

**Strukturelle Eigenschaften**  
**von**  
**Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> Dünnschichten**

Von der  
Fakultät für Elektrotechnik  
und Informationstechnik  
der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
**Immo Michael Kötschau**  
aus North Vancouver

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. J.H. Werner

Mitberichter: Prof. Dr. Ir. E.J. Mittemeijer

Tag der Einreichung: 26.06.2002  
Tag der mündlichen Prüfung: 14.01.2003

Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart

2003



# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>Summary</b>	<b>3</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2 Elektronische Eigenschaften von <math>Cu(In,Ga)(S,Se)_2</math>-Dünnschichten</b>	<b>8</b>
2.1 Vom homogenen Absorber zum ‘Bandgap-Engineering’	8
2.2 Wachstum	11
2.3 $Cu$ -arme Oberfläche	13
2.4 Gitterangepasste Bandgradierung	15
2.5 Nachweis tiefenabhängiger Zusammensetzungsgradienten	16
2.6 Zusammenfassung	19
<b>3 Strukturelle Eigenschaften von <math>Cu(In,Ga)(S,Se)_2</math>-Dünnschichten</b>	<b>21</b>
3.1 Kristalliner Aufbau von $CuInSe_2$	21
3.1.1 Die Chalkopyrit-Struktur	21
3.1.2 Der Defektchalkopyrit $CuIn_3Se_5$	21
3.2 Röntgenbeugungsspektren ternärer CIGSSe-Verbindungen	22
3.3 Gitterkonstanten in Abhängigkeit der Zusammensetzung	24
3.3.1 Verlauf der Gitterkonstanten in $Cu$ -armen $Cu(In,Ga)Se_2$	25
3.3.2 Die Gitterkonstanten der ternären Eckverbindungen	27
3.3.3 Gitterkonstanten von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungen	27
3.4 Weitere materialspezifische Strukturen	30
<b>4 Röntgenbeugung zur tiefenabhängigen Charakterisierung von Dünnschichten</b>	<b>31</b>
4.1 Messanordnungen	31
4.1.1 Bragg-Brentano-Geometrie	31
4.1.2 Parallelstrahlgeometrie bei streifendem Einfall	33
4.2 Alternative Messgeometrie	41
4.3 Zusammenfassung	43

<b>5</b>	<b>Materialspezifische Eigenschaften und Auswertemethoden</b>	<b>44</b>
5.1	Absorptionseigenschaften von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ und verwandten Materialien . . . . .	44
5.1.1	Absorptionsgesetz . . . . .	44
5.1.2	Absorptionsverhältnisse in $CuInSe_2$ . . . . .	45
5.2	Auswertungen der Halbwertsbreiten . . . . .	48
5.2.1	Linienprofil . . . . .	48
5.2.2	Probenspezifische Linienverbreiterungen . . . . .	48
5.2.3	Numerische Bestimmung von Halbwertsbreiten und anderen Parametern . . . . .	53
5.3	Mess-Standard und Kalibriergrößen . . . . .	56
5.3.1	$Al_2O_3$ -Standard-Referenz-Material . . . . .	56
5.3.2	$Al_2O_3$ und $CuInSe_2$ im Vergleich . . . . .	58
5.3.3	Untersuchung der Orientierung am $Al_2O_3$ -Standard . . . . .	63
5.4	Messgenauigkeit des Beugungswinkels . . . . .	65
5.4.1	Der 112-Reflex bei $CuInSe_2$ -, $CuGaSe_2$ -, $CuInS_2$ - und $CuGaS_2$ -Dünnschichten . . . . .	65
<b>6</b>	<b>Tiefenprofilierung mit Röntgenbeugung bei streifendem Einfall</b>	<b>69</b>
6.1	Phasenidentifikation an geschichteten Dünnschichten . . . . .	69
6.1.1	$Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Solarzelle als geschichteter Dünnschicht . . . . .	69
6.1.2	Übersichtsmessung und Phasenidentifikation . . . . .	70
6.1.3	Einfallswinkelabhängige Ausschnittsmessungen . . . . .	71
6.1.4	Voraussetzungen einer qualitativen Phasenidentifikation durch GIXRD . . . . .	72
6.2	Stark gradierte $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssysteme . . . . .	72
6.2.1	$Se$ -S-Gradiierungen in $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ . . . . .	73
6.2.2	Effekt kleiner Kristallitgrößen oder Legierungseffekt? . . . . .	74
6.2.3	Ionenstrahl-Tiefenprofil der Elementverteilung . . . . .	74
6.2.4	Einfallswinkelabhängige Messungen des 112-Reflexes . . . . .	74
6.2.5	Konsistenz und Halbwertsbreite . . . . .	76
6.2.6	Zusammenfassung . . . . .	77
6.3	Röntgenbeugung bei streifendem Einfall an dünnsten Schichten . . . . .	77
6.3.1	Warum $In_2S_3$ ? . . . . .	78
6.3.2	Herstellung von $In_2S_3$ -Dünnschichten . . . . .	78
6.3.3	Minimale Schichtdicke . . . . .	80
6.3.4	Intensität als Funktion der Schichtdicke . . . . .	82
6.3.5	Vorzugsorientierungen durch Molybdän . . . . .	84
<b>7</b>	<b>Modellierung von Beugungsspektren an <math>Cu(In,Ga)(S,Se)_2</math>-Dünnschichten</b>	<b>86</b>
7.1	Auf der Suche nach einem geeigneten Modell . . . . .	86
7.1.1	Die Rietveld-Methode . . . . .	86
7.1.2	Eingrenzung der Problemstellung . . . . .	87
7.1.3	Literaturüberblick . . . . .	87
7.1.4	Das Schichtenabsorptionsmodell . . . . .	90

7.2	Voraussetzungen und Gültigkeit . . . . .	91
7.2.1	Laterale Inhomogenitäten . . . . .	91
7.2.2	Abhängigkeit des Strukturfaktors von der Zusammensetzung . . . . .	92
7.2.3	Orientierungseffekte . . . . .	93
7.2.4	Rauigkeiten der Oberfläche und Brechungseffekt . . . . .	94
7.2.5	Modellierung der Halbwertsbreite . . . . .	101
7.2.6	Verspannungen . . . . .	102
7.2.7	Begrenzte Eindringtiefe unterhalb $1^\circ$ -Einfallswinkel . . . . .	106
7.2.8	Zusammenfassung . . . . .	108
7.3	Berechnung von Beugungsspektren . . . . .	109
7.3.1	Algorithmus und Profilkfunktion . . . . .	109
7.3.2	Position des Maximums . . . . .	111
7.3.3	Intensität . . . . .	112
7.3.4	Zusammensetzung, Dichte und Massenabsorptionskoeffizient . . . . .	113
7.3.5	Zusammenfassung des Berechnungsalgorithmus . . . . .	115
7.3.6	Das Simulationsprogramm . . . . .	115
<b>8</b>	<b>Messung und Modellierung im Vergleich</b>	<b>116</b>
8.1	Stöchiometrisches $Cu(In_{0.75}Ga_{0.25})Se_2$ . . . . .	116
8.2	Gradierungen der gesamten Dünnschicht . . . . .	118
8.2.1	Gradierungen des Anionen-Untergitters . . . . .	118
8.2.2	Gradierungen des Kationen-Untergitters . . . . .	121
8.3	$Cu$ -Veramung der $Cu(In,Ga)Se_2$ -Oberfläche . . . . .	124
8.3.1	Morphologie der Oberflächen . . . . .	124
8.3.2	Gemessene und simulierte Spektren . . . . .	125
8.3.3	Reflexverschiebung und integrale Breiten . . . . .	128
8.3.4	Qualität der Modellierung . . . . .	134
8.3.5	Zusammenfassung . . . . .	134
	<b>Ausblick</b>	<b>137</b>
	<b>Anhang A: Das Simulationsprogramm</b>	<b>138</b>
A.1	Graphische Bedienoberfläche . . . . .	138
A.2	Test des Algorithmus . . . . .	142
	<b>Anhang B: Justagehinweise</b>	<b>144</b>
B.1	Anordnung und Justageparameter . . . . .	144
B.2	Justagemessungen in Parallelstrahlgeometrie . . . . .	146
B.3	Justagevorgang . . . . .	148

*Inhaltsverzeichnis*

<b>Formelzeichen und Abkürzungen</b>	<b>150</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>154</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>156</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>158</b>
<b>Danksagung</b>	<b>167</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>171</b>

# Zusammenfassung

In  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten treten, je nach Wachstum, auf natürliche Weise teilweise recht große Zusammensetzungsgradienten auf. Einerseits wurde an  $In$ -reichem Material eine  $Cu$ -arme Oberflächendefektschicht entdeckt, andererseits sorgt die Dynamik  $Cu$ -reicher Wachstumsprozesse für einen über die gesamte Schichtdicke veränderlichen  $Ga$ - oder  $S$ -Gehalt. Die gezielte Beeinflussung der tiefenabhängigen Konzentration von  $Ga$  und  $S$  kann unter anderem dazu genutzt werden, Rekombinationsverluste innerhalb der Solarzelle zu minimieren. Solches ‘Bandgap-Engineering’ führte bereits zu entscheidenden Verbesserungen des Wirkungsgrades von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Solarzellen.

Für die gezielte quantitative Untersuchung der tiefenabhängigen Zusammensetzung in Dünnschichten standen bisher ausschließlich nicht zerstörungsfreie Methoden zur Verfügung. Insbesondere können die mit Sputtermethoden erzielten Tiefenprofile der Zusammensetzung aufgrund des Sputterprozesses selbst stark fehlerbehaftet sein. Wegen dieser Problematik entwickelt diese Arbeit eine alternative Methode. Es hat sich gezeigt, dass sich Röntgenbeugungsspektren von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten, gemessen unter streifendem Einfall (Grazing Incidence X-Ray Diffraction; GIXRD), korrekt mittels eines Schichtenabsorptionsmodells, in welchem über die Absorption gewichteter Anteile aus unterschiedlich tiefen Schichten das Beugungsspektrum als Summe über alle Schichten berechnet wird, beschreiben lassen. Eine quantitative Auswertung von Strukturdaten, insbesondere die Verfeinerung von Zusammensetzungstiefenprofilen, ist damit möglich.

Um die Gültigkeit der Modellierung einzugrenzen, erfolgte die Betrachtung und ausführliche Diskussion aller in der Praxis vorkommender apparate- und probenspezifischer Effekte. Während die Wechselwirkung von Oberflächenrauigkeiten und Brechung durch einfache Transformationen zu kompensieren sind, können beispielsweise tiefenabhängige Unterschiede der bevorzugten Orientierung Probleme aufwerfen, wenn über ihre Tiefenabhängigkeit keine Daten vorliegen. Prinzipiell ist jedoch die Untersuchung der Einflüsse *aller* Eingangsparameter, seien sie apparatbedingt oder durch die Probe selbst verursacht, möglich, solange alle übrigen Parameter bekannt sind. Eine eindeutige Verfeinerung von Tiefenprofilen muss dabei immer die Voraussetzung erfüllen, dass ein und derselbe Eingangsparametersatz *gleichzeitig alle* unter verschiedenen Einfallswinkeln gemessenen Spektren hinreichend genau beschreibt.

Die Verfeinerung von Zusammensetzungstiefenprofilen erfolgt praktisch durch den Vergleich gemessener und simulierter Spektren, wobei dies in der jetzigen Fassung des dafür entwickelten Simulationsprogrammes (Thin Film X-Ray Diffraction Absorption Utility; TFXDAU) interaktiv geschieht. Die Eindeutigkeit der Anpassung hängt vom Umfang der a priori zur Verfügung stehenden Eingangsparameter ab. Liegen beispielsweise aufgrund des Wachstumsprozesses Informationen über mögliche Tiefenprofile bereits vor, lassen sich geeignete Modellfunktionen (Diffusionsprofile, Stufenfunktionen etc.) schrittweise durch vergleichende Simulationen anpassen.

So gelang es, einen mehrstufigen  $S$ - $Se$ -Gradienten des Anionen-Untergitters in einer  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Schicht detailgenau nachzuweisen. Die Veränderungen, die sich dabei gegenüber dem mit

Sekundärionen-Massenspektrometrie gemessenen Tiefenprofil ergaben, ließen sich auf Messartefakte zurückführen, die der Sputterprozess selbst verursacht hat. Ebenso war ein *In-Ga*-Gradient im Kationen-Untergitter einer  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Schicht mit einer Tiefenauflösung von unter 50 nm nachzuweisen. Die Gradierungen erstrecken sich dabei immer über die ganze Schichtdicke. In diesem Sinne erreicht diese Arbeit ihr eigentliches Ziel: die Entwicklung einer Methode, mit der die Tiefenabhängigkeiten der strukturellen Eigenschaften, welche auf das Engste mit den elektronischen Eigenschaften (Verlauf der Bandkanten) in Verbindung stehen, zu bestimmen sind. Als ‘Nebenprodukt’ eignet sich diese Modellierung dazu, die integralen *Ga*- und *S*-Gehalte an homogenen Proben bis auf 2% genau zu bestimmen.

Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass die Möglichkeiten des Schichtenabsorptionsmodells noch nicht ausgeschöpft sind. Oberflächennahe Zusammensetzungsgradienten zeigen in Beugungsspektren, die unter kleinsten Einfallswinkeln gemessen werden, noch deutliche Auswirkungen. Die Existenz der immer wieder ins Spiel gebrachten *Cu*-armen Oberflächendefektschicht war mit Hilfe der Modellierung *Cu*-armer Oberflächen eindeutig nachzuweisen. Überdies ließ sich ein Zusammenhang zwischen integralem *Cu*-Gehalt und der mittleren Dicke der *Cu*-armen Oberflächendefektschicht belegen.

# Summary

Depending on the growth conditions  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  thin films may naturally contain strong compositional depth gradients. On the one hand, a  $Cu$ -depleted surface defect layer is found on films with an overall  $In$ -rich stoichiometry. On the other hand, the depth distribution of  $Ga$  and  $S$  greatly varies in thin films grown under  $Cu$ -rich conditions. The active control of the  $Ga$ - and/or  $S$ -composition in the depth of the absorber may be used to minimize recombination losses within solar cell devices.

However, the quantitative investigation of compositional gradients has so far relied on destructive methods. Sputtering methods in particular may induce significant errors in the obtained depth profiles due to the sputter process itself. In regard to these difficulties, this thesis explores and develops an alternative non-destructive method based on Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD). It shows that GIXRD diffraction patterns can be correctly modelled in a layer-by-layer approach including absorption. The modelling approach allows for a quantitative analysis and the refinement of compositional depth profiles.

In order to validate the model, any effects of practical significance have been investigated. Whereas the coupled effects of refraction and surface roughness may be compensated for by means of a simple transformation, it is quite difficult to model thin films with depth-dependent orientational changes, if the orientational depth profile is not known. Yet it is possible to model the influence of *any* arbitrary input parameters, be they related to the instrument or to the sample itself, if *all* of the remaining parameters are known. A valid refinement is obtained if one set of input parameters correctly models *simultaneously all* the GIXRD spectra measured at different incidence angles.

In practice, the refinement of depth-dependent compositional gradients follows in the current implementation of the (Thin Film X-Ray Diffraction Absorption Utility; TFXDAU) simulation program, an interactive approach which provides a step-by-step comparison of the simulated and measured spectra. The number of independent parameters known a priori determines whether the simulation will be unambiguous or not. If, for instance, compositional gradients are expected due to the growth process, it is usually straight-forward to refine a suitable model function (diffusion profiles, step functions, etc.).

In this work it was possible to model a  $S$ - $Se$ -gradient which encompasses a cascade of three steps in the anion sublattice of a  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  thin film. The comparison of the refined depth profile with a depth profile obtained by secondary ion mass spectrometry has revealed that deviations can be explained by artefacts induced by the sputter process itself. In a similar manner it was possible to correctly model an  $In$ - $Ga$ -diffusion profile in the cation sublattice of a  $Cu(In,Ga)Se_2$  thin film. The depth resolution of the profile is below 50  $nm$ . The refined, modelled gradients always include the scope of the entire layer thickness. In this respect the goal of this work has been fully achieved: to develop a more precise method for the determination of structural properties which are closely linked to the electronic properties (band alignment). In addition, it is possible to measure

the integral *Ga*- and *S*-content in homogeneous samples with an accuracy of up to 2%.

Furthermore, analyzing *In*-rich and *Cu*-rich  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  samples has shown that the modelling algorithm is capable of dealing with compositional gradients which are very close to the surface. Such gradients can cause significant changes in GIXRD-spectra measured under very small incidence angles. By means of the method developed in this thesis, it was possible for the first time to give structural evidence for the existence of a *Cu*-poor surface defect layer in *In*-rich  $Cu(In,Ga)Se_2$ -films. It was also possible to prove that there is a clear dependence between the integral *Cu*-content and the average thickness of the surface defect layer.

# 1 Einleitung

Seit rund 25 Jahren werden polykristalline Dünnschichten aus  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  für Solarzellen-Anwendungen erforscht. Die Entwicklung der Technologie ermöglichte bereits im Jahr 1998 die ersten  $30 \times 120 \text{ cm}^2$ -Module auf  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Dünnschicht-Basis mit durchschnittlichen Wirkungsgraden von  $>10\%$  auf den Markt zu bringen [1]. Inzwischen sind Module mit der doppelten Fläche und einem maximalen Wirkungsgrad von  $12\%$  in der Produktion [2, 3]. Dabei ist das Potenzial dieses Materialsystems in seiner Anwendung noch lange nicht ausgeschöpft. Im Labormaßstab wird an Solarzellen geforscht, deren Wirkungsgrad bis zu  $18,8\%$  erreicht [4, 5, 6, 7]. Minimodule mit einem Wirkungsgrad von bis zu  $16,6\%$  auf einer Fläche von  $4 \times 4 \text{ cm}^2$  belegen, dass die Wirkungsgrade von Laborzellen auf zunehmend größeren Flächen verwirklicht werden können [8, 9, 10]. Eine der herausragendsten Eigenschaften von Verbindungshalbleitern aus  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ , welche diese hohen Wirkungsgrade möglich macht, ist der große Spielraum, der die optimale Anpassung des fundamentalen Bandabstandes  $E_g$  durch Legierung der vier ternären Verbindungen  $CuInSe_2$ ,  $CuGaSe_2$ ,  $CuInS_2$  und  $CuGaS_2$  an das Sonnenspektrum ermöglicht [11, 12, 13]. Dabei bleibt auf kristalliner Ebene die elementare Chalkopyritstruktur für nahezu alle Zusammensetzungen des Legierungssystems erhalten.

Experimentelle Untersuchungen haben inzwischen gezeigt, dass wegen der hohen Rekombinationsverluste, die an den Grenzflächen der  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Absorberschicht innerhalb der Solarzelle auftreten, eine in der Tiefe gleichbleibende Bandlücke nicht zu höchsten Wirkungsgraden führen kann [14, 15]. Zur Kompensation solcher Rekombinationsverluste hat sich in Folge dessen die Optimierung der tiefenabhängigen Zusammensetzung der Legierung innerhalb einer Einzelzelle als sehr fruchtbarer Ansatz erwiesen, wie durch Rekordwirkungsgrade im  $18\%$ -Bereich belegt wird [4, 16]. Während zu elektrischen Eigenschaften von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Solarzellen zahlreiche Untersuchungen vorliegen [17, 18, 19, 20, 21, 22], ist die schlüssige Beschreibung der strukturellen Eigenschaften vergleichsweise lückenhaft. Insbesondere stützt sich die Quantifizierung solcher tiefenabhängiger Zusammensetzungsgradienten bisher hauptsächlich auf Ionenstrahlmethoden, die grundsätzlich nicht zerstörungsfrei arbeiten und außerdem die Zusammensetzung der Oberfläche selbst beeinflussen können. Elektronenstrahlmethoden, die häufig an Bruchkanten durchgeführt werden, sind weniger invasiv, führen aber zu keinen gemittelten, sondern stark lokalen und ungenaueren Ergebnissen. Zwar gibt es einzelne Studien [23, 24], die an ausgewählten Proben Fragen der tiefenabhängigen Zusammensetzung zu klären versuchen, aber es gibt bisher keine Methode, mit der eine systematische, zerstörungsfreie Tiefenprofilierung und gleichzeitig eine Qualitätsprüfung des strukturellen Aufbaus einer  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschicht möglich ist.

In der vorliegenden Arbeit wird aufgrund dieser Probleme die Anwendung der Röntgenbeugung bei streifendem Einfall (in dieser Arbeit abgekürzt durch: GIXRD, Grazing Incidence X-Ray Diffraction) in Bezug auf die Analyse von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten umfassend untersucht. Die Absorptionsverhältnisse erlauben bei steilem Einfallswinkel eine bis zu  $5 \mu\text{m}$  dicke

## 1 Einleitung

$Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Schicht bis zum Rückkontakt vollständig zu durchleuchten. Durch Verkleinerung des Einfallswinkels kann die effektive Eindringtiefe in die Schicht begrenzt werden, wodurch die gemessenen Röntgenspektren zunehmend oberflächensensitiv werden. Tiefenabhängige Zusammensetzungsänderungen können in den Beugungsspektren komplexe und teilweise stark verbreiterte Reflexformen erzeugen. Infolge unterschiedlicher Absorptionsverhältnisse, welche bei verändertem Einfallswinkel zu einer anderen Gewichtung von Strahlungsbeiträgen aus unterschiedlichen Tiefen führen, können Spektren, die unter verschiedenen Einfallswinkeln gemessen wurden, im Vergleich untereinander stark abweichende Reflexformen aufweisen. Die einfallswinkelabhängige Ausformung der Reflexe enthält also implizit ein Abbild der vorhandenen Zusammensetzungstiefenprofile. Wenn diese Informationen mit einer geeigneten Methode zugänglich gemacht werden können, sind gleichzeitig über die strukturellen Eigenschaften der Dünnschicht (Kristallitgröße, Einphasigkeit usw.) und ihrer Zusammensetzung in der Tiefe Aufschlüsse zu erhalten.

Es gibt im Wesentlichen zwei Strategien, die in den Spektren enthaltene Information als Tiefenprofil aufzuschlüsseln. Die eine Methode besteht in der Dekomposition und genauen Analyse der gemessenen Beugungsspektren. Ballard und Predecki versuchten auf dieser Grundlage die Entfaltung einfallswinkelabhängiger Parameterprofile [25, 26]. Die dafür eingesetzte Transformation gilt indes nur für Dünnschichten, die selbst bei großen Einfallswinkeln die gesamte Strahlung absorbieren. Dies ist aber bei  $CuInSe_2$ -Dünnschichten mit typischen Schichtdicken um  $2\ \mu\text{m}$  praktisch nie der Fall.

Die andere Methode wurde in dieser Arbeit genutzt. Sie beruht auf einer Simulation der gemessenen Beugungsspektren. Im Prinzip wird hier der umgekehrte Weg beschritten. Anstatt alle geometrischen, apparate- und probenbedingten Effekte mittels Rechnung und Entfaltung aus den gemessenen Spektren herauszufiltern, werden sie in einem geeigneten Modell mit einbezogen, um die einfallswinkelabhängig gemessenen Spektren zu simulieren. Über ein Schichtenabsorptionsmodell können so die verschiedensten Tiefenprofile als freie, verfeinerbare Eingangsparameter in die Modellierung einbezogen werden. Mit der entwickelten Modellierungsmethode ist somit die zerstörungsfreie und tiefenabhängige Untersuchung struktureller Eigenschaften von Dünnschichten möglich. Im Vordergrund stehen dabei die Tiefenprofilierung der Elementverteilung und die Untersuchung der strukturellen Beschaffenheit der Oberfläche. Aber auch andere Tiefenprofile, wie das der Kristallitgröße oder das der Orientierung, werden in Betracht gezogen.

An mehreren Beispielen wird gezeigt, dass es möglich ist, komplizierte, über die Tiefe der ganzen Schicht verteilte Zusammensetzungsänderungen sowohl für den Austausch von  $Se$  durch  $S$  als auch den von  $In$  durch  $Ga$  quantitativ zu beschreiben. Die zur Oberfläche hin zunehmende Empfindlichkeit erlaubt darüber hinaus, Zusammensetzungsänderungen zu untersuchen, die sich nur über einen Bruchteil der Schichtdicke von der Oberfläche in die Tiefe erstrecken. So wird am Ende dieser Arbeit der Nachweis einer  $Cu$ -verarmten Oberfläche bei  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Dünnschichten erbracht sein, was ein entscheidender Fortschritt in Bezug auf das Verständnis der mit  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Absorbern gebildeten Heterokontakte ist.

Insgesamt steht mit der in dieser Arbeit entwickelten Modellierungsmethode ein Werkzeug zur Verfügung, das die systematische Optimierung von Zusammensetzungsgradienten ermöglicht. Es macht Strukturmodelle von  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Dünnschichten überprüfbar, wodurch sich vielfältige

Möglichkeiten ergeben, die komplizierten Wachstumsprozesse zu untersuchen und zu verstehen.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 werden die elektronischen Eigenschaften von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  im Hinblick auf die Verknüpfung mit den strukturellen Eigenschaften beschrieben. Insbesondere wird auf den Einfluss des Herstellungsverfahrens und die wichtigsten Methoden der Tiefenprofilierung der Elementverteilung eingegangen. Kapitel 3 bespricht alle relevanten strukturellen Aspekte des  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Materialsystems. Im Hinblick auf die Modellierung von Beugungsspektren spielt die genaue Kenntnis der Gitterkonstante als Funktion der Zusammensetzung eine zentrale Rolle. In Kapitel 4 wird die GIXRD-Methode genau beschrieben und Kapitel 5 liefert materialspezifische Daten, die für die Berechnung der Absorption von Röntgenstrahlen in  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  benötigt werden. Darüber hinaus werden die an den Beugungsspektren angewendeten Auswertemethoden erklärt. Kapitel 6 stellt an verschiedenen Beispielen die Möglichkeit vor, mit GIXRD qualitative Tiefenprofile zu gewinnen. Ebenso werden experimentelle Voruntersuchungen an dünnsten Schichten besprochen, die für die Modellierung von zentraler Bedeutung sind. In Kapitel 7 wird der aktuelle Stand der Literatur zum Thema GIXRD und Tiefenprofilierung referiert, um darauf aufbauend den Ansatz der Modellierungsmethode dieser Arbeit zu beschreiben. Es werden alle für die GIXRD-Methode wichtigen Effekte diskutiert und die sich daraus ergebenden Randbedingungen erörtert. Es folgt die mathematische Formulierung der Modellierungsrechnung. Kapitel 8 stellt Modellierungsergebnisse und Messungen an verschiedenen gradierten  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten gegenüber. Hier wird auch gezeigt, dass *In*-reiche  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Dünnschichten an der Oberfläche *Cu*-verarmt sind. Abschließend wird ein kurzer Ausblick gegeben, der den Umfang der Möglichkeiten dieser Modellierungsmethode skizziert.

## 2 Elektronische Eigenschaften von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten

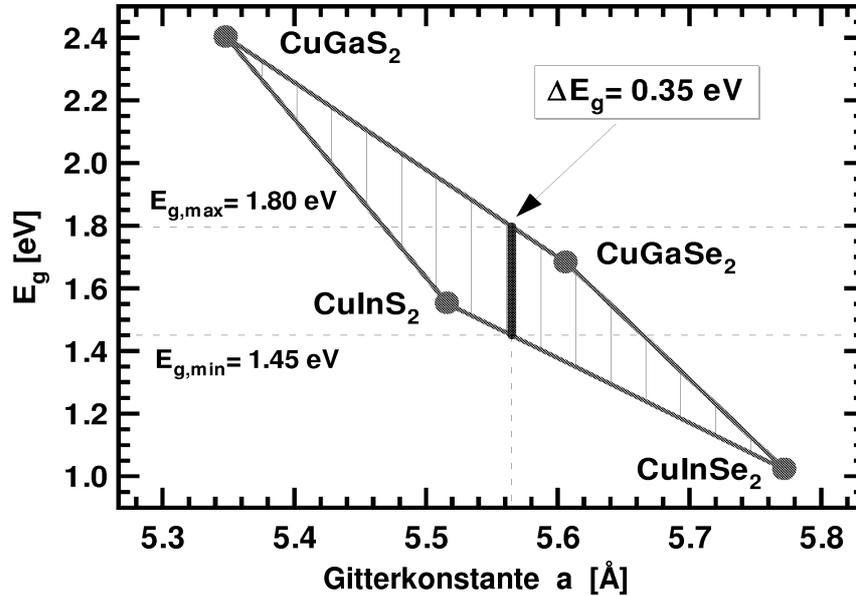
Dieses Kapitel beschreibt den Hintergrund und aktuellen Stand der Literatur, vor dem die strukturellen Untersuchungen dieser Arbeit einzuordnen sind. Dass hierbei im Wesentlichen die elektronischen Eigenschaften von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten im Vordergrund stehen, liegt in der Natur der Sache: Die Gitterkonstante und der fundamentale Bandabstand sind eng miteinander verknüpfte Größen. Es werden deshalb zu Beginn die Optimierungskriterien von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Absorbern beschrieben, die auf der Modifizierung des Bandabstandes in der Tiefe beruhen. Da der Abscheidungsprozess von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten einen entscheidenden Einfluss auf die Elementverteilung in der Tiefe haben kann, ist eine Diskussion des Wachstumsprozesses im Anschluss unumgänglich. Im Weiteren wird auf die Besonderheiten der  $Cu$ -Verarmung der Oberfläche an  $In$ -reich gewachsenen Dünnschichten eingegangen. Über die Diskussion einer gitterangepassten Bandgradierung im  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -System begründet das Kapitel am Schluss das Thema dieser Arbeit: die strukturelle Untersuchung von tiefenveränderlichen Dünnschichten.

### 2.1 Vom homogenen Absorber zum ‘Bandgap-Engineering’

**Optimierung von ternären  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Solarzellen.** Am Anfang der Entwicklung versuchte man zunächst, die reinen ternären Verbindungen zu optimieren. Dabei waren mit Einzelzellen aus  $CuInSe_2$  Wirkungsgrade bis zu 15% zu erreichen. Der derzeit beste Wirkungsgrad für  $CuInS_2$  beträgt 11,4% [27, 28], gefolgt von  $CuGaSe_2$  mit 9,3%. Das reine  $CuGaS_2$  ist aufgrund des zu hohen Bandabstandes von vornherein für Solarzellen-Anwendungen ungeeignet. Eine Optimierung der Absorbermaterialien  $CuInSe_2$ ,  $CuInS_2$  und  $CuGaSe_2$  selbst, die sich im Wesentlichen auf den Wachstumsprozess beschränkt, führte bisher nicht zu besseren Ergebnissen. Erst durch die Legierung dieser vier ternären Eckverbindungen war es möglich, höhere Wirkungsgrade zu erzielen. Hierbei hat die Anpassung der Bandlücke an das Sonnenspektrum einen entscheidenden Einfluss.

**Bandlücke und Gitterkonstante.** Die Grenzen, innerhalb derer der Bandabstand durch Änderung der Zusammensetzung variabel ist, sind in Abb. 2.1 wiedergegeben. Dort ist die fundamentale Bandlücke  $E_g$  gegenüber der Gitterkonstanten  $a$  aufgetragen.

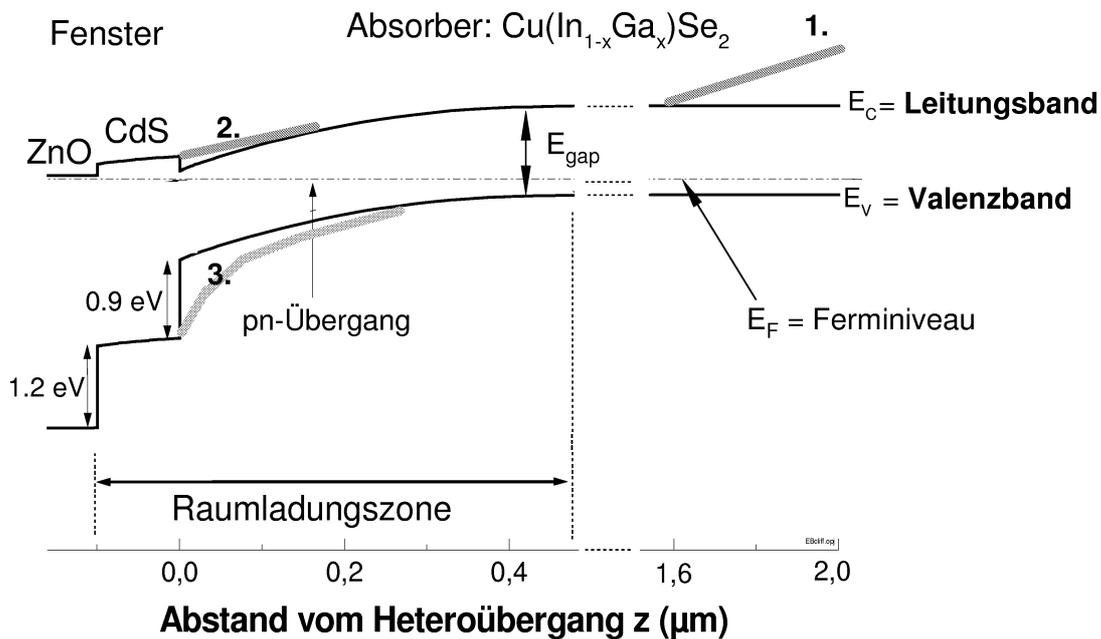
Der für eine Einzelzelle für das Sonnenspektrum (AM 1.5) optimale Bandabstand liegt bei rein strahlender Rekombination bei  $\sim 1.42$  eV [29]. Dieser kann sowohl durch Legierung von  $CuInSe_2$  mit  $CuInS_2$  als auch von  $CuInSe_2$  mit  $CuGaSe_2$  eingestellt werden. Die Darstellung in Abb. 2.1 macht zudem deutlich, dass die strukturellen und elektronischen Eigenschaften im  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystem eng miteinander verknüpft sind.



**Abbildung 2.1:** Zusammenhang von Gitterkonstante  $a$  und fundamentaler Bandlücke  $E_g$  im  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ -Legierungssystem. Ist es möglich, die Zusammensetzung in der Tiefe einer Absorberschicht entlang einer Vertikalen zu verändern, können auf diese Weise Gradierungen der Bandlücke erzeugt werden, die keine nennenswerte Gitterfehlpassung verursachen.

**$\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen.** Werden nur die beiden Verbindungen  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  legiert, können bei moderatem  $\text{Ga}$ -Gehalt Wirkungsgradsteigerungen erzielt werden, die deutlich über den Maximalwirkungsgraden von  $\text{CuInSe}_2$ - und  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzellen liegen. Inzwischen stellte sich heraus, dass es einen optimalen  $\text{Ga}$ -Anteil in der Legierung gibt [30], welcher aber nicht automatisch zu Solarzellen mit höchsten Wirkungsgraden führt. Der Prozess des Dünnschichtwachstums hat entscheidenden Einfluss auf die Qualität des Absorbermaterials. So gibt es Wachstumsprozesse, die durch ihre Dynamik zu einer für die Solarzelle günstigen Tiefenverteilung des  $\text{Ga}$  führen. Experimentelle Untersuchungen haben inzwischen gezeigt, dass wegen der hohen Rekombinationsverluste, die an den Grenzflächen der  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ -Absorberschicht innerhalb der Solarzelle auftreten, eine in der Tiefe gleichbleibende Bandlücke nicht zu höchsten Wirkungsgraden führen kann [14, 15]. Zur Kompensation solcher Rekombinationsverluste hat sich in Folge dessen die Optimierung der tiefenabhängigen Zusammensetzung der Legierung innerhalb einer Einzelzelle als sehr fruchtbarer Ansatz erwiesen, wie durch Rekordwirkungsgrade im 18%-Bereich belegt wird [4, 16] und durch theoretische Betrachtungen bestätigt wird [31]. Der Versuch, über gezielte Veränderungen des Bandverlaufes Rekombinationsverluste innerhalb der Solarzelle zu minimieren, ist nicht neu. Bereits 1977 untersuchte Sutherland in Computersimulationen die elektrischen Eigenschaften von gradierten Heterostrukturen [32]. Für  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Systeme sagte er Wirkungsgrade bis 21% voraus. Bereits 1985 wurde von einer  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Solarzelle mit 19% Wirkungsgrad berichtet [33].

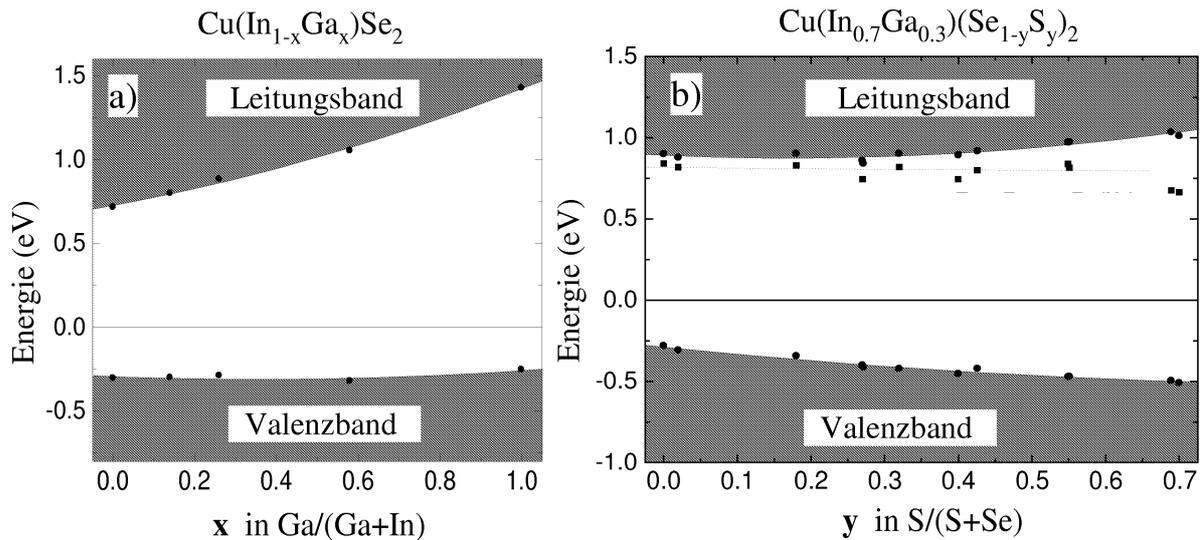
**Graduelle Bandverläufe.** Im Folgenden sollen einige der Ideen, die für einen veränderten Bandverlauf sprechen, erläutert werden: In Abb. 2.2 ist das Banddiagramm einer  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzelle gegenüber der Schichttiefe  $z$ , gemessen vom Heteroübergang, schematisch dargestellt [34]. Während das Volumenmaterial ein p-Leiter ist, tritt bereits ohne Fensterschicht ( $ZnO$  und  $CdS$ ) dicht unterhalb der Oberfläche eine Typinvertierung auf [35]. Der pn-Übergang befindet sich somit noch in der Absorberschicht und nicht an der defektreichen Grenzfläche. Zur Optimierung der Einzelzellen kommt zum einen das an Silizium-Solarzellen erprobte und bewährte Rückseitenfeld ('Back-Surface-Field') zum Einsatz [36], die Anhebung des Leitungsbandes am Rückkontakt (1. in Abb. 2.2). Damit



**Abbildung 2.2:** Banddiagramm einer kompletten  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzelle. Links liegt der transparente leitende Frontkontakt aus  $ZnO$ . Es folgt der Heteroübergang vom  $CdS$  zum  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Absorber. Bei offenen Klemmen sind die Bänder verbogen. Die Raumladungszone erstreckt sich nur über das obere Drittel der Absorberschicht. Durch Gradierungen im Leitungs- oder Valenzband können unter anderem Rekombinationsverluste an den Grenzflächen einer Solarzelle verringert werden.

wird vor allem die Rekombination an Grenzflächendefekten des Rückkontaktes stark unterdrückt [37]. Zum anderen wurde durch Versuchsreihen deutlich, dass mit einer leichten Anhebung des Bandabstandes an der Grenzfläche zum Heteroübergang (2. in Abb. 2.2) die dort auftretenden Rekombinationsverluste verringert werden können. Optimierungen dieser Art, welche im Wesentlichen auf die Vermeidung von Verlusten abzielen, werden unter dem Begriff 'Bandgap-Engineering' zusammengefasst, welches in jüngster Zeit in Bezug auf  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Solarzellen ein sehr aktuelles Forschungsthema geworden ist [15, 38, 39, 40]. Durch solche Optimierungen konnte der Wirkungsgrad einer  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Einzelzelle auf 18.8% gesteigert werden [4].

**Getrennte Manipulation von Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum.** Die gezielte ortsabhängige Veränderung des Bandabstandes wird erst durch die unterschiedlichen Wirkungen von  $Ga$  und  $S$  in der  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindung auf das relative Niveau von Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum möglich. In Abb. 2.3 a) und b) sind die Bandverläufe in Abhängigkeit des  $Ga$ - und  $S$ -Gehaltes dargestellt [39, 41, 42, 43]. Die Untersuchungen am pen-



**Abbildung 2.3:** Zusammensetzungsabhängige Valenzband- und Leitungsbandoffsets im  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystem: a) für die Legierung von  $CuInSe_2$  und  $CuGaSe_2$ , b) für die Legierung von  $CuIn_{0.3}Ga_{0.7}Se_2$  und  $CuIn_{0.3}Ga_{0.7}S_2$ .  $Ga$ -Zugabe bewirkt eine Anhebung des Leitungsbandminimums und  $S$ -Zugabe hauptsächlich eine Absenkung des Valenzbandminimums.

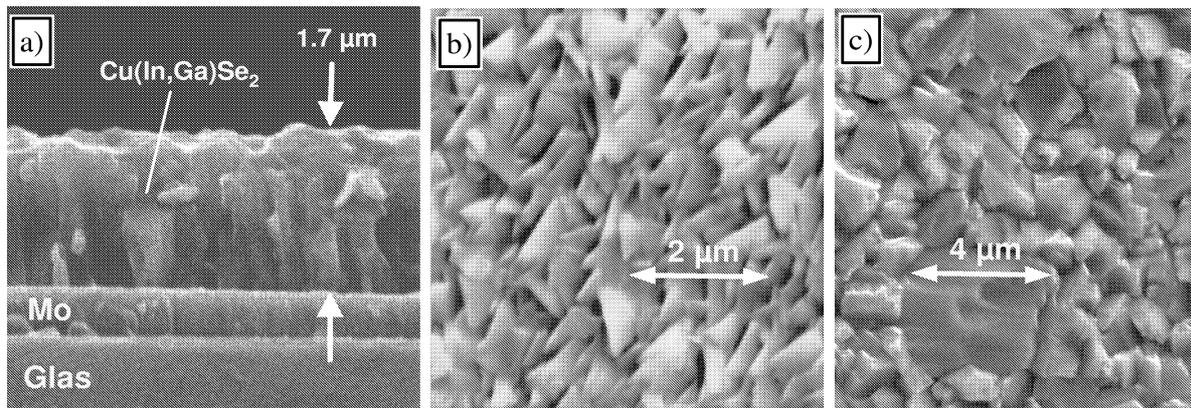
tenären  $CuIn_{0.3}Ga_{0.7}S_{2-2y}Se_{2y}$  bestätigten die bis dahin nur theoretisch vorliegenden Ergebnisse [44], dass  $Ga$  hauptsächlich das Leitungsbandminimum beeinflusst und  $S$  einen verstärkten Einfluss auf das Valenzbandmaximum hat. Damit ist das ‘Rezept’ für eine durch Bandgapgrading optimierte Solarzelle verständlich. Der  $Ga$ -Gehalt muss am Rückkontakt sehr hoch sein und sollte zur Raumladungszone hin auf ein Minimum abfallen, um dann wieder leicht zur Heterogrenzfläche hin anzusteigen. Man spricht von einer gradierten Solarzelle mit einem V-Profil des  $Ga$ -Gehaltes [40, 45, 46].

## 2.2 Wachstum

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten wurden ausschließlich durch physikalisches Verdampfen im Hochvakuum hergestellt (PVD). Bei dem angewandten Verfahren der Co-Verdampfung werden alle Elemente gleichzeitig angeboten, woraufhin sich auf dem geheizten Substrat die gewünschte Verbindung bildet [12]. Der Einbau der Metalle erfolgt gemäß den in der Dampfphase gegebenen Raten. Die Chalkogene ( $Se$ ,  $S$ ) werden in großem Überschuss angeboten. Durch gezielte

Variation der Metallraten bzw. durch Veränderung der Partialdrücke von  $S$  und  $Se$  wird Bandgap-Engineering möglich. Um die gewünschten Veränderungen im Sinne des beschriebenen V-Profiles zu erzielen, müssen also nur die Raten von  $Ga$  und  $In$  variiert werden, während die Raten von  $Cu$  und  $Se$  konstant gehalten werden. Da die Abscheidung während des ganzen Wachstums einphasig verläuft, wird ein solcher Co-Verdampfungsprozess auch als Ein-Phasen-Prozess bezeichnet. Neben der gezielten Manipulation des  $In$ - $Ga$ -Verhältnisses sind bei der Abscheidung der  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschicht jedoch weitere Randbedingungen zu erfüllen.

**Integrale  $In$ -reiche Stöchiometrie.** Für solarzellentaugliches Material muss die integrale Stöchiometrie einer  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Absorberschicht immer einen leichten  $In$ - $Ga$ -Überschuss aufweisen [47]. Bei leichtem  $Cu$ -Überschuss kommt es zur Sekundärphasenbildung:  $Cu_xSe$  und  $Cu_xS$  segregieren an den  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Korngrenzen, und die Dünnschicht kann durch die sehr gute Leitfähigkeit der Segregationen kurzgeschlossen werden [48, 49]. Dabei können, wie die Vielzahl sequentieller Prozessführungen dokumentiert [50, 51], während des Wachstums durchaus mehrere Phasen koexistieren, bevor zu Prozessende einphasiges  $In$ - $Ga$ -reiches Material entsteht. Aus einer  $Cu$ -reichen<sup>1</sup> Schicht, die neben  $Cu(In,Ga)Se_2$  auch noch Sekundärphasenanteile enthält, kann durch fortgesetzten Einbau von  $In$  und  $Ga$  eine  $In$ - $Ga$ -reiche Schicht werden und umgekehrt. Allerdings,



**Abbildung 2.4:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten. a) Bruchkante einer  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Schicht auf einem Glas/Mo-Substrat. b) Oberfläche einer ausschließlich  $In$ -reich gewachsenen Dünnschicht. c) Oberfläche einer  $In$ -reichen Dünnschicht, die während eines Drei-Phasen-Prozesses eine  $Cu$ -reiche Wachstumsphase durchlaufen hat.

und das ist das Besondere am  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ , hinterlässt eine  $Cu$ -reiche Wachstumsphase deutliche Spuren im morphologischen Aufbau der Dünnschichten [47]. Die durchschnittliche Kristallitgröße nimmt zu, und das Aussehen der Oberfläche wird stark verändert, wie in Abb. 2.4 b) und c) zu erkennen ist. Entscheidend für weitere Optimierungen war die Erkenntnis, dass die elektrischen Ei-

<sup>1</sup> Da eine  $CuInSe_2$ -Verbindung einen  $In$ -Überschuss toleriert, nicht aber einen  $Cu$ -Überschuss, d.h. mehr als 25 At.%, gibt es eigentlich keine 'Cu-reichen'  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Proben. Bei  $Cu$ -reichem Wachstum segregiert auf stöchiometrischem  $Cu(In,Ga)Se_2$  u.a. die  $Cu_2Se$ -Sekundärphase. Bei integraler EDX-Messung kann dann ein  $Cu$ -Anteil größer als 25 At.% gemessen werden. Solche Proben werden in dieser Arbeit als 'Cu-reich' bezeichnet.

genschaften von Dünnschichten, die eine Cu-reiche Wachstumsphase durchlaufen haben, im Vergleich zu In-reich gewachsenen deutlich besser sind [52, 53].

**Drei-Phasen-Prozess.** Aufgrund dieser Beobachtung wurde der sogenannte Drei-Phasen-Prozess (3P-Prozess) von Gabor [45, 54] entwickelt und optimiert. Die Abscheidung erfolgt dabei durch PVD in drei Stufen. Zuerst wird bei niedriger Substrattemperatur eine  $(In, Ga)_2Se_3$ -Precursorschicht abgeschieden. Danach wird nur Cu und Se angeboten. Cu diffundiert in die Precursorschicht ein, während gleichzeitig die Substrattemperatur stark erhöht wird, was den Diffusionsprozess begünstigt. Wenn der nominale Cu-Anteil der stöchiometrischen  $Cu(In, Ga)Se_2$ -Verbindung erreicht ist, kommt es bei hoher Substrattemperatur ( $> 500^\circ$ ) zu einer spontan einsetzenden Rekristallisation der gesamten Schicht. Durch die vorhandenen, quasi als Flussmittel [48] agierenden,  $Cu_xSe$ -Sekundärphasenanteile können größere kristalline Bereiche entstehen. Im dritten Schritt wird wieder nur In, Ga und Se angeboten, um das überschüssige Cu der Segregationen zu verbrauchen. Diese Prozessführung erweist sich als erstaunlich stabil, und bei Substrattemperaturen oberhalb  $450^\circ\text{C}$  ist die Bildung von einphasigem Material immer gewährleistet [55]. Allerdings hat der 3P-Prozess, wie auch alle anderen Prozesse mit Cu-reicher Wachstumsphase, gegenüber einem In-reichen Ein-Phasen-Prozess den entscheidenden Nachteil, dass die Kontrolle über den In-Ga-Einbau und das gezielte Erzeugen von Gradienten in der Schicht durch die Rekristallisation und die starken Diffusionsprozesse der zweiten Phase teilweise verloren geht [21, 56]. Die Optimierungen des angestrebten V-Profiles werden damit aufgrund der Komplexität des Wachstumsprozesses deutlich erschwert. In Abb. 2.5 sind die Strom-Spannungs-Kennlinie und die Leistungsdaten der bisher besten am Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart (*ipe*) hergestellten  $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle dargestellt. Dieser *ipe*-interne und bisher europaweite Wirkungsgradrekord entstand im Rahmen der präparativen Arbeiten zu dieser Dissertation durch Optimierung des 3P-Prozesses [57]. Wodurch es nun im 3P-Prozess konkret zur Ausbildung von elektrisch besonders hochwertigem Solarzellenmaterial kommt, wird zurzeit in der Fachwelt kontrovers diskutiert [24, 58]. Zweifellos lässt eine Rekristallisation, die beim Übergang zu Cu-reichem Wachstum spontan einsetzt, noch einige grundlegende Fragen offen.

## 2.3 Cu-arme Oberfläche

Ein ebensolches Phänomen ist die Tatsache, dass die Oberfläche In-reich gewachsener  $Cu(In, Ga)Se_2$ -Schichten<sup>2</sup> immer einen deutlich geringeren Cu-Anteil aufweist als das Volumenmaterial selbst. Diesen Sachverhalt haben Schmid *et al.* bereits 1993 an einer ganzen Reihe unterschiedlich gewachsener Proben durch Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) nachgewiesen [35]. Die dabei gefundene Zusammensetzung der Oberfläche entspricht der Stöchiometrie der sogenannten 1:3:5-Phase von  $CuIn_3Se_5$  [59, 60]. Über eine kristallografisch vom  $CuInSe_2$ -Volumenmaterial verschiedene Oberflächenphase ( $\beta$ - $CuInSe_2$ ,  $\delta$ - $CuInSe_2$ ) wurde in den folgenden Jahren viel spekuliert [61, 62, 63, 64]. Elektrisch ist  $CuIn_3Se_5$  n-leitend, wenn auch mit verminderter Ladungsträger-

<sup>2</sup> Dies ist unabhängig vom Auftreten Cu-reicher Sekundärphasen während des Abscheidungsprozesses.

**I-V Record** AM 1.5 global, 1000 W/m<sup>2</sup>, 25 °C **Date:** 08.05.2001

**Identification :**

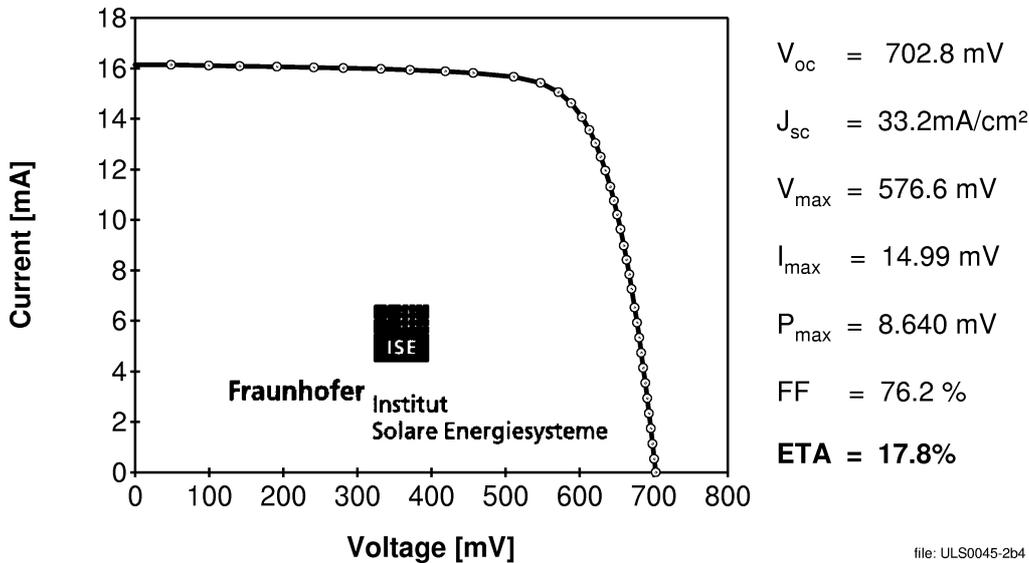
0045-2b-4

**Manufacturer :**

IPE Stuttgart

**Customer :**

IPE / I. Kötschau  
G. Hanna



**Abbildung 2.5:** Strom-Spannungs-Kennlinie und Leistungsdaten einer  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzelle mit 17.8% Wirkungsgrad. Der Wirkungsgrad der Rekordzelle wurde am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (Freiburg) bestätigt.

dichte [43]. Eine dünne  $CuIn_3Se_5$ -Schicht, welche sich - aus bisher unbekanntem Gründen - an der Oberfläche von  $In$ -reich gewachsenem  $CuInSe_2$  bildet, würde zum Bild einer natürlich auftretenden Typ-Inversion von  $CuInSe_2$  an der Oberfläche passen. Jedoch konnte eine getrennt vorliegende Oberflächenphase bis heute nicht strukturell nachgewiesen werden. Bekannt und systematisch untersucht wurden eine Vielzahl von verwandten Phasen wie  $CuIn_4Se_7$ ,  $CuIn_5Se_8$  und eben auch  $CuIn_3Se_5$ . Jedoch liegen diese entweder einphasig oder als Einkristalle vor [65]. Über den strukturellen Aufbau der obersten 30 nm einer  $In$ -reich gewachsenen  $CuInSe_2$ -Schicht ist für polykristallines Material sehr wenig bekannt. Offensichtlich ist auch die nachgewiesene Beweglichkeit von  $Cu$  in der  $CuInSe_2$ -Struktur ein nicht zu vernachlässigender Faktor, wenn das Entstehen einer  $Cu$ -armen Oberfläche zu erklären ist [66, 67]. Hinzu kommt noch die in  $In$ -reichem Material vorherrschende Tendenz, bei  $Cu$ -Mangel einen neutralen Defektkomplex zu bilden ( $Cu$ -Leerstellen zusammen mit  $In$  auf  $Cu$ -Stelle) [67, 68]. In Modellen, die das elektrische Verhalten von  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzellen beschreiben, wird von einer  $Cu$ -armen Oberflächendefektschicht gesprochen [15, 67], welche Voraussetzung für effiziente  $CuInSe_2$ -Solarzellen ist. Die Schwierigkeiten, verlässliche Aussagen über die Beschaffenheit und Funktion der  $CuInSe_2$ -Oberfläche in Solarzellen zu treffen, vervielfachen sich, wenn die Effekte von Luftsauerstoff, dem die Absorberschicht nach der Abscheidung zwangsläufig

ausgesetzt wird, einbezogen werden [58, 69, 70]. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die *Cu*-Verarmung der Oberfläche experimentell mit oberflächenanalytischen Methoden nachgewiesen und mit elektronischen Messungen [71] kompatibel ist. Über das Zustandekommen und den strukturellen Aufbau dieser Oberflächendefektschicht gibt es jedoch nur wenige gesicherte Erkenntnisse [70, 72]. Es ist also eine besondere Herausforderung für die aktuelle Forschung, an *CuInSe<sub>2</sub>* die strukturelle Beschaffenheit *In*-reicher *CuInSe<sub>2</sub>*-Oberflächen zu untersuchen.

## 2.4 Gitterangepasste Bandgradierung

Vor diesem Hintergrund begann ich 1998 am *ipe* damit, die strukturellen Eigenschaften der Oberfläche von *Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>*-Dünnschichten mittels Röntgenbeugung zu untersuchen. Parallel dazu folgte ich der Anregung, Dünnschichten im pentenären Materialsystem *Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>* herzustellen und die Möglichkeit, *Se-S*-Gradienten in die Dünnschichten einzubauen, zu erforschen. Ein Ansatz war die Ausweitung der mit Erfolg demonstrierten *Ga*-Gradierungen der Absorberschicht auf *S*-Gradierungen. Die simultane Anwendung von *In-Ga*- und *Se-S*-Gradienten hat den entscheidenden Vorteil, dass die Zusammensetzung ohne Veränderung der Gitterkonstanten zu variieren ist. Dadurch soll ein möglichst defektarmes Wachstum erzielt werden, welches zu Dünnschichten mit elektrisch hochwertigeren Eigenschaften führt.

**Gitterangepasste Bandgradierung *Cu*-armer Oberflächen.** Ein Versuch, in polykristallinem *Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>* elektrisch aktive Defekte des Kristallbaus durch ein gitterangepasstes Wachstum zu reduzieren, bezieht sich auf die *Cu*-arme Oberfläche der *Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>*-Schicht [73]. Hierbei wurde versucht, durch eine Reduktion des *Ga*-Gehaltes die Abnahme der Gitterkonstante durch die *Cu*-arme Oberfläche zu kompensieren. Der Austausch von *Ga* durch *In* weitet das Gitter nach Abb. 2.1 wieder. Auch wenn die Autoren bei der strukturellen Auswertung ihrer GIXRD-Spektren auf Effekte wie Brechung und Oberflächenrauigkeiten nicht weiter eingehen, waren die Ergebnisse dieses Versuchs ermutigend. Bisher fehlen allerdings genaue Daten über die Ausdehnung der *Cu*-armen Oberflächendefektschicht. Um die Möglichkeiten einer gitterangepassten Bandgradierung zu untersuchen, schien es deshalb zunächst sinnvoller, die Gitteranpassung nicht auf die Oberfläche zu beschränken, sondern die gesamte Tiefe der Dünnschicht einzubeziehen. Da *Cu*-Gradienten in der Tiefe der Absorberschicht unerwünscht und prozesstechnisch kaum realisierbar sind, ist es auch aus diesem Blickwinkel naheliegend, zunächst die simultane Anwendung von *In-Ga*- und *Se-S*-Gradienten zu untersuchen.

***S*-Gradienten.** Walter *et al.* haben das pentenäre Materialsystem an Co-verdampften Dünnschichten untersucht und die prinzipielle Mischbarkeit der *CuInSe<sub>2</sub>*- und *CuInS<sub>2</sub>*-Legierungsanteile nachgewiesen [74, 75, 76, 77]. Die besten Wirkungsgrade von *Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>*-Dünnschichten liegen bei 13.8% [11]. Hergestellt wurden diese Proben in einem Ein-Phasen-Prozess, der jedoch nicht immer zu homogenen Zusammensetzungen geführt hat. Gerade bei einer der besten Zellen konnte durch eine spätere Analyse ein in der Tiefe variierendes *Se-S*-Verhältnis festgestellt werden. Eine gezielte Untersuchung von unterschiedlichen Gradierungen des Anionengitters erfolgte jedoch nur bei Dünnschichten.

filmen, die mit anderen Methoden hergestellt wurden [78, 79]. Bis heute werden nur in sehr wenigen Labors Dünnschichten aus allen fünf Elementen durch Co-Verdampfungsprozesse abgeschieden. Auf diese Art hergestellten Dünnschichten sind nicht zu verwechseln mit Dünnschichten, die mit anderen Verfahren, wie z.B. dem ‘Rapid Thermal Annealing’, hergestellt wurden [51, 80] und bei denen  $S$  in einer Art Nachbehandlung mit der  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Oberfläche reagiert (‘Nachschwefelung’).

**$S$ - und  $Ga$ -Gradienten.** Wird der Ansatz einer gitterangepassten Bandgradierung konsequent verfolgt (vgl. Abb. 2.1), bedeutet dies qualitativ, dass die Oberfläche durch einen erhöhten  $S$ -Gehalt und einen niedrigen  $Ga$ -Gehalt charakterisiert ist. Damit würde den Zusammenhängen aus Abb. 2.3 b) zufolge vor allem das Valenzband nahe der Oberfläche abgesenkt, das Leitungsband jedoch unverändert bleiben (in Abb. 2.2 durch 3. angedeutet). Dadurch lassen sich am Heteroübergang die Verluste durch Rekombination verringern. Zum Rückkontakt hin nimmt dann, gemäß dem Konzept der gitterangepassten Bandgradierung, der  $S$ -Gehalt ab und der  $Ga$ -Gehalt entsprechend zu. Dies bedeutet entsprechend der Abb. 2.3 a) eine Anhebung des Leitungsbandes im Sinne der Forderung nach einem Rückseitenfeld. In der Mitte der Raumladungszone liegt dann bei kleinem  $Ga$ -Gehalt ein mittlerer Bandabstand vor, der dem Sonnenspektrum optimal angepasst sein sollte [46]. Das Ergebnis wäre ein Absorber mit in der Tiefe zunehmendem Bandabstand und einem versetzungsärmeren kristallinen Aufbau.

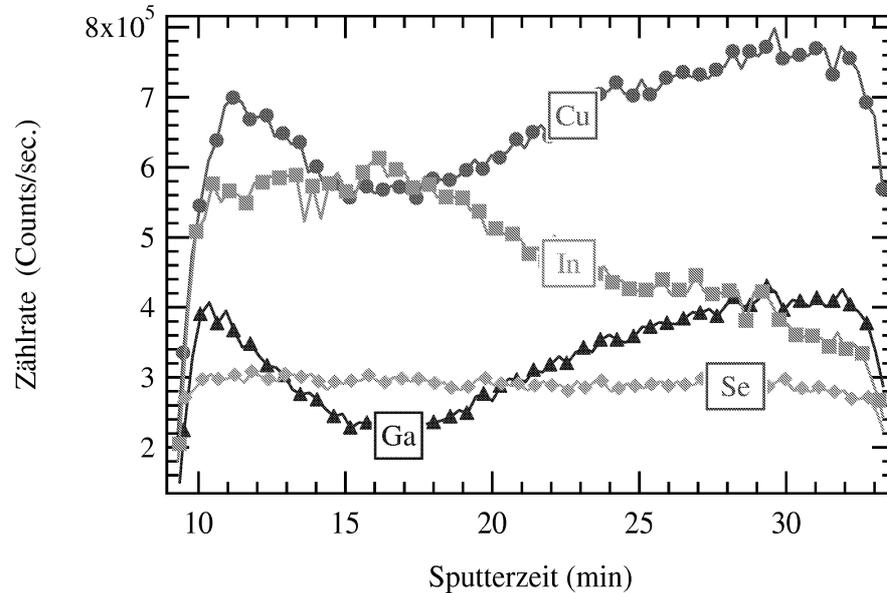
**Prozesstechnische Umsetzbarkeit.** Bevor jedoch mit dem recht weit gesteckten Ziel der Realisierung einer gradierten und gitterangepassten  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Solarzelle begonnen werden konnte, war die Frage zu klären, ob und unter welchen Wachstumsbedingungen  $Se$ - $S$ -Gradierungen in den Dünnschichten eingebaut werden können und ob diese stabil sind [81]. Das war eine große prozesstechnische Herausforderung, da  $S$  sehr flüchtig ist und eine genaue Kontrolle der  $S$ - und  $Se$ -Partialdrücke in der Präparationskammer erhebliche Schwierigkeiten macht [75, 76]. Hinzu kommt, dass ein  $Cu$ -reiches Wachstum in Gegenwart von  $S$  zu Fremdphasen-Segregationen führt, die strukturell nicht mit der  $CuInSe_2$ -Struktur verwandt sind und die elektrischen Eigenschaften sehr nachteilig beeinflussen [82]. Das größte Problem bildet jedoch die Messung des genauen Verlaufes von  $Se$ - $S$ - und  $In$ - $Ga$ -Gradierungen in den Dünnschichten, ohne die eine weiterführende und reproduzierbare Optimierung nicht möglich ist.

## 2.5 Nachweis tiefenabhängiger Zusammensetzungsgradienten

Der Nachweis tiefenabhängiger Zusammensetzungsgradienten ist durch eine ganze Reihe von Ionenstrahl- und Elektronenstrahlmethoden möglich, bei denen teilweise auch oberflächenspektroskopische Methoden eingesetzt werden. Zu den am häufigsten angewendeten Methoden zählt die Sekundärionen-Massenspektrometrie, die im Folgenden genauer beschrieben wird.

**Sekundärionen-Massenspektrometrie.** In dieser Arbeit wurde eine Reihe von Tiefenprofilen mit Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) gemessen [46, 83]. Dabei wird durch Primärionen ein Krater in die Dünnschichten gesputtert und die dabei freigesetzten Sekundärionen in einem Massenspektrometer nachgewiesen. Wird der elementspezifische Detektorstrom über der Sputter-

zeit aufgetragen, ermöglicht dies eine Tiefenprofilierung der Elementverteilung. Abb. 2.6 stellt das mit SIMS gemessene Tiefenprofil der Zusammensetzung desjenigen Absorbermaterials dar, welches



**Abbildung 2.6:** SIMS-Tiefenprofil einer  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Dünnschicht. Die Profile für  $Ga$ ,  $In$  und  $Se$  stimmen nur qualitativ und lassen sich aufgrund von unvermeidbaren Matrixeffekten nicht quantitativ auswerten. Das  $Cu$ -Tiefenprofil ist durch diesen Effekt stark verfälscht.

zu Herstellung der bisher besten am *ipe* prozessierten  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzelle verwendet wurde. Deutlich ist das bereits beschriebene V-Profil des  $Ga$ -Gehaltes zu erkennen. Das  $In$ -Profil verläuft komplementär dazu<sup>3</sup>.  $Se$  ist nahezu konstant, und das  $Cu$ -Profil verläuft parallel zum  $Ga$ -Profil. Auf den ersten Blick scheint alles zu stimmen. Auf den zweiten Blick stellt man fest, dass ein variables  $Cu$ -Signal mit der Forderung nach einer in der Tiefe einheitlichen 1:1:2-Stöchiometrie keinesfalls in Einklang zu bringen ist. Durch die hohe Beweglichkeit von  $Cu$  bei Substrattemperaturen über 400°C [55] werden Abweichungen im  $Cu$ -Gehalt durch Diffusionsprozesse sehr schnell ausgeglichen. Mit sehr großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei dem  $Cu$ -Profil in Abb. 2.6 um ein Messartefakt, das auf Matrixeffekten beruht, nämlich der Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit für ein Element von der Konzentration eines anderen. In diesem Fall, wie auch bei zahlreichen anderen Messungen, ist die  $Cu$ -Empfindlichkeit von der  $Ga$ -Konzentration abhängig. Ohne in die Details zu gehen, ist eine Korrektur des Effektes sehr problematisch und mit großen Fehlern behaftet. Die Genauigkeit der Tiefenprofile wird dadurch jedenfalls nicht signifikant erhöht. Der Nachweis von  $S$  mit SIMS ist ebenfalls von Matrixeffekten begleitet. Da das  $S$ -Signal stark mit dem  $O_2$ -Signal korreliert, können nur die natürlichen Isotope  $^{33}S$  und  $^{34}S$  nachgewiesen werden, die in wesentlich geringeren Konzentrationen vorliegen. Brauchbare Messungen erfordern aufwändige Kalibrierungen und viel Erfahrung. Die hohe Anfälligkeit für Matrixeffekte ist einer der Hauptnachteile von SIMS.

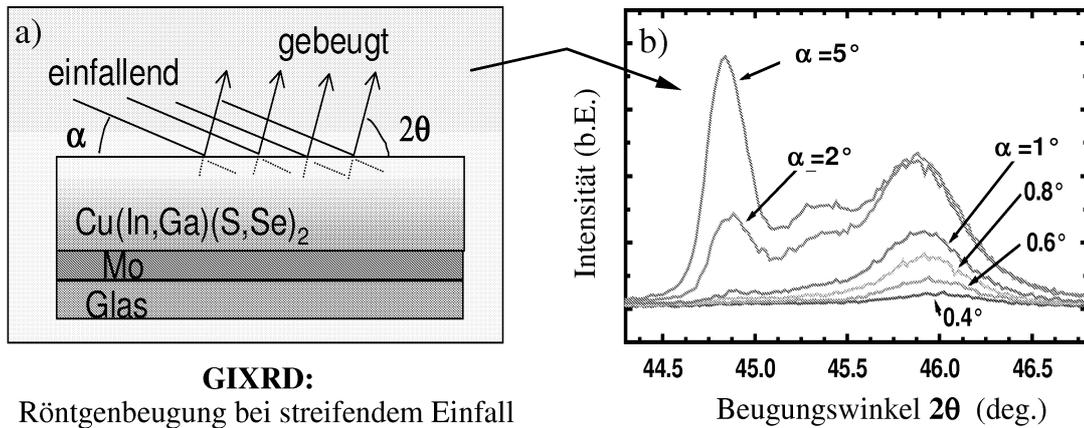
<sup>3</sup> Die Summe aus  $In$  und  $Ga$  sollte von der Tiefe unabhängig sein.

Verlässliche Aussagen über die Zusammensetzung mit einer Genauigkeit, die höher ist als 3-4 At%, ließen sich im Rahmen dieser Arbeit nicht erzielen. Die gemessenen Profile haben also hauptsächlich qualitativen Charakter.

**Alternative Methoden der Tiefenprofilierung.** Unmittelbar mit SIMS verwandt ist die Secondary-Neutral-Mass-Spectrometry (SNMS), bei der nicht die geladenen Sekundärionen sondern, die ebenfalls beim Sputterprozess freigesetzten ungeladenen Teilchen zur quantitativen Elementanalyse herangezogen werden [84]. Dadurch werden die störenden Matrixeffekte weitgehend unterdrückt. Andere Methoden beruhen auf der Oberflächenspektroskopie mit Röntgenstrahlung. Dazu gehören die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) [85]. Die Tiefenauflösung beschränkt sich auf wenige Nanometer [86]. Die Elementverteilung kann aus den Spektren mit brauchbarer Empfindlichkeit im Prozentbereich quantifiziert werden, wobei AES prinzipiell aufgrund differentiell gemessener Spektren etwas genauer ist. Eine Tiefenprofilierung erfolgt durch die Wiederholung von partiellem Absputtern der Oberfläche und anschließender Messung. Obwohl in vielen Arbeiten AES-Tiefenprofile von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten diskutiert werden, wurde bisher wenig zur prinzipiellen Aussagekraft der Tiefenprofile veröffentlicht. Zweifel sind auf jeden Fall angebracht: Da mit AES und XPS an *In*-reichen Proben ursprünglich die *Cu*-arme Oberfläche nachgewiesen wurde, ist die Frage berechtigt, ob die Messungen überwiegend Oberflächeneigenschaften belegen, die von den Volumeneigenschaften verschieden sind. Überdies kann der zum Absputtern eingesetzte Ionenstrahl die Zusammensetzung verändern. Alle bisher genannten Methoden arbeiten jedoch mit einer schichtweisen oder kontinuierlichen Abtragung der Probe und damit grundsätzlich nicht zerstörungsfrei. Deshalb ist die Beeinflussung der gemessenen Tiefenprofile durch den Sputterprozess selbst nicht auszuschließen.

**Energiedispersive Röntgenanalyse an Querschnitten.** Die Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX, Energy Dispersive X-Ray-Analysis) erlaubt bei entsprechender Kalibrierung die Quantifizierung der Zusammensetzung. Mit einer Serie von punktuellen EDX-Messungen an einer Bruchkante der Dünnschicht (wie z.B. in Abb. 2.4 a) dargestellt) ist die orts aufgelöste Bestimmung der Zusammensetzung möglich. Damit steht eine recht grobe und ebenfalls nicht zerstörungsfreie Methode der Tiefenprofilierung zur Verfügung. Die Auflösung und die Empfindlichkeit dieser Methode der Tiefenprofilierung ist relativ schlecht, aber für den Nachweis einer *S*-reichen Oberfläche oder eines *Ga*-reichen Rückkontaktes in der Regel ausreichend [81].

**Röntgenbeugungsmessungen bei streifendem Einfall.** Eine grundlegend andere Methode der Tiefenprofilierung beruht auf der Röntgenbeugung bei streifendem Einfall (GIXRD), welche in dieser Arbeit über eine Modellierung zu einer leistungsfähigen Methode ausgebaut wird. Bei GIXRD wird über den Winkel des einfallenden Röntgenstrahles die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in die Schicht eingestellt. Im Beugungsspektrum erhält man dann eine Superposition von Beugungsanteilen, die aus unterschiedlichen Tiefen stammen und über den jeweiligen Absorptionsweg gewichtet sind. Abb. 2.7 a) stellt die Anordnung schematisch dar, b) zeigt mehrere Messungen des 220-Reflexes von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ , die unter verschiedenen Einfallswinkeln erfolgt sind. Der *S*-Gehalt dieser  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschicht nimmt präparationsbedingt zur Oberfläche hin stark



**Abbildung 2.7:** a) Prinzipskizze der Röntgenbeugung bei streifendem Einfall an  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Dünnschichten. Der Einfallswinkel legt die Tiefensensitivität fest. b) Unter verschiedenen Einfallswinkeln aufgenommene Beugungsspektren des 220/204-Reflexes einer gradierten  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Dünnschicht.

zu. Diese Information ist in der Serie von einfallswinkelabhängigen Röntgenbeugungsmessungen implizit enthalten. Eine stark *S*-reiche Verbindung weist nach Abb. 2.1 eine kleinere Gitterkonstante auf, als eine *Se*-reiche Verbindung. Dementsprechend erscheinen die Beugungsreflexe verschiedener Legierungsanteile an unterschiedlichen Positionen im gemessenen Spektrum. Die drei Maxima des 5°- und 2°-Spektrums von Abb. 2.7 b) gehören also nicht zu unterschiedlichen kristallografischen Phasen, sondern können als unterschiedliche Legierungsanteile innerhalb einer kristallografischen Phase interpretiert werden. Neben den sehr ausgeprägten Veränderungen zwischen den 5°- und 2°-Spektrums einerseits und dem 1°-Spektrum andererseits tritt außerdem bei kleinen Einfallswinkeln (0.4°-1°) eine Reflexverschiebung zu höheren Beugungswinkeln auf, welche mit einer *Cu*-armen Oberflächendefektschicht in Verbindung gebracht werden kann [24, 39, 73].

Die Beugungsspektren weisen also eine klare Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Tiefe nach. Allerdings haben diese Auswertungen bisher nur qualitativen Charakter, da jedes Beugungsspektrum immer über eine charakteristische Eindringtiefe mittelt. Damit ist eine genaue tiefenabhängige Zuordnung von strukturellen Eigenschaften nicht direkt möglich. Darüber hinaus ist zu beachten, dass bei sehr kleinen Einfallswinkeln Reflexverschiebungen zu größeren Beugungswinkeln auch durch Brechung von Röntgenstrahlung verursacht sein können. Eine genaue Quantifizierung dieses Effektes ist aber wegen des abschwächenden Einflusses einer rauen Oberfläche nicht möglich, wie in Kapitel 7 gezeigt werden wird.

## 2.6 Zusammenfassung

Dieses Kapitel zeigte auf, dass zur Optimierung von Solarzellen aus  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Dünnschichten eine zunehmend genauere Kontrolle der tiefenabhängigen Zusammensetzung erforderlich geworden ist. Darüber hinaus wurde dargestellt, dass sich auch der Wachstumsprozess unmittelbar auf die

## 2 Elektronische Eigenschaften von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten

Elementverteilung in der Tiefe auswirken kann.

Für die kontrollierte Manipulation der Zusammensetzung in der Tiefe gibt es zwei sich ergänzende Ansätze. Zum einen wird versucht, die Bandlücke in der Tiefe der Schicht über die Legierungsanteile so zu variieren, dass die elektrischen Verluste durch Rekombination minimiert werden. Zum anderen kann versucht werden, weitgehend versetzungsarmes Material herzustellen, in dem die Gitterparameter möglichst konstant gehalten werden. Damit soll die Wirkung von elektrisch aktiven strukturellen Gitterdefekten minimiert werden. Es wurde angedeutet, dass im Falle von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  diese Forderungen - zumindest prinzipiell - simultan erfüllbar sind. Das Resultat wäre eine in ihren Rekombinationsverlusten optimierte, gitterangepasste und gleichzeitig in ihrem Bandverlauf variierte Solarzelle.

Um jedoch über die Tiefenabhängigkeit der Zusammensetzung genauen Aufschluss zu erhalten, werden bisher fast ausschließlich Ionen- und Elektronenstrahlmethoden angewendet. Dabei können gerade bei oberflächenempfindlichen Zusammensetzungsgradienten große Messfehler auftreten. Eine Kontrolle der strukturellen Beschaffenheit der Dünnschicht beschränkt sich bei den genannten Methoden zudem nur auf die Zusammensetzung. Die Kontrolle der Gitteranpassung erfordert jedoch eine tiefenabhängige Auswertung der Gitterkonstante in den Dünnschichten. Deswegen wurde auf eine strukturelle Messmethode - GIXRD - zurückgegriffen. Bald stellte sich jedoch heraus, dass zwar grundsätzlich eine Fülle von Informationen in den Spektren vorhanden sind, diese aber nicht so einfach zugänglich waren, wie zunächst angenommen. Die Auswertung der einfallswinkelabhängigen Beugungsspektren war bis dahin nur qualitativ möglich und auch nicht immer eindeutig. Nach und nach kristallisierte sich heraus, dass nur eine Auswertemethode erfolgreich sein wird, die alle - bei GIXRD zusätzlich auftretenden - Effekte mit berücksichtigt. Das Unterfangen, genaue Aussagen aus den Beugungsspektren ableiten zu können, wurde am Ende so umfangreich, dass sich alle weiteren Kapitel dieser Arbeit alleine mit den Grundlagen und der genauen Beschreibung der Modellierungsmethode befassen.

# 3 Strukturelle Eigenschaften von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten

In diesem Kapitel wird der strukturelle Aufbau von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindungen erläutert. Anhand von Diffraktogrammen können die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der ternären Verbindungen  $CuInSe_2$ ,  $CuIn_3Se_5$ ,  $CuGaSe_2$ ,  $CuInS_2$  und  $CuInSe_2$  herausgearbeitet werden. In Abschnitt 3.1.2 wird auf die Eigenschaften von  $Cu$ -armen  $CuIn_3Se_5$  und verwandten Defektchalkopyriten eingegangen. Eine genaue Kenntnis der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist die wichtigste Grundlage für eine Modellierung von Beugungsspektren, durch die später in Kapitel 8 Zusammensetzungstiefenprofile nachgewiesen werden. Deshalb ist eine genaue Untersuchung der Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung im  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystem in Abschnitt 3.3 unentbehrlich. Die Gültigkeit des Vegard'schen Gesetzes wird anhand der verfügbaren Literatur-Daten für das gesamte pentenäre  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystem überprüft. Zum Abschluss wird auf verwandte Phasen von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  eingegangen.

## 3.1 Kristalliner Aufbau von $CuInSe_2$

### 3.1.1 Die Chalkopyrit-Struktur

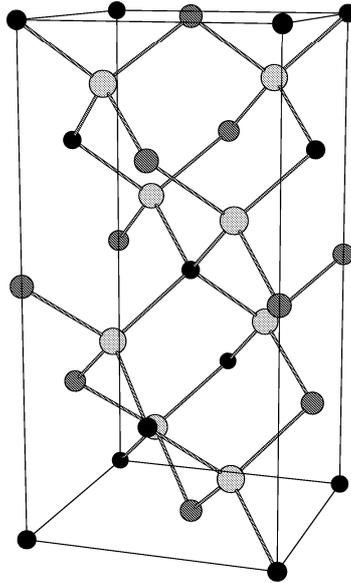
$CuInSe_2$  gehört ebenso wie die verwandten ternären Verbindungen  $CuGaSe_2$ ,  $CuGaS_2$  und  $CuInS_2$  zu der Klasse der Ib-IIIa-VIa<sub>2</sub>-Halbleiter, die in der Chalkopyritstruktur kristallisieren. Abb. 3.1 stellt die Chalkopyritstruktur von  $CuInSe_2$  dar. Diese geht aus der bei II-VI-Halbleitern häufig vorgefundenen Zinkblendestruktur hervor, die bekanntlich aus zwei, um ein Viertel der Raumdiagonale gegeneinander verschobenen, kubisch flächenzentrierten Gittern zusammengesetzt werden kann [87]. Dabei ist das eine Untergitter mit den Elementen der VI. Hauptgruppe (Anionen)<sup>1</sup> und das zweite Untergitter mit Elementen der II. Hauptgruppe besetzt (Kationen). Wenn das Kationengitter in der Chalkopyritstruktur in Gegenwart zweier verschiedener Elemente ( $Cu$ ,  $In$ ) geordnet besetzt werden soll, ist das nur unter Symmetrieverlust und einer Vergrößerung der Einheitszelle möglich. Alle Atome sind zwar in der Chalkopyritstruktur weiterhin tetraedrisch koordiniert, werden aber einer tetragonalen statt kubischen Einheitszelle zugeordnet. Die Raumgruppe der Struktur ist  $I\bar{4}2d$ .

### 3.1.2 Der Defektchalkopyrit $CuIn_3Se_5$

Aus der Chalkopyritstruktur können weitere Strukturen abgeleitet werden. Dabei treten in geordneter Weise  $Cu$ -Leerstellen in der Chalkopyritstruktur auf. Durch weiteren Austausch von  $Cu$  durch  $In$  in den verbleibenden Gitterplätzen entstehen Strukturen mit unterschiedlichen Kationen-Verhältnissen Ia:IIIa. In Kapitel 2 wurde bereits von den Spekulationen über das Vorhandensein der

---

<sup>1</sup> Auch wenn es sich bei vielen II-IV-Halbleitern nicht um ionische Kristalle handelt, erleichtert die Zuordnung von Anionen und Kationen die Beschreibung erheblich.

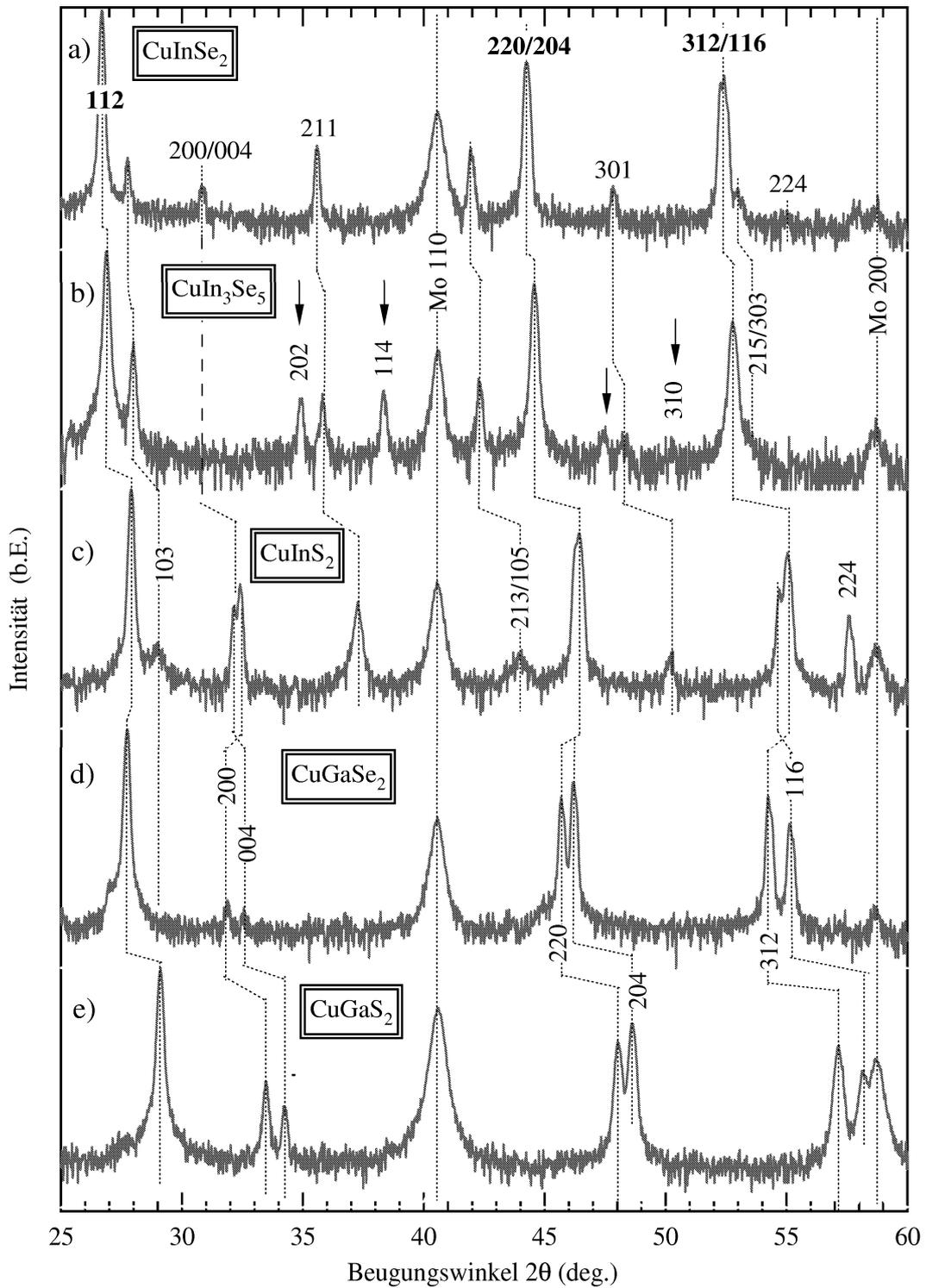


**Abbildung 3.1:** Elementarzelle von  $CuInSe_2$ .  $Cu$  ist an den Tetraederecken und -flächen zu finden (schwarz),  $In$  an den Kanten und Flächen (grau), und  $Se$  ist tetraedrisch innerhalb der Elementarzelle koordiniert (hellgrau).

$CuIn_3Se_5$ -Phase an der Absorberoberfläche berichtet. Diese Phase und weitere Phasen werden auch als Defektchalkopyrite bezeichnet. Eine noch  $Cu$ -ärmere Struktur mit einem Kationen-Verhältnis von 1:5 ist  $CuIn_5Se_8$  [88]. Die Rolle dieser Strukturen bei  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Dünnschicht-Solarzellen ist noch nicht hinreichend erforscht, ihr Auftreten als  $Cu$ -arme Oberflächenphase auf  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Dünnschichten nicht nachgewiesen. Dennoch können sie nicht außer Acht gelassen werden, da die  $Cu$ -Verarmung auch zu einer veränderten Gitterkonstante führt. Einphasig präparierte Defektchalkopyrite können jedoch über die Veränderung der Gitterkonstante bei  $Cu$ -Armut einer  $CuInSe_2$ -Verbindung hilfreichen Aufschluss geben.

### 3.2 Röntgenbeugungsspektren ternärer CIGSSe-Verbindungen

Um die prinzipielle Verwandtschaft aller bisher besprochenen ternären Verbindungen des  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystems hervorzuheben und um strukturelle Besonderheiten diskutieren zu können, sind in Abb. 3.2 a)-e) Röntgenbeugungsspektren von a)  $CuInSe_2$ , b)  $CuIn_3Se_5$ , c)  $CuInS_2$ , d)  $CuGaSe_2$  und e)  $CuGaS_2$  einander gegenübergestellt. Die verwendeten Dünnschichten weisen bis auf kleinste Abweichungen ( $< 1$  At%) die Stöchiometrie der reinen Verbindungen auf. Die Spektren wurden alle unter streifendem Einfall gemessen ( $\alpha = 3^\circ$ ). Um auch kleine Details erkennen zu können, sind die Intensitäten gegenüber dem Beugungswinkel logarithmisch aufgetragen. Genaugenommen handelt es sich bei den Proben um einen Schichtenstapel aus Glas,  $Mo$  und der ternären  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindung. Aufgrund der unvollständigen Absorption der  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Deckschicht sind in den Beugungsspektren auch Reflexe von  $Mo$  sichtbar. Ein wichtiges Merkmal, welches die genaue Übereinstimmung der  $2\theta$ -Offsets der verschiedenen Messungen dokumentiert, ist die in allen



**Abbildung 3.2:** Diffraktogramme von ternären Verbindungen des  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Legierungssystems: a)  $\text{CuInSe}_2$ , b)  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , c)  $\text{CuInS}_2$ , d)  $\text{CuGaSe}_2$ , e)  $\text{CuGaS}_2$ . Die Intensität ist logarithmisch aufgetragen. Die zusätzlich in b) mit einem Pfeil gekennzeichneten Reflexe sind spezifische Merkmale des Defektchalkopyrits  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

### 3 Strukturelle Eigenschaften von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten

Spektren gleiche Position des 110-Reflexes der Molybdänschicht<sup>2</sup>. Die drei stärksten Reflexe der Chalkopyritstruktur sind die 112-, 220/204- und 312/116-Reflexe. Die unterschiedlichen Gitterkonstanten führen zu mehr oder weniger starken Reflexverschiebungen in den Beugungsspektren. Die Positionen der Reflexe mit gleicher Indizierung sind, wo es möglich ist, durch gestrichelte Linien miteinander verbunden. In den Spektren von  $CuInSe_2$ ,  $CuIn_3Se_5$  und  $CuInS_2$  treten im Gegensatz zu den Spektren von  $CuGaSe_2$  und  $CuGaS_2$  weitere Reflexe auf. Prominentestes Beispiel ist der 211-Reflex, welcher bei  $CuGaSe_2$  und  $CuGaS_2$  gänzlich fehlt. Zusätzlich sind die 213/105 Reflexe und der 301-Reflex sichtbar. Allen gemeinsam ist der ungerade l-Index (Miller'sche hkl-Indizierung [89]). Das Auftreten dieser Reflexe hängt vom Maß der Ordnung im Kationen-Untergitter ab. Ist aufgrund einer stochastischen Verteilung der  $Cu$ - und  $In$ - bzw.  $Cu$ - und  $Ga$ -Atome im Kationen-Untergitter die c-Achse nicht mehr ausgezeichnet, verschwinden alle Reflexe mit ungeradem l [90]. Die Chalkopyritverzerrung ist bei  $CuInS_2$ ,  $CuGaSe_2$  und  $CuGaS_2$  besonders stark ausgeprägt (vgl. Tabelle 3.1) und führt in den Spektren zur Aufspaltung des 200/004-, des 220/204- sowie des 312/116-Reflexpaares. Der Übergang von einer Streckung der c-Achse zu einer Stauchung für das 312/116-Reflexpaar bei  $CuInS_2$  und  $CuGaSe_2$  ist gut zu erkennen. Die Defektchalkopyritphase  $CuIn_3Se_5$  weist einige zusätzliche Besonderheiten auf. Sie kann durch das Auftreten der (in der Regel sehr schwachen) 202-, 114- und 310- Reflexe identifiziert werden. Der 110-Reflex bei  $2\theta \sim 21^\circ$  zählt ebenfalls zu ihren Erkennungsmerkmalen, ist aber in Abb. 3.2 aufgrund des eingeschränkten Winkelbereiches nicht sichtbar. Für die Ordnung innerhalb des reduzierten Kationen-Untergitters im  $CuIn_3Se_5$  ist der 103-Reflex ein besonders guter Indikator.

### 3.3 Gitterkonstanten in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Die Grundlage der Modellierung von Beugungsspektren an Dünnschichten mit tiefenabhängiger Zusammensetzung ist eine genaue Kenntnis der Gitterkonstanten als Funktion der Zusammensetzung. Bei den Legierungen  $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ ,  $CuInS_{2y}Se_{2-2y}$  und  $CuGaS_{2y}Se_{2-2y}$  ist das Vegard'sche Gesetz [91] nachgewiesenermaßen [92, 93, 94] erfüllt. Es beschreibt die lineare Änderung der Gitterkonstanten mit der Zusammensetzung beim Austausch von zwei Verbindungsbestandteilen. Werden mehr als zwei Bestandteile verändert, wie z.B.  $In-Ga$  und  $Se-S$ , muss die Bilinearität der Gitterkonstante in den beiden Legierungsanteilen untersucht werden. Ebenso ändert sich mit dem  $Cu$ -Gehalt in  $In$ -reichen Filmen die Gitterkonstante. Obwohl es sich dabei nicht um einen Austausch von Atomen der einen Sorte gegen Atome einer anderen auf identischen Gitterplätzen handelt, kann die  $Cu$ -Verarmung formal als ein Austausch von  $Cu$ -Atomen gegen  $Cu$ -Leerstellen angesehen werden<sup>3</sup>. Somit kann auch für den Übergang von  $CuInSe_2$  zum Defektchalkopyrit für die Abhängigkeit der Gitterkonstante vom  $Cu$ -Anteil der Verbindung eine lineare Beziehung vermutet werden. Da hierzu keine Literaturdaten vorliegen, wird diese Abhängigkeit zuerst untersucht.

<sup>2</sup> Der 200-Reflex erfüllt diese Bedingung ebenso, ist aber deutlich schwächer als der 110-Reflex.

<sup>3</sup> Von der partiellen Besetzung bestimmter  $Cu$ -Gitterplätze durch  $In$  wird zunächst einmal abgesehen.

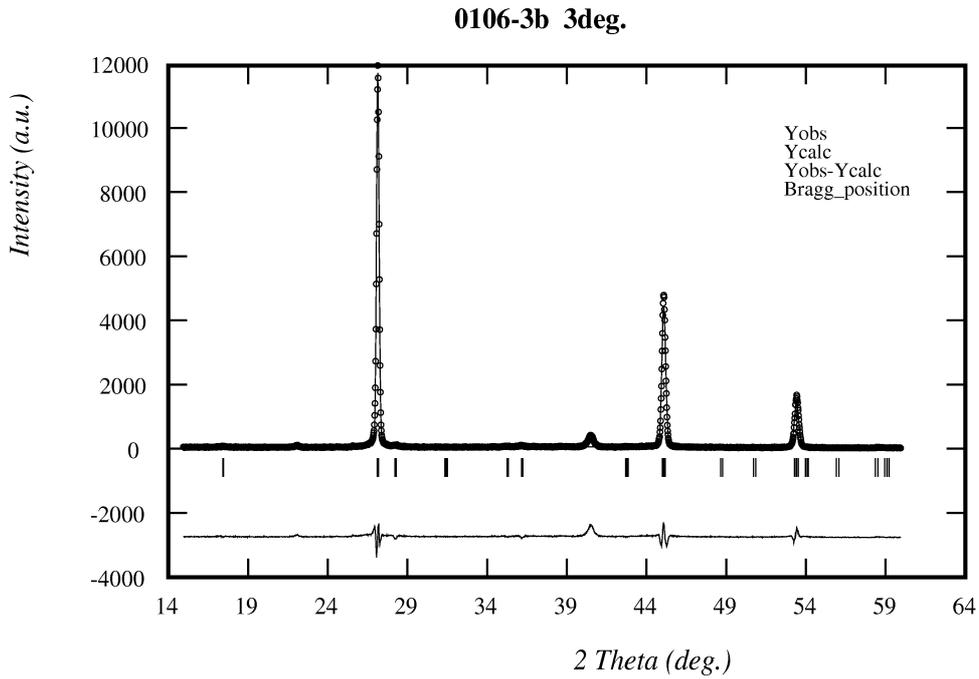
### 3.3.1 Verlauf der Gitterkonstanten in $Cu$ -armen $Cu(In,Ga)Se_2$

Eine beliebige  $Cu$ -arme Zusammensetzung kann über den Parameter  $w$  entlang des sogenannten Pseudobinären Schnittes  $(Cu_2Se)_{1-w}(In_2Se_3)_w$  ausgedrückt werden. Für  $w = 0.5$  ergibt sich die Stöchiometrie von  $CuInSe_2$  und für  $w = 0.75$  die von  $CuIn_3Se_5$ . Da für den Nachweis einer  $Cu$ -verarmten Deckschicht die Änderung der Gitterkonstante mit abnehmendem  $Cu$ -Gehalt eine zentrale Rolle spielt, wurden im Rahmen dieser Arbeit die Gitterkonstanten von  $In$ -reichen Dünnschichten ausgemessen. Dazu wurde von jedem Dünnschicht ein Röntgenbeugungsspektrum bei streifendem Einfall mit einem Einfallswinkel von  $3^\circ$  aufgenommen. Auf die Besonderheiten und Vorteile dieser Messanordnung geht das nächste Kapitel ausführlich ein. Nach der Rietveld-Methode [95] wurden die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  sowie ein Parameter für die Halbwertsbreite (und ein beliebiger Skalierungsfaktor) verfeinert. Dabei kam die FullProf-Version des Rietveld-Algorithmus zur Anwendung [96]. Insbesondere erfolgte zuvor die genaue Bestimmung des Versatzes der  $2\theta$ -Winkelskala durch Justagemessungen und dessen Vorgabe als fester Parameter der Verfeinerung. Abb. 3.3 stellt die Anpassung des Beugungsspektrums einer  $Cu_{1.24}In_{2.25}Ga_{0.83}Se_5$ -Dünnschicht zusammen mit der Differenz zwischen Messdaten und Verfeinerung dar. Typische Bragg-R-Faktoren der Verfeinerungen lagen unterhalb von 2. Vermessen wurden sowohl reine  $CuInSe_2$ - und  $Cu$ -arme  $CuInSe_2$ -Dünnschichten ohne zusätzliches  $Ga$  als auch  $Cu$ -arme Dünnschichten mit  $Ga$  und  $In$ . Die durch Verfeinerung erhaltenen Gitterkonstanten der  $Ga$ -haltigen Proben wurden den Gleichungen 3.5 und 3.6 ( $y = 0$ ) entsprechend auf die Gitterkonstanten der reinen  $In$ -Stöchiometrie umgerechnet. Das dazu benötigte  $Ga/(Ga + In)$ -Verhältnis ergab sich aus integralen EDX-Messungen. In Abb. 3.4 a) und b) sind die auf diesem Wege gewonnenen Gitterkonstanten gegenüber der Stöchiometrieabweichung  $\Delta m = 1 - Cu/(Ga + In)$  aufgetragen. Die Stöchiometrieabweichung  $\Delta m$  bzw. das  $Cu/(Ga + In)$ -Verhältnis wird im Kapitel 7 als Modellierungsparameter eingesetzt und ist mit dem Parameter  $w$  einer  $Cu$ -armen Verbindung entlang des Pseudobinären Schnittes  $(Cu_2Se)_{1-w}(In_2Se_3)_w$  durch  $w = \frac{1}{2} + \frac{3}{8}\Delta m$  verknüpft. Für  $\Delta m = \frac{2}{3}$  ergibt sich also wieder die Stöchiometrie von  $CuIn_3Se_5$ . Abb. 3.4 a) und b) lässt einen eindeutigen linearen Zusammenhang von Stöchiometrieabweichung und Gitterkonstante erkennen. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen an die Datenpunkte von Proben, die kein zusätzliches  $Ga$  enthielten. Die gestrichelten Linien sind Anpassungen an die Datenpunkte aller Proben. Die Anpassungen an die  $Ga$ -freien Proben ergeben für die Gitterkonstanten  $a_D$  und  $c_D$   $Cu$ -verarmerter Proben die empirischen Beziehungen:

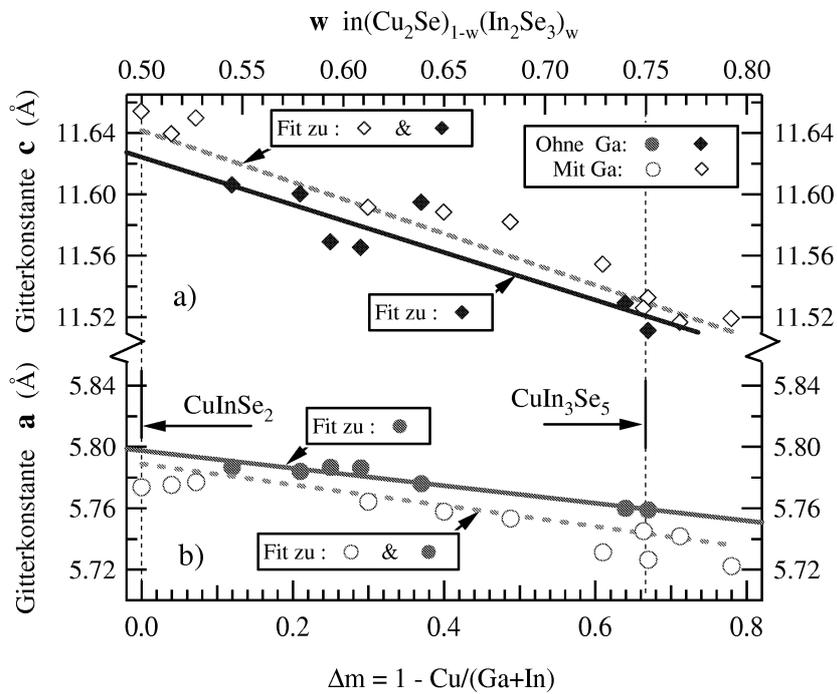
$$\begin{aligned} a_D &= A + B\Delta m & A &= 5.798 \pm 0.003 & B &= -0.057 \pm 0.007, \\ c_D &= D + C\Delta m & C &= 11.624 \pm 0.013 & D &= -0.155 \pm 0.032. \end{aligned} \tag{3.1}$$

Die mit  $\Delta m = \frac{2}{3}$  errechneten Gitterparameter für den reinen Defektchalkopyrit  $CuIn_3Se_5$  sind  $a_D = 5.759 \text{ \AA}$  und  $c_D = 11.521 \text{ \AA}$ . Die Anpassungen aller Proben ( $Ga$ -haltiger und  $Ga$ -freier) führen zu Gitterkonstanten, die ein deutlich höheres  $c/a$ -Verhältnis haben. Hierbei kann es sich um einen systematischen Anpassungsfehler handeln, der aufgrund der starken, durch  $Ga$  verursachten, Chalkopyritverzerrung auftritt, welche im folgenden Abschnitt genauer beschrieben wird.

3 Strukturelle Eigenschaften von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten



**Abbildung 3.3:** Röntgenspektrum eines  $Cu_{1.24}In_{2.25}Ga_{0.83}Se_5$ -Dünnschichtes mit Verfeinerung nach Rietveld (Bragg-R-Faktor = 1.59).



**Abbildung 3.4:** Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Cu-Gehalt. In a) ist die Länge der c-Achse, in b) die Länge der a-Achse gegenüber der Abweichung  $\Delta m$  von einer stöchiometrischen  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Verbindung aufgetragen.

### 3.3.2 Die Gitterkonstanten der ternären Eckverbindungen

Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben wurde, ergeben sich für die verschiedenen ternären Verbindungen unterschiedliche Gitterparameter, die in Tabelle 3.1 aus aktuellen Literaturwerten zusammengestellt wurden. Eine Besonderheit der Chalkopyritstruktur ist das vom Idealwert 2 abwei-

**Tabelle 3.1:** Gitterparameter der wichtigsten ternären Eckverbindungen im  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystem.

Abk.	Verbindung	a (Å)	c (Å)	c/a	Ref.
A	$CuInSe_2$	5.782	11.619	2.0095	[92]
B	$CuGaSe_2$	5.612	11.030	1.9654	[92]
C	$CuInS_2$	5.523	11.132	2.0156	[97]
D	$CuGaS_2$	5.360	10.490	1.9571	[98, 99]
E	$CuIn_3Se_5$	5.754	11.519	2.0019	[100],[101] <sup>a)</sup>
F	$CuIn_3Se_5$	5.759	11.521	2.0005	diese Arbeit <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> an Einkristallen. <sup>b)</sup> an polykristallinen Dünnschichten.

chende Verhältnis der Kristallachsen  $c/a$ . Es beruht auf den unterschiedlichen Umgebungen des Anions aufgrund der beiden verschiedenen Kationen. Während beispielsweise im  $CuInSe_2$  jedes Kation tetraedrisch in gleicher Weise von vier  $Se$ -Nachbarn umgeben ist, ergibt sich in den  $Cu_2In_2$ -Bindungstetraedern aufgrund der unterschiedlichen  $In-Se$ - und  $Cu-Se$ -Bindungslängen eine Asymmetrie, die zu einer Streckung der Einheitszelle entlang der  $c$ -Achse führt. Infolge der verschiedenen Bindungseigenschaften von  $Se$  und  $S$  ist die Verzerrung für  $CuInSe_2$  und  $CuInS_2$  unterschiedlich stark ausgeprägt. Eine Stauchung der  $c$ -Achse tritt beim Austausch von  $In$  durch  $Ga$  auf. Diese Verzerrung ist stärker ausgeprägt als die Streckung in  $CuInSe_2$  oder  $CuInS_2$ . Diese sogenannte Chalkopyritverzerrung führt in Röntgenbeugungsspektren zur Aufspaltung von Reflexen, was insbesondere bei der Interpretation von Halbwertsbreiten zu beachten ist. Die im vorigen Abschnitt aus eigenen Messungen abgeleiteten Gitterkonstanten von  $CuIn_3Se_5$  (F) befinden sich mit den Literaturwerten (E) aus Tabelle 3.1 in ausgezeichneter Übereinstimmung.

### 3.3.3 Gitterkonstanten von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungen

Da nun alle Gitterkonstanten der wichtigsten ternären Verbindungen vorliegen, werden im Folgenden die Gitterkonstanten der daraus gebildeten Legierungen untersucht. Für eine beliebige Zusammensetzung aus dem pentären Legierungssystem  $CuIn_{1-x}Ga_xS_{2y}Se_{2-2y}$  lassen sich über die Variablen  $x = Ga/(Ga + In)$  und  $y = S/(S + Se)$  die Beziehungen

$$a(x, y) = a_{CIS} + m_{ggi}^a x + m_{sse}^a y + m_*^a xy, \quad (3.2)$$

$$c(x, y) = c_{CIS} + m_{ggi}^c x + m_{sse}^c y + m_*^c xy \quad (3.3)$$

### 3 Strukturelle Eigenschaften von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten

aufstellen [102], die auch einen nichtlinearen, zu  $xy$  proportionalen, Anteil enthalten. Dabei sind  $a_{CIS}$  und  $c_{CIS}$  die Gitterkonstanten von  $CuInSe_2$ . Die Steigungsparameter  $m_{ggi}^a$ ,  $m_{sse}^a$  und  $m_*^a$  können aus den Gitterkonstanten der ternären Eckverbindungen in Tabelle 3.1 abgeleitet werden:

$$\begin{aligned} m_{ggi}^a &= a[CuGaSe_2] - a[CuInSe_2], \\ m_{sse}^a &= a[CuInS_2] - a[CuInSe_2], \\ m_*^a &= (a[CuInS_2] + a[CuGaSe_2]) - (a[CuInSe_2] + a[CuGaS_2]), \end{aligned} \quad (3.4)$$

wobei für die Steigungsparameter  $m_{ggi}^c$ ,  $m_{sse}^c$ ,  $m_*^c$  identische Beziehungen gelten. Nach Tabelle 3.1 ergeben sich folgende Beziehungen:

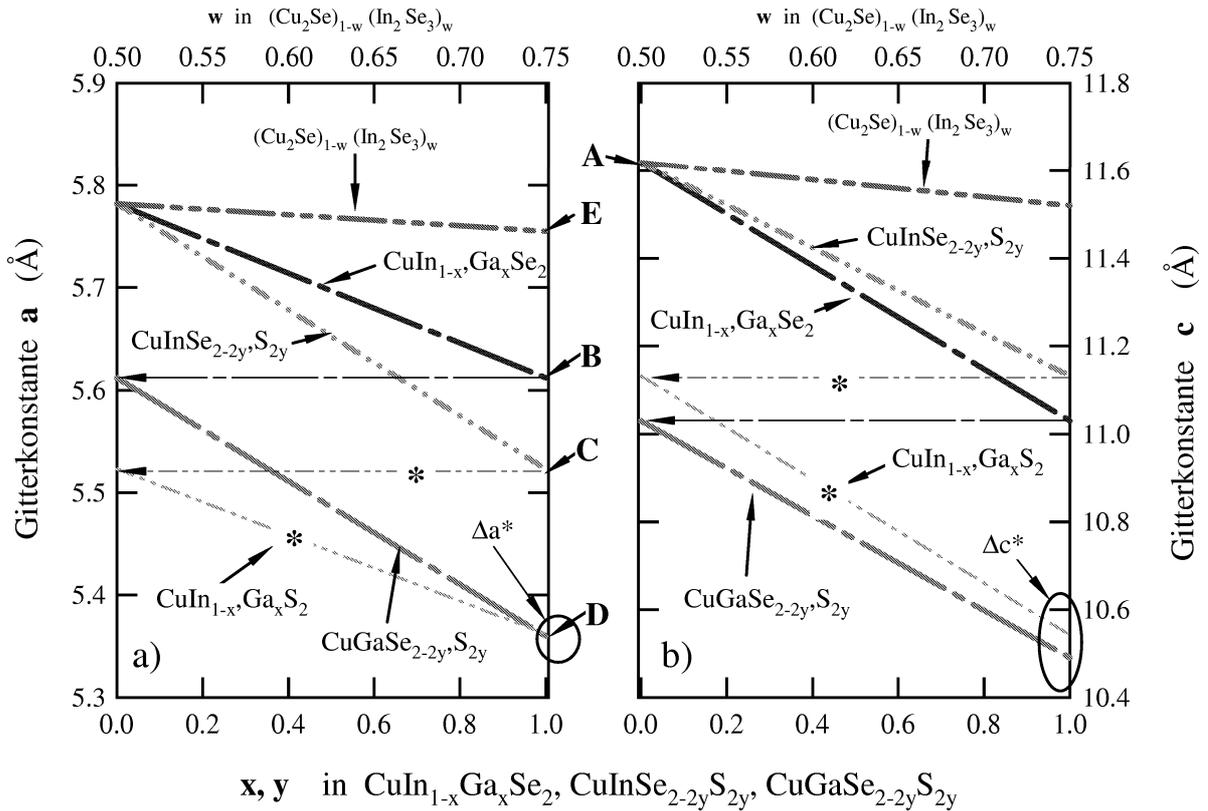
$$a(x, y) = 5.782 - 0.170x - 0.259y + 0.007xy, \quad (3.5)$$

$$c(x, y) = 11.619 - 0.589x - 0.487y - 0.053xy. \quad (3.6)$$

Dabei fallen die nichtlinearen Koeffizienten sehr klein aus. Da eine genaue Kenntnis der Gitterkonstanten als Funktion der Zusammensetzung eine für die Modellierung zentrale Bedeutung hat, werden die Literaturdaten auf ihre Bilinearität in  $x$  und  $y$  überprüft. Abb. 3.5 a) und b) stellen die Beziehungen für  $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ ,  $CuInS_{2y}Se_{2-2y}$  und  $CuGaS_{2y}Se_{2-2y}$  dar. Die Gitterkonstanten von  $CuGaSe_2$  sind zugleich Endpunkt von  $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$  für  $x = 1$  und Ausgangspunkt von  $CuGaS_{2y}Se_{2-2y}$  für  $y = 0$ . Der Übertrag ist in Abb. 3.5 a) und b) mit zwei waagerechten, nach links zeigenden Pfeilen angedeutet. Zur Überprüfung der Bilinearität in  $x$  und  $y$  wurden die Gitterkonstanten von  $CuInS_2$  als Endpunkt von  $CuInS_{2y}Se_{2-2y}$  für  $y = 1$  als Ausgangspunkt von  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  für  $x = 0$  eingesetzt (mit \* gekennzeichnete waagerechte Pfeile).

Der Veränderung der Gitterkonstante von  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  für  $x = 0$  bis  $x = 1$  wurde die Änderung des  $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ -Systems gleichgesetzt (parallelverschobene mit \* gekennzeichnete Geraden). Die Differenzen  $\Delta a^*$  und  $\Delta c^*$  von  $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$  und  $CuGaS_{2y}Se_{2-2y}$  für  $x = 1$  und  $y = 1$  entsprechen sehr genau den in  $xy$  linearen Termen in Gleichungen 3.5 und 3.6. Es fällt auf, dass die Abweichung von der Bilinearität entlang der  $c$ -Achse am größten ausfällt. Diese dokumentiert die unterschiedlich stark ausgeprägte tetragonale Verzerrung in den verschiedenen ternären Systemen. Eine genauere Beschreibung ist bei Hahn zu finden [103]. Der nichtlineare Anteil ist jedoch nur für  $x, y > 0.5$  signifikant, ein Stöchiometriebereich, der für Solarzellen-Anwendungen kaum interessant ist. Damit können die Abweichungen von der Bilinearität in Gleichungen 3.6 und 3.5 für  $xy < 0.25$  in guter Näherung vernachlässigt werden. In Abb. 3.5 a) und b) sind zum Vergleich der Auswirkung von  $Cu$ -Verarmung einerseits und Legierungsbildung ( $In/Ga$ - und  $S/Se$ -Austausch) andererseits zusätzlich die Veränderungen der Gitterkonstanten für den Übergang von stöchiometrischem  $CuInSe_2$  zum Defektchalkopyrit  $CuIn_3Se_5$  (entlang des Pseudobinäären Schnittes  $(Cu_2Se)_{1-w}(In_2Se_3)_w$ ) eingezeichnet.

### 3.3 Gitterkonstanten in Abhängigkeit der Zusammensetzung



**Abbildung 3.5:** Aus den Literaturdaten der ternären Verbindungen (A-E) abgeleiteten Gitterkonstanten nach dem Vegard'schen Gesetz im  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ -Legierungssystem. a) Konstante  $a$  der Tetraederbasis und b) Tetraederhöhe  $c$ . Die von rechts nach links gerichteten Pfeile markieren einen Übertrag. Der mit einem Stern gekennzeichnete Übertrag ist Ausgangspunkt für  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ , für  $(x = 1)$ . Legt man die Verschiebung des  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ -Systems auch für das  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ -System zugrunde, ergeben sich für  $x = 1$  Abweichungen  $\Delta a^*$  und  $\Delta c^*$  zu den Daten von  $\text{CuGaS}_{2y}\text{Se}_{2-2y}$  für  $y = 1$ . Die Abweichungen können durch den in  $xy$  linearen Term der Gleichungen 3.5 und 3.6 erklärt werden. Zusätzlich ist die lineare Abnahme der Gitterkonstanten für den Übergang von  $\text{CuInSe}_2$  zum Defektchalkopyrit  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  entlang des Pseudobinären Schnittes  $(\text{Cu}_2\text{Se})_{1-w}(\text{In}_2\text{Se}_3)_w$  eingezeichnet.

### 3.4 Weitere materialspezifische Strukturen

Es gibt eine Fülle weiterer Verbindungen, die aus den fünf Elementen des  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystems gebildet werden können. An dieser Stelle sollen nur jene genannt werden, denen in der Präparation praktische Bedeutung zukommt.

**Verwandte Phasen des  $CuInSe_2$ .** Direkt verwandt mit der Chalkopyritstruktur sind  $Cu_xSe$ ,  $Cu_{2-x}Se$  und  $Cu_2Se$ , Berzeleannit, sowie die schon genannten geordneten Defektchalkopyritphasen  $CuIn_3Se_5$  und  $CuIn_5Se_8$  [104, 105, 106]. In den Beugungsspektren sind die Reflexe der genannten Phasen meist nur bei genauer Untersuchung von den Reflexen der  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Phasen zu trennen. Dies beruht darauf, dass die Anionen-Untergitter dieser Phasen identisch sind und nur bezüglich der Besetzung des Kationen-Untergitters Unterschiede bestehen. Die  $Cu$ -reichen Phasen  $Cu_2Se$  und  $Cu_xSe$  spielen bei  $Cu$ -reichen Prozessführungen eine wichtige Rolle. Bei  $Cu$ -Überschuss treten sie als Segregationen auf stöchiometrischen  $CuInSe_2$ -Kristalliten auf.

**Strukturell von  $CuInSe_2$  verschiedene Phasen.** Im  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystem gibt es außerdem eine fast unüberschaubare Anzahl von Phasen, die strukturell vom Chalkopyrit grundsätzlich zu unterscheiden sind [107]. Auf der  $Cu$ -reichen Seite ist es zum Beispiel die bei  $S$ -haltigen  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindungen und  $Cu$ -reichem Wachstum häufig gefundene  $CuS$ -Phase, Kovelin, welche eine kubische Elementarzelle besitzt. Daneben gibt es viele binäre Verbindungen ohne  $Cu$ , die während des Wachstums auftreten können, aber keine Chalkopyrite sind.  $In_2Se_3$ ,  $InS$ ,  $In_6Se_7$  und  $In_2S_3$  sind einige der am häufigsten auftretenden Verbindungen. Genauere Angaben zu den einzelnen Phasen werden nachfolgend im jeweiligen Zusammenhang gemacht.