngrenzen Φ_{GB} zusammen [47, 95], [71, S. 34].

Die Aktivierungsenergien, bestimmt für die Proben Ref-AF45 bis Na-SLG, sind in Abbildung 5.6 b) über der Na-Konzentration c_{Na} dargestellt, sowie in Tabelle 5.2 mit ihrem jeweiligen Fehler aufgelistet. In Abbildung 5.6 b) ist ebenso der von Holz et al. [40] ermittelte Wert für eine Na-freie Probe sowie von Virtuani et al. [39] für eine Na-freie und eine Na-haltige Probe abgebildet. Für die Na-freie Probe Ref-AF45 wird hier eine Aktivierungsenergie von 328 meV bestimmt. Dieser Wert stimmt sehr genau mit dem von Holz et al. [40] ermittelten Wert für die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit von $E_L = 350$ meV überein.

Im Gegensatz dazu liegt der von Virtuani et al. [39] ermittelte Wert der Aktivierungsenergie für eine Na-freie CIGS-Schicht bei $E_L = 249$ meV für einen Cu-Gehalt von 23 at.%. Dieser Wert ist etwa 79 meV niedriger und liegt zwischen den Werten der Probe NaF-325-AF45 und NaF-225-AF45 mit einer Na-Konzentration von 72 ppm und 36 ppm. Da die Na-freien Proben von Virtuani et al. [39] auf Natronkalkglas mit Al₂O₃-Barriere gewachsen wurden, kann dies darauf hindeuten, dass durch die Al₂O₃-Barriere dennoch Na in die CIGS-Schicht diffundiert ist. Aus den SIMS-Messungen der Proben von Virtuani et al. [39] kann die Na-Konzentration zu etwa 75 ppm abgeschätzt werden, was die Vermutung der undichten Al₂O₃-Barriere bestätigt und somit sehr gut mit dem Wert von Probe NaF-325-AF45 übereinstimmt.

Die Probe Na-SLG auf Natronkalkglas mit der höchsten Na-Konzentration von 217 ppm weist eine Aktivierungsenergie von 92 meV auf ($c_{Cu} = 22,4$ at.%). Virtuani et al. [39] bestimmte für eine CIGS-Schicht auf Natronkalkglas einen Wert für die Aktivierungsenergie von 63 ± 10 meV bei einer vergleichbaren Cu-Konzentration von 23 at.%. Die Na-Konzentration der SLG-Probe von Virtuani et al. liegt allerdings bei etwa 300 ppm was erklärt warum die Aktivierungsenergie niedriger ist als die von Probe Na-SLG.

Im Gegensatz dazu zeigen die Proben NaF-225-AF45 ($c_{Na} = 36$ ppm), NaF-325-AF45 ($c_{Na} = 75$ ppm) und NaF-425-AF45 ($c_{Na} = 113$ ppm) sehr deutlich, wie mit zunehmender Na-Konzentration in der CIGS-Schicht die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit E_L sinkt (siehe Abb. 5.6 b). Da die Proben Na-frei gewachsen sind und vom selben CIGS-Prozess stammen - somit gleiche Eigenschaften besitzen - und die Na-Dotierung mittels PDT erzielt wird, ist die Zunahme der Leitfähigkeit rein auf die höhere Na-Konzentration zurückzuführen und nicht auf eine veränderte CIGS-Struktur oder Zusammensetzung.

Die Beweglichkeit der Ladungsträger in polykristallinen CIGS-Schichten wird durch die Höhe der Potentialbarriere an den Korngrenzen Φ_b^{GB} bestimmt [95, 47]. Die vorangegangenen

Untersuchungen zeigen, dass Na stark an Korngrenzen segregiert. Somit kann die Zunahme der Beweglichkeit und damit der Leitfähigkeit einerseits auf eine Abnahme der Potentialbarriere an den Korngrenzen Φ_b^{GB} durch Passivierung donatorartiger Defekten erklärt werden. Andererseits zeigen die APT-Messungen in Kapitel 4.1 ebenso, Na im CIGS-Volumen bis zu einer Konzentration von 128 ppm. Dies ist besonders deutlich bei der Verwendung von höheren Heiztemperaturen bei der NaF-PDT. Daher ist es denkbar, dass sich die p-Leitfähigkeit der CIGS-Körner selbst erhöht. Als wahrscheinlichste Ursache des Anstiegs der p-Dotierung und somit der Anstieg der Leitfähigkeit im CIGS-Volumen wird der Ersatz von In bzw. In_{Cu} -Donor-Defekten durch Na [31] bzw. die Bildung von Na_{Cu} -Akzeptor-Defekten [13, 46] vermutet. Wei et. al. [46] zeigte das der Ersatz von In_{Cu} -Donor-Defekte durch Na_{Cu} -Akzeptor-Defekte exotherm ist. Dies ist somit bei der Na-Dotierung durch PDT die wahrscheinlichste Ursache des Anstiegs der p-Dotierung in den CIGS-Körnern. Urbaniak et al. [96] brachte hierbei zur Diskussion, in welcher Form In anschließend im CIGS-Gitter vorliegt. Falls In im Kristallgitter verbleibt, muss es, um die p-Leitfähigkeit zu erhöhen, einen neutralen oder einen akzeptorartigen Defekt bilden [96]. Die Bildung eines solchen Defekts ist allerdings nicht bekannt. Alle bisher bekannten Defekte stellen Donatoren (In_{Se} , In_i) im CIGS-Gitter dar [47, 96]. Eine andere Möglichkeit wäre hierbei, dass In an die Korngrenzen wandert. APT-Messungen zeigen an Korngrenzen oft eine höhere In Konzentration im Vergleich zu den angrenzenden CIGS-Körnern. Dies wurde auch in den in dieser Arbeit mit APT untersuchten CIGS-Schichten beobachtet.

Die Ergebnisse der Na-Diffusion im vorangegangenen Kapitel zeigen, dass Na im CIGS-Volumen über das Zwischengitter diffundiert. Im Zwischengitter gelöst trägt Na nicht zur Steigerung der p-Leitfähigkeit bei. Trifft es auf eine Cu-Leerstelle wird es von dieser eingefangen. Aber auch Na auf einer Cu-Leerstelle trägt nicht zur Zunahme der p-Leitfähigkeit bei. Die Diffusionsuntersuchungen schließen dennoch nicht den Ersatz von In_{Cu} -Donor-Defekte durch Na_{Cu} -Akzeptor-Defekte aus, vor allem bei höheren Heiztemperaturen.

Um die Ergebnisse der Leitfähigkeitsanalyse zu Parametern der Solarzellen zu vergleichen, werden CV - und jV -Messungen an den entsprechenden zu Solarzellen prozessierten Proben Ref-Al₂O₃ bis Na-SLG-Mo (siehe Tabelle 5.2) durchgeführt. Abbildung 5.7 a) zeigt die aus den CV -Messungen ermittelte Nettoladungsträgerdichte N_a der Proben mit Mo-Rückkontakt (Ref-Al₂O₃ bis SLG) über dem Abstand zur CdS/CIGS-Grenzfläche $\langle x \rangle$. Wie erwartet nimmt die daraus ermittelte Nettodotierung N_A mit zunehmender Na-Konzentration c_{Na} zu (siehe Abbildung 5.7 b). Im Vergleich zur Leitfähigkeitsanalyse muss berücksichtigt werden, dass hier der Stromfluss parallel zur CIGS-Schicht verläuft. Somit liegen die zuvor betrachteten Korngrenzen großteils parallel zum Stromfluss und beeinflussen die Beweglichkeit nicht bzw. nur geringfügig. Dennoch kann auch die Nettodotierung stark durch die Defekte an Korngrenzen beeinflusst werden. Urbaniak et al. [96] zeigte anhand von Simulationen, dass die Löcherkonzentration in der CIGS-Schicht (unter anderem) durch die Anzahl der Defekte an den Korngrenzen verändert wird. Urbaniak et al. [96] vermutete daher, dass die Zunahme der

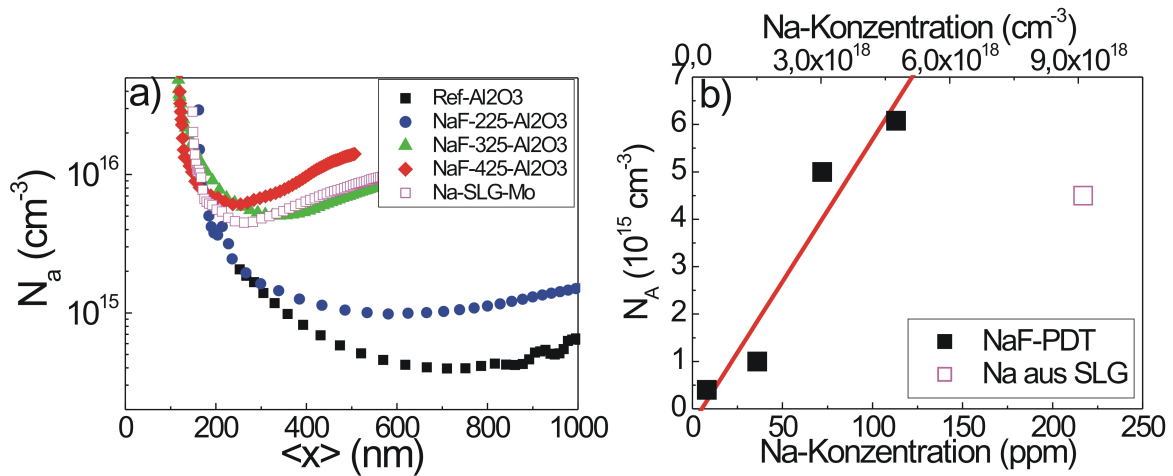


Abbildung 5.7: a) Nettoladungsträgerdichte N_a der Proben Ref-Al₂O₃ (schwarze Quadrate), NaF-225-Al₂O₃ (blaue Kreise), NaF-325-Al₂O₃ (orange Dreiecke), NaF-425-Al₂O₃ (rote Rauten) und Na-SLG-Mo (magenta Quadrate) über dem Abstand der $\langle x \rangle$. b) Nettodotierung N_A über der Na-Konzentration c_{Na} . Die schwarzen Quadrate stellen Proben mit NaF-PDT dar und bei dem magenta Quadrat kommt das Na aus dem Natronkalkglas (SLG)

Löcherkonzentration durch die Passivierung von donatorartigen Zuständen an den Korngrenzen verursacht wird. Da somit weniger Löcher aus dem CIGS-Kornvolumen zu den donatorartigen Defekten an den Korngrenzen diffundieren.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsanalyse und CV-Analyse in Abhängigkeit der Na-Konzentration festigen somit die Vermutung der durch Na reduzierten Potentialbarriere an Korngrenzen und der Zunahme der Löcherkonzentration durch Passivierung von donatorartigen Zuständen an den Korngrenzen, da hier im Gegensatz zu früheren Analysen Na erst nach dem CIGS-Wachstum eingebracht wurde.

Die Nettodotierung der Probe Na-SLG-Mo ist trotz der höheren Na-Konzentration und der höheren Leitfähigkeit niedriger als die der Proben NaF-325-Al₂O₃ und NaF-425-Al₂O₃. Daraus kann man schließen, dass bei der CIGS-Schicht auf SLG ein Teil der Na-Atome elektrisch inaktiv ist oder beim Wachstum auf Natronkalkglas mehr donatorartige Defekte entstehen, welche durch Na kompensiert werden müssen, um eine vergleichbare Nettodotierung zu erhalten.

In Abbildung 5.8 ist deutlich zu erkennen, wie mit zunehmender Na-Konzentration c_{Na} , wie erwartet die Leerlaufspannung V_{oc} zunimmt. Nur bei Probe NaF-425-Al₂O₃ scheint der erwartete Effekt etwas geringer auszufallen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass ebenso mit zunehmender Na-Konzentration der Füllfaktor FF zunimmt [8, 41, 10]. Dieser Effekt wird hier nicht beobachtet, alle vier Proben zeigen in etwa den gleichen Wert für den Füllfaktor von 69% bis 69,4%. Im Gegensatz dazu zeigt Probe

Tabelle 5.3: Übersicht der Proben zur Bestimmung der elektrischen Parameter zur Leitfähigkeitsanalyse.

Probe	N_A (10^{15} cm^{-3})	η (%)	V_{OC} (mV)	j_{sc} (mA/cm^{-2})	FF (%)
Ref-Al ₂ O ₃	0,4	10,6	556	27,5	69,2
NaF-225-Al ₂ O ₃	1,0	10,7	570	27,2	69,3
NaF-325-Al ₂ O ₃	5,0	11,3	599	27,4	69
NaF-425-Al ₂ O ₃	6,1	11,3	592	27,5	69,4
Na-Mo-SLG	4,5	12,4	617	27,0	71,9

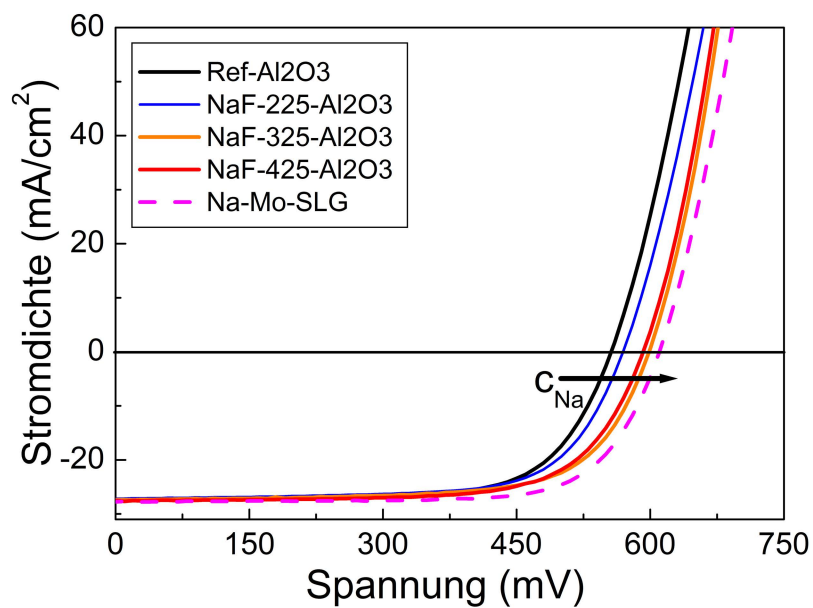


Abbildung 5.8: jV -Kennlinien in Abhängigkeit von der Natriumkonzentration c_{Na} der Proben Ref-Al₂O₃ (schwarze Linie), NaF-225-Al₂O₃ (blaue Linie), NaF-325-Al₂O₃ (orange Linie), NaF-425-Al₂O₃ (rote Linie) und Na-SLG-Mo (magenta Linie).

Na-SLG-Mo einen höheren Füllfaktor von 71,9%. Aus diesem Grund ist auch nur eine geringe Steigerung in der Effizienz von 10,6% auf 11,3% durch die NaF-PDT zu beobachten (siehe Tabelle 5.3). Dies entspricht einer Steigerung von etwa 7%. In der Literatur findet man allerdings Effizienzsteigerungen durch NaF-PDT von bis zu 46% [91].

Da die Leitfähigkeit der CIGS-Schicht und die Nettodotierung der CIGS-Solarzelle mit zunehmender Na-Konzentration den erwarteten Anstieg zeigen, ist es naheliegend, dass der geringe Füllfaktor auf einen Grenzflächeneffekt an der CdS/CIGS-Grenzfläche zurückzuführen ist.

Daher wird im folgenden Kapitel die NaF-Nachbehandlung genauer betrachtet um die optimalen Parameter der PDT zu ermitteln.

5.3 Einfluss der NaF-Schichtdicke und der NaF-Quellentemperatur auf die Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzellen

Im Abschnitt zuvor zeigte sich trotz steigender Na-Konzentration und Nettodotierung nicht die erwartete Zunahme im Füllfaktor. Hierbei ist es naheliegend, dass eine Störung an der CdS/CIGS-Grenzfläche vorliegt.

Bei der NaF-PDT wurde in den vorangegangenen Versuchen eine NaF-Quellentemperatur T_{NaF} von 750°C und eine NaF-Schichtdicke von über 100 nm verwendet. Eine zu dicke NaF-Schicht als auch eine zu hohe Quelltemperatur könnten die Ursache für den geringen Füllfaktor sein. Um herauszufinden, ob der Füllfaktor durch die NaF-Schichtdicke oder durch die NaF-Quellentemperatur T_{NaF} negativ beeinflusst wird oder durch beides zusammen, werden dicke (über 70 nm) und dünne (unter 40 nm) NaF-Schichten jeweils bei 670°C und 750°C der NaF-Quellentemperatur auf der CIGS-Oberfläche abgeschieden. Als Probenmaterial dienen grobkörnige CIGS-Schichten aus dem Mehrstufen-Koverdampfungsprozess.

Um die gewünschten NaF-Schichtdicken zu erzielen, werden mit Hilfe der in Kapitel 3.1.3 bestimmten NaF-Rate die benötigten Abscheidezeiten t_{Abs} für die Quelltemperatur von 670°C und 750°C berechnet. Die damit berechneten NaF-Soll-Schichtdicken d_{NaF}^{Soll} für beide Quelltemperaturen T_{NaF} sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Zusätzlich wird bei einer Quelltemperatur von 670°C und einer Abscheidezeit von nur 5 min eine NaF-Schicht von etwa $d_{NaF}^{REM} = 9$ nm abgeschieden. Die sehr dünne NaF-Schicht wird verwendet, um zu prüfen, ob diese NaF-Schichtdicke bereits ausreicht um annähernd die gleiche NaF-Konzentration in der CIGS-Schicht zu erzielen. Die NaF-Schichten werden ebenfalls auf mit Molybdän beschichtete Glasstücke abgeschieden. An diesen wurden nach der Abscheidung mittels REM-Messungen die NaF-Schichtdicke d_{NaF}^{REM} für alle Proben bestimmt und in Tabelle 5.4 aufgelistet. Da ein Fehler in der NaF-Rate sich vor allem bei längeren Abscheidezeiten stark auswirkt, zeigt Probe NaF-TQ670-76 eine stärkere Abweichung zur Soll-NaF-Schichtdicke von 121 nm. Nach der NaF-Abscheidung werden alle Proben bei 400°C für 20 min geheizt, um das Na in die CIGS-Schicht zu diffundieren. Durch die Verwendung der gleichen Heiztemperatur und Zeit für alle Proben ist die resultierende Na-Konzentration innerhalb der CIGS-Schichten in allen Proben in etwa gleich. Um zu prüfen, ob

Tabelle 5.4: Übersicht der Proben zur getrennten Untersuchung der Wirkung der NaF-Quellentemperatur T_{NaF} und der NaF-Schichtdicke d_{NaF} . Die erste Zahl im Probennamen steht für die NaF-Quellentemperatur T_{NaF} und die zweite für die NaF-Schichtdicke d_{NaF} .

Probe	NaF-Abscheidung		NaF-Schichtdicke		\bar{c}_{Na} (ppm)
	T_{NaF} (°C)	t_{Abs} (min)	d_{NaF}^{Soll} (nm)	d_{NaF}^{REM} (nm)	
Ref-TQ0-0	-	-	-	-	0 ± 6
NaF-TQ670-9	670	5	7 ± 3	9	64 ± 20
NaF-TQ670-28	670	20	38 ± 15	28	65 ± 14
NaF-TQ670-76	670	84	121 ± 47	76	n. g.
NaF-TQ750-37	750	6	36 ± 9	37	n. g.
NaF-TQ750-161	750	26,5	158 ± 38	161	71 ± 38

alle Proben die gleiche Verteilung der Na-Konzentration c_{Na} über der CIGS-Schicht aufweisen, werden SIMS-Messungen durchgeführt (siehe Abb. 5.9). In Tabelle 5.4 sind die aus den SIMS-Messungen bestimmten mittleren Na-Konzentrationen \bar{c}_{Na} aufgelistet. Die Referenzprobe (Ref-TQ0-0, Abb. 5.9 schwarze-dünne Linie) zeigt eine Na-Konzentration von im Mittel 6 ppm. Der annähernd linear abnehmende Verlauf der Na-Konzentration über der CIGS-Schichttiefe deutet auf eine Na-Kontamination an der CIGS-Oberfläche hin. Durch den Sputterprozess wird diese in die Tiefe der CIGS-Schicht verschleppt. Im Vergleich zur Referenzprobe zeigen die Proben mit NaF-PDT einen deutlichen Anstieg auf eine mittlere Konzentration innerhalb der CIGS-Schicht von etwa 64 ppm bis 71 ppm. Die Na-Konzentration der drei Proben kann als vergleichbar angesehen werden. Auch ist die Verteilung der Na-Konzentration über der CIGS-Schichttiefe vergleichbar. Alle drei Proben zeigen, wie erwartet, eine annähernd homogene Na-Verteilung über der CIGS-Schichttiefe. Die Abweichungen der Na-Konzentration an der CIGS-Oberfläche stammen sehr wahrscheinlich vom Abätzen der CdS-Schicht und einer unterschiedlich stark oxidierten CIGS-Oberfläche. Die etwas höhere Na-Konzentration an der CIGS/Mo-Grenzfläche der Probe NaF-TQ-750-161 (rote-dicke Linie) rührt von einem stärker oxidierten Mo-Rückkontakt und somit höheren Ionisationswahrscheinlichkeit her, da bei dieser Probe ebenfalls ein höheres O-Signal am Rückkontakt detektiert wird.

Alle Proben in Tabelle 5.4 werden zu Solarzellen fertiggestellt und durch jV -, QE - und CV -Messungen analysiert. Aus den CV -Messungen wird die Nettoladungsträgerdichte N_a für jede Probe bestimmt und über dem Abstand zur CdS/CIGS-Grenzfläche $\langle x \rangle$ in Abbildung 5.10 aufgetragen. Man erkennt hier sehr deutlich, dass die Nettodotierung N_A (N_a bei 0 V) durch die NaF-PDT für alle Proben etwa um das 7-fache von $3,3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ auf im Mittel $(2,3 \pm 0,12) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ zunimmt (siehe Tabelle 5.5). Neben dem Anstieg in der Nettodotierung nimmt die Raumladungszonenweite w durch die Na Zufuhr für alle Proben etwa um den Faktor 0,35 von 1350 nm auf im Mittel 472 ± 54 nm ab.

Dies zeigt, dass die Na-Konzentration in der CIGS-Schicht und die Nettodotierung durch die

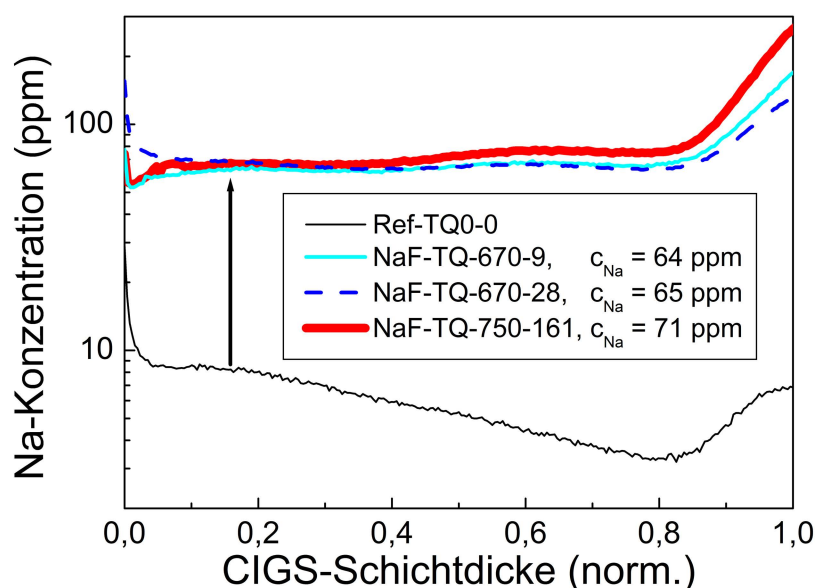


Abbildung 5.9: Na-Konzentration über der normierten CIGS-Schichttiefe erhalten durch SIMS-Messungen der Probe NaF-TQ670-9 (hellblaue Linie), NaF-TQ670-28 (blau-gestrichelte Linie), NaF-TQ750-161 (rote-dicke Linie) und Ref-TQ0-0 SIMS-Messungen (schwarze-dünne Linie).

NaF-Schichtdicke und Quelltemperatur nicht beeinflusst wird. Ebenso zeigt die externe Quanteneffizienz (ohne Biaslicht, EQE der aktiven Fläche in Abbildung 5.11 a) für verschiedene Wellenlängen keine signifikanten Unterschiede in den untersuchten Proben. Auch die aus den EQE-Messungen bestimmte Kurzschlussstromdichte j_{sc} ist für alle Proben vergleichbar. Mit der Kurzschlussstromdichte wird der Wirkungsgrad neu berechnet. Beide Werte sind in Tabelle 5.5 aufgelistet.

Im Gegensatz dazu zeigen jV -Messungen Abweichungen in den Kennlinien und somit die daraus bestimmten elektrischen Parameter (siehe Tabelle 5.5 sowie Abb. 5.11 b). Hier zeigt sich, dass sowohl zu hohe NaF-Quellentemperaturen als auch eine zu dicke NaF-Schicht sich negativ auf die Effizienz auswirken. Um dies genauer zu betrachten, wird in Abbildung 5.12 a) der Wirkungsgrad η gegenüber der NaF-Schichtdicke aufgetragen. Hierin unterscheiden die blauen Dreiecke und die roten Quadrate zwischen Proben mit einer NaF-Quellentemperatur von 670°C und 750°C . Die vollen Symbole geben den Mittelwert des Wirkungsgrads und die leeren Symbole den der besten Zelle an.

Der Wirkungsgrad ist am höchsten für NaF-Schichtdicken zwischen 9 nm und 28 nm, abgeschlossen bei einer NaF-Quellentemperatur von 670°C . Werden bei gleicher NaF-Quellentemperatur T_{NaF} dickere NaF-Schichten abgeschieden, so werden, wie erwartet, geringere Zelleffizienzen

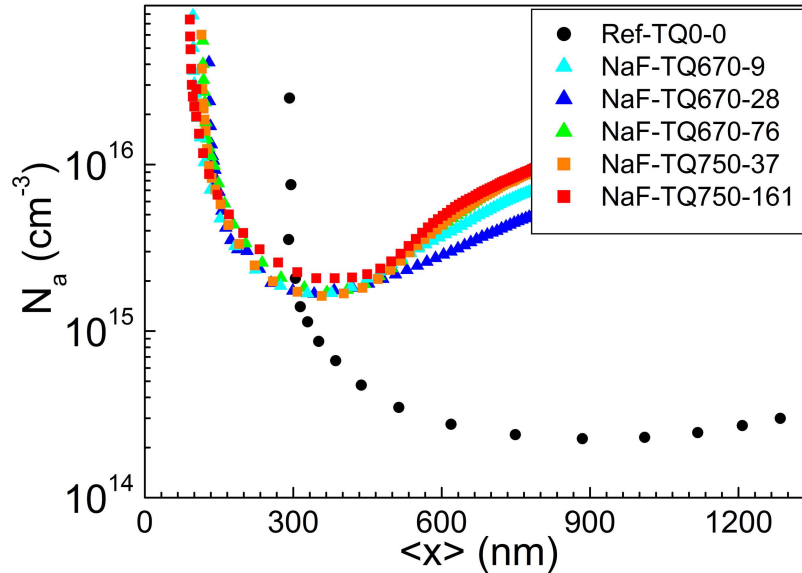


Abbildung 5.10: Nettoladungsträgerdichte N_a über dem Abstand zur CdS/CIGS-Grenzfläche $\langle x \rangle$ bestimmt aus den CV-Messungen der Proben Ref-TQ0-0 (schwarze Kreise), NaF-TQ670-9 (hellblaue Dreiecke), NaF-TQ670-28 (blaue Dreiecke), NaF-TQ670-76 (grünen Dreiecke), NaF-TQ750-37 (orange Quadrate) und NaF-TQ750-161 (rote Quadrate).

Tabelle 5.5: Auswirkung der NaF-Quellentemperatur und der NaF-Schichtdicke auf die Solarzellenparameter der CIGS-Solarzellen nach NaF-PDT. Auflistung der aus den CV-Messungen bestimmten Nettodotierung N_A sowie Raumladungszonenweite w und der aus den jV-Messung ermittelten Effizienz η , Leerlaufspannung V_{oc} , Kurzschlussstromdichte j_{sc} und dem Füllfaktor (FF). Ebenso wurde aus der externen Quanteneffizienz (QE) die Kurzschlussstromdichte j_{sc}^{QE} der aktiven Fläche bestimmt und daraus die Effizienz η_{ac}^{QE} der aktiven Fläche berechnet.

Probe	N_A (10^{15} cm^{-3})	w (μm)	η (%)	η_{ac}^{QE} (%)	V_{oc} (mV)	j_{sc} (mA/cm^2)	j_{sc}^{QE} (mA/cm^2)	FF (%)
Ref-TQ0-0	0,4	1350	8,3	9,1	585	26,8	29,2	53
NaF-TQ670-9	2,3	476	13,4	13,9	638	29,0	29,8	72
NaF-TQ670-28	2,3	530	13,6	13,9	631	29,1	29,8	74
NaF-TQ670-76	2,1	474	12,5	13,0	632	28,1	29,3	70
NaF-TQ750-37	2,33	496	12,2	12,5	626	28,5	29,2	66
NaF-TQ750-161	2,08	384	11,9	12,4	621	28,4	29,5	68

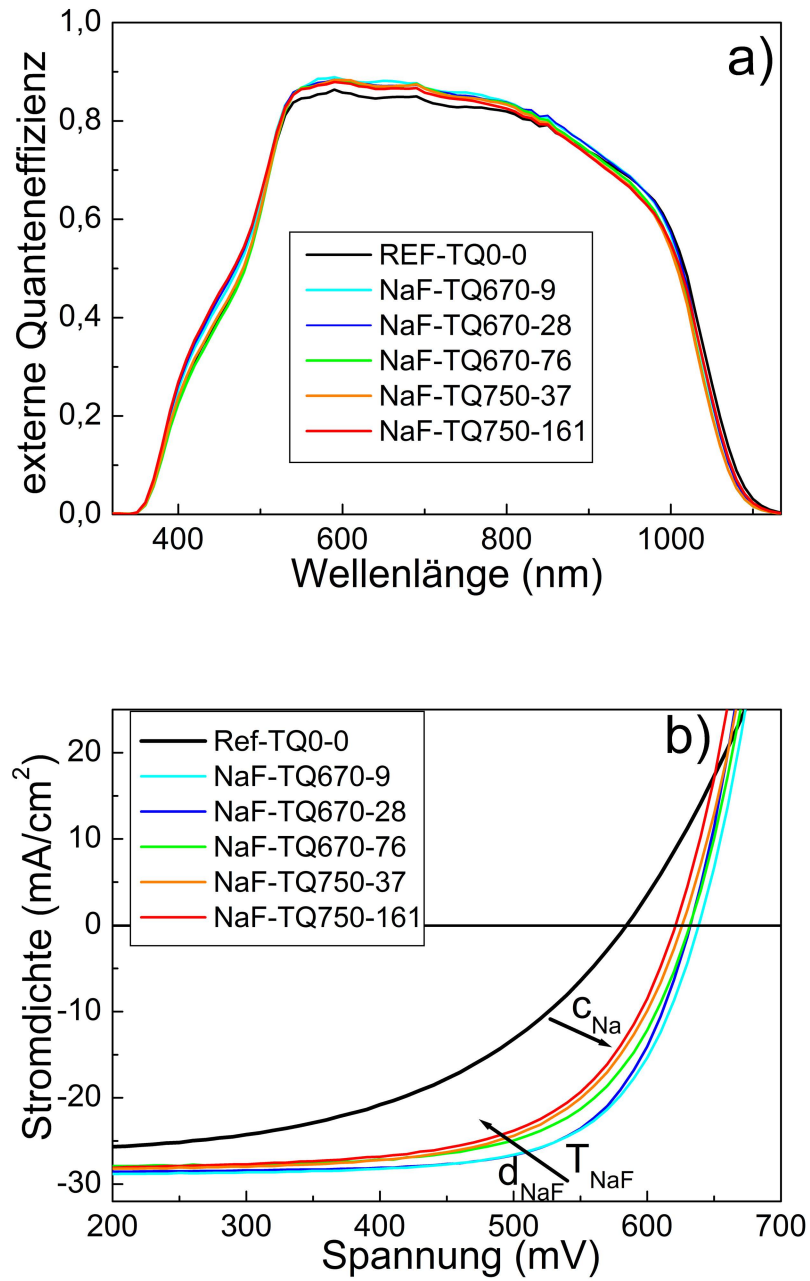


Abbildung 5.11: a) externe Quanteneffizienz über der Wellenlänge und b) j - V -Kennlinien der Probe Ref-0 (schwarze Linie), NaF-TQ670-9 (hellblaue Linie), NaF-TQ-670-28 (blaue Linie), NaF-TQ-670-76 (grüne Linie), NaF-TQ-750-37 (orange Linie) und NaF-TQ-670-28 (rote Linie).

erzielt (Abbildung 5.12 blauer Pfeil). Dies ist, wie zuvor, durch eine geringere Steigerung des Füllfaktors begründet (siehe Abbildung 5.12 b und Tabelle 5.5).

Wird mit einer NaF-Quellentemperatur T_{NaF} von 750°C eine NaF-Schicht mit vergleichbarer Dicke ($d_{NaF} = 38 \text{ nm}$) auf die CIGS-Oberfläche abgeschieden, so wird ebenso eine geringere Steigerung im Wirkungsgrad beobachtet. Dies kann wie zuvor durch eine Abnahme im Füllfaktor begründet werden (siehe Abbildung 5.12 b). Neben dem Füllfaktor zeigt sich hier auch eine geringere Steigerung in der Leerlaufspannung V_{oc} (siehe Tabelle 5.5). Berechnet man für Proben mit einer NaF-Schichtdicke $< 40 \text{ nm}$ und einer Heiztemperatur $< 670^{\circ}\text{C}$ den Anstieg in der Leerlaufspannung rein aus dem Anstieg in der Akzeptorkonzentration mit folgender Beziehung [15]

$$\Delta V_{oc} = \frac{2k_B T}{e} \ln \sqrt{\frac{N_A^{NaF-TQ670-28}}{N_A^{Ref-TQ0-0}}}, \quad (5.4)$$

mit der Boltzmannkonstante k_B , der Elementarladung e , der Nettodotierung der Probe mit PDT $N_A^{NaF-TQ670-28}$ und der Nettodotierung der Referenzprobe $N_A^{Ref-TQ0-0}$, so ergibt sich durch die Zunahme in der Nettodotierung ein Anstieg in der Leerlaufspannung von $\Delta V_{OC} = 45 \text{ mV}$. Dieser Wert stimmt sehr genau mit dem aus jV -Messungen bestimmten Anstieg von $\Delta V_{OC} = 46 \text{ mV}$ überein (siehe Tabelle 5.5).

Man erkennt hieran deutlich, dass sich sowohl eine zu dicke NaF-Schicht $d_{NaF} (> 40\text{nm})$ als auch eine zu hohe NaF-Quellentemperatur $T_{NaF} (> 670^{\circ}\text{C})$ negativ auswirken. Wie erwartet führt somit die Kombination aus einer hohen NaF-Quellentemperatur und einer dicken NaF-Schicht zur geringsten Steigerung in der Effizienz (Probe NaF-TQ750-161, schwarzer Pfeil).

Da die Nettodotierung der Proben mit NaF-PDT in etwa gleich zunahm und der Füllfaktor eine

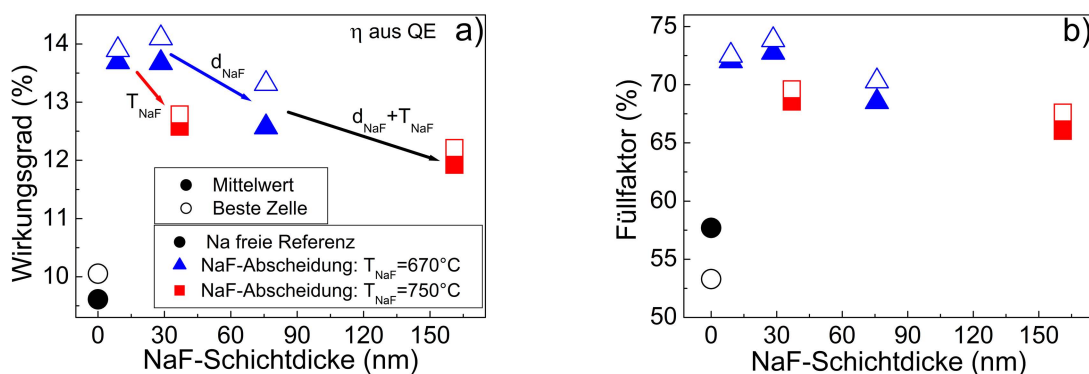


Abbildung 5.12: a) Wirkungsgrad η und b) Füllfaktor (FF) in Abhängigkeit von der NaF-Schichtdicke und der NaF-Quellentemperatur T_{NaF} bei der NaF-PDT.

Verschlechterung zeigt, deutet dies auf einen Grenzflächeneffekt an der CdS/CIGS-Grenzfläche

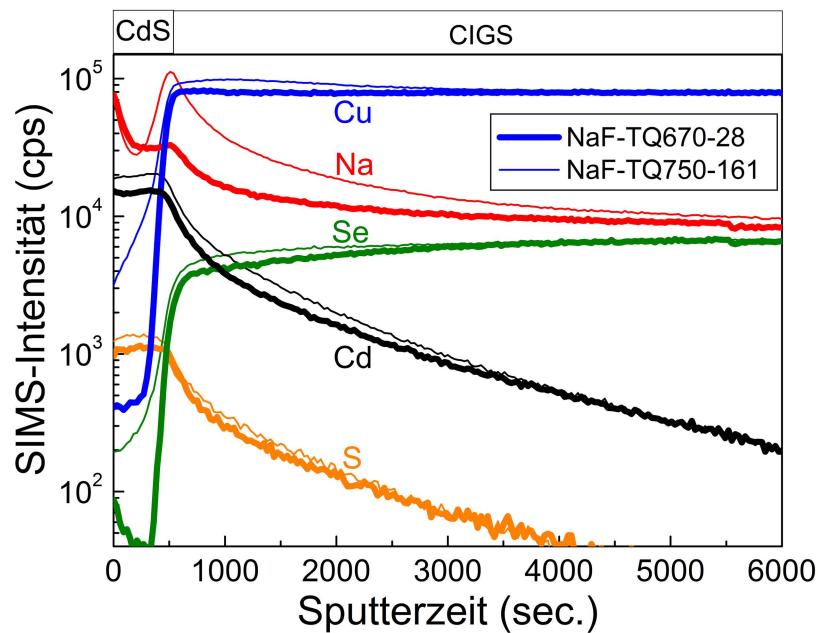


Abbildung 5.13: SIMS-Signale der Proben NaF-TQ750-161 (dünne Linien) und NaF-TQ670-28 (dicke Linie) über der Sputterzeit.

hin.

Um daher Unterschiede an der CdS/CIGS-Grenzfläche zwischen den Proben NaF-TQ750-161 und NaF-TQ670-28 festzustellen, werden SIMS-Messungen durchgeführt. Dabei werden die Proben mit der größten Abweichung in der Effizienz (NaF-Schichtdicke und NaF-Quellentemperatur) gewählt, um geringste Veränderungen detektieren zu können. Abbildung 5.13 zeigt das SIMS-Signal der Probe NaF-TQ750-161 (dünne Linien) und NaF-TQ670-28 (dicke Linien). Bis zu einer Sputterzeit von etwa 500 Sekunden ist die CdS-Schicht zu erkennen. Hier zeigt das Cd-Signal (schwarze Linien) und das S-Signal (orange Linie) eine konstante Intensität. Innerhalb der CIGS-Schicht nehmen dann die Cd- und S-Signale aufgrund der Verschleppung in die CIGS-Schicht nur langsam ab. Vergleicht man die Na-Signale (rote Linien) der beiden Proben so erkennt man, dass die Probe NaF-TQ750-161 ein deutlich erhöhtes Na-Signal (dünne-rote Linie) an der CdS/CIGS-Grenzfläche aufweist. Ebenso ist bei Probe NaF-TQ750-161 ein höheres Cu-Signal (dünne-blaue Linie) und Se-Signal (dünne-grüne Linie) in der CdS-Schicht und an der CdS/CIGS-Grenzfläche bzw. CIGS-Oberfläche zu erkennen. Eine mögliche Ursache ist, dass bei dickeren NaF-Schichten und höheren NaF-Quellentemperaturen Reste der NaF-Schicht, trotz Abspülen mit Wasser, auf der CIGS-Oberfläche haften bleiben, was ein inhomogenes Wachstum der CdS-Schicht und somit eine Abnahme im Füllfaktor zur Folge hat. Die inhomogene Bedeckung der CIGS-Oberfläche mit CdS erklärt auch das höhere Cu- und Se-Signal im Bereich der CdS-Schicht. Eine Verstärkung des Effekts kann durch die

hohe Quellentemperatur bewirkt werden, da vor allem eine hohe Quellentemperatur zu einer Verschlechterung im Füllfaktor führt. Es ist möglich, dass bei erhöhter Quellentemperatur das NaF nicht mehr stöchiometrisch verdampft, sondern sich ein Teil des NaF zersetzt in elementares Na und F und dadurch die Bildung einer anderen Phase begünstigt wird (siehe Kapitel 4.2).

So nimmt der Füllfaktor FF von Probe NaF-TQ750 im Vergleich zur Referenzprobe nur um 18% zu, wohingegen bei Probe NaF-TQ670 eine Steigerung von 33% zu beobachten ist. Dies erklärt nun, warum im vorangegangenen Versuch mit $T_{NaF} = 750^{\circ}\text{C}$, trotz Zunahme der Leitfähigkeit und Steigerung der Nettodotierung keine deutliche Steigerung in der Effizienz und vor allem nicht im Füllfaktor zu beobachten war. Senkt man die NaF-Quellentemperatur auf $T_{NaF} = 670^{\circ}\text{C}$, kann nun eine Effizienzsteigerung durch die NaF-PDT von 53% erzielt werden. Die NaF-PDT ist nun hier ebenso effektiv, wie in der Literatur berichtet (46% [91]). Weiterhin macht dieses Ergebnis deutlich, wie entscheidend sich die NaF-Quellentemperatur und die NaF-Schichtdicke, auf den Wirkungsgrad auswirken.

5.4 Zusammenfassung

Die Nachbehandlung der CIGS-Schicht mit elementarem Na führt zu einer Abnahme der Solarzelleffizienz. Dabei deuten SNMS- und Raman-Messungen die Bildung einer (Na)InSe₂-Phase und einer Cu_{2-x}-Phase an. Da die Mischung dieser Phasen endotherm ist, liegen diese getrennt auf der CIGS-Oberfläche vor. Die Cu_{2-x}-Phase stört den pn-Übergang und führt somit zu dieser drastischen Verschlechterung der Zellen hin bis zum Kurzschluss.

Im Gegensatz dazu zeigt die Dotierung der CIGS-Solarzellen durch Na aus NaF eine Zunahme der Zelleffizienz. Hierbei wird durch die NaF-PDT mit einer Heiztemperatur von 157°C für 11,4 min eine Verteilung der Na-Konzentration mit einem höheren Na-Konzentration an der CIGS-Oberfläche welche zur CIGS/Mo-Grenzfläche hin abnimmt erzielt (siehe Kapitel 4.1). Diese geringe und inhomogene Na-Konzentration führt nicht zu einer ausreichenden Dotierung der CIGS-Schicht, um die Zelleffizienz zu steigern. Im Vergleich dazu wird bei einer Heiztemperaturen von 425°C für 20 min eine über die CIGS-Schichttiefe homogen verteilte Na-Konzentration von 74 ppm bei grobkörnigen Proben und von 171 ppm bei feinkörnigen Proben erhalten. Durch diese Zunahme in der Na-Konzentration wird eine Effizienzsteigerung erzielt.

Die Leitfähigkeitsanalyse der CIGS-Schicht in Abhängigkeit von der Na-Konzentration zeigt eine Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Na-Konzentration. Im Temperaturbereich unter 250 K ist die Leitfähigkeit nicht thermisch aktiviert, sondern von Potentialfluktuationen bzw. dem Hopping-Mechanismus an den Korngrenzen abhängig. Über 250 K ist die Leitfähigkeit thermisch aktiviert und somit die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit der CIGS-Schicht bestimmbar. Hierbei zeigt sich, dass diese mit zunehmender Na-Konzentration abnimmt. Dafür werden zwei mögliche Gründe ermittelt:

- Na erhöht direkt oder durch Reduktion donatorartiger Defekte die Akzeptorkonzentration

innerhalb der CIGS-Körner.

- Na senkt die Potentialbarriere an den Korngrenzen Φ_b^{GB} durch Kompensation donatorartiger Defekte.

Die Ergebnisse der letzten beiden Kapitel zeigen, dass Na im Kornvolumen sowie in der Korngrenze sich positiv auf die Effizienz der Solarzelle auswirken. Wobei vor allem bei der Na-Dotierung über PDT die wesentlicher Wirkung die Kompensation donatorartiger Defekte an den Korngrenzen zu sein scheint.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird gezeigt, dass zu hohe NaF-Quellentemperaturen ($> 670^\circ\text{C}$) und NaF-Schichtdicken ($> 40\text{ nm}$) den positiven Effekt der Na-Dotierung durch NaF-PDT mindern. Dies bewirkt hauptsächlich eine geringere Steigerung des Füllfaktors. SIMS-Messungen zeigen, dass bei Verwendung einer hohen NaF-Quellentemperatur und NaF-Schichtdicke eine höhere Na-Konzentration an der CdS/CIGS-Grenzfläche vorhanden ist. Daher wird als Ursache für die geringere Steigerung im Füllfaktor ein NaF-Rückstand auf der CIGS-Oberfläche vermutet, welcher ein inhomogenes CdS-Wachstum bewirkt. Da sich ebenso eine zu hohe NaF-Quellentemperatur negativ auswirkt, ist es wahrscheinlich, dass bei erhöhter Quelltemperatur das NaF nicht mehr stöchiometrisch verdampft, sondern sich ein Teil des NaF zersetzt in elementares Na und F und dadurch die Bildung einer anderen Phase an der CIGS-Oberfläche begünstigt wird. Durch Senkung der NaF-Quellentemperatur und der NaF-Schichtdicke kann die NaF-PDT somit optimiert werden und der Wirkungsgrad um relativ 53% gesteigert werden.

Kapitel 6

Dotierung von Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mit Kalium

In früheren Untersuchungen wurden auch Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS)-Schichten neben Na, mit Li [14], Cs [13] und K [13, 15] dotiert. Wohingegen die ersten Untersuchungen keine höheren Wirkungsgrade im Vergleich zu mit Na dotierten CIGS-Solarzellen zeigten [13, 14], zeigten CIGS-Solarzellen auf emaillierten Stahlsubstraten bessere Zelleigenschaften als die Referenzprobe auf Natronkalkglas [15]. Die Emailleschicht wies hierbei neben Na einen höheren Anteil an K auf als im Natronkalkglas (SLG) enthalten ist [15]. Es wurde gezeigt, dass die zusätzliche Dotierung durch K zu einer Steigerung der Zelleffizienz führt [15].

Bei den Untersuchungen mit Emailleschicht wurde der Einfluss von K nicht unabhängig von Na betrachtet. Um den Effekt daher eindeutig auf K zurückzuführen wird im Folgenden die Wirkung von K unabhängig von Na betrachtet. Ebenso wurde in den vorherigen Versuchen K immer vor oder während des CIGS-Prozesses eingebracht. Um den elektrischen Einfluss getrennt vom strukturellen und den auf die CIGS-Zusammensetzung zu betrachten, werden Proben erstmals nach dem CIGS-Prozess durch KF-Nachbehandlung (engl.: Post-Deposition Treatment, kurz: PDT) mit Kalium dotiert [97]. Auch gibt es bislang keine Untersuchungen zur Diffusion von K in CIGS-Schichten.

Daher werden im ersten Abschnitt dieses Kapitels erste Ergebnisse zur K-Diffusion gezeigt.

In der darauffolgenden Versuchsreihe werden, um den K-Effekt unabhängig von Na zu untersuchen, alkalifreie CIGS-Schichten mit K dotiert und die strukturellen, elektrischen und optoelektronischen Veränderungen der CIGS-Schicht untersucht. Der Effekt der K-Dotierung wird im ersten Teil durch KF-PDT untersucht und im zweiten Teil durch eine KF-Vorläuferschicht. Die Wirkung der unterschiedlichen K-Zufuhr auf die CIGS-Schicht wird miteinander verglichen. Teile der hier beschriebenen Ergebnisse sind bereits in [97] und [98] veröffentlicht.

Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels werden Na-haltige CIGS-Schichten zusätzlich mit K dotiert und deren Eigenschaften untersucht. Durch diese Methode wurden im Jahr 2013 die Zelleffizienzen von CIGS-Solarzellen auf Polyimidfolie von 18,7% [99] auf 20,4% [100] und von Standard-CIGS-Solarzellen auf Natronkalkglas von 20,3% [16] auf 20,8% [17] gesteigert.

6.1 Kaliumdiffusion in Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten

Bisher gibt es keine Diffusionsuntersuchungen von K in CIGS-Schichten. Abbildung 6.1 zeigt erste Ergebnisse der K-Diffusion in der CIGS-Schicht. Das K-Diffusionsprofil wird bei einer Heiztemperatur von 221°C und einer Heizzeit von $t_{eff} = 4$ min erhalten.

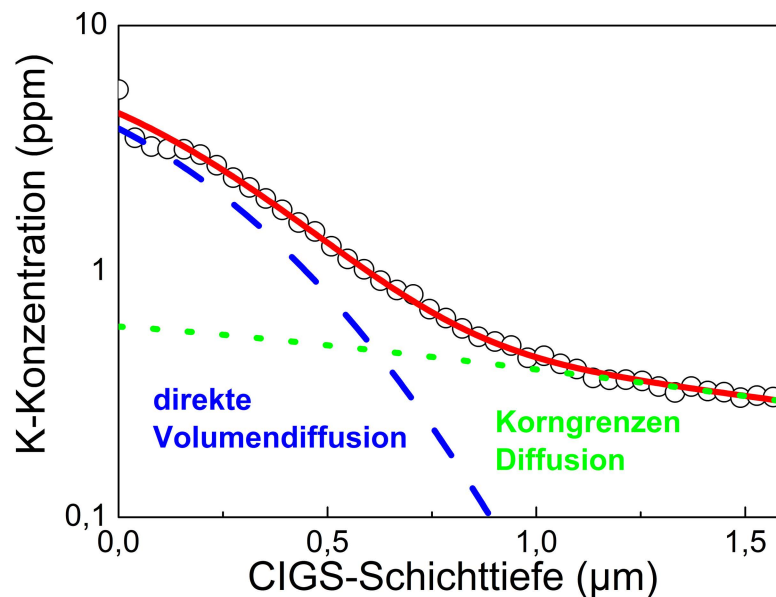


Abbildung 6.1: K-Diffusionsprofil erhalten bei einer Heiztemperatur von 221°C und einer Heizzeit von 4 min durch SIMS-Messung. Die blau-gestrichelte Linie stellt den Volumendiffusionsanteil und die blau-gepunktete Linie den Korngrenzendiffusionsanteil dar.

Wie bei der Na-Diffusion sind auch hier zwei Diffusionswege zu erkennen. Durch die Anpassung des K-Diffusionsprofils mit Gleichung (4.1) ergibt sich ein Volumendiffusionskoeffizient von $3,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem für Na ($2,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, siehe Kapitel 4) für gleiche Diffusionsparameter. Dies zeigt, dass K trotz seines größeren Ionenradius (133 pm) im Vergleich zu Na (95 pm), eine sehr hohe Diffusivität in der CIGS-Schicht aufweist. Um herauszufinden, ob sich K eher im Kornvolumen (GI) oder an den Korngrenzen (GB) ansammelt, werden Atomsondentomographie-(APT)-Messungen an einer bei 350°C für 12,5 min geheizten Probe durchgeführt. Dazu werden ausgehend von der CIGS-Oberfläche Probenspitzen aus der Probe präpariert. Abbildung 6.2 zeigt die zweidimensionale Projektion der aus der APT-Messung rekonstruierten Probenspitze. Man erkennt ein Korn und einen Defekt, wahrscheinlich eine Korngrenze, am unteren Rand. An der Korngrenze befindet sich eine sehr hohe K-Konzentration c_K von 500 ppm. Innerhalb des Kornes wird kein K detektiert. Dies kann auch

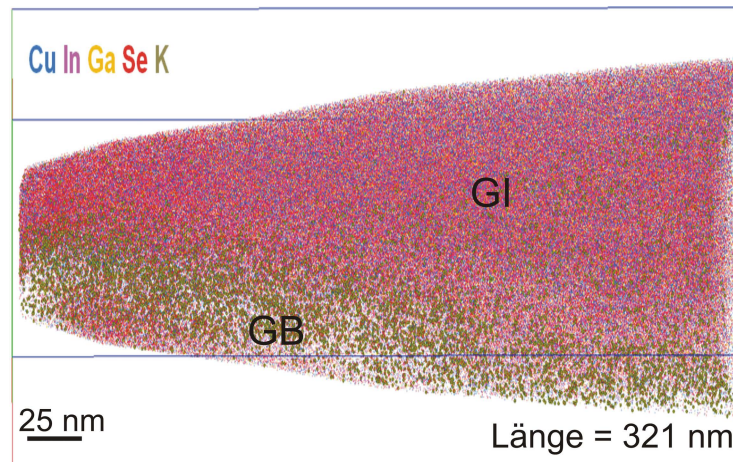


Abbildung 6.2: APT-Messung einer CIGS-Spitze präpariert aus der Probe KF-PDT-1. Die Punkte stellen jeweils 5 bis 10% des detektierten Elements (Cu=blau, In= pink, Ga= gelb, Se= rot und K= grün) dar. Zu erkennen ist ein Korn (GI) in dem kein K detektiert werden konnte und eine Korngrenze (GB) mit einer K-Konzentration von etwa 500 ppm.

darin begründet sein, dass die K-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze von 60 ppm/amu liegt [101]. Somit segregiert K, ebenso wie Na, sehr stark an Korngrenzen. Abou-Ras et al. [102] und Cojocar-Miredin et al. [101] beobachteten bei APT-Messungen an Na- und K-haltigen CIGS-Schichten ebenfalls eine starke Segregation von K an Korngrenzen. Diese ersten Untersuchungen zur Kaliumdiffusion zeigen eine hohe Beweglichkeit von K in der CIGS-Schicht. Die APT-Messung zeigt, dass sich K ähnlich wie Na verstärkt an Korngrenzen ansammelt.

6.2 Dotierung von Natrium-freien $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten mit Kalium

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von K auf alkalifrei gewachsene CIGS-Schichten untersucht. Die Dotierung der CIGS-Schicht mit K wird im ersten Teil durch eine KF-PDT und im zweiten Teil durch eine KF-Vorläuferschicht (KF-Pre) realisiert. Die unterschiedliche Wirkung der KF-Vorläuferschicht und der KF-PDT auf die Zusammensetzung der CIGS-Schicht sowie die strukturellen, elektrischen und optoelektronischen Eigenschaften werden miteinander verglichen und daraus Rückschlüsse auf die Wirkung von K auf die CIGS-Schicht geschlossen. Ebenso wird die Wirkung von K mit der von Na verglichen.

6.2.1 K-Dotierung durch KF-Nachbehandlung

Um die Wirkung von K rein auf die elektrischen Eigenschaften der CIGS-Schicht zu betrachten, wird in diesem Abschnitt erstmals die K-Dotierung durch KF-PDT betrachtet. Dazu wird auf die CIGS-Oberfläche direkt nach der CIGS-Abscheidung eine ca. 25 nm dicke KF-Schicht abgeschieden und durch anschließendes Heizen das K in die CIGS-Schicht diffundiert (PDT Parameter siehe Tabelle 6.1) (KF-PDT-1). Das restliche KF auf der CIGS-Oberfläche wird durch Ätzen mit Salzsäure (HCl 10%) entfernt. Um den Effekt von K unabhängig von Na zu untersuchen, werden CIGS-Schichten auf mit Mo-beschichtete Al_2O_3 -Substrate abgeschieden. Zum Vergleich wird eine Referenzprobe alkalifrei belassen (Na-K-frei-1). Es werden grobkörnige CIGS-Schichten aus dem Mehrstufen-Koverdampfungsprozess verwendet (siehe Kapitel 3.1.2). Die Zusammensetzung der CIGS-Schichten wird mit Hilfe von RFA-Messungen bestimmt und ist in Tabelle 6.1 aufgelistet.

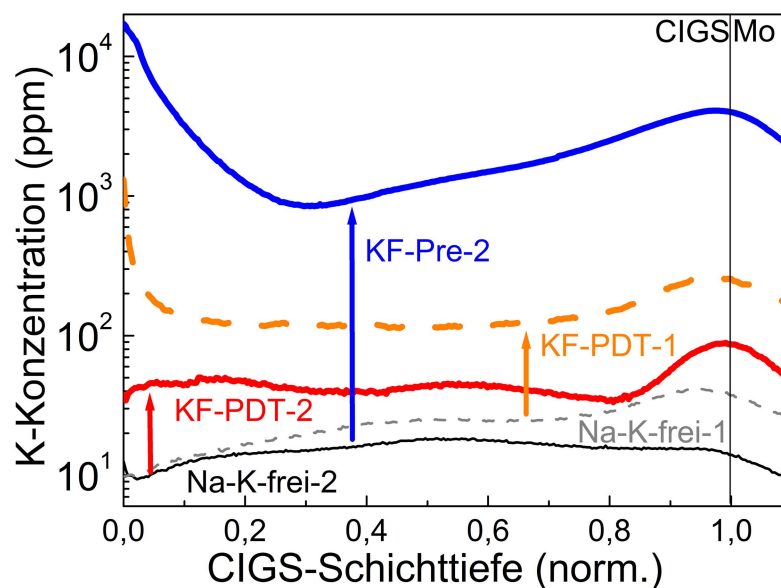


Abbildung 6.3: K-Konzentrationen der Probe KF-Pre-2 (blau-dicke Linie), KF-PDT-1 (orange-gestrichelte Linie) und KF-PDT-2 (rote Linie) sowie der beiden Na-K-freien Referenzproben Na-K-frei-1 (graue-gestrichelte Linie) und Na-K-frei-2 (schwarze-dünne Linie) über der normierten CIGS-Schichttiefe. In der ersten Versuchsreihe nimmt die K-Konzentration von etwa 20 ppm auf 120 ppm bei Probe KF-PDT-1 zu und in der zweiten von 15 ppm auf 45 ppm bei Probe KF-PDT-2 und durch die KF-Pre auf etwa 2500 ppm zu.

Abbildung 6.1 zeigt die Verteilung der resultierenden K-Konzentrationen c_K über der nor-

Tabelle 6.1: Übersicht der Proben zur K-Dotierung von alkalifrei gewachsenen CIGS-Schichten mit ihrer Bezeichnung, CIGS-Zusammensetzung, CIGS-Schichtdicke und der aus den SIMS-Messungen bestimmten mittleren K-Konzentration c_K innerhalb der CIGS-Schicht.

Probe	K Zufuhr	PDT T (°C)	PDT $t_{nom.}$ (min)	c_K (ppm)	c_{Cu} (at.%)	c_{Se} (at.%)	c_{In} (at.%)	c_{Ga} (at.%)	d_{CIGS} (μm)
K-Na-frei-1	-	-	-	20	23,3	50,7	18,2	7,9	2,23
KF-PDT-1	KF-PDT	351	15	121	23,3	50,9	18,0	7,9	2,23
K-Na-frei-2	-	-	-	15	23,0	50,8	18,8	7,4	2,36
KF-Pre-2	KF-Pre	-	-	2479	22,1	51,4	19,4	7,1	2,4
KF-PDT-2	KF-PDT	348	14	45	23,3	50,7	18,6	7,5	2,36

mierten CIGS-Schichttiefe. Durch die KF-PDT (KF-PDT-1, orange-gestrichelte Linie) steigt die K-Konzentration in der CIGS-Schicht auf im Mittel 120 ppm an. Somit kann K durch KF-PDT bei einer Heiztemperatur von nur 350°C erfolgreich in die CIGS-Schicht eingebracht werden. Die Referenzprobe Na-K-frei-1 (graue-gestrichelte Linie) zeigt, ähnlich wie bei Na, eine K-Konzentration von ca. 20 ppm. Hierbei ist, wie bei Na, von einer Kontamination der CIGS-Produktionslinie oder der SIMS-Analysekammer auszugehen, da das Natronkalkglas ebenso Kalium enthält. Es zeigt sich ebenfalls, dass K durch die SIMS Analyse noch empfindlicher als Na nachgewiesen werden kann. Des Weiteren ist das K durch die KF-PDT homogen über der CIGS-Schichttiefe verteilt. Dies deutet bei der verwendeten Heiztemperatur ($\approx 350^\circ\text{C}$) und nominellen Heizzeit (≈ 15 min), wie bereits zuvor gezeigt, auf einen sehr schnellen Diffusionsweg und Diffusionsmechanismus hin.

Zugleich muss aber auch berücksichtigt werden, dass aufgrund der etwas geringeren Gitterenthalpie $\Delta_G U$ von KF (816 kJ/mol) im Vergleich zu NaF (920 kJ/mol) die KF-Verbindung bereits bei geringeren Heiztemperaturen ($T_{Sied}(KF) = 1505^\circ\text{C}$, unter Atmosphärendruck) in K^+ und F^- aufgespalten wird im Vergleich zu NaF ($T_{Sied}(NaF) = 1704^\circ\text{C}$, unter Atmosphärendruck). Somit steht K^+ dem Diffusionsprozess schneller zur Verfügung. Die K-Diffusion mit Hilfe von KF ist daher vergleichsweise weniger durch das Aufbrechen der KF-Verbindung gehemmt, als die Na-Diffusion bei Verwendung der NaF-Verbindung.

Einfluss der KF-PDT auf die elektrischen- und optoelektronischen Eigenschaften

Um die Wirkung der KF-PDT auf die elektrischen- und optoelektronischen Eigenschaften zu untersuchen, werden jV - und CV -Messungen durchgeführt. Die jV -Analyse zeigt (Abb. 6.4 a) eine deutliche Zunahme in der Zelleffizienz η von 10% für die Na-K-freien Referenzproben auf 14,2% für die Probe mit KF-PDT [97]. Die Effizienzsteigerung ist hierbei durch eine Zunahme in der Leerlaufspannung von 22% und im Füllfaktor von 17% jeweils im Vergleich zur Referenzprobe begründet. Eine solch signifikante Effizienzsteigerung wurde durch K bei alkalifreien CIGS-Schichten bislang nicht beobachtet.

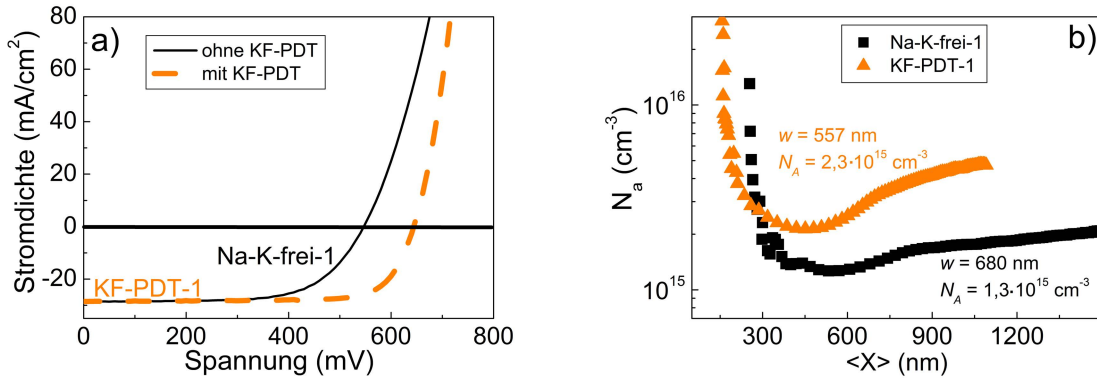


Abbildung 6.4: Einfluss der KF-PDT (KF-PDT-1) auf die a) Stromdichte–Spannungs-Kennlinie und b) auf das Dotierungsprofil (Nettoladungsträgerdichte N_a über der Distanz zur CdS/CIGS-Grenzfläche $\langle x \rangle$ bestimmt aus CV-Spannungs-Messungen bei Raumtemperatur) Na-K-freie Referenzprobe (schwarze Linie und Quadrate) im Vergleich zur KF-PDT-1 (rot-gestrichelte Linie und rote Dreiecke).

Abbildung 6.4 zeigt das Dotierprofil der Probe KF-PDT-1 (orange Dreiecke) über dem Abstand zur CdS/CIGS Grenzfläche $\langle x \rangle$ im Vergleich zur Na-K-freien Referenzprobe. Die Nettodotierung nimmt durch die KF-PDT um den Faktor 1,8 zu. Durch die Gleichung,

$$\Delta V_{oc} = \frac{2k_B T}{e} \ln \sqrt{\frac{N_A^{PDT}}{N_A^{Ref}}}, \quad (6.1)$$

mit der Boltzmannkonstanten k_B , der Elementarladung e , der Nettodotierung der Probe mit PDT N_A^{PDT} und der Nettodotierung der Referenzprobe N_A^{Ref} lässt sich die Verbesserung in der Leerlaufspannung, rein aus dem Anstieg in der Akzeptorkonzentration abschätzen zu $\Delta V_{oc} = 14,3$ mV. Der deutliche Anstieg in der Leerlaufspannung ($\Delta V_{oc} = 111$ mV) kann somit nicht rein auf die Zunahme in der Nettodotierung ($\Delta V_{oc} = 14,3$ mV) zurückgeführt werden. Daher scheint bei der K-Dotierung noch ein weiterer positiver Effekt aufzutreten. Pianezzi et al. [20] zeigte, dass durch die Dotierung mit K ein verbesserter pn-Übergang entsteht und somit Rekombinationen an der CdS/CIGS-Grenzfläche reduziert werden. Bei einer K-Konzentration von 120 ppm nimmt die Nettodotierung um das 1,8-fache zu. Bei der Dotierung mit Na mit einer Na-Konzentration von nur 65 ppm (Proben NaF-670-28) dagegen um das 5,8-fache. Dies zeigt, dass durch die K-Dotierung die Nettodotierung nicht so stark erhöht werden kann wie durch die Na-Dotierung, wie von Pianezzi et al. [20] bereits beobachtet.

6.2.2 K-Dotierung durch KF-Nachbehandlung im Vergleich zur Dotierung mit Hilfe einer KF-Vorläuferschicht

Bisherige Versuche die CIGS-Schicht durch eine KF-Vorläuferschicht mit K zu dotieren führten nur zu einer geringen Effizienzsteigerung, die unter der einer mit Na dotierten Zelle lag [13]. Der vorangegangene Abschnitt zeigt, dass durch KF-PDT die Zelleffizienz vergleichbar zu der mit NaF-PDT behandelten Zellen ansteigt. Zum weiteren Verständnis und Vergleich werden in diesem Abschnitt die Auswirkungen der beiden K-Dotierungsverfahren genauer betrachtet und gegenübergestellt. Dazu wird eine Probe durch eine KF-Vorläuferschicht (KF-Pre-2) und eine weitere durch PDT mit KF (KF-PDT-2) mit K dotiert. Um die Probe KF-Pre-2 mit K zu dotieren, wird vor der CIGS-Abscheidung eine 35 nm dicke KF-Schicht auf das mit Mo-beschichtete Al_2O_3 -Substrat abgeschieden. Die Probe KF-PDT-2 wird mit dem gleichen Verfahren wie im ersten Versuch mit K dotiert (Tabelle 6.1). Ebenso wird eine weitere Probe als Referenzprobe alkalifrei belassen (Na-K-frei-2).

Mittels SIMS-Messungen wird geprüft, ob durch die KF-Vorläuferschicht die CIGS-Schicht mit K dotiert werden kann (Abbildung 6.1).

Im Gegensatz zur KF-PDT zeigt die Probe KF-Pre-2 eine noch deutlichere Zunahme in der K-Konzentration auf 2500 ppm (blaue-dicke Linie) mit einer höheren K-Konzentration an der CIGS-Oberfläche (über 1 at.%) und an der CIGS/Mo-Grenzfläche. Diese starke Zunahme der K-Konzentration an der CIGS-Oberfläche wurde ebenso in CIGS-Schichten beobachtet, die auf emailliertem Stahl abgeschieden wurden [15].

Die Probe KF-PDT-2 (rote Linie) zeigt im Vergleich zur Probe KF-PDT-1 (orange-gestrichelte Linie) eine geringere Zunahme in der K-Konzentration auf 45 ppm. Ein Grund für den Unterschied im Anstieg in der K-Konzentration kann die etwas geringere Heiztemperatur T_{sub} sowie die kürzere nominelle Heizzeit t_{nom} der Probe KF-PDT-2 im Vergleich zu Probe KF-PDT-1 sein. Ein weiterer Grund könnte auch eine höhere Korngrenzendichte sein, da K sich, wie Abbildung 6.2 zeigt, stark an Korngrenzen anlagert.

Einfluss von Kalium auf das CIGS-Wachstum

Um Unterschiede in der Wirkung der KF-Vorläuferschicht und der KF-PDT auf die CIGS-Struktur und Zusammensetzung aufzuzeigen, werden alle Proben in Tabelle 6.1 mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Sekundärneutralteilchenmassenspektroskopie (SNMS) analysiert. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messungen der Proben Na-K-frei-2, KF-Pre-2 und KF-PDT-2 vorgestellt und diskutiert. Abbildung 6.5 zeigt die REM-Aufnahme der CIGS-Bruchkante der Probe Na-K-frei-2 (Abb. 6.5 a), der Probe KF-PDT-2 (Abb. 6.5 b) und der Probe KF-Pre-2 (Abb. 6.5 c). Hierbei zeigt die CIGS-Bruchkante der Probe KF-PDT (Abb. 6.5 b) keine Veränderung in der Kornstruktur im Vergleich zur Na-K-freien Referenzprobe (Abb. 6.5 a). Wie bei der NaF-PDT kann auch durch die KF-PDT die CIGS-Schicht mit K dotiert werden, ohne ihre strukturellen Eigenschaften zu verändern.

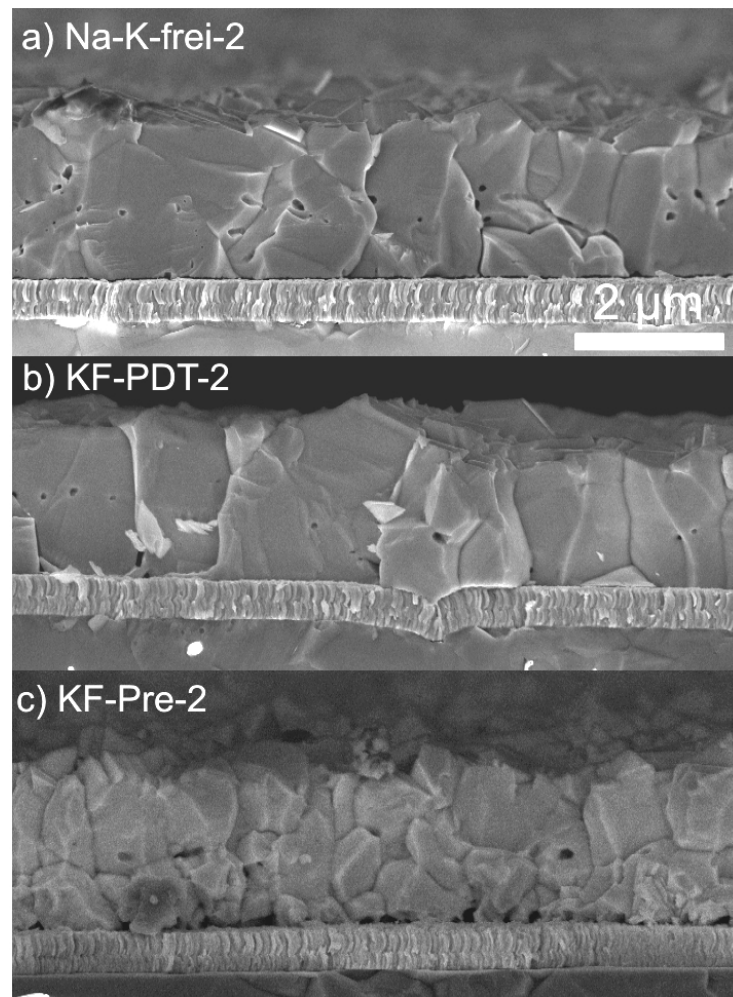


Abbildung 6.5: REM-Aufnahme der CIGS-Schicht, abgeschieden durch den HT Mehrstufen-Koverdampfungsprozess der Proben a) Na-K-freie Referenz (Na-K-frei-2), b) KF-PDT-2 und c) KF-Pre-2. Die Probe KF-Pre-2 weist kleinere CIGS-Körner im Vergleich zur K-freien Referenzprobe auf, wohingegen die CIGS-Körner der Probe KF-PDT unverändert sind.

Im Gegensatz dazu zeigt Probe KF-Pre-2 (Abb. 6.5 c) deutlich kleinere CIGS-Körner im Vergleich zur Referenzprobe (Abb. 6.5 a). Dies erklärt die deutlich höhere K-Konzentration in der Probe KF-Pre-2, da K sich stark an Korngrenzen ansammelt.

Zum Nachweis möglicher Veränderungen in der CIGS-Zusammensetzung werden SNMS-Messungen an den Proben durchgeführt. Abbildung 6.6 a) zeigt die SNMS-Messung der K-Na-freien Referenzprobe (Na-K-frei-2, dicke Linien), sowie die der Probe KF-PDT-2 (dünne Linien). Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die KF-PDT die CIGS-Zusammensetzung erhalten bleibt. Das Gleiche wird bei Probe KF-PDT-1, trotz der höheren K-Konzentration, beobachtet (Messung nicht dargestellt). Somit wird wie bei der NaF-PDT auch bei der KF-PDT die CIGS-Zusammensetzung nicht verändert.

Chirila et al. [100] beobachtete durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Messungen allerdings bei CIGS-Schichten mit zusätzlicher KF-PDT, neben der NaF-PDT, eine Ga- und Cu-Verarmung an der CIGS-Oberfläche. In diesem Versuch wurden die CIGS-Schichten auf alkalifreier Polyimidfolie gewachsen und anschließend erst durch NaF-PDT ($d_{NaF} = 26$ nm, $T=400^{\circ}\text{C}$, 20 min) mit Na und dann durch KF-PDT ($d_{KF} = 15$ nm, $T = 350^{\circ}\text{C}$, 15 min) mit K dotiert. Die resultierende K-Konzentration war hier allerdings um den Faktor 14 höher als bei der Proben KF-PDT-1 und lag bei 1700 ppm mit einer höheren K-Konzentration vor allem an der CIGS-Oberfläche. XPS-Messungen der hier untersuchten Proben mit KF-PDT zeigen keinen Unterschied in der CIGS-Zusammensetzung an der Oberfläche. Ein Grund dafür kann die deutlich geringere K-Konzentration sein. Eine weitere Erklärung kann die höhere Cu-Konzentration mit einem $[\text{Cu}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ (CGI)-Verhältnis von 0,9 in den hier untersuchten CIGS-Schichten geben, im Vergleich zu einem CGI von 0,78 – 0,82 bei Chirilla et al. [100].

Im Gegensatz zur KF-PDT ist in Abbildung 6.6 b) zwischen der alkalifreien Referenzprobe (dicke Linien) und der Probe KF-Pre-2 (dünne Linien) eine deutliche Abweichung in der CIGS-Zusammensetzung zu erkennen. Die In- (cyan Linie) und Se- (grüne Linie) Konzentrationen sind an der CIGS-Oberfläche höher als bei der alkalifreien Referenz. Ebenso ist zu erkennen, dass die Cu-Verarmung (graue Linie) an der CIGS-Oberfläche bei der Probe KF-Pre-2 deutlich ausgeprägter ist (roter Kreis). Dies deutet auf die Bildung einer Kalium-Indium-Diselenid (KInSe_2)-Schicht an der CIGS-Oberfläche hin (diese konnte allerdings mittels XRD nicht nachgewiesen werden). Das GGI-Profil der Probe KF-Pre-2 (orange Linie) ist ebenfalls deutlicher ausgeprägt mit einem tieferen Minimum und einem höheren Wert an der CIGS/Mo-Grenzfläche im Vergleich zur Na-K-freien Referenzprobe. Demzufolge ist die Interdiffusion von Cu, In und Ga durch K während des CIGS-Wachstums gemindert. Dies ist auch an der deutlich geringeren Cu-Konzentration zu erkennen ($c_{Cu} = 22,1$ at.%). Eine geringere Korngröße und eine verminderte Interdiffusion der CIGS-Elemente wurde auch bei CIGS-Schichten auf emailliertem Stahl im Vergleich zu Proben auf Natronkalkglas beobachtet [15]. Hier wurde das aus der Emaille-schicht diffundierende K als Ursache für die kleineren Körner und die gehemmte Interdiffusion identifiziert [15]. Somit wirkt sich K ähnlich auf das CIGS-Wachstum aus wie Na, allerdings scheint die Interdiffusion durch K noch stärker gehemmt zu sein als durch Na.

Rudmann et al. [9] beobachtete kleinere CIGS-Körner und eine langsamere Interdiffusion der

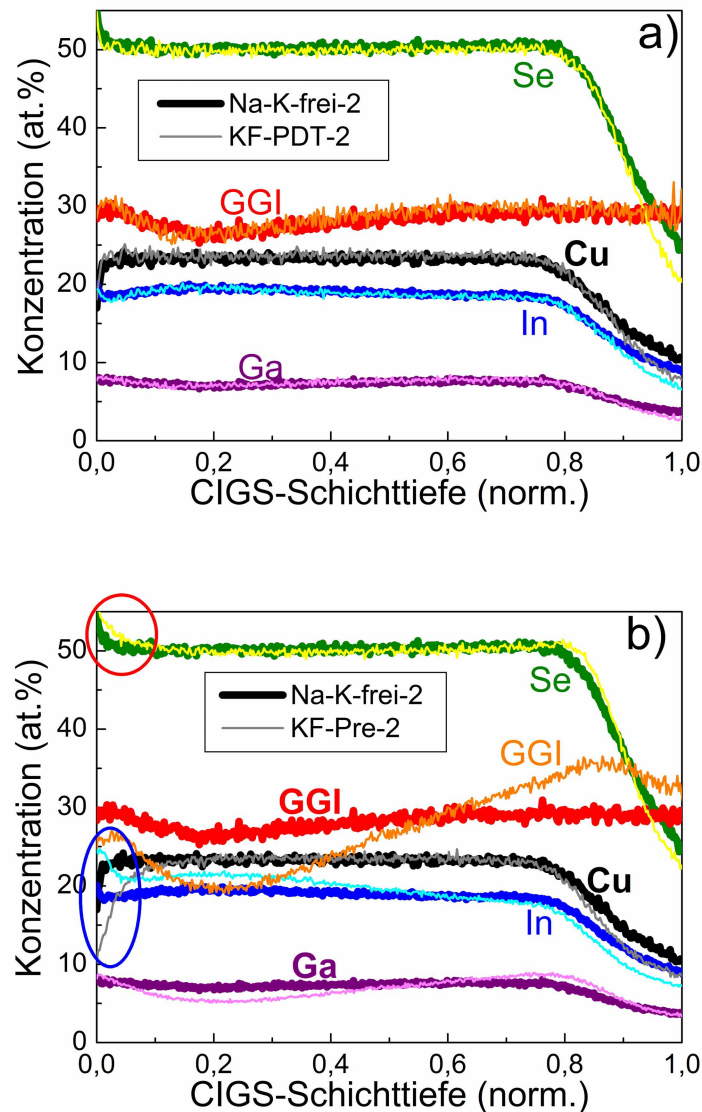


Abbildung 6.6: Einfluss der KF-PDT und KF-Vorläuferschicht auf das SNMS Konzentrations-Tiefenprofil im Vergleich zur Na-K-freien Referenzprobe. Die CIGS-Schichttiefe (x-Achse) wurde zum besseren Vergleich auf die CIGS/Mo-Grenzfläche normiert. a) Vergleich die CIGS-Konzentration der Na-K-freien Referenzprobe (dicke Linien, Cu (schwarz), In (hellblau), Ga (violett), Se (dunkelgrün), und GGI (rot)) und der Probe KF-PDT-2 (dünne Linien, Cu (grau), In (hellblau), Ga (pink), Se (gelb), and GGI (orange)). Man erkennt keine signifikanten Veränderungen in den Konzentrationsprofilen der Elemente der CIGS-Schicht. b) zeigt den Vergleich der Na-K-freien Referenzprobe und der Probe KF-Pre-2. Ein deutlich ausgeprägter GGI-Gradient und eine offensichtliche Cu-Verarmung und In-Anreicherung ist an der CIGS-Oberfläche der Probe KF-Pre-2 zu erkennen.

CIGS-Elemente, wenn Na während des CIGS-Wachstums anwesend ist. Hierbei wurde angenommen, dass Na sich an Korngrenzen ansammelt und dort als Diffusionsbarriere für die CIGS-Elemente zwischen den einzelnen Körnern fungiert. Die zuvor gezeigte APT-Messung macht deutlich, dass auch K stark an Korngrenzen segregiert. Ein Grund für die stärkere Minderung der Interdiffusion der CIGS-Elemente durch K kann der größere Ionenradius von K (133 pm) im Vergleich zu Na (95 pm) sein.

Einfluss von Kalium auf die elektrischen und optoelektronischen Eigenschaften von CIGS-Solarzellen

Neben dem zuvor betrachteten Einfluss von K auf die strukturellen Eigenschaften der CIGS-Schicht soll im Folgenden die Wirkung der KF-Vorläuferschicht auf die elektrischen und optoelektronischen Eigenschaften der CIGS-Solarzellen mit der der KF-PDT verglichen werden. Dazu werden jV -, QE - und CV -Messungen an allen Proben durchgeführt. Da bei der KF-PDT, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, die strukturellen Eigenschaften der CIGS-Schicht nicht verändert werden, sind die veränderten elektrischen und optoelektronischen Eigenschaften rein auf die Dotierung mit K zurückzuführen.

In Abbildung 6.7 a) sind die jV -Kennlinien der Na-K-freien Referenzprobe (dünne-schwarze Linie), der Probe KF-PDT-2 (gestrichelte-rote Linie) und der Probe KF-Pre-2 (dicke-blaue Linie) dargestellt. Alle mit K dotierten Proben zeigen eine deutliche Steigerung in der Leerlaufspannung V_{oc} und im Füllfaktor FF. Probe KF-Pre-2 weist zusätzlich eine Verbesserung in der Kurzschlussstromdichte j_{sc} auf. Ebenso ist eine Zunahme im Serienwiderstand R_S zu erkennen. Zum besseren Vergleich werden die Zellparameter der K-dotierten Proben und der zugehörigen

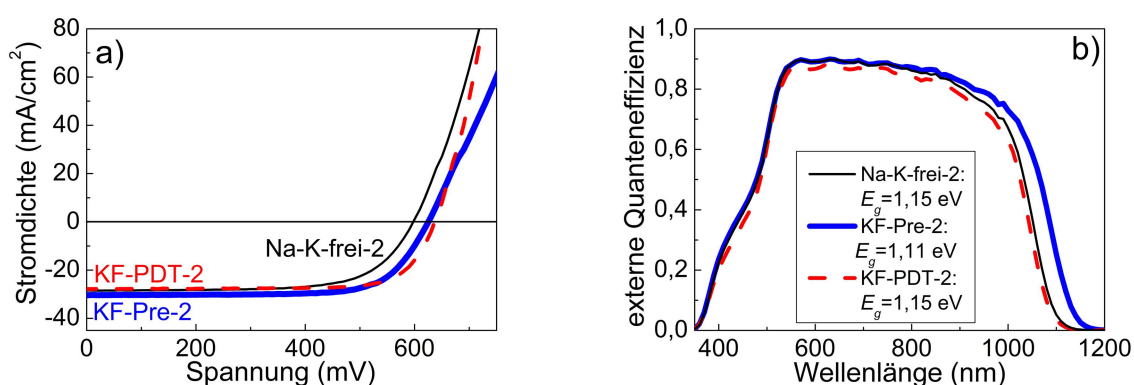


Abbildung 6.7: Einfluss der KF-PDT und der KF-Vorläuferschicht auf die a) Stromdichte – Spannungs- (jV) Kennlinien und die b) Externe Quanteneffizienz im Vergleich zur Na-K-freien Referenzprobe. Aus den QE-Messungen wurden ebenso die Bandlücken E_g bestimmt (siehe Kapitel 3.3.3).

Referenzen gegenüber der K-Konzentration c_K aufgetragen (Abbildung 6.8). Abbildung 6.8 a) zeigt deutlich die Steigerung im Wirkungsgrad der Proben KF-PDT-1 von 43% und der Probe KF-PDT-2 von 27% im Vergleich zur Na-K-freien Referenzprobe. Die Steigerung im Wirkungsgrad der Proben KF-PDT-1 und KF-PDT-2 ist durch eine Steigerung in der Leerlaufspannung V_{oc} (Abb. 6.8 b) rotes und oranges Dreieck) sowie einer Zunahme im Füllfaktor FF (Abb. 6.8 c) rotes und oranges Dreieck) begründet.

Der etwas geringere Anstieg in der Leerlaufspannung V_{oc} und dem Füllfaktor FF von Probe KF-PDT-2 im Vergleich zu Probe KF-PDT-1 liegt an der geringeren K-Zufuhr und der damit geringeren Dotierung.

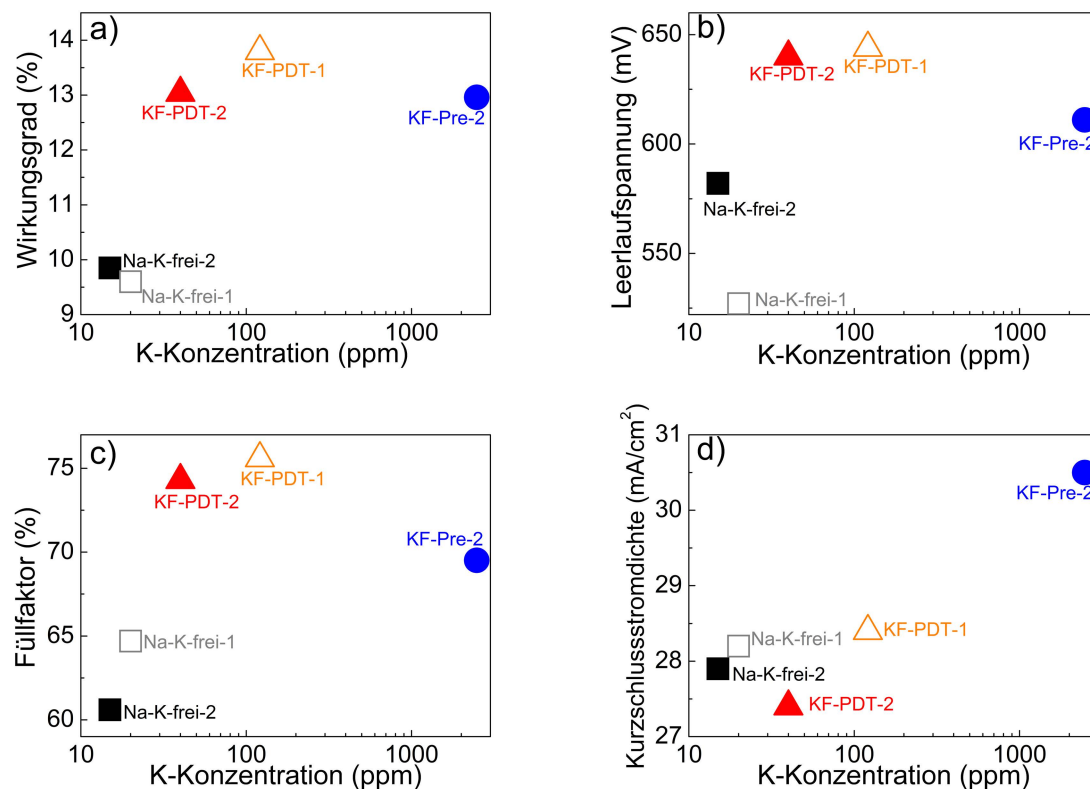


Abbildung 6.8: Einfluss der unterschiedlichen K-Dotierung c_K auf die Zellparameter. a) Wirkungsgrad η , b) Leerlaufspannung V_{oc} , c) Füllfaktor FF und d) Kurzschlussstromdichte j_{sc} der Na-K-freien Referenzproben Na-K-frei-1 (graueleere Quadrate) und Na-K-frei-2 (schwarzer Quadrate), der Proben KF-PDT-1 (orangefarbeneleere Dreiecke) und KF-PDT-2 (rote Dreiecke) sowie die der Probe KF-Pre-2 (blaue Kreise) jeweils dargestellt gegenüber ihrer K-Konzentration c_K gemessen mit SIMS.

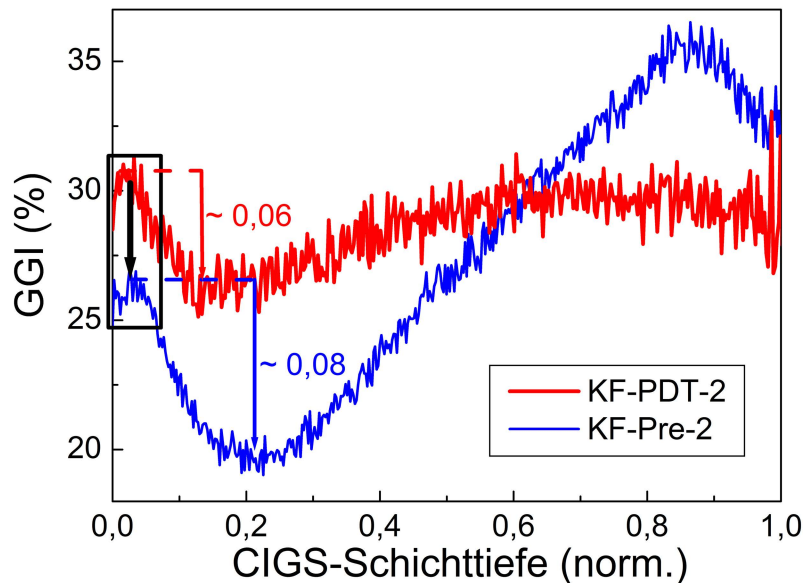


Abbildung 6.9: Vergleich des GGI-Profiles der Proben KF-PDT-2 (rote Linie) und KF-Pre-2 (blaue Linie).

Bei Probe KF-Pre-2 zeigt sich ebenso eine deutliche Steigerung im Wirkungsgrad η von 28%. Hierbei ist neben der Erhöhung in der Leerlaufspannung V_{oc} (Abb. 6.8 b blauer Kreis) und im Füllfaktor FF (Abb. 6.8 c blauer Kreis) auch eine Steigerung im Kurzschlussstrom j_{sc} (Abb. 6.8 d blauer Kreis) zu erkennen. Allerdings zeigt Abbildung 6.8 b) und c) einen geringeren Wert für die Leerlaufspannung V_{oc} und den Füllfaktor FF der Probe KF-Pre-2 im Vergleich zu Probe KF-PDT-2. Die Ursache in der geringeren Leerlaufspannung V_{oc} ist der um den Faktor 0,89 geringeren Wert des GGI an der CIGS-Oberfläche im Vergleich zur Probe KF-PDT-2 (siehe Abb. 6.9 schwarzer Pfeil). Der geringere Füllfaktor FF ist, wie von Chirila et al. [99] berichtet, durch ein zu stark ausgeprägtes GGI-Profil an der CdS/CIGS-Grenzfläche verursacht. Dabei stellt die Differenz zwischen dem GGI Wert an der CIGS-Oberfläche und dem Minimum des GGI-Profiles eine Frontbarriere für Elektronen dar (siehe Abb. 6.9).

In Abbildung 6.7 b) ist die externe Quanteneffizienz (ohne Biaslicht/-Spannung) der Probe Na-K-frei-2 (dünne-schwarze Linie), der Probe KF-PDT-2 (gestrichelte-rote Linie) und KF-Pre-2 (dicke-blaue Linie) über der Wellenlänge aufgetragen. Die Probe KF-PDT-2 zeigt eine etwas geringere Quanteneffizienz im Vergleich zur Na-K-freien Referenzprobe.

Die Probe KF-Pre-2 weist eine erhöhte Absorption im langwelligen Bereich im Vergleich zur Probe KF-PDT-2 und zur Na-K-freien Referenzprobe. Die verstärkte Absorption im Infrarotbereich wird durch den geringeren Wert des GGI Minimums, d.h. geringere Bandlücke E_g , der

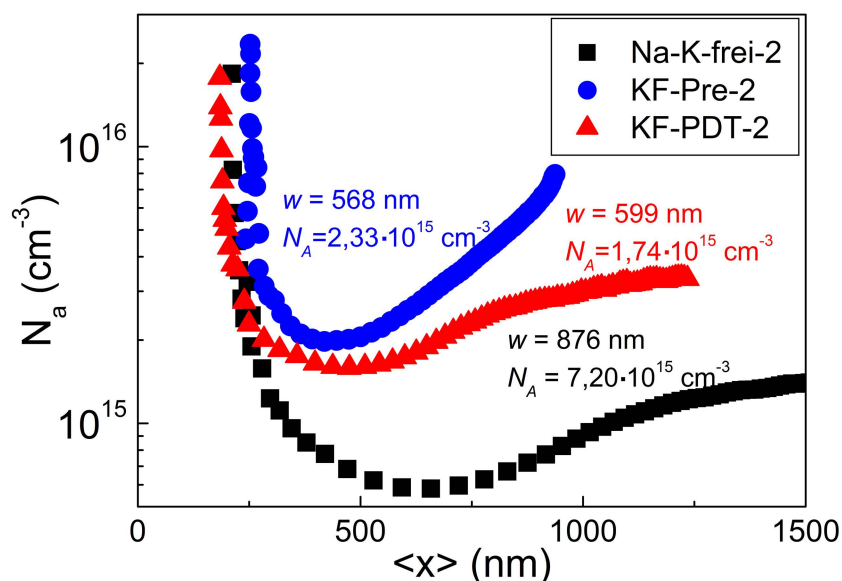


Abbildung 6.10: Vergleich der Dotierungsprofile (Nettoladungsträgerdichte N_a über der Distanz zur CdS/CIGS-Grenzfläche $\langle x \rangle$ bestimmt aus Kapazitäts-Spannungs- (CV) Messungen) der Na-K-freien Referenzprobe (schwarze Quadrate), der Probe KF-Pre-2 (blaue Kreise) und der Probe KF-PDT-2 (rote Dreiecke). Beide mit K behandelten Proben weisen eine Zunahme in der Nettodotierung N_A und eine Abnahme in der Raumladungszonenweite w auf.

Probe KF-Pre-2 im Vergleich zur Referenz und KF-PDT-2 Probe verursacht (siehe Abb. 6.9). Dies erklärt auch den höheren Kurzschlussstrom der Probe KF-Pre-2.

Durch Kapazitäts-Spannungsmessungen (CV) bei Raumtemperatur an den Proben wird die Nettodotierung N_A sowie die Raumladungszonenweite w bestimmt. Abbildung 6.5 zeigt die Nettoladungsträgerdichte N_a der Na-K-freien Referenzprobe Na-K-frei-2 (schwarze Quadrate), der Probe KF-PDT-2 (rote Kreise) und der Probe KF-Pre-2 (blaue Dreiecke) über dem Abstand zur CdS/CIGS-Grenzfläche $\langle x \rangle$. Daraus wird die Nettodotierung N_A und die Raumladungszonenweite w bei 0 V für alle Proben bestimmt (siehe Abbildung 6.10). Beide mit K dotierten Proben zeigen eine Steigerung in der Nettodotierung und eine Abnahme in der Raumladungszonenweite w (siehe Abbildung 6.10). Die Nettodotierung nimmt durch die KF-PDT (KF-PDT-2) um den Faktor 2,4 und durch die KF-Vorläuferschicht um den Faktor 3,2 zu.

Die höhere Nettodotierung und die kleinere Raumladungszonenweite w der Probe KF-Pre-2, verglichen mit der Probe KF-PDT-2, ist auf die höhere K-Konzentration und die Cu-Verarmung an der CIGS-Oberfläche zurückzuführen. Letzteres bewirkt eine höhere Akzeptorkonzentration nahe der CdS/CIGS-Grenzfläche. Trotz der hohen K-Konzentration durch die KF-Vorläuferschicht

steigt die Nettodotierung der Probe KF-Pre-2 nicht signifikant stärker an, als bei den Proben mit KF-PDT. Dies zeigt, dass nur ein kleiner Teil der K-Konzentration zur Steigerung der Dotierung beiträgt. Dies kann auch darin begründet sein, dass durch die kleineren CIGS-Körner und damit höhere Korngrenzendichte eine höhere K-Konzentration benötigt wird, um die Nettodotierung bzw. Akzeptorkonzentration zu steigern.

6.3 Dotierung von Natrium-haltigen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit Kalium

Im Abschnitt zuvor wurde gezeigt, dass durch die Dotierung der CIGS-Schichten mit K eine deutliche Steigerung in der Zelleffizienz alkalifreier CIGS-Solarzellen von 43% erzielt wurde. Der Effekt auf die Nettodotierung der CIGS-Schichten scheint nicht so stark ausgeprägt zu sein, wie bei der Dotierung mit Na. Daher wird im folgenden Abschnitt die nachträgliche K-Dotierung von Na-haltigen CIGS-Schichten auf Natronkalkglas betrachtet. Ziel ist es durch die zusätzliche Dotierung mit K die Steigerung in der Zelleffizienz auf Standardproben (auf Natronkalkglas, SLG) zu übertragen.

Hierzu wird eine Probe mit einer KF-Vorläuferschicht (KF-Pre-SLG-1) und eine durch KF-PDT

Tabelle 6.2: Auflistung der Proben mit K-Dotierung von Na-haltigen CIGS-Schichten auf Natronkalkglas mit ihrer Bezeichnung, CIGS-Zusammensetzung, CIGS-Schichtdicke und der aus den SIMS-Messungen bestimmten mittleren K-Konzentration c_K und mittleren Na-Konzentration c_{Na} innerhalb der CIGS-Schicht.

Probe	K Zufuhr	\bar{c}_K (ppm)	\bar{c}_{Na} (ppm)	c_{Cu} (at.%)	c_{Se} (at.%)	c_{In} (at.%)	c_{Ga} (at.%)	d_{CIGS} (μm)
Ref-SLG-1	-	17	335	22,1	51,5	19,1	7,3	2,27
KF-PDT-SLG-1	KF-PDT	152	55	22,1	51,5	19,3	7,2	2,22
KF-Pre-SLG-1	KF-Pre	1926	422	21,2	52,5	19,5	6,8	2,27

(KF-PDT-SLG-1) mit K dotiert. Eine weitere Probe bleibt unbehandelt als Referenzprobe (Ref-SLG-1). Hierbei muss berücksichtigt werden, dass im Natronkalkglas neben Na₂O auch K₂O ($c = 0,1$ at.%) enthalten ist (siehe Kapitel 3.1.1).

Tabelle 6.2 zeigt die drei Proben mit ihrer jeweiligen CIGS-Zusammensetzung sowie der Na- und K-Konzentration. Abbildung 6.11 a) zeigt die Na- (schwarze Linie) und K-Konzentration (rote Linie) der Probe KF-PDT-SLG-1 (dicke Linien) im Vergleich zur Referenzprobe (dünne Linien) über der normierten CIGS-Schichttiefe bestimmt durch SIMS-Messungen. Die Referenzprobe enthält etwa 17 ppm K und 335 ppm Na. Das Na sowie das K stammen hierbei aus dem Natronkalkglas, welches während der CIGS-Koverdampfung aus dem Glas in die CIGS-Schicht diffundiert. Durch die KF-PDT erhöht sich die K-Konzentration auf etwa 150 ppm. Die K-Konzentration nimmt sogar etwas stärker zu, als bei der Na-freien Probe KF-PDT-1

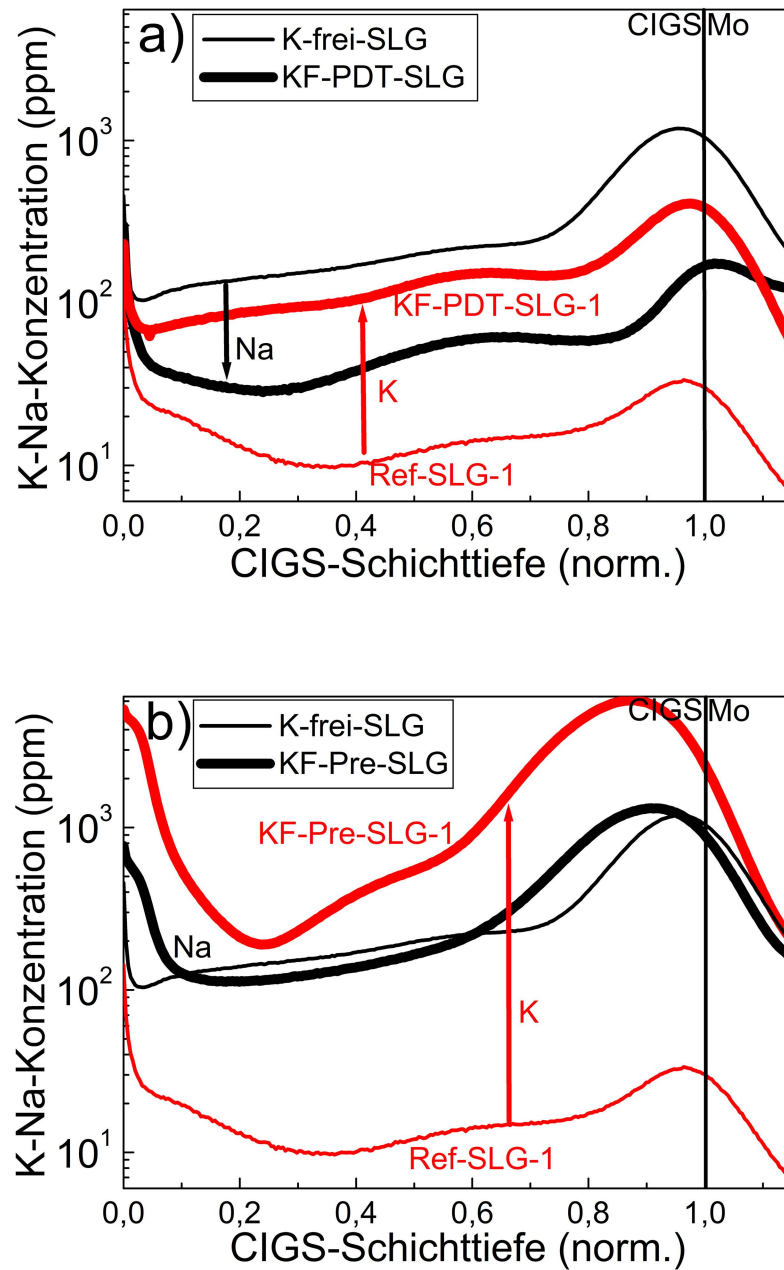


Abbildung 6.11: Änderung der Na- (schwarze Linien) und K-Konzentration (rote Linien) über der normierten CIGS-Schichttiefe (CIGS/Mo-Grenzfläche entspricht 1) durch K-Dotierung Na-haltiger CIGS-Schichten durch a) KF-PDT und b) eine KF-Vorläuferschicht ermittelt aus SIMS-Messungen.

($c_K = 120$). Dies zeigt, dass die Eindiffusion von K durch die Anwesenheit von Na in der CIGS-Schicht nicht gehemmt wird. Neben dem Anstieg in der K-Konzentration erkennt man deutlich eine Abnahme in der Na-Konzentration auf 55 ppm im Vergleich zur Referenzprobe ($c_{Na} = 335$ ppm). Der gleiche Effekt wurde von Chirila et al. [100] bei CIGS Proben auf Polyimidfolie beobachtet. Hierbei wurden die Proben nach der CIGS-Koverdampfung erst durch NaF-PDT mit Na dotiert und anschließend durch KF-PDT mit K dotiert. Dabei zeigte sich eine Abnahme im Na-Signal auf 10% des ursprünglichen Wertes. Die resultierende Na-Konzentration betrug nach der KF-PDT 50 ppm. Chirila et al. [100] nahm hierbei einen Ionenaustauschmechanismus zwischen Na und K an, welcher ebenfalls in Gläsern [103] auftritt.

Das Na wird, wie man in Abbildung 6.11 a) erkennen kann, ebenso aus der CIGS/Mo-Grenzfläche verdrängt. Ob das Na in die Mo-Schicht oder weiter ins Glas verdrängt wird kann hieraus nicht eindeutig geschlossen werden. Beim Ionenaustauschmechanismus diffundiert das K in das Glas und simultan dazu das Na in die K enthaltende Schicht [104]. Der Vergleich der Na-Konzentration der Probe KF-Pre-SLG-1 (schwarze-dicke Linie) mit der Referenzprobe (dünne Linie) (siehe Abb. 6.11 b) zeigt im Gegensatz zur PDT keine signifikante Abnahme der Na-Konzentration. Die Na-Konzentration der Probe KF-Pre-SLG-1 an der CIGS-Oberfläche ist sogar höher und beträgt 650 ppm.

Wie zuvor bei den Na-freien Proben nimmt auch hier die K-Konzentration (rote Linie) stark auf durchschnittlich 1900 ppm zu, wobei sich die K-Konzentration sehr stark über der CIGS-Schichttiefe ändert. So zeigt sich an der CIGS-Oberfläche und an der CIGS/Mo-Grenzfläche eine K-Konzentration von knapp 0,5 at.%.

Da aus den SIMS-Messungen nicht bestimmt werden kann, ob das Na durch das K nur entlang der Korngrenzen oder auch aus dem Kornvolumen verdrängt wird, wurde die Probe KF-PDT-SLG-1 mittels APT-Messungen untersucht. Dazu wurden drei Probenspitzen ausgehend von der CIGS-Oberfläche der Probe KF-PDT-SLG-1 präpariert. Leider befindet sich in keiner der Probenspitzen eine Korngrenze. Die untersuchten Kornvolumen enthalten eine Na-Konzentration von 25 ppm, 21 ppm und 14 ppm (Messung nicht dargestellt). K kann nicht detektiert werden bzw. lag unterhalb der Nachweisgrenze von 60 ppm/amu [101].

Ebenso wurde die CIGS-Zusammensetzung über der CIGS-Schichttiefe durch SNMS-Messungen analysiert (Messung nicht dargestellt). Dabei zeigt sich, wie für Na-freie CIGS-Schichten, dass die KF-PDT keine Veränderung in der CIGS-Zusammensetzung bewirkt. Im Gegensatz dazu führt, wie zuvor, die KF-Vorläuferschicht zu einem ausgeprägteren GGI-Gradienten und einer Cu-Verarmung an der CIGS-Oberfläche.

jV -Messungen zeigen allerdings nicht die erwarteten Verbesserungen in der Zelleffizienz. Abbildung 6.12 zeigt die jV -Kennlinien der Proben KF-PDT-SLG-1 (rote-gestrichelte Linie), der Probe KF-Pre-SLG-2 (blaue Linie) und der Referenzprobe Ref-SLG-1 (dünne-schwarze Linie). Die Probe KF-Pre-SLG zeigt im Mittel eine Abnahme in der Zelleffizienz auf 14% (Tabelle 6.3). Hierbei nimmt vor allem der Füllfaktor im Vergleich zur Referenzprobe deutlich ab. Dies

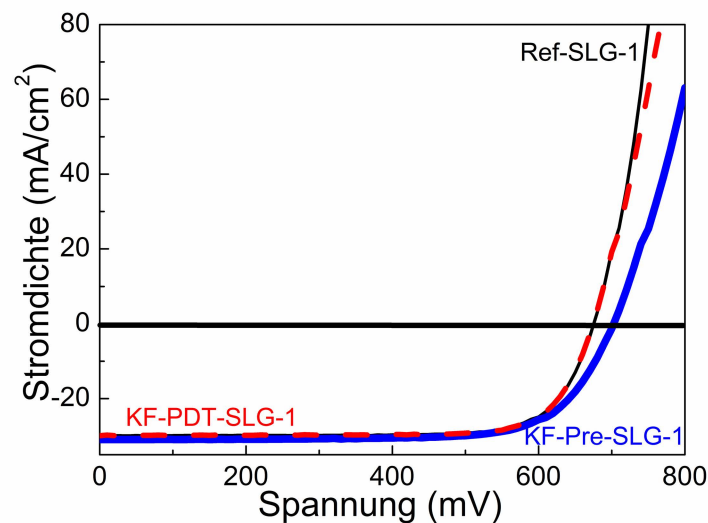


Abbildung 6.12: Einfluss der K-Dotierung durch KF-PDT auf die jV -Parameter Na-haltiger CIGS-Solarzellen. jV -Kennlinie der Probe KF-Pre-SLG-1 (blaue Linie), der Probe KF-PDT-SLG-1 (rot-gestrichelte Linie) und der Referenzprobe Ref-SLG-1 (schwarze-dünne Linie).

wird durch die zu hohe Alkalikonzentration, vor allem an den Grenzflächen verursacht. Bei der Dotierung mit Na stellten sich zu hohe Na-Konzentrationen als schädlich für die Zelleffizienz heraus [4, 5]. Die Abnahme des FF kann durch den verstärkten Anstieg des GGI-Profiles zur Oberfläche der CIGS-Schicht hin erklärt werden. Dadurch wird die Barriere für Elektronen in Probe KF-Pre-SLG-1 im Vergleich zur K-freien Referenzprobe (Ref-SLG-1) erhöht. Die Zellparameter der Probe KF-PDT-SLG-1 sind vergleichbar zu denen der Referenzprobe Ref-SLG-1. Es zeigt sich hierbei durch die KF-PDT keine Verbesserung in der Leerlaufspannung V_{oc} und dem FF (siehe Tabelle 6.2). Betrachtet man die Na- und K-Konzentrationen in Tabelle 6.3, so erkennt man, dass zwar die K-Konzentration deutlich zunimmt, die Gesamt-Alkalikonzentration ($c_{Na+K}^{KF-PDT} = 207$ ppm) aufgrund der starken Abnahme der Na-Konzentration aber abnimmt. Was die gleichbleibende Effizienz erklärt.

Im Gegensatz dazu beobachtete Chirila et al. [100] eine Verbesserung in der Zelleffizienz. Hierbei wurden die CIGS-Schichten alkalifrei auf Polyimidfolie gewachsen und anschließend erst durch NaF-PDT mit Na und dann mit KF-PDT mit K dotiert. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurde bei Chirila et al. [100] die NaF- und KF-Schicht auf die geheizte CIGS-Schicht unter Se-Dampf abgeschieden. Weiterhin wurde die verbliebene KF-Schicht nicht mit HCl abgeätzt.

Daher wird die KF-Schicht auf die geheizte CIGS-Schicht unter Se-Dampf abgeschieden

Tabelle 6.3: Einfluss der K-Dotierung von Na-haltigen Proben auf die Nettodotierung N_A , die Zellparameter der jV -Messung (Mittelwert aus sieben Zellen), sowie die aus den externen Quanteneffizienzmessungen (EQE) (ohne Biaslicht) ermittelte Kurzschlussstromdichte j_{sc}^{QE} der aktiven Fläche und die damit berechnete Effizienz η_{ac}^{QE} . Bei der KF-PDT wurde KF auf das kalte Substrat aufgedampft und dann ohne Zugabe von Se geheizt.

Probe	N_A (10^{15}cm^{-3})	η (%)	η_{ac}^{QE} (%)	V_{OC} (mV)	j_{sc} ($\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$)	j_{sc}^{QE} ($\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$)	FF (%)
Ref-SLG-1	3,3	15,2	15,9	674	29,7	31,1	75,9
KF-PDT-SLG-1	4,4	15,3	16,2	675	29,8	31,5	75,9
KF-Pre-SLG-1	5,9	14,3	15,2	676	30,8	32,6	68,6

Tabelle 6.4: Übersicht der Nettodotierung N_A und Zellparameter der besten Zelle, sowie die aus den externen Quanteneffizienzmessungen (EQE) (ohne Biaslicht) ermittelte Kurzschlussstromdichte j_{sc}^{QE} der aktiven Fläche und die damit berechnete Effizienz η_{ac}^{QE} der aktiven Fläche, aufgelistet. Bei der KF-PDT-Se wurde unter Se-Atmosphäre KF auf das geheizte Substrat aufgedampft.

Probe	N_A (10^{16}cm^{-3})	η (%)	η_{ac}^{QE} (%)	V_{OC} (mV)	j_{sc} ($\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$)	j_{sc}^{QE} ($\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$)	FF (%)
Ref-SLG-2	1,2	16,3	16,8	665	32,5	33,5	75,4
KF-PDT-SLG-2	1,8	17,5	17,9	692	32,9	33,7	76,9

(KF-PDT-Se). Im Gegensatz zu Chirila et al. [100] wird hier nach der KF-PDT(-Se) das restliche KF durch Ätzen mit 10%iger HCl-Lösung entfernt, da sich gezeigt hat, dass durch Abspülen mit Wasser die KF-Schicht nicht komplett entfernt wird. Die restliche KF-Schicht auf der CIGS-Oberfläche führt zu einer deutlichen Verschlechterung des Wirkungsgrades, hauptsächlich durch eine Abnahme im Füllfaktor.

Ebenso wird eine Probe als Referenz unbehandelt belassen (Ref-SLG-2). Anschließend werden beide Proben zu Solarzellen fertig gestellt. Im Gegensatz zu den Versuchen davor wird hier eine ZnO:Al-Schicht von 350 nm abgeschieden, sowie Kontaktfinger (Ni/Al/Ni) aufgedampft.

Die Zellen werden anschließend mittels jV -, QE - und CV -Messungen analysiert und die daraus ermittelten Zellparameter in Tabelle 6.4 aufgelistet.

Die jV -Messungen zeigen eine Steigerung im Wirkungsgrad von 16,3% auf 17,5% (siehe Abb. 6.13 a und Tabelle 6.4), hauptsächlich verursacht durch den Anstieg der Leerlaufspannung V_{oc} und des Füllfaktors FF ähnlich wie bei den Na-freien Proben.

CV -Messungen zeigen ebenso eine Zunahme in der Nettodotierung N_A der Probe KF-PDT-SLG-2 um das 1,5-fache im Vergleich zur Referenzprobe ohne KF-PDT (siehe Abb. 6.14). Im

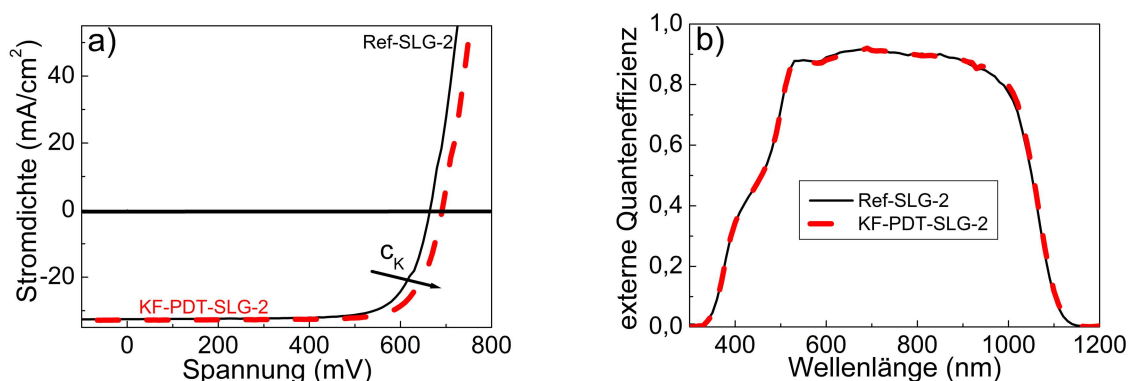


Abbildung 6.13: Einfluss der K-Dotierung von Na-haltigen CIGS-Schichten mit Hilfe von KF-PDT unter Se-Atmosphäre auf die a) jV -Kennlinien und b) EQE-Kurven der Probe KF-PDT-SLG-2 (rot-gestrichelte Linie) und der K-freien Referenzprobe Ref-SLG-2 (schwarze-dünne Linie).

Gegensatz dazu beobachtete Pianezzi et al. [20] eine Abnahme in der Nettodotierung Na-haltiger CIGS-Schichten durch die zusätzliche K-Dotierung. Allerdings führte Pianezzi et al. [91] die CV-Messungen bei $T = 100$ K durch, während hier die CV-Messungen bei $T = 300$ K gemessen werden.

Die geänderte KF-PDT unter Se-Atmosphäre bei gleichzeitig geheiztem Substrat ist erfolgreich zur K-Dotierung von Na-haltigen CIGS-Schichten. Mit Hilfe der KF-PDT unter Se-Atmosphäre konnte am ZSW an Na-haltigen CIGS-Schichten auf Natronkalkglas die Zelleffizienz von 20,3% weiter auf 20,8% gesteigert werden [17]. Dieser Wert stellte 2013 den Weltrekord für CIGS-Solarzellen dar. Ebenso konnte auch in anderen Instituten und Laboren durch die KF-PDT der Wirkungsgrad deutlich gesteigert werden (siehe Tabelle 6.5).

Tabelle 6.5: Effizienzsteigerungen erzielt durch KF-PDT unter Selenatmosphäre an verschiedenen Instituten und Laboren.

	ohne K	mit K
	η	η
Solibro	20,1%	21% [105]
ZSW	20,3% [16]	20,8% [17]
NREL	20,0%	20,7%
EMPA	18,7% [99]	20,4% [100]

Somit führt die KF-PDT zu einem großen Sprung im Wirkungsgrad, den man nach den anfänglichen Versuchen von Contreras et al. [13] nicht von K erwartet hätte und zeigt, dass auch

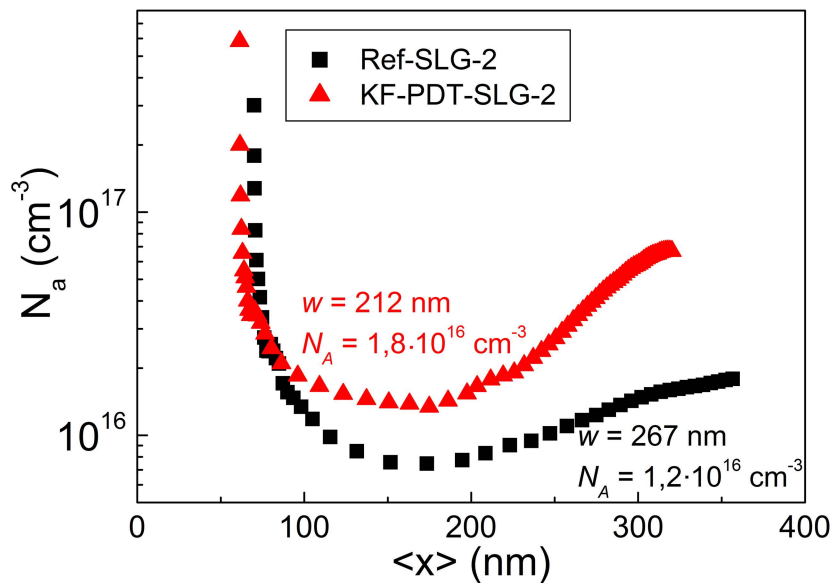


Abbildung 6.14: Nettoladungsträgerdichte N_a über der Distanz zur CdS/CIGS-Grenzfläche $\langle x \rangle$ der Probe KF-PDT-SLG-2 (rote Dreiecke) und der Referenzprobe Ref-SLG-2 (schwarze Quadrate) bestimmt aus CV-Messungen bei Raumtemperatur.

in Zukunft mit weiteren Effizienzsteigerungen zu rechnen ist. Dies zeigt auch, dass das Potential des Verbindungshalbleiter CIGS noch lange nicht ausgeschöpft ist.

6.4 Zusammenfassung

Alkalifreie CIGS-Schichten können durch KF-Nachbehandlung erfolgreich mit K dotiert werden. Dabei zeigt sich, dass bereits bei einer Heiztemperatur von ca. 350°C und einer Heizzeit von etwa 15 min eine homogene Verteilung der K-Konzentration über der CIGS-Schichttiefe erzielt wird. Dies deutet bereits auf einen sehr schnellen Diffusionsmechanismus hin. Durch die Anpassung eines K-Diffusionsprofils mit Gleichung (4.1) wird ein Diffusionskoeffizient von $3,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt. Dieser ist vergleichbar zu dem der Na-Diffusion bei der gleicher Heiztemperatur und -Zeit. APT-Messungen zeigen, dass sich K an den Korngrenze ansammelt. Ebenso wird durch die KF-PDT eine deutliche Steigerung der Zelleffizienz um 43% (relativ) erzielt. Diese ist durch eine Zunahme in der Leerlaufspannung V_{OC} und im Füllfaktor FF verursacht.

Durch die Nachbehandlung mit KF wird die CIGS-Struktur sowie das GGI-Profil nicht verändert. Somit ist der positive Effekt auf die Solarzellparameter rein auf die elektronische

Veränderung der CIGS-Schicht durch K zurückzuführen.

Bei der K-Dotierung über eine KF-Vorläuferschicht wird ein noch stärkerer Anstieg in der K-Konzentration beobachtet. In diesem Fall zeigt sich eine stärkere Ansammlung von K an der CdS/CIGS-Grenzfläche sowie an der Mo/CIGS-Grenzfläche. Im Gegensatz zur KF-PDT führt die KF-Vorläuferschicht zu kleineren CIGS-Körnern und zu einem ausgeprägterem GGI-Profil. Somit wirkt sich K ähnlich auf das CIGS-Wachstum aus wie Na. Durch die KF-Vorläuferschicht kann die Zelleffizienz gesteigert werden. Hierbei nimmt neben der Leerlaufspannung und dem Füllfaktor auch die Kurzschlussstromdichte zu. Allerdings liegt der relative Anstieg im Wirkungsgrad in diesem Fall nur bei 28%.

Die KF-PDT als auch die KF-Vorläuferschicht erhöhen die Nettodotierung in der CIGS-Schicht. Allerdings ist die Zunahme der Nettodotierung nicht so deutlich wie bei der Na-Dotierung bei gleicher Alkalikonzentration.

Im zweiten Abschnitt des Kapitels wird die K-Dotierung von Na-haltigen CIGS-Schichten untersucht. Ziel ist es durch die zusätzliche Dotierung mit K die Zelleffizienz von Proben auf Natronkalkglas weiter zu erhöhen. Dabei wird wie zuvor die Dotierung über KF-PDT mit einer KF-Vorläuferschicht verglichen. Bei der K-Dotierung durch KF-PDT kann K erfolgreich in die CIGS-Schicht eingebracht werden. Hierbei wird allerdings eine Abnahme der Na-Konzentration in der CIGS-Schicht beobachtet. Bei der Dotierung über eine KF-Vorläuferschicht nimmt die K-Konzentration noch deutlicher zu und es wird keine Abnahme in der Na-Konzentration festgestellt.

Hierbei zeigt die KF-PDT ohne Zufuhr von Selen keine Steigerung der Zelleffizienz und durch die KF-Vorläuferschicht wird eine Abnahme der Effizienz bewirkt.

Erst durch die KF-PDT-Se wird eine Steigerung der Zelleffizienz Na-haltiger CIGS-Schichten von 16,8% auf 17,9% erzielt.

Mit Hilfe der KF-PDT unter Se-Atmosphäre konnte am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung (ZSW) an Na-haltigen CIGS-Schichten auf Natronkalkglas die Zelleffizienz von 20,3% weiter auf 20,8% gesteigert werden [17]. Dieser Wert stellte 2013 den Weltrekord für CIGS-Solarzellen dar.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In der Dünnschichttechnologie erreichen CIGS-Solarzellen den höchsten Energiewandlungswirkungsgrad. Um dies zu erreichen ist eine gezielte Dotierung der CIGS-Schicht mit Alkalimetallen notwendig. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Dotierung der CIGS-Schicht mit den Alkalimetallen Natrium (Na) und Kalium (K).

Dabei stehen drei wesentliche Punkte im Vordergrund:

- Die gezielte Eindiffusion von Na in die CIGS-Schicht und Beschreibung des atomaren Mechanismus der Na-Diffusion in polykristallinen CIGS-Schichten.
- Die Untersuchung des Einflusses von Na rein auf die elektrischen Eigenschaften der CIGS-Schicht und Optimierung der NaF Nachbehandlung der CIGS-Schicht.
- Sowie die Untersuchung des Einflusses von K auf Na-freie und Na-haltige CIGS-Schichten und gezielte Dotierung der CIGS-Schichten mit Na und K zur Steigerung der Solarzelleffizienz.

Bei der Untersuchung der Na-Diffusion wird erstmals zwischen der schnellen Diffusion entlang der Korngrenzen und der direkten Diffusion in das CIGS-Kornvolumen unterschieden. Mittels APT-Messungen kann Na in der Korngrenze und innerhalb des Kornes nachgewiesen werden. Die Volumendiffusion ist thermisch aktiviert mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0,36$ eV. Auf Grund der geringen Aktivierungsenergie und der hohen Beweglichkeit von Na im CIGS-Gitter findet die Na-Diffusion über das Zwischengitter statt (direkter Zwischengittermechanismus). Ebenso besetzt Na Kupfer-Leerstellen (Zwischengitteraustauschmechanismus), wenn diese sich in nächster Nachbarschaft befinden, da dafür nur wenig Energie aufgebracht werden muss. Diese Natriumatome (Na_{Cu}) tragen dann nicht weiter zur Diffusion bei.

Der aus den APT-Messungen bestimmte Segregationsfaktor $s = 1000$ und der damit ermittelte Wert für den Parameter $\alpha = 2,8$ weisen für die verwendete Heiztemperaturen von 160°C auf das Typ C Diffusionsregime hin, bei welchem die Diffusion überwiegend entlang der Korngrenzen stattfindet. Für die Korngrenzendiffusionskoeffizienten wird eine Aktivierungsenergie der Na-Diffusion von $E_A = 0,21$ eV ermittelt.

Die Nachbehandlung der CIGS-Schichten mit elementarem Na führt zu einer starken Zunahme der Na-Konzentration in der CIGS-Schicht und an der CIGS-Oberfläche. Hierbei bewirkt die hohe Na-Konzentration an der CIGS-Oberfläche die Bildung einer $(\text{Na})\text{In}_2\text{Se}_3$ - und Cu_{2-x}Se -Phase, wobei die Cu_{2-x}Se -Phase zu einer drastischen Verschlechterung der Zelleigenschaften führt.

Im Gegensatz dazu ist durch die Na-Dotierung der CIGS-Solarzellen mittels NaF-Nachbehandlung eine deutliche Zunahme der Zelleffizienz von relativ 53% erreichbar. Es ist gezeigt, dass zu hohe NaF-Quellentemperaturen ($> 670^\circ\text{C}$) und zu hohe NaF-Schichtdicken ($> 40\text{ nm}$) eine um 40% niedrigere Zunahme im Füllfaktor verursachen. SIMS-Messungen ergeben, dass bei der NaF-PDT mit zu hoher NaF-Quellentemperatur und zu hoher NaF-Schichtdicke an der CdS/CIGS-Grenzfläche eine erhöhte Na-Konzentration ($c_{\text{Na}} \approx 0,5\text{ at.}\%$) vorhanden ist. Dies zeigt, dass nicht verbrauchtes NaF auf der CIGS-Oberfläche verbleibt, welches ein inhomogenes CdS-Wachstum und somit eine schlechte CdS/CIGS-Grenzfläche bewirkt.

Die Leitfähigkeit der CIGS-Schicht nimmt mit steigender Na-Konzentration zu. Im Temperaturbereich unter 250 K ist die Leitfähigkeit nicht thermisch aktiviert, sondern von Potentialfluktuationen bzw. dem Hopping-Mechanismus an den Korngrenzen bestimmt. Über 250 K ist die Leitfähigkeit thermisch aktiviert und die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit der CIGS-Schicht wurde für verschiedene Na-Konzentrationen bestimmt. Hierbei zeigt sich, dass diese mit zunehmender Na-Konzentration abnimmt. Dafür sind zwei mögliche Gründe ermittelt.

- Na erhöht direkt oder durch Reduktion donatorartiger Defekte die Akzeptorkonzentration innerhalb der CIGS-Körner.
- Na senkt die Potentialbarriere an den Korngrenzen Φ_b^{GB} durch Kompensation donatorartiger Defekte.

Die Untersuchung der K-Diffusion zeigt, wie bei Na, eine Diffusion entlang der Korngrenzen und in das CIGS-Volumen. Der ermittelte K-Volumendiffusionskoeffizient von $3,3 \cdot 10^{-12}\text{ cm}^2/\text{s}$ ist nur geringfügig höher als der der Na-Diffusion in der CIGS-Schicht ($2,7 \cdot 10^{-12}\text{ cm}^2/\text{s}$). Durch APT-Messungen kann allerdings bislang K nur in der Korngrenze mit einer Konzentration von etwa 500 ppm detektiert werden.

Erstmals wird die K-Dotierung über KF-Nachbehandlung von Na-freien CIGS-Schichten durchgeführt und eine deutliche Steigerung der Zelleffizienz von rel. 43% erzielt. Im Gegensatz zur KF-PDT führt die KF-Vorlängerschicht zu kleineren CIGS-Körnern und zu einem ausgeprägterem GGI-Profil. K wirkt sich somit ähnlich auf das CIGS-Wachstum aus wie Na. Allerdings ist die Interdiffusion durch K noch stärker gehemmt als durch Na, wahrscheinlich aufgrund des größeren Ionenradius von K.

Durch die KF-PDT der geheizten CIGS-Schicht unter Se-Atmosphäre wurde eine Steigerung der Zelleffizienz Na-haltiger CIGS-Schichten von 16,8% auf 17,9% erzielt.

Mit Hilfe der KF-PDT unter Se-Atmosphäre konnte dann am ZSW an Hocheffizienzellen die

Zelleffizienz von 20,3% weiter auf 20,8% gesteigert werden [17]. Dieser Wert stellte 2013 den Weltrekord für CIGS-Solarzellen dar. Somit führte die K-Dotierung zu einem großen Sprung im Wirkungsgrad, den man nach den anfänglichen Versuchen von Contreras et al. [13] nicht erwartet hätte.

Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt das große Potential der K-Dotierung. Aufbauend auf diesem muss der zugrundeliegende physikalische Prozess noch weiter verstanden werden. Um die Wirkweise von K auf die Na-haltige CIGS-Schicht genauer zu verstehen sollten, diese im Blickpunkt weiterer Untersuchungen stehen.

Bei der KF-PDT wurde während der Eindiffusion von K eine gleichzeitige Ausdiffusion von Na beobachtet. Da Na stärker zu Erhöhung der Akzeptorkonzentration beiträgt als K, ist hierbei eine gezielte Eindiffusion von K wichtig. In zukünftigen Untersuchungen sollte daher erst die K-Diffusion in die CIGS-Schicht und dann der Austausch von Na mit K genauer betrachtet werden.

Da K eine deutlich positivere Wirkung erzielte als in früheren Experimenten gezeigt wurde, sollte auch die Wirkung anderer Alkalimetalle erneut untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] B. Burger, Photovoltaics Report, Stromerzeugung aus Solar- und Windenergie im Jahr 2014, www.ise.fraunhofer.de, (abgerufen am 19.01.2015).
- [2] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier und M. Powalla, *Physica Status Solidi RRL* (2014).
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta und E. D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **23**, 1 (2015).
- [4] J. E. Granata, J. R. Sites, S. Asher und R. J. Matson, *Conf. Rec. of the 26th Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, Anaheim, 1997), S. 387–390.
- [5] A. Rockett, M. Bodegard, K. Granath und L. Stolt, *Proc. of the 25th Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York, 1996), S. 985.
- [6] J. Hedström, H. Ohlsen, M. Bodegard, A. Kylers, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh und H. W. Schock, *Conf. Rec. of the 23rd Photovoltaic Specialist Conference* (IEEE, New York, 1993), S. 364 – 371.
- [7] J. Palm, V. Probst, A. Brummer, W. Stetter, R. Töller, T. Niesen, S. Visbeck, O. Hernandez, M. Wendel, N. Calwer, B. Freienstein und F. Karg, *Thin Solid Films* **431-432**, 514 (2003).
- [8] D. Rudmann, A. F. da Cunha, M. Kaelin, F. Kurdesau, H. Zogg, A. N. Tiwari und G. Bilger, *Applied Physics Letters* **84**, 1129 (2004).
- [9] D. Rudmann, G. Bilger, M. Kaelin, F.-J. Haug, H. Zogg und A. Tiwari, *Thin Solid Films* **431-432**, 37 (2003).
- [10] R. Caballero, C. Kaufmann, T. Eisenbarth, M. Cancela, R. Hesse, T. Unold, A. Eicke, R. Klenk und H. Schock, *Thin Solid Films* **517**, 2187 (2009).
- [11] R. Caballero, C. A. Kaufmann, T. Eisenbarth, T. Unold, S. Schorr, R. Hesse, R. Klenk und H.-W. Schock, *Physica Status Solidi (A)* **206**, 1049 (2009).
- [12] S. Ishizuka, A. Yamada, M. M. Islam, H. Shibata, P. Fons, T. Sakurai, K. Akimoto und S. Niki, *Journal of Applied Physics* **106**, 034908 (2009).

- [13] M. Contreras, B. Egaas, P. Dippo, J. Webb, J. G. K. Ramanathan, S. A. A. Swartzlander und R. Noufi, *Proc. of the 26th Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, Anaheim, 1997), S. 359–362.
- [14] M. Bodegard, K. Granath und L. Stolt, *Thin Solid Films* **361-362**, 9 (2000).
- [15] R. Wuerz, A. Eicke, F. Kessler, S. Paetel, S. Efimenko und C. Schlegel, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **100**, 132 (2012).
- [16] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann und M. Powalla, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **19**, 894 (2011).
- [17] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann und M. Powalla, *physica status solidi (RRL)* **8**, 219 (2014).
- [18] P. Jackson, P. O. Grabitz, A. Strohm, G. Bilger und H. W. Schock, *in Proc. of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference (PVSEC, Paris, 2004)*, S. 1936–1938.
- [19] R. Wuerz, A. Eicke, M. Frankenfeld, F. Kessler, M. Powalla, P. Rogin und O. Yazdani-Assl, *Thin Solid Films* **517**, 2415 (2009).
- [20] F. Pianezzi, S. Nishiwaki, L. Kranz, C. M. Sutter-Fella, P. Reinhard, B. Bissig, H. Hagedorfer, S. Buecheler und A. N. Tiwari, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2014), published online: DOI: 10.1002/pip.2503.
- [21] K. Herz, A. Eicke, F. Kessler, R. Wächter und M. Powalla, *Thin Solid Films* **431-432**, 392 (2003).
- [22] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kälin, F. Kurdesau, A. Tiwari und M. Döbeli, *Thin Solid Films* **480 - 481**, 433 (2005).
- [23] W. Chen, J. M. Stewart, B. J. Stanbery, W. Devaney und R. Michelsen, *in 19th Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, Piscataway, 1987), S. 1445.
- [24] B. Dimmler, H. Dittrich, R. Menner und H. Schock, *19th Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New Orleans, 1987), S. 1454.
- [25] W. N. Shafarman, S. Siebentritt und L. Stolt, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (John Wiley & Sons, West Sussex, UK, 2010).
- [26] A. Niemegeers, M. Burgelman, R. Herberholz, U. Rau, D. Hariskos und H.-W. Schock, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **6**, 407 (1998).
- [27] J. L. Shay und J. H. Werner, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications: International Series of Monographs in The Science of The Solid State* (Pergamon Press, Oxford, 1975).

- [28] T. Godecke, T. Haalboom und F. Ernst, *Zeitschrift fuer Metallkunde* **91**, 622 (2000).
- [29] S. B. Zhang, S. Wei, A. Zunger und H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B* **57**, 9642 (1998).
- [30] R. Herberholz, U. Rau, H. W. Schock, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, K. W. Benz und D. Cahen, *The European Physical Journal - Applied Physics* **6**, 131 (1999).
- [31] D. W. Niles, K. Ramanathan, F. Hasoon, R. Noufi, B. J. Tielsch und J. E. Fulghum, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **15**, 3044 (1997).
- [32] G. Hanna, Dissertation, Fakultät Informatik, Elektrotechnik und Informationstechnik, Universität Stuttgart, 2004.
- [33] K. Granath, M. Bodegard und L. Stolt, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **60**, 279 (2000).
- [34] R. Wuerz, A. Eicke, F. Kessler, P. Rogin und O. Yazdani-Assl, *Thin Solid Films* **519**, 7268 (2011).
- [35] M. Lammer, U. Klemm und M. Powalla, *Thin Solid Films* **387**, 33 (2001).
- [36] D. Rudmann, Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 2004.
- [37] M. Bodegard und L. Stolt, *Proc. of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (IEEE, Amsterdam, 1994), S. 1743–1746.
- [38] D. Braunger, D. Hariskos, G. Bilger, U. Rau und H. Schock, *Thin Solid Films* **361-362**, 161 (2000).
- [39] A. Virtuani, E. Lotter, M. Powalla, U. Rau, J. H. Werner und M. Acciarri, *Journal of Applied Physics* **99**, 014906 (2006).
- [40] J. Holz, F. Karg und H. von Philipsborn, *in Proc. 12th Eur. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Stephens, Bedford, 1994), S. 1592.
- [41] M. Lammer, R. Kniese und M. Powalla, *Thin Solid Films* **451-452**, 175 (2004).
- [42] T. Nakada, D. Iga, H. Ohbo und A. Kunioka, *Japanese Journal of Applied Physics* **36**, 732 (1997).
- [43] M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schaffler, T. Walter und H. W. Schock, *Proc. of the 1st World Conf. Photovolt. Energy Conv.* (IEEE, Piscataway, N.J., 1994), S. 156.
- [44] D. Cahen und R. Noufi, *Solar Cells* **30**, 53 (1991).
- [45] L. Kronik, D. Cahen und H. W. Schock, *Advanced Materials* **10**, 31 (1998).

- [46] S.-H. Wei, S. B. Zhang und A. Zunger, *Journal of Applied Physics* **85**, 7214 (1999).
- [47] U. Rau, K. Taretto und S. Siebentritt, *Applied Physics A* **96**, 221–234 (2009).
- [48] H. Mehrer, *Diffusion in Solids* (Springer, Berlin, 2007).
- [49] J. Philibert, *Atom movements diffusion and mass transport in solids* (Monographies de Physique, Les Ulis Cedex A, France, 1991).
- [50] A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen und S. V. Divinski, *Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids* (Springer, Cham, 2014).
- [51] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion* (Clarendon Press, Oxford, 1975).
- [52] L. G. Harrison, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1191 (1960).
- [53] S. Obeidi, R. Würz, M. Frankenfeld, A. Eicke und N. Stolwijk, *Thin Solid Films* **517**, 2205 (2009).
- [54] N. A. Stolwijk, S. Obeidi, J. Bastek, R. Wuerz und A. Eicke, *Applied Physics Letters* **96**, 244101 (2010).
- [55] R. Wuerz, A. Eicke, F. Kessler und F. Pianezzi, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **130**, 107 (2014).
- [56] G. Voorwinden, R. Kniese, P. Jackson und M. Powalla, *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference (PVSEC, Milan, 2007)*, S. 2115–2118.
- [57] D. Lipinsky, *Sekundärionen- Und Neutralteilchenmassenspektrometrie an oxidischen Dünnschichtsystemen.* (Springer Fachmedien, Wiesbaden, 1995).
- [58] R. G. Wilson, E. A. Stevie und C. W. Magee, *Secondary Ion Mass Spectrometry: A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis* (Wiley-Interscience, New York, 1989).
- [59] H. Düsterhöft, M. Riedel und B.-K. Düsterhöft, *Einführung in die Sekundärionenmassenspektrometrie SIMS: mit Tabellen und einem umfangreichen Anhang* (Teubner-Studienbücher : Physik, Stuttgart, 1999).
- [60] D. Abou-Ras, B. Marsen, T. Rissom, F. Frost, H. Schulz, F. Bauer, V. Efimova, V. Hoffmann und A. Eicke, *Micron* **43**, 470 (2012).
- [61] M. Powalla, A. Eicke, K. Pross und B. Dimmler, *Proc. of 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion* (European Commission, Vienna, 1998), S. 1129–1132.
- [62] T. Eschen, K. Hiepko, J. Bastek und N. Stolwijk, *Applied Surface Science* **307**, 428 (2014).

- [63] C. Rincón und F. J. Ramirez, *Journal of Applied Physics* **72**, 4321 (1992).
- [64] H. Tanino, H. Deai und H. Nakanishi, *Japanese Journal of Applied Physics* **32**, 436 (1993).
- [65] W. Witte, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2011.
- [66] K. Thompson, D. Lawrence, D. J. Larson, J. D. Olson, T. F. Kelly und B. Gorman, *Ultramicroscopy* **107**, 131 (2007).
- [67] O. Cojocaru-Mirédin, T. Schwarz, P.-P. Choi, M. Herbig, R. Würz und D. Raabe, *Journal of Visualized Experiments* **74**, 1 (2013).
- [68] H. Mönig, D. Lockhorn, N. Aghdassi, A. Timmer, C. A. Kaufmann, R. Caballero, H. Zacharias und H. Fuchs, *Advanced Materials Interfaces* **1**, 1 (2014).
- [69] U. Rau, M. Schmitt, J. Parisi, W. Riedl und F. Karg, *Applied Physics Letters* **73**, 223 (1998).
- [70] J. H. Schön und E. Bucher, *Journal of Physics D: Applied Physics* **34**, 25 (2001).
- [71] S. Schuler, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2002.
- [72] P. Würfel, *Physik der Solarzellen* (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2000).
- [73] A. L. Fahrenbruch und R. H. Bube, *Fundamentals of Solar Cells - Photovoltaic Solar Energy Conversion* (Academic Press, New York, 1983).
- [74] M. B. Zellner, R. W. Birkmire, E. Eser, W. N. Shafarman und J. G. Chen, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **11**, 543 (2003).
- [75] J. Bastek, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2013.
- [76] V. Lyahovitskaya, Y. Feldman, K. Gartsman, H. Cohen, C. Cytermann und D. Cahen, *Journal of Applied Physics* **91**, 4205 (2002).
- [77] F. Couzinie-Devy, E. Cadel, N. Barreau, L. Arzel und P. Pareige, *Applied Physics Letters* **99**, 232108 (2011).
- [78] P.-P. Choi, O. Cojocaru-Mirédin, R. Wuerz und D. Raabe, *Journal of Applied Physics* **110**, 124513 (2011).
- [79] A. Laemmle, R. Wuerz, T. Schwarz, O. Cojocaru-Mirédin, P.-P. Choi und M. Powalla, *Journal of Applied Physics* **115**, 154501 (2014).
- [80] L. E. Oikkonen, M. G. Ganchenkova, A. P. Seitsonen und R. M. Nieminen, *Journal of Applied Physics* **114**, 083503 (2013).

- [81] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 (Walter de Gruyter, Berlin, 2007).
- [82] S. Divinski, M. Lohmann und C. Herzig, *Acta Materialia* **52**, 3973 (2004).
- [83] K. Hiepko, J. Bastek, R. Schlesiger, G. Schmitz, R. Wuerz und N. A. Stolwijk, *Applied Physics Letters* **99**, 234101 (2011).
- [84] J. Bastek, N. A. Stolwijk, R. Wuerz, A. Eicke, J. Albert und S. Sadewasser, *Applied Physics Letters* **101**, 074105 (2012).
- [85] J. Dietrich, D. Abou-Ras, S. S. Schmidt, T. Rissom, T. Unold, O. Cojocar-Miredin, T. Niermann, M. Lehmann, C. T. Koch und C. Boit, *Journal of Applied Physics* **115**, 103507 (2014).
- [86] F. W. Ohrendorf und H. Haeuseler, *Crystal Research and Technology* **34**, 339 (1999).
- [87] I. V. Bodnar, L. V. Golubev, V. G. Plotnichenko und E. A. Smolyaninova, *Physica Status Solidi (B)* **105**, (1981).
- [88] S. Roy, P. Guha, S. N. Kundu, H. Hanzawa, S. Chaudhuri und A. K. Pal, *Materials Chemistry and Physics* **73**, 24 (2002).
- [89] J. Weszka, P. Daniel, A. Burian, A. Burian, M. Elechower und A. Nguyen, *Journal of Non-Crystalline Solids* **315**, 219 (2003).
- [90] C. Xue, D. Papadimitriou, Y. Raptis, W. Richter, N. Esser, S. Siebentritt und M. C. Lux-Steiner, *Journal of Applied Physics* **96**, 1963 (2004).
- [91] F. Pianezzi, P. Reinhard, A. Chirila, B. Bissig, S. Nishiwaki, S. Buecheler und A. N. Tiwari, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 8843 (2014).
- [92] M. Schmitt, U. Rau und J. Parisi, *Physical Review B* **61**, 16052 (2000).
- [93] J. H. Werner, *Solid State Phenomena* **37**, 213 (1994).
- [94] L. Mahdjoubi, N. Agli, S. Merdes und L. Bechiri, *14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (PVSEC, Barcelona, 1997)*, S. 1274.
- [95] J. Y. W. Seto, *Journal of Applied Physics* **46**, 5247 (1975).
- [96] A. Urbaniak, M. Igalson, F. Pianezzi, S. Buecheler, A. Chirila, P. Reinhard und A. Tiwari, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **128**, 52 (2014).
- [97] A. Laemmle, R. Wuerz und M. Powalla, *Physica Status Solidi RRL* **7**, 631 (2013).

- [98] A. Laemmle, R. Wuerz und M. Powalla, *Thin Solid Films* (2014), published online: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.088>.
- [99] A. Chirila, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger und A. N. Tiwari, *Nature Materials* **19**, 560–564 (2011).
- [100] A. Chirila, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler und A. N. Tiwari, *Nature Materials* **12**, 1107 (2013).
- [101] O. Cojocaru-Miredin, P.-P. Choi, D. Abou-Ras, S. Schmidt, R. Caballero und D. Raabe, *IEEE Journal of Photovoltaics* **1**, 207 (2011).
- [102] D. Abou-Ras, S. S. Schmidt, R. Caballero, T. Unold, H.-W. Schock, C. T. Koch, B. Schaffer, M. Schaffer, P.-P. Choi und O. Cojocaru-Miredin, *Advanced Energy Materials* **2**, 992 (2012).
- [103] M. E. Nordberg, E. L. Mochel, H. M. Garfinkel und J. S. Olcott, *Journal of the American Ceramic Society* **47**, 215 (1964).
- [104] J. M. Jehky, Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, 2006.
- [105] D. Herrmann, *presented at 40th Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, Denver, 2014).

Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

α	Parameter α (auch: Le Claire parameter)
Γ	Gibbscher Grenzflächenexzess
γ	Wärmeausdehnungskoeffizient
δ	Korngrenzenbreite
$\delta(x)$	Deltafunktion
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
ϵ_{CIGS}	Dielektrizitätskonstante der CIGS-Schicht
η	Wirkungsgrad
κ	Wärmeleitfähigkeit
λ	Wellenlänge
λ_{exc}	Anregungswellenlänge bei der Raman-Messung
ν_0	Sprungfrequenz
σ	elektrische Leitfähigkeit
Φ	Photonenfluss
Φ_b^{GB}	Potentialhöhe an den Korngrenzen
ω	Raumladungszonenweite
a	Gitterparameter
a_{GI}	CIGS-Kornbreite
B	Fläche einer Zelle
b	Breite der Kontaktflächen
C	Kapazität
$C_{\text{GB}0}$	Korngrenzenoberflächenkonzentration
C_0^{Na}	Na-Oberflächenkonzentration
$C_{\text{V}0}$	Volumenoberflächenkonzentration
c	Konzentration
c_{GB}	Konzentration an der Korngrenze
c_{GI}	Konzentration im Kornvolumen
\bar{c}	mittlere Konzentration

\bar{c}_{Na}	mittlere Na-Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
D_0	präexponentieller Faktor
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient
D_{GB}	Diffusionskoeffizient entlang der Korngrenzen
D_V	Diffusionskoeffizient im Volumen
d_{CdS}	CdS-Schichtdicke
d_{CIGS}	CIGS-Schichtdicke
d_{GI}	Kornhöhe
d_{KF}	KF-Schichtdicke
$d_{Substrat}$	Substratdicke
d_{NaF}	NaF-Schichtdicke
d_{NaF}^{REM}	durch REM-Messungen bestimmte NaF-Schichtdicke
d_{NaF}^{Soll}	NaF-Soll-Schichtdicke
d_{ZAO}	ZAO-Schichtdicke
$d\xi$	infinitesimale Dicke
dM	planare Quelle
E_A	Aktivierungsenergie der Diffusion
E_C	niedrigste Energie des Leitungsbandes
E_F	Fermi-Energie
E_g	Bandlücke
E_L	Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit
E_V	höchste Energie des Valenzbandes
e	Elementarladung
erf	Fehlerfunktion
erfc	komplementäre Fehlerfunktion
FF	Füllfaktor
f	Korrelationsfaktor
g	geometrischer Faktor
H_B	Bindungsenthalpie
H_f°	Bildungsenthalpie
H^W	Wanderungsenthalpie
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum ($h/2\pi$)
$h\nu$	Photonenenergie
I_{mpp}	Strom am mpp
I_P	Primärionenstrom
I_{ph}	Photostrom
I_{sc}	Kurzschlussstrom
$i(A)$	Isotopenhäufigkeit des gemessenen Isotops des Elements A

j	Stromdichte
j_{ph}	Photostromdichte
j_{sc}	Kurzschlussstromdichte
k_B	Boltzmannkonstante
L	Diffusionslänge
l	Abstand zwischen zwei Kontaktflächen
M	Menge der diffundierenden Teilchen pro Einheitsfläche
m	Masse
mpp	Punkt maximaler Leistung
N_A	Nettodotierung
N_a	Nettoladungsträgerdichte
$n(\text{CIGS})$	atomare CIGS-Dichte
P_{max}	maximale Leistung
P_{mpp}	maximale Leistung am mpp
P_{Ph}	eingestrahlte Lichtleistung
q	elektrische Ladung
R	elektrischer Widerstand
R_K	Kontaktwiderstand
R_{Ges}	Gesamtwiderstand
R_{CIGS}	CIGS-Schichtwiderstand
R_s	Serienwiderstand
S	Entropie
$S^+(A)$	Sekundärionenausbeute des Elementes A
s	Segregationsfaktor
T	Temperatur
$T_{Na,Cu,In,Ga,Se}$	Element-Quellentemperatur
T_{real}	verwendete Heiztemperatur
$T^+(A)$	Wirkungsgrad der Sekundärionenmessung für das Element A
T_{Sied}	Siedetemperatur
T_{Sub}	Substrattemperatur
t	Zeit
t_{Abs}	Abscheidezeit
t_{eff}	effektive Heizzeit
t_{end}	Zeitpunkt wenn die Ausgangstemperatur wieder erreicht ist
t_{nom}	nominelle Heizzeit
$\Delta_G U$	Gitterenthalpie
V	Spannung
V_{bi}	built-in Potential
V_{GB}	Korngrenzenvolumen
V_{GI}	Kornvolumen

V_{mpp}	Spannung am mpp
V_{oc}	Leerlaufspannung
x	Eindringtiefe
$\langle x \rangle$	Abstand zur CdS/CIGS-Grenzfläche
Z	Teilchenstrom

Abkürzungen

at.%	Atomprozent
AM	Luftmassen
APT	Atomsondentomographie
CGI	$[\text{Cu}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$
CGS	CuGaSe_2
CIGS	$\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$
CIS	CuInSe_2
cps	Zählrate
DC	Gleichstrom
EQE	externe Quanteneffizienz
eNa	elementares Natrium
ES	Edelstahl
EP	Einstufen-Koverdampfungsprozess
F_i	im Zwischengitter gelöstes Fremdatom
F_s	substitutionell gelöstes Fremdatom
fk	feinkörnig
GB	Korngrenzen
GGI	$[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ -Verhältnis
GI	Kornvolumen
gk	grobkörnig
H	Häufigkeit
HF	Hochfrequenz
HT	Hochtemperatur
LO	longitudinal optisch
MP	Mehrstufen-Koverdampfungsprozess
MPIE	Max-Planck-Institut für Eisenforschung
NT	Niedertemperatur
ODC	Ordered Defect Compounds
PDT	Nachbehandlung
PDT-Se	Nachbehandlung unter Se-Dampf
PI	Polyimidfolie
ppm	Teile von einer Million
QE	Quanteneffizienz
R2R	Rolle zu Rolle Verfahren
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RLZ	Raumladungszone

S_i	Eigenzwischengitteratom
sfk	sehr feinkörnig
SNMS	Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
SLG	Natronkalkglas
STC	Standardtestbedingungen
TO	transversal optisch
TOF	Flugzeit
UHV	Ultrahochvakuum
V	Leerstelle
V_{Cu}	Kupferleerstelle
V_{Se}	Selenleerstelle
ZAO	ZnO:Al (aluminiumdotiertes Zinkoxid)
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg

Anhang

Natriumdifusionsprofile: Typ C Diffusion

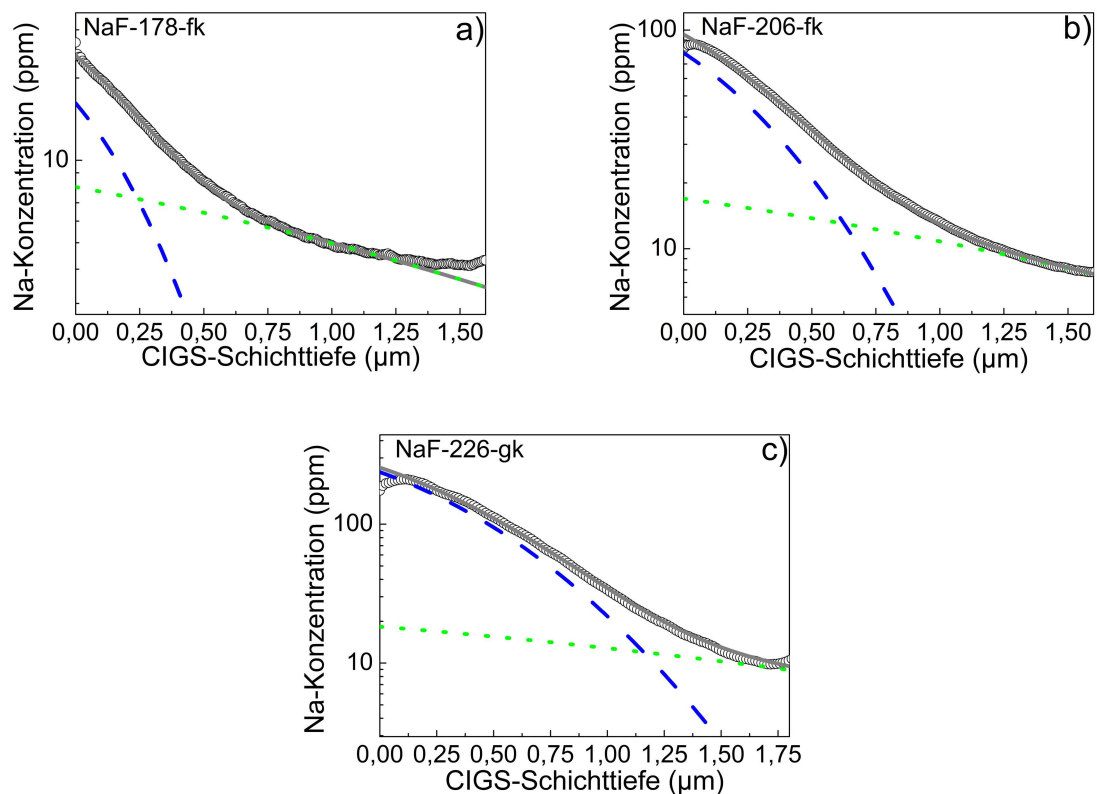


Abbildung 7.1: Natriumdifusionsprofile gemessen mit SIMS, sowie deren Anpassung mit Gl. (4.6) für die Typ C Diffusion der Proben mit der NaF-PDT bei a) $T = 178\text{ }^\circ\text{C}$, für $t = 9,9\text{ min}$ (NaF-178-fk), b) bei $T = 206\text{ }^\circ\text{C}$, für $t = 10,1\text{ min}$ (NaF-206-fk) und c) $T = 226\text{ }^\circ\text{C}$, für $t = 9,3\text{ min}$ (NaF-226-gk). Die blau-gestrichelte Linie beschreibt die direkte Volumendiffusion- und die grün-gepunktete Linie den Korngrenzendiffusionsanteil.

Natriumdifusionsprofile: Typ B Diffusion

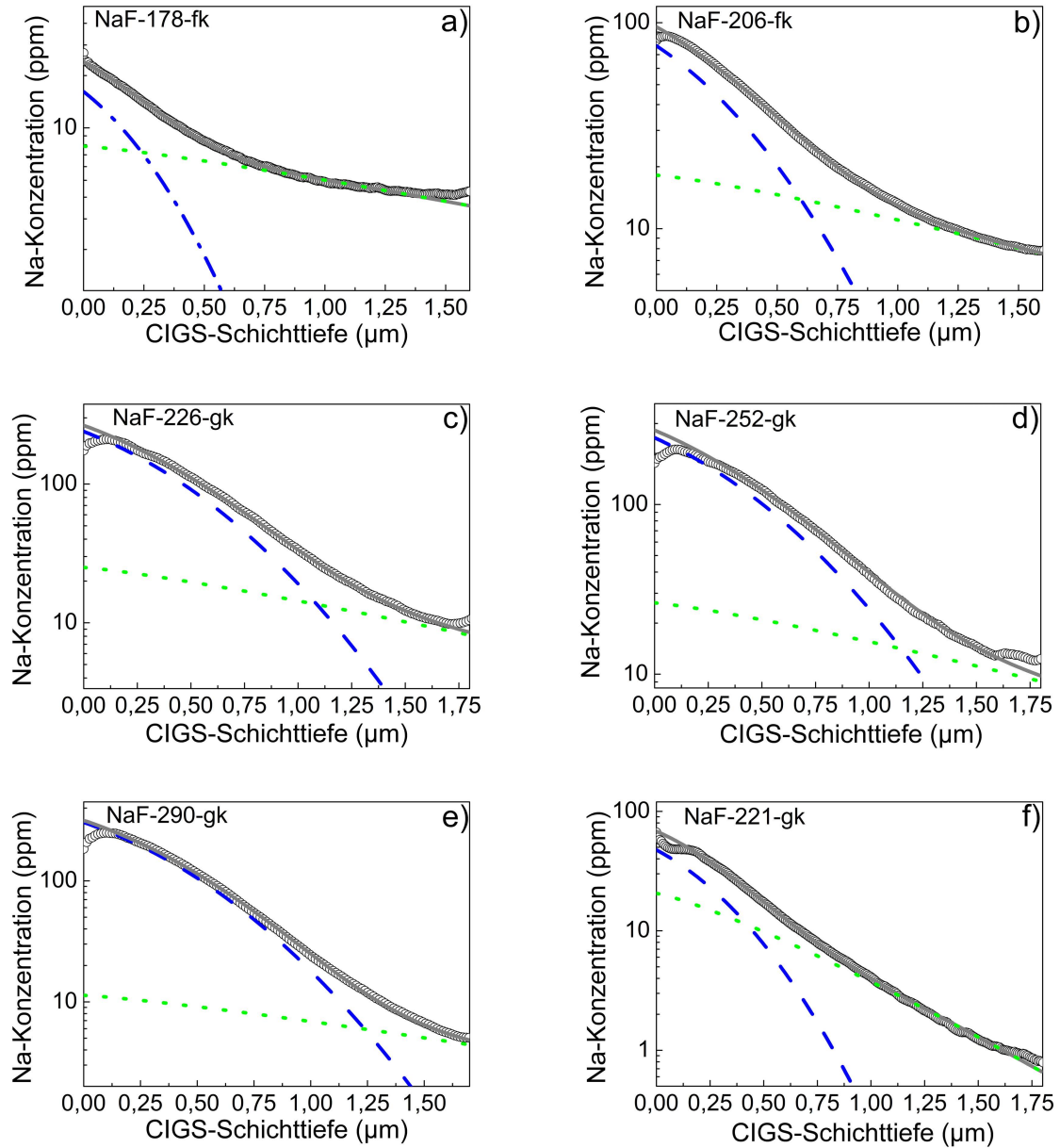


Abbildung 7.2: Natriumdifusionsprofile gemessen mit SIMS, sowie deren Anpassung mit Gl. (4.1) für die Typ B Diffusion für die Proben mit der NaF-PDT bei a) $T = 178\text{ °C}$, für $t = 9,9\text{ min}$ (NaF-178-fk) b) bei $T = 206\text{ °C}$, für $t = 10,1\text{ min}$ (NaF-206-fk) c) $T = 226\text{ °C}$, für $t = 9,3\text{ min}$ (NaF-226-gk) d) $T = 252\text{ °C}$, für $t = 9,1\text{ min}$ (NaF-252-gk) e) $T = 290\text{ °C}$, für $t = 5,1\text{ min}$ (NaF-290-gk) und f) $T = 221\text{ °C}$, für $t = 4,0\text{ min}$ (NaF-221-gk). Die blau-gestrichelte Linie beschreibt die direkte Volumendiffusion und die grün-gepunktete Linie den Korngrenzendiffusionsanteil.

Bestimmung des Kontaktwiderstands

Zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes zwischen der CIGS-Schicht und den Kontaktflächen werden Ni/Al/Ni/Au Kontaktflächen mit einem Abstand von $l = 1 - 7$ mm abgeschieden. Aus der linearen Anpassung der Strom-Spannungs-Kennlinien wird der Gesamtwiderstand R_{Ges} bestimmt und über dem Abstand l der Kontakte in Abbildung 7.3 aufgetragen.

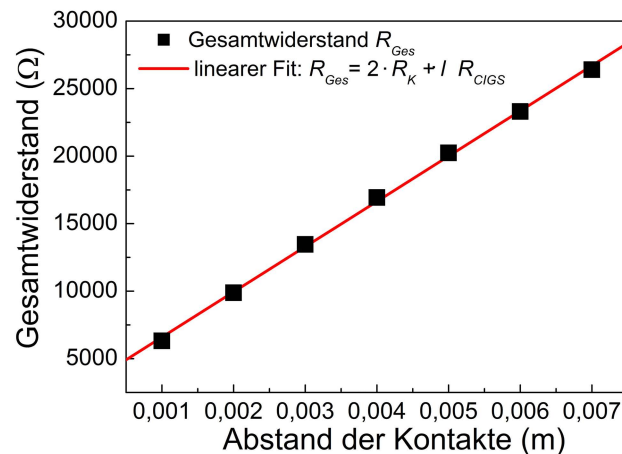


Abbildung 7.3: Gesamtwiderstand über dem Abstand der Ni/Al/Ni/Au Kontaktflächen. Aus der linearen Anpassung wurde der CIGS-Schichtwiderstand $R_{CIGS} = 3,4 \cdot 10^6 \Omega$ und der Kontaktwiderstand $R_K = 1600 \Omega$ bestimmt.

Daraus kann durch die Anpassung mit

$$R_{Ges} = 2 \cdot R_K + l \cdot R_{CIGS} \quad (7.1)$$

der CIGS-Schichtwiderstand zu $R_{CIGS} = 3,4 \cdot 10^6 \Omega$ und der Kontaktwiderstand zu $R_K = 1600 \Omega$ bestimmt werden. Der drei Größenordnungen kleinere Kontaktwiderstand ist somit vernachlässigbar gegenüber dem hohen CIGS-Schichtwiderstand.

Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

- **Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells by a post-deposition treatment with potassium fluoride**
Anke Laemmle, Roland Wuerz, Michael Powalla
Phys. Status Solidi RRL, Vol. 7, 631 (2013)
- **Investigation of the diffusion behavior of sodium in Cu(In,Ga)Se₂ layers**
Anke Laemmle, Roland Wuerz, Torsten Schwarz, Oana Cojocaru-Mirédin, Pyuck-Pa Choi, and Michael Powalla
J. Appl. Phys., Vol. 115, 154501 (2014)
- **Investigation of the effect of potassium on Cu(In,Ga)Se₂ layers and solar cells**
Anke Laemmle, Roland Wuerz, Michael Powalla
Thin Solid Films, (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.088>

Konferenzteilnahme mit Posterpräsentation:

- **Investigation of the effect of potassium on Cu(In,Ga)Se₂ layers and solar cells**
Anke Laemmle, Roland Wuerz, Michael Powalla
EMRS Spring Meeting, Lille, 2014
Dieses Poster wurde mit einem Posterpreis ausgezeichnet.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen recht herzlich danken, die auf vielfältige Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein erster Dank gilt Herr Prof. Dr.-Ing. Michael Powalla für die Übernahme der Doktorvaterschaft und den vielen Anregungen während der letzten Jahre. Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans-Werner Schock danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Frau Dr. Wiltraud Wischmann und Herrn Dr. Friedrich Kessler danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und für die Möglichkeit in Ihrem Geschäftsbereich und der „Flexisgruppe“ an diesem spannenden Thema meine Dissertation anfertigen zu dürfen.

Mein größter Dank gilt Dr. Roland Würz für die Einführung in die Welt der CIGS-Solarzellen und seine Anregungen und kreativen Ideen mit denen er mir immer wieder neue Wege und Möglichkeiten aufgezeigt hat. Ebenso danke ich Ihm für das mehrfache Korrekturlesen des Manuskripts und die konstruktive Kritik.

Ein besonderer Dank gilt allen Kollegen am ZSW für die schöne Zeit. Hierbei möchte ich mich speziell bei den Personen bedanken, die mich bei der Probenherstellung unterstützt haben. Dr. Stefan Paetel, Wolfgang Dittus und Norbert Blau danke ich für zahlreichen CIGS-Beschichtungen. Daniela Müller und Christine Böhmerle für die Cadmiumsulfidabscheidungen sowie für viele andere meist spontane Einsätze. Frank Nauerz für die Molybdänbeschichtungen und Andreas Nowitzki für die Abscheidung des ZnO-Frontkontaktes.

Dr. Axel Eicke danke ich für die Einweisung in die Sekundärteilchenmassenspektroskopie und dem stetigen Einsatz bei Schwierigkeiten und auftretenden Fragen.

Dr. Bernhard Holländer danke ich für die Durchführung der Na- und K-Implantation in CIGS-Schichten.

Dr. Wolfram Witte danke ich für die Raman-Messungen und Ratschlägen darüber und rund um die Promotion.

Tobias Abzieher danke ich für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen und Dr. Oliver Kiowski für die Unterstützung dabei.

Dr. Dimitrios Hariskos danke ich für die Hilfe bei chemischen Fragestellungen.

Dr. Theresa Magorian-Friedlmeier danke ich für die Korrektur der während dieser Arbeit entstandenen englischsprachigen Veröffentlichungen.

Torsten Schwarz, Dr. Oana Cojocaru-Miredin und Dr. Pyuck-Pa Choi danke ich für die gute Zusammenarbeit im DFG-Projekt. Im speziellen danke ich hierbei Thorsten Schwarz für die APT-Messungen.

Ein besonderer Dank gilt auch Prof. Dr. Nicolaas A. Stolwijk und Dr. Sergiy Divinski für die vielen Ratschläge und Diskussionen zum Thema Diffusion sowie Frau Prof. Dr. Susanne Siebentritt für die Anmerkungen zur Leitfähigkeitsanalyse.

Ebenso danke ich Dr. Cordula Wessendorf und Thomas Schnabel welche mir immer wieder Mut gemacht haben.

In diesem Sinne möchte ich mich auch bei Dr. Jonas Hanisch und Dr. Andreas Bauer bedanken, die mir viele Tipps rund um die Doktorarbeit und Prüfung gegeben haben.

Meinen Studienkollegen danke ich für viele fröhliche Stunden in der Zeit während des Studiums und der Dissertation.

Ebenso danke ich meinem Papa, welcher mich für die Naturwissenschaft begeistert und mich im Bestreben Physik zu studieren immer wieder ermutigt und bestärkt hat.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Mann Florian Lämmle der mich immer wieder bestärkt hat und mir in schwierigen Phasen immer wieder Mut gemacht hat. Auch danke ich ihm für vielfaches Korrekturlesen und die Unterstützung in vielfacher Weise.