

BUNDESMINISTERIUM FÜR FORSCHUNG UND TECHNOLOGIE

Abschlußbericht zum Projekt Nr. 032 90 32 A

**ENTWICKLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DÜNNER
PHOTOAKTIVER SCHICHTEN NEUARTIGER
VERBINDUNGSHALBLEITER**

Projektleiter

Prof. Dr. H. Tributsch

Verfasser:

Dr. K. Ellmer, Dr. C. Höpfner, Dr. W. Jaegermann, O. Lang, Prof. H.J. Lewerenz,
D. Lichtenberger, T. Löher, Dr. C. Pettenkofer, Dr. R. Scheer, R. Schlaf,
Prof. W. Schnabel, B. Thomas, R. Wendt, Dr. T. Wollny

Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH
Bereich Physikalische Chemie
Abteilungen Solare Energetik, Grenzflächen und Strahlenchemie
Glienicke Str. 100
14109 Berlin

BUNDESMINISTERIUM FÜR FORSCHUNG UND TECHNOLOGIE

Abschlußbericht zum Projekt Nr. 032 90 32 A

**ENTWICKLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DÜNNER
PHOTOAKTIVER SCHICHTEN NEUARTIGER
VERBINDUNGSHALBLEITER**

Projektleiter

Prof. Dr. H. Tributsch

Verfasser:

Dr. K. Ellmer, Dr. C. Höpfner, Dr. W. Jaegermann, O. Lang, Prof. H.J. Lewerenz,
D. Lichtenberger, T. Löher, Dr. C. Pettenkofer, Dr. R. Scheer, R. Schlaf,
Prof. W. Schnabel, B. Thomas, R. Wendt, Dr. T. Wollny

Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH
Bereich Physikalische Chemie
Abteilungen Solare Energetik, Grenzflächen und Strahlenchemie
Glienicke Str. 100
14109 Berlin

Inhalt

1. Vorbemerkungen	3
2. Van der Waals Epitaxie an halbleitenden Schichtgitterkristallen	4
2.1. Einleitung	4
2.2. Van der Waals Epitaxie von III-VI Schichtgitterverbindungen	4
2.3. Van der Waals Epitaxie mit Zinndichalcogeniden	10
2.4. Wachstum und Bandanpassung von II-VI Halbleitern auf halbleitenden Schichtgitterverbindungen	14
2.5. Einkristallzüchtung von Schichtgitterverbindungen	17
2.6. Zusammenfassung und Wertung	20
3. UHV Experimente zu Pyrit-Oberflächen und Schichten.....	21
3.1. Die elektronische Struktur und optoelektronischen Eigenschaften von Pyrit-Oberflächen	21
3.2. Präparation von FeS ₂ -Dünnschichten mittels MBE	29
3.3. Implikationen für die Herstellung energiewandelnder Grenzflächen mit Pyrit.....	35
3.4. Molekularstrahlepitaxie (MBE) von Pyrit	38
3.5. Literatur	40
4 Präparation von Pyrit (FeS₂)-Schichten	42
4.1 Polykristalline Schichten	42
4.2 Epitaktische Schichtabscheidung und Abscheidung auf Heterosubstraten	59
4.3 Zusammenfassende Bewertung	64
4.4 Ausblick	65
4.5 Literatur	66
5. Herstellung und Charakterisierung von CuInS₂-Schichten .	68
5.1. Einführung	68
5.2 Präparation	69
5.3. Struktur- und Phasenbeziehungen aufgedampfter Cu-In-S-Schichten.....	72
5.4. Elektronische Eigenschaften von Cu-In-S-Schichten	78
5.5. Entwicklung und Charakterisierung von CuInS ₂ /CdS/ZnO-Solarzellen	85
5.6. Zusammenfassung und Ausblick	93
5.7. Literatur	95

6. ZnO-Abscheidung durch reaktives Magnetron-Sputtern 99

6.1. Einleitende Betrachtungen	99
6.2. Charakterisierung des Abscheideprozesses.....	100
6.3. Schichteigenschaften.....	106
6.4. Solarzellen mit Heteroemittern	109
6.5. Ausblick	111
6.6 Literatur:.....	112

7. Photoleitfähige Polymere 113

7.1. Einleitung	113
7.2. Chemische Modifizierung von Polysilanen	114
7.3. Die Dotierung von Polymethylphenylsilan mit Elektronenakzeptoren.....	120
7.4. Zusammenfassung	123
7.5. Literatur:.....	124

1. Vorbemerkungen

In diesem Abschlußbericht sind zum einen die wichtigsten im Rahmen des Projekts erarbeiteten Ergebnisse zusammenfassend dargestellt, zum anderen beinhaltet er auch die neuen Ergebnisse des Jahres 1994.

Die Einteilung auf die einzelnen Forschungsschwerpunkte wird wie in den Zwischenberichten beibehalten, d.h. für jede Materialklasse ist ein eigenes Kapitel vorgesehen (siehe Inhaltsangabe). Innerhalb jedes dieser Kapitel finden sich jeweils einleitende Betrachtungen, die die Motivation zur Untersuchung dieser Materialien nochmals darstellen, ein Ergebnisteil sowie eine abschließende Wertung der Ergebnisse, die auch unsere Vorstellungen über den weiteren Forschungsbedarf beinhaltet. Insbesondere findet sich hier auch eine Einschätzung der wissenschaftlich/technologischen Perspektiven dieser Forschungsaktivität für die Photovoltaik.

Es wird daher davon abgesehen, innerhalb der Vorbemerkungen nochmals die wichtigsten Ergebnisse zu wiederholen sowie eine Gesamtzusammenfassung anzufügen.

2. Van der Waals Epitaxie an halbleitenden Schichtgitterkristallen

2.1. Einleitung

Das große Potential von Schichthalbleitern für die Solarenergieumwandlung wurde in der Vergangenheit für einkristalline Spaltflächen mehrfach demonstriert. Die Präparation dünner photoaktiver Filme dieser Materialklasse scheiterte bisher an der Schwierigkeit, hochorientierte Filme entlang der van der Waals Fläche herzustellen. Die van der Waals Epitaxie bietet die Möglichkeit, auf Substraten mit hexagonaler Symmetrie der Oberfläche sogar epitaktische Filme abzuscheiden. Es zeigte sich, daß die Epitaxie der Schichtgitter keinen Beschränkungen durch die Gitterfehlpassung unterworfen ist im Gegensatz zu den technologisch avancierten Materialien (III-V, Si, Ge), bei denen nur für ausgesuchte Materialkombinationen elektronisch brauchbare Strukturen herstellbar sind. Es sind im Rahmen des Antrags mittels van der Waals Epitaxie einkristalline Schichten mit der maximal möglichen Fehlanpassung von 50% (GaSe auf Graphit) präpariert worden.

In den bisherigen Experimenten konnte gezeigt werden, daß die Existenz einer inerten Substratoberfläche mit hexagonaler Symmetrie eine notwendige Bedingung für die van der Waals Epitaxie ist. Inwieweit dieses Kriterium auch hinreichend ist, muß für jedes einzelne Schichtsystem geklärt werden. Wegen der geringen Wechselwirkung der van der Waals Flächen scheint für das Schichtwachstum ein Keimbildungsschritt notwendig zu sein. Das weitere Wachstum einer Schicht ist nach einem Ausheilschritt nur noch von den Eigenschaften des aufwachsenden Schichtmaterials abhängig.

2.2. Van der Waals Epitaxie von III-VI Schichtgitterverbindungen

GaSe- und InSe-Filme mit 1 Å bis ca. 1 µm nomineller Schichtdicke wurden mittels Molekularstrahlepitaxie aus eigens dafür konstruierten Effusions-Zellen verdampft. Die Quellen waren mit zerkleinerten Einkristallen aus GaSe bzw. InSe gefüllt. Während GaSe kongruent verdampft mit überwiegend Ga₂Se-, Se₂- und Ga₂Se₂-Molekülen im Dampfstrahl [1], wird bei InSe eine annähernd kongruente InSe Verdampfung erst nach einer Phasenumwandlung des Quellenmaterials durch Heizen über den Schmelzpunkt von In₆Se₇ erreicht.

Die Abscheideraten wurden mittels Schwingquarz kontrolliert. Die angegebenen nominellen Schichtdicken beziehen sich auf die auf dem Schwingquarz bei 15° C abgeschiedenen Filmdicken. Eine Korrektur für die entsprechende Rate bei der Epitaxie bei entsprechenden höheren Temperaturen erfolgt nicht. Eine erste Charakterisierung erfolgte im UHV mittels Photoemission (Chemische Analyse, Valenzband-Spektroskopie, Bestimmung von Stöchiometrie, Bindungsenergien und Austrittsarbeit) und LEED (Oberflächenstruktur, Kristallinität). Der Basisdruck des UHV-Systems betrug ca. $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Einige Meßreihen wurden wegen der höheren Energieauflösung bei BESSY durchgeführt. Skizzen zu MBE-Kammer sowie Quellen-Konstruktionen finden sich in [4].

Weitere Untersuchungen wie STM, REM, XRD, TRMC und optische Transmission wurden nach dem Ausschleusen der Proben vorgenommen. Zur Messung von I/U-Kennlinien und Leitfähigkeit wurden auf einige Proben durch Masken Metallkontakte im UHV aufgedampft.

2.2.1. Untersuchung und Optimierung des Wachstums von GaSe auf Schichtgittersubstraten

Aus MBE-Experimenten von GaSe auf WSe₂ ergaben sich die besten Ergebnisse mit einem 2 Stufen-Wachstumsprozeß:

- Keimbildungsschritt: ca. 10 Å GaSe bei einer niedrigen Substrattemperatur (T_S) von 200-350 °C
- thermischer Ausheilschritt der polykristallinen Schicht bei $T_S = 450- 480$ °C.
- Wachstumsschritt bei $T_S = 450- 480$ °C bis zur endgültigen Schichtdicke.

Die Aufdampfzeiten konnten beim 1. Schritt zwischen 2 und 15 Å/min, beim 2. Schritt zwischen 10 und 80 Å/min ohne merkliche Einbußen der Schichtqualität variiert werden. Vor allem bei Substraten mit zu GaSe verschiedener Kristallstruktur scheint der 2-Stufen-Wachstumsprozeß unerlässlich zu sein für ein epitaktisches Wachstum hoher Güte. Das epitaktische Wachstum der GaSe-Schicht wurde anhand von LEED-Aufnahmen bestätigt, die eine perfekte azimutale Ausrichtung der aufgewachsenen Schichten zum Substrat zeigen. Weiterhin läßt sich aus dem Auftreten von Doppel-Beugungsmustern mit einem Verhältnis entsprechend der Substrat- und Schichtgitterkonstanten auf ein verspannungsfreies Aufwachsen der Schichten schließen. Diese Beobachtung wurde bis zu Gitterfehlpassungen von 50% (GaSe/Graphit) gemacht.

Der Wachstumsmodus von epitaktisch aufgewachsenen GaSe-Schichten verläuft nach dem Frank van der Merwe-Modus, wie quantitative Analysen der Photoemissions-Daten ergaben. Das schichtweise Wachstum mit zunehmender Rauigkeit bei größeren Schichtdicken wird aus STM- und REM-Aufnahmen ersichtlich.

In Tab. 2.1 sind die für das GaSe-Wachstum verwendeten Substrate mit den wichtigsten Ergebnissen zusammengestellt.

2.2.2. Untersuchung und Optimierung des Wachstums von InSe auf Schichtgittersubstraten

Das InSe-System zeigt im Gegensatz zu GaSe ein sehr kompliziertes Phasenverhalten, wobei die InSe-Phase einen peritektischen Punkt bei 600°C besitzt. Daher war bei diesem Material von einem schmalen Bereich der Prozeßgrößen Substrattemperatur und Se/In-Verhältnis im Molekularstrahl ausgegangen worden, innerhalb dessen einkristallines Wachstum der InSe-Phase möglich ist, wie auch zahlreiche Veröffentlichungen bestätigen [11,12]. Unsere Ergebnisse zeigen jedoch, daß

Tab. 2.1: GaSe-Wachstumsexperimente. T_S = Wachstumstemperatur, R = Depositionsrate.

Substrat	T_S	R	Untersuchung	Kommentar	Ref.
p-WSe ₂	300-350°C/ 450-480°C	3-150 Å/min	XPS, UPS, LEED, STM, XRD, REM	Versuchsreihen zu T_S und R; Einkristalline glatte GaSe-Filme bis Schichtdicken von 1000Å nur im 2-Stufen-Wachstum; bei Raten >80 Å/min abnehmende Schichtqualität	[2-6]
n-WSe ₂	200°C/ 450°C	8-20 Å/min	XPS, UPS, LEED, STM	Vergleichbare Schichtqualität gegen- über p-WSe ₂ -Substraten nur bei Verringerung von T_S im 1. Schritt	[4,5]
n-MoS ₂	330/450°C	6-11 Å/min	XPS, UPS, LEED	Epitakt. Wachstum, bisher nur 1 Experiment	
n-SnS ₂	300-410°C	5-6 Å/min	XPS, UPS, LEED, STM	kein kristallines Wachstum, da Grenz- flächenreaktion zwischen Ga und S	[4,5]
n-InSe	300-370°C/ 420-460°C	10-25 Å/min	XPS, SXPS, UPS, LEED, STM	Einkristallines Wachstum, bei Schicht- dicken <100Å auch bei T_S <400°C im 1-Stufenprozeß	[7-9]
p-GaSe	310/460°C	18-40 Å/min	XPS, UPS, LEED, REM	Einkristallines Wachstum, bei 2800Å Schichtdicke zunehmende Rauhigkeit	[4]
Graphit	320°C/ 450-480°C	8-30Å/min	XPS, UPS, LEED, STM, REM	Epitakt. Wachstum; im 1-Stufen- prozeß ($T_S=400°C$) deutlich vermin- derte Schichtqualität mit Ga-	
Glimmer	330°C/ 450°C	6-150Å/min	XPS, UPS, REM, XRD, opt. Transm., Leitfähigkeit	Ausscheidungen Versuchsreihen zu T_S und R, glatte Schichten nur im 2-Stufenprozeß	[4,5]

- einkristallines, epitaktisches InSe-Wachstum auf adsorbatfreien Schichtgittersubstraten im Bereich von Se/In (Molekularstrahl) 1 - 10 und $T_S = 200 - 400$ °C stattfindet,
- epitaktisch aufgewachsene InSe-Schichten bis 420 °C mehrere Stunden geheizt werden können, ohne daß ein merklicher Se-Verlust oder eine Phasenumwandlung eintritt und
- auf adsorbatbedeckten Schichtgittersubstraten eine Variation der Phasen von InSe bis In₂Se₃ durch Verändern der Quellentemperatur (und damit der Molekularstrahl-Stöchiometrie möglich ist.

Wie auch beim GaSe-Wachstum ergaben sich bessere Schichtqualitäten mit einem 2 Stufen-Wachstumsprozeß, wobei die Bandbreite hier zwischen $T_S = 150 - 270$ °C für den ersten und 350 - 400 °C für den 2. Schritt mit ähnlichen Raten wie für die GaSe-Epitaxie gefunden wurde. Auch

Tab. 2.2: InSe-Wachstumsexperimente. T_s = Wachstumstemperatur, R = Depositionsrate.

Substrat	T_s	R	Untersuchung	Kommentar	Ref.
p-WSe ₂	270/350°C	6-24 Å/min	SXPS, UPS, LEED, STM	Einkristalline glatte InSe-Filme; epitaktisches Wachstum dünner Filme schon bei $T_s=270^\circ\text{C}$	
n-MoS ₂	280/365°C	7-15 Å/min	XPS, UPS, LEED	Resultate ähnlich wie auf WSe ₂ -Substraten	
n-MoTe ₂	350°C	7-11 Å/min	XPS, UPS, LEED	Versuche mit getrennten In und Se-Quellen; Epitaktische Filme mit abnehmender Qualität bei $>700\text{Å}$	[4,10]
TiS ₂	190-250°C/ 290-380°C	8-60 Å/min	XPS, UPS, LEED, XRD XPS, UPS,	Probleme mit Adsorbat auf TiS ₂ -Oberfläche; epitaktisches Wachstum von InSe-In ₂ Se ₃ Mischphase (abhängig von Depositionsrate)	
n-InSe	200-250°C/ 370-400°C	8-40 Å/min	XPS, UPS, LEED, REM	Epitakt. Wachstum, auch im 1-Stufenprozeß (verminderte Schichtqualität zu 2-Stufenprozeß); bei Schichtdicken von 2000Å deutliche Rauigkeit	
p-GaSe	200-250°C/ 330-380°C	10-45 Å/min	XPS, SXPS, UPS, LEED, REM, Leitf.	Versuchsreihen mit T_s und R; Resultate ähnlich wie auf InSe-Substraten; Schichtdicken bis 2400Å	[7-9]
Graphit	200-250°C/	1-60 Å/min	XPS, UPS, LEED, STM	Versuchsreihen mit T_s und R; Epitakt. Wachstum bis ca. 100Å bei niedrigen Raten (Se-Überschuß); bei höheren Raten und Schichtdicken deutliche In-Ausscheidungen	[7]
Glimmer	300°C	300-800 Å/min	XRD, TRMC, opt. Transm., Leitfähigkeit	Flaschverdampfung mit Ausheil-Schritt (500°C); 1µm Schichtdicke; XRD und opt. Transm. zeigen gute Übereinstimmung mit Einkristall	[2]

hinsichtlich Wachstumsmodus, Verspannung, Ausrichtung und Rauigkeit zeigen die InSe-Schichten weitgehend gleiches Verhalten wie GaSe-Schichten.

Zusätzlich zu den MBE-Experimenten mit einer Quelle wurden auch Versuche mit getrennten In- und Se-Quellen sowie Flashverdampfung durchgeführt. Einen Überblick über die Ergebnisse gibt Tab. 2.2.

2.2.3. Untersuchungen zur elektronischen Struktur von MBE-präparierten Schichtgittergrenzflächen

Zur Bestimmung der Bandoffsets der Filmmaterialien GaSe und InSe zu verschiedenen Substratmaterialien wurden jeweils kleine Wachstumsschritte von ca. 2 - 10 Å vorgenommen und nach jedem Schritt zwei benachbarte Rumpfniveaus sowie Valenzbandspektren gemessen. Um eine hohe Energieauflösung zu erhalten, wurden die meisten Experimente hierzu bei BESSY durchgeführt. Aus der Bindungsenergie­differenz der Rumpfniveaus wurde dann der Valenzbandoffset in Abhängigkeit von der aufgewachsenen Filmdicke bestimmt. Die so erhaltenen Daten lassen Rückschlüsse auf Grenzflächendipole sowie kommutatives und transitives Verhalten zwischen den Systemen GaSe/InSe/GaSe, GaSe/WSe₂/InSe, GaSe/MoS₂/InSe zu. Zusammenfassend können aus den Experimenten folgende Aussagen getroffen werden:

- In allen untersuchten Systemen bildet sich ein relativ stabiler Wert des Valenzbandoffsets ΔE_V (± 100 meV Gesamtfehler) nach etwa einer Monolage nomineller Schichtdicke heraus.
- Die gefundenen Werte für ΔE_V entsprechen bis auf kleine Abweichungen von ≤ 100 meV den aus der Elektronenaffinitätsregel von Anderson bestimmten Werten. Somit sind an den untersuchten Grenzflächen keine oder nur sehr geringe Grenzflächendipole vorhanden.
- Die Kommutativität der Systeme GaSe/InSe/GaSe und InSe/GaSe/InSe ist bis auf 50 meV erfüllt.

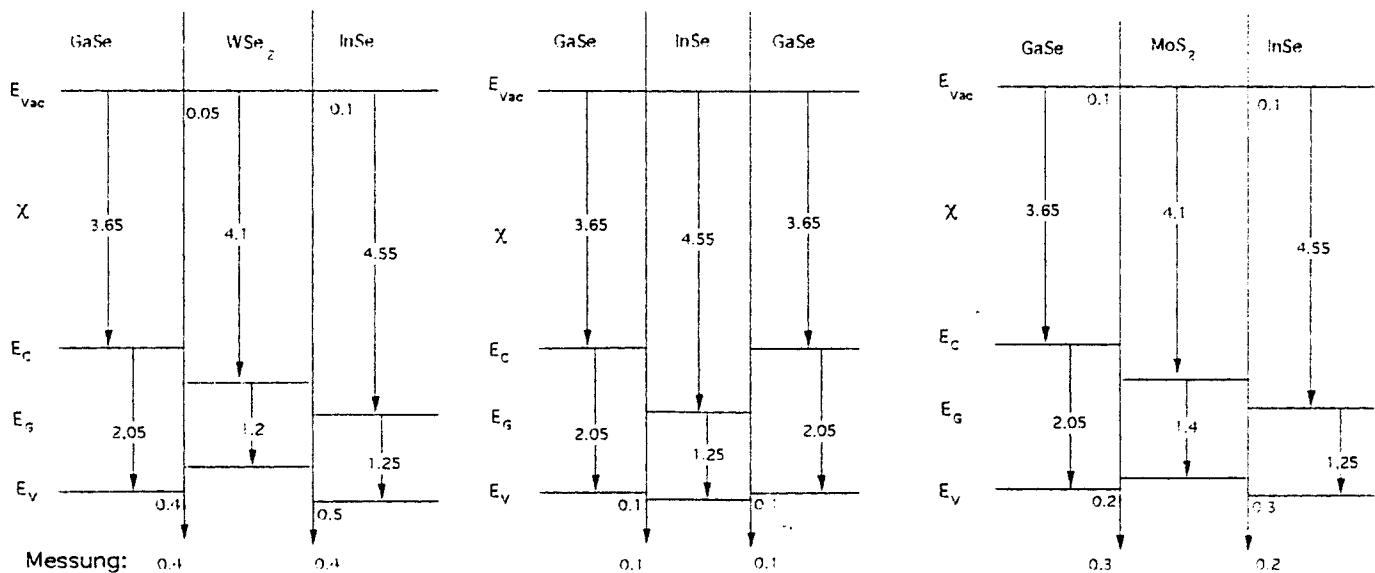


Abb. 2.1: Die 3 Heterosysteme GaSe/WSe₂/InSe, GaSe/InSe/GaSe und GaSe/MoS₂/InSe mit den experimentell ermittelten Werten für das Valenzbandoffset ΔE_V .

- Die Transitivität der Systeme GaSe/WSe₂/InSe und GaSe/MoS₂/InSe ist bis auf 100 bzw. 200 meV erfüllt.
- Grenzflächenreaktionen und Interdiffusion können bei allen untersuchten Systemen anhand der Rumpfniveau-Halbwertsbreiten weitgehend ausgeschlossen werden.

In Abb. 2.1 sind die nach dem Anderson-Modell ermittelten sowie die gemessenen Werte für ΔE_V zusammen mit Literaturwerten für E_G für die untersuchten Systeme im Bändermodell dargestellt.

2.2.4. Untersuchungen zu photoelektrischen Eigenschaften von MBE-präparierten Systemen

Parallel zu den zuvor beschriebenen Experimenten wurden an geeigneten Systemen Untersuchungen zur Oberflächenphotospannung (SPV) mittels Hell/dunkel-Photoemission bzw. einer Kelvin-Sonde sowie zur Photoaktivität mittels Mikrowellenleitfähigkeit (TRMC) durchgeführt. An einigen kontaktierten Systemen wurden zusätzlich wellenlängenabhängige Photospannung, I/V-Kennlinien und Leitfähigkeit (ρ) gemessen. Die wichtigsten Ergebnisse aus den einzelnen Untersuchungen sind in Tab. 2.3 zusammengefaßt. Sämtliche GaSe/WSe₂-, GaSe/InSe- und

Tab. 2.3: Ergebnisse aus Untersuchungen zu photoelektrischen Eigenschaften von Schichtgitter-Dünnschichtsystemen

Substrat	Schicht(en)	Messung	Kommentar
Glimmer	1µm InSe	TRMC, Leitfähigkeit	Schicht Flash-verdampft, hohes TRMC-Signal, Leitfähigkeit wie Einkristall
Glimmer+Au	1µm InSe+ITO	I/V	Gold durch InSe durchreagiert; $U_{ph} \approx 0$
p-WSe ₂	140Å GaSe	SPV	interner pn-Kontakt durch Umdotierung von p-WSe ₂ zu n-WSe ₂ an der Grenzfläche; $U_{ph} \approx 0$
n-WSe ₂	300Å p-GaSe	SPV	Schichtgitter-Heterodiode mit stabiler Substrat-Dotierung. GaSe-Schicht Se-dotiert; $U_{ph} \approx 400\text{mV}$
n-WSe ₂	180Å GaSe+Au	I/V	wie oben, mit 100Å Au-Kontakt; $U_{ph} \approx 180\text{mV}$, $\eta \approx 1\%$
n-InSe	150Å GaSe	SPV	GaSe schrittweise aufgewachsen; SPV folgt Bandverbiegung etwa mit Faktor 0.7 bei 30 mW/cm ² (geringe Elektron/Loch-Paar-Verluste in Grenzfläche und Raumladungszone); $U_{ph} \approx 150\text{mV}$
n-InSe	150Å GaSe+Au	I/V	wie oben, mit 60Å Au-Kontakt ; $U_{ph} \approx 130\text{mV}$, $\eta \approx 1\%$
p-GaSe	650Å InSe	SPV	InSe-Schicht in 3 Schritten aufgewachsen; SPV stetig ansteigend bis $\approx 200\text{mV}$
p-GaSe	2400Å InSe	Photospannung, Leitfähigkeit	an Luft kontaktiert mit Ag-Paste; Photospannungsspektrum entspricht Absorptionsverhalten von InSe; Leitfähigkeit ca. Faktor 10 höher als Einkristall

InSe/GaSe-Systeme beinhalten epitaktisch aufgewachsene Schichten. In diesen Fällen handelt es sich um reine Schichtgitter-Heterodioden, wobei gemäß Valenz- und Leitungsbandoffset der Heterokontakt n-InSe/p-GaSe fast ideale Solarzeleigenschaften aufweisen sollte (siehe Kap. 2.4). Die dort gemessenen Photospannungen sind durch die schwache p-Dotierung der GaSe-Schicht (keine Koverdampfung von Dotiermaterial) sowie durch Barrieren an den Kontakten reduziert.

2.2.5. Referenzen

1. R. M. Lieth, in "Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures", edited by R. M. Lieth (Reidel, Dordrecht, 1977), Vol.1, p. 225
2. BMFT-Bericht 1992
3. O. Lang, R. Schlaf, Y. Tomm, C. Pettenkofer and W. Jaegermann, MRS Proc. **263**, 291 (1992).
4. BMFT-Bericht 1993
5. Diplomarbeit O. Lang , TU Berlin 1993
6. O. Lang, R. Schlaf, Y. Tomm, C. Pettenkofer and W. Jaegermann, J. Appl. Phys. **75**, 7805 (1994)
7. BMFT-Bericht 1994
8. O. Lang, A.Klein, C. Pettenkofer and W. Jaegermann, Phys. Rev.B, submitted
9. O. Lang, T. Löher, A.Klein, C. Pettenkofer, W. Jaegermann and A. Chevy, J. Cryst. Growth **146** (1994) 439
10. R. Schlaf, S. Tiefenbacher, O. Lang, C. Pettenkofer and W. Jaegermann, Surf. Sci. Lett. **303** (1994) L343.
11. M. Yudasaka and K. Nakanishi, Thin Solid Films **156** (1988) 145.
12. R. Rousina and G. K. Shivakumar, Thin Solid Films **164** (1988) 207

2.3. Van der Waals Epitaxie mit Zinndichalcogeniden

Die beiden Schichtgitterhalbleiter SnSe₂ und SnS₂ wurden auf verschiedene andere Schichtgittermaterialien epitaktisch aufgewachsen. Schichten beider Materialien lassen sich durch Koevaporation der jeweiligen Atomsorten mittels konventioneller Molekularstrahlepitaxie (MBE) herstellen. Hierfür wurden selbstgebaute thermische Verdampferquellen eingesetzt. Als Sn-Quellenmaterial wird hochreines Sn verwendet, während bei den Chalkogeniden wegen des hohen Dampfdrucks bei Raum-

temperatur, inkongruent verdampfende Verbindungen eingesetzt werden müssen. Es wurden FeS_2 und SnSe_2 verwendet.

Zunächst wurden Versuche zur Optimierung des Wachstums durchgeführt. Es stellte sich heraus, daß bei relativ niedrigen Temperaturen (SnSe_2 : 220 °C; SnS_2 : 320 °C) gute epitaktische Schichten aufgewachsen werden können. Bei niedrigeren Temperaturen wird inselartiges Wachstum beobachtet. Bei höheren Temperaturen führt Chalkogenverlust zu unstöchiometrischen Schichten.

Abb. 2.2 zeigt Rastertunnelmikroskop-Bilder eines mit einer Submonolage bedeckten MoS_2 -Einkristalls sowie einer 150 Å dicken Schicht ebenfalls auf einem MoS_2 -Substrat. Es zeigt sich, daß sich schon in sehr frühen Wachstumsstadien flache löchrige Strukturen bilden (angenäherter Frank-van der Merwe-Wachstumsmodus). Diese Wachstumsmoden scheinen auch bei dicker werdenden Schichten weiterhin zu bestehen. Die Höhen der einzelnen Treppenstufen entsprechen im Rahmen der Meßgenauigkeit der Dicke einzelner SnSe_2 -Sandwichlagen (Diffraktometriewert: 6.137Å).

Auch aus den Photoemissionsspektren in Abb. 2.3 ist durch den sehr schnellen Abfall der Intensität der dem Substrat zugeordneten S2p-Linie auf schichtartiges Wachstum zu schließen. Schon nach Aufwachsen von 30 Å ist die Substratlinie fast nicht mehr zu sehen. Bei 70 Å dominiert dann vollständig die Se3p-Linie der aufgewachsenen Schicht. In Anbetracht der Informationstiefe von Photoemissionsmessungen von ca. 20 Å ist dies ein klarer Hinweis, daß die Schichten im Frank-van der Merwe-Modus wachsen. Bei SnS_2 ergaben sich bezüglich des Wachstums sehr ähnliche Ergebnisse, wenngleich im Detail Unterschiede gefunden wurden.

Nach Untersuchung des Wachstums der Materialien wurden mit ihnen mehrere epitaktische Heterostrukturen hergestellt. Tab. 2.4 gibt eine Übersicht über die untersuchten Systeme.

Tab. 2.4: Übersicht über die untersuchten Heterogrenzflächen. Bei allen nicht mit "reaction" gekennzeichneten Systemen wurde epitaktisches Wachstum beobachtet.

substr.→ ----- layer ↓	SnSe_2	SnS_2	WSe_2	MoS_2 MoTe_2	Graphite (HOPG)	GaSe
SnSe_2	-	220C flat layers	220C flat layers	220C flat layers	220C flat layers	220C flat layers
SnS_2	320C flat layers, solid solution	-	reaction	320C flat layers	320C flat layers	-

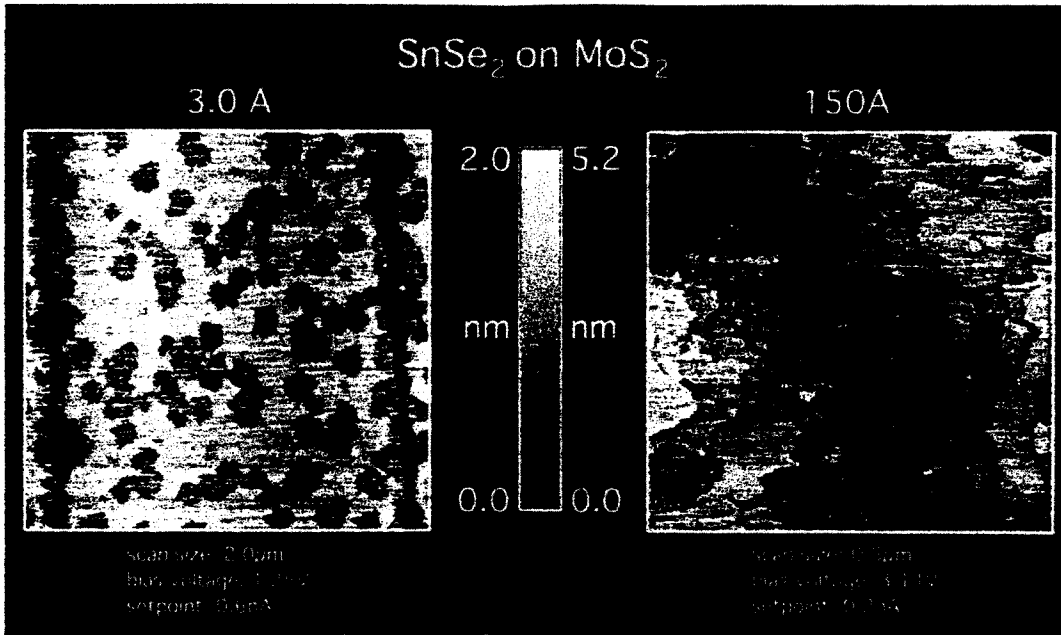


Abb. 2.2 STM-Bilder von SnSe₂-Schichten auf MoS₂

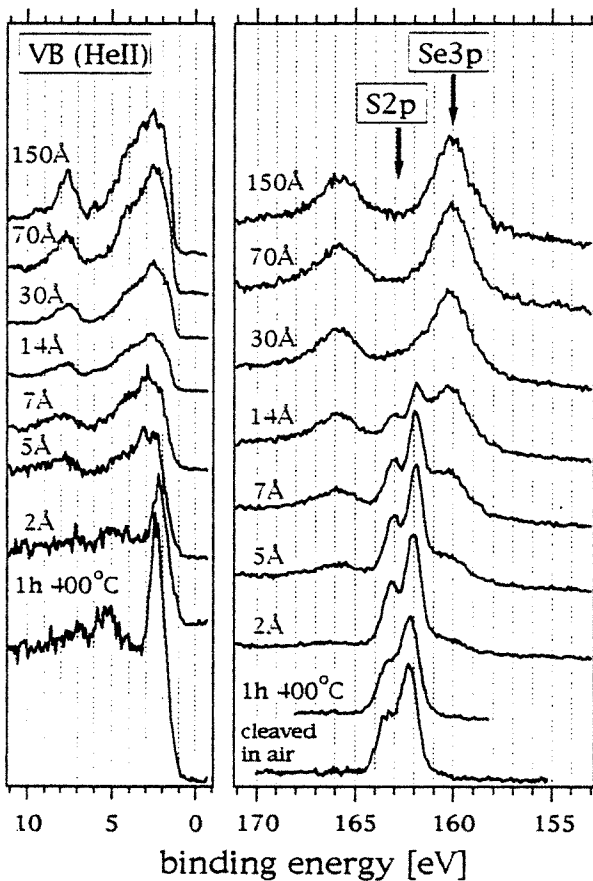


Abb. 2.3: He II-Valenzbandspektren und XP-Rumpfniveauspektren der Aufdampfreihe SnSe₂ auf MoS₂

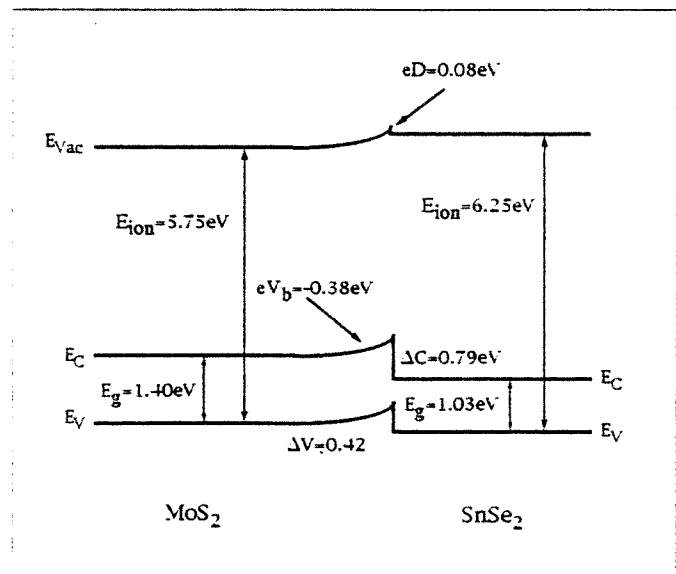


Abb. 2.4 Bandkantenanpassung der Heterogrenzfläche SnSe₂/MoS₂

Generell kann gesagt werden, daß, wenn keine Grenzflächenreaktion vorliegt, die Schichten auf allen Substraten unter den gleichen Bedingungen epitaktisch aufwachsen. In Tab. 2.5 sind die Gitterfehl-
anpassungen der Systeme aufgeführt. Dabei zeigt sich der im Vergleich zu herkömmlichen III-V oder
II-VI Systemen extrem große Bereich der Fehlanpassung, in dem noch epitaktisches Wachstum
möglich ist. Die Maximalwerte ergaben sich bei HOPG als Substrat. Mit SnSe₂ als Schichtmaterial
ergibt sich eine Fehlanpassung von 50%. Trotzdem konnte auch hier epitaktisches Wachstum erzielt
werden.

Tab. 2.5: Gitterfehl-
anpassungen bei den untersuchten Systemen.

lattice mismatch[%]	SnSe ₂ (3.81 Å)	GaSe (3.76 Å)	SnS ₂ (3.69 Å)	MoTe ₂ (3.52 Å)	WSe ₂ (3.29 Å)	MoS ₂ (3.16 Å)	HOPG (2.54 Å)
SnSe ₂ (3.81 Å)	0	1.49	4.72	8.36	16.0	20.6	50.0
SnS ₂ (3.69 Å)	4.72	3.19	0	3.47	10.7	15.2	45.3

Bei einer Reihe dieser Systeme wurde die elektronische Struktur der Grenzfläche mit Photoemissionsspektroskopie untersucht. In Abb. 2.3 sind ausgewählte Spektren des Systems SnSe₂ auf MoS₂ dargestellt. Aus den energetischen Positionen der Emissionslinien bzw. Valenzbandkanten können die für die elektronischen Eigenschaften eines Heterosystems sehr wichtigen Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten bestimmt werden. Aus den Verschiebung der Rumpfniveauspektren kann die Entstehung der Bandverbiegung eV_b bestimmt werden. Aus den Valenzbandmessungen werden die Valenzbandoberkanten E_{VBM} des Substrats und der Schicht bestimmt. Sind diese Werte bekannt, kann die Valenzbanddiskontinuität ΔV nach

$$\Delta V = E_{VBM}(Substrat) - E_{VBM}(Schicht) - eV_b^A$$

berechnet werden. Nun kann unter Einbeziehung der aus optischen Messungen bekannten Bandlücken die Leitungsbanddiskontinuität bestimmt werden. In Abb. 2.4 ist die elektronische Struktur der SnSe₂/MoS₂ Grenzfläche, wie sie sich aus den Messungen ergibt, schematisch dargestellt. Für die Diskontinuitäten ergeben sich $\Delta V = 0.42$ eV und $\Delta C = 0.79$ eV; die elektronische Struktur genügt im Rahmen der Meßgenauigkeit dem sog. Andersonmodell. Dies folgt aus der Bestimmung des elektrischen Dipolpotentials über die Grenzfläche. Die Messung ergab hier einen Wert von $eD = 0.08 \pm 0.2$ eV. Das Andersonmodell verlangt $eD = 0$.

Dieses hier beschriebene Verfahren wurde außerdem noch für die Substrate SnS₂, WSe₂ und GaSe durchgeführt. Auch für SnS₂ wurden die elektronischen Strukturen mit SnSe₂, MoTe₂ und MoS₂ als Substratmaterialien ermittelt. Bei allen diesen Systemen ergab sich im wesentlichen eine Übereinstimmung mit dem Andersonmodell.

2.4. Wachstum und Bandanpassung von II-VI Halbleitern auf halbleitenden Schichtgitterverbindungen

1) Mit dem Wachstum dreidimensionaler Halbleiterstrukturen (3d HL) auf Schichtgittermaterialien wird eine Verbindung zwischen der "konventionellen Epitaxie", d. h. Epitaxie zwischen dreidimensionalen Strukturen, und der van der Waals Epitaxie hergestellt. Die Fragestellung lautet: Lassen sich dreidimensionale Halbleiterfilme mit guter kristalliner Qualität mittels van der Waals Epitaxie herstellen?

Eine Perspektive dieser Untersuchung betrifft das Problem der Gitterfehlpassung zwischen dreidimensionalen Halbleiterheterostrukturen: die Gitterfehlpassung führt (aufgrund von Verspannungseffekten) in der Regel zu unerwünschten und schwer zu kontrollierenden Einflüssen auf die elektronische Struktur und die Bandanpassungen zwischen beiden Halbleitern (im Bereich von bis zu einigen Hundert meV!). Die Verspannungen eines gitterfehlangepaßten Systems ließen sich durch Einfügen einer Schichtgitter-Zwischenschicht, auf der beide 3d HL mittels van der Waals Epitaxie verspannungsfrei aufwachsen, auf elegante Weise vermeiden [1].

2) Die Bandanpassung zwischen 3d HL-Strukturen und Schichtgitterhalbleitern ist eine für den technologischen Einsatz solcher Strukturen wesentliche Kenngröße [2]. Neben der unter 1) beschriebenen Verwendung der Schichtgittermaterialien als Zwischenschicht, wo die Bandanpassung der jeweiligen 3d HL an das Schichtgittermaterial die Gesamtanpassung bestimmt, ist diese Größe wichtig für alle elektronischen Bauteile, die als aktive Grenzfläche eine 3d HL/SG-Struktur besitzen; z.B. wurden bereits Solarzellen mit einem WSe₂ Absorber und einem CdS-Fenstermaterial präpariert (Wirkungsgrad: 6% [3]). Ziel dieser grundlagenorientierten Untersuchungen ist es, Regeln zu finden, nach denen sich die entsprechenden Bandanpassungen in erster Näherung quantitativ (mit einem Fehler <200meV) abschätzen lassen.

2.4.1. Die untersuchten Systeme

Als Substrate wurden die Metalldichalkogenide WSe₂ und MoTe₂ verwendet. Darauf wurden die II-VI-Filme CdS und CdTe aufgewachsen. Die Auswahl des CdS war motiviert aus dessen Benutzung als Fenstermaterial in CdS/WSe₂-Solarzellen, denn die Bandanpassung zwischen CdS und WSe₂ war noch unbestimmt. Mit allen anderen Systemen werden Trends und Regelmäßigkeiten derartiger Systemkombinationen getestet.

2.4.2. Experimente

Die Systeme wurden mit oberflächenanalytischen Methoden untersucht. Die Filme wurden mittels MBE (Basisdruck 2×10^{-10} mbar) in einer eigens dafür vorgesehenen Präparationskammer schrittweise aufgewachsen. Nach jedem Wachstumsschritt erfolgte die Charakterisierung in einer Analysechamber (Basisdruck 2×10^{-11} mbar) mittels LEED (Beugung niederenergetischer Elektronen: VG 3 grid backview) und SXPS (Photoelektronenspektroskopie, Analysator: VG ADES 500). Die Photoemissionsexperimente wurden alle am Berliner Elektronenspeicherring (BESSY) am HMI Monochromator TGM 7 durchgeführt. Die kombinierte Auflösung von Monochromator und Analysator

beträgt 300 meV. Die Filme wurden nach den UHV Experimenten zusätzlich mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) untersucht.

2.4.3. Ergebnisse

(1) Wachstum [4]

Es zeigte sich in einer Reihe von Vorversuchen, daß das Wachstum der 3d HL auf Schichtgittern zumindest in den ersten Wachstumsphasen anderen Bedingungen unterworfen ist als in der konventionellen Epitaxie (kE). Es ist nicht möglich, 3d HL auf vakuumgespaltenen Oberflächen unter Bedingungen aufzuwachsen, wie sie in der kE üblich sind. Das Filmmaterial kann, selbst wenn das Substrat einem erheblichen Angebot ($\approx 1000\text{\AA}$) an Filmmaterial ausgesetzt wird, nicht auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Der Grund dafür ist zum einen die schwache Bindung (van der Waals) des Filmmaterials an das Substrat, die eine hohe Desorptionsrate begünstigt, zum anderen und möglicherweise wesentlicher ist die Perfektion der van der Waals Oberflächen: Die Stufendichte dieser Flächen ist verschwindend gering. In der kE hingegen geht man davon aus, daß die Stufendichte selbst auf "perfekten" Spaltflächen endlich ist und gerade an den Stufen die zum Beginn des Filmwachstum notwendige Keimbildung stattfindet [5]. Um CdS-Wachstumskeime auf der Schichtgitteroberfläche zu erzeugen, wurde die Substrattemperatur erheblich gesenkt: eine Keimbildungsschicht von 6 Å Dicke wurde bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ auf dem Substrat abgeschieden. Um eine gute kristalline Qualität des CdS-Films zu ermöglichen, wurden alle weiteren Wachstumsschritte bei einer Substrattemperatur von $+100\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Das Wachstum, ermittelt aus der Abschwächung der Substratmissionen bzw. der Zunahmen der Filmmissionen, verlief, bezogen auf das angebotene Filmmaterial, sehr langsam und bei allen Systemen qualitativ in der gleichen Weise. Einerseits macht sich hier wieder der geringe Haftkoeffizient des Filmmaterials auf den noch unbedeckten Substratregionen bemerkbar, andererseits sind die parallel zur (0001)SG Substratfläche wachsenden (0001)CdS- bzw. (111)CdTe-Filmoberflächen, s.u., die am langsamsten wachsenden Flächen dieser Materialien. Das Intensitätsverhalten wird gedeutet als ein simultanes Multilagen-Wachstum (SM) bzw. Wachstum in flachen Clustern [6]. Die Oberflächenstruktur der Filme (nach LEED) zeigt die für (0001) bzw. (111) Flächen typische Sechszähligkeit und eine zu erwartende Rekonstruktion (2x2) [7]. Dies Ergebnis wird auch von den TEM-Untersuchungen bestätigt, wo durchschnittliche Kristallitgrößen der Filmmaterialien von 300 bis 600 Å ermittelt wurden. Reaktionsprodukte zwischen Substrat und Filmmaterial konnten bei keinem der untersuchten Systeme nachgewiesen werden. Zusammenfassend: Es lassen sich epitaktische II-VI Filme mit langreichweitiger Struktur mit einer chemisch abrupten Grenzfläche auf Schichtgittern aufwachsen.

2) Bandanpassungen

Die Bandanpassungen wurden aus den Photoemissionsdaten ermittelt. Zunächst wurden die energetische Lage von Valenzbandmaximum, Austrittsarbeit und die Lage der Rumpfniveaus der unbedeckten Substratflächen bestimmt. Die energetische Lage der entsprechenden Niveaus der Filme wurden nach Abschluß des Filmwachstums bestimmt. Im mittleren Bereich des Filmwachstums

wurden die energetischen Positionen der Substrat- und Filmvalenzbandmaxima auf die jeweilige energetische Lage der Rumpfniveaus bezogen. Daraus erhält man die im Verlauf des Filmwachstums sich einstellende Valenzbandanpassung zwischen Substrat und Film. Ein entsprechendes Vorgehen ergibt die gegenseitige Anpassung der Vakuumniveaus.

Eine deutliche Diskontinuität in der Austrittsarbeit zwischen Substrat und Film wird bei allen Systemen beobachtet. Diese ist für das jeweilige II-VI-Material auf den unterschiedlichen Schichtgittern gleich!

Diskontinuitäten des Vakuumniveaus können bei vielen konventionellen Halbleiter-Heterogrenzflächen der Existenz eines Grenzflächendipols zwischen Substrat und Filmmaterial zugeschrieben werden [8]. Voraussetzung dafür ist eine chemische Bindung zwischen Substrat und Film. Nun wird bei der van der Waals Epitaxie vorausgesetzt, daß gerade keine chemischen Bindungen zwischen Substrat und Film vorliegen, zumindest solange keine Reaktionsprodukte zwischen Substrat und Filmmaterial an der Grenzfläche nachgewiesen werden können!

Bei genauer Betrachtung der Struktur der aufgewachsenen Filme und der Ionizität der Materialien wird klar, daß sich der "Dipolsprung" des Vakuumniveaus allein aus den Eigenschaften der Filme ergibt. Man kann sich diese Filme vorstellen als zusammengesetzt aus abwechselnden Schichten von Anionen und Kationen. Eine Seite des Films wird dann begrenzt von einer Kationfläche (B), die andere von einer Anionfläche (A). Einfache Überlegungen zeigen, daß (a) die beiden äußeren Begrenzungsflächen rekonstruiert sein müssen (wurde beobachtet s.o.) und (b) eine Differenz der Elektronenaffinitäten bzw. eine unterschiedliche Lage des Vakuumniveaus zwischen den Flächen A und B zu beobachten sein sollte [9]. Wächst der Film nun mit einer B-Fläche an den Schichtgitterkristall, so erhält man als meßbare äußere Fläche des Films eine A-Fläche. Koppeln weiterhin die Vakuumniveaus des Schichtgitters und der B-Fläche ohne Dipolsprung, so beobachtet man einen vermeintlichen Dipolsprung aufgrund der anderen Elektronenaffinität auf der A-Fläche.

Diese Überlegungen lassen sich grob quantifizieren und der Vergleich mit den aus den Messungen erhaltenen Dipolen ergibt eine Bestätigung dieses Bildes.

Zusammenfassend lassen sich die Bandanpassungen zwischen II-VI HL und Übergangsmetall-dichalkogeniden unter Anwendung der "Elektronen-Affinitäts-Regel" beschreiben, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Elektronenaffinität eine Größe ist, die auf unterschiedlichen Kristallflächen von Verbindungshalbleitern sehr unterschiedliche Größen annehmen kann.

Tab. 2.6

System	CdS/WSe ₂	CdS/MoTe ₂	CdTe/WSe ₂	CdTe/MoTe ₂
DVBM [eV]	0,45	0,9	-0,25	0,2
Dipol [eV]	1,2	1,2	0,5	0,5

2.4.4. Literatur

- [1] J.C. Palmer, T. Saitho, T. Yodo and M. Tamura, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L1126-L1129
- [2] H. Kroemer, Surf. Sci. **132** (1983) 543-576
- [3] M. Ch. Lux-Steiner, R.Späh, M. Obergfell, E. Bucher, H.W. Schock, H. Dimmler and W.H. Bloss, Technical Digest of the International PVSEC-1, Kobe, Japan, (1984) 259
- [4] T. Löher, Y. Tomm, C. Pettenkofer and W. Jaegermann, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 555-557
- [5] J.A. Venables, G.D.T. Spiller and M. Hanbücken, Rep. Prog. Phys. **47** (1984) 399-459
- [6] C. Argile and G.E. Rhead, Surf. Sci. Rep. **10** (1989) 277-356
- [7] M. Lannoo and P. Friedel, Atomic and Electronic Structure of Surfaces, Springer-Verlag 1991, Berlin
- [8] Tersoff, Phys. Rev. **B 30** (1984) 4874-4877
- [9] Ranke, Phys. Rev. **B 27** (1983) 7807-7810

2.5. Einkristallzüchtung von Schichtgitterverbindungen

Die Herstellung von Schichtgitterverbindungen vom Typ MX_2 (mit $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Ta}, \text{Ti}$ und $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) als Elektroden für elektrochemische Solarzellen, als Substrate für die van der Waals-Epitaxie (Aufbau von Festkörpersolarzellen in Kombination mit GaSe bzw. InSe) und für die Abbildung biologischer Objekte erfolgte über den chemischen Gasphasentransport (CVT). Als Transportmittel werden Halogene (Brom, Chlor, Jod) verwendet. Das Transportmittel hat Einfluß auf die Wachstumsrate (Transportrate), auf die Morphologie und die Stöchiometrie der wachsenden Kristalle, auf Defekte struktureller und elektronischer Art. Ein Nachteil des chemischen Transportes ist der mögliche Einbau des Transportmittels in den Kristall und seine Wirkung als aktives Zentrum.

Für Schichtgitterverbindungen MX_2 kann für den chemischen Transport die folgende allgemeine Reaktionsgleichung aufgestellt werden :



Für MoTe_2 mit Brom kann angenommen werden :



für WSe_2 mit Brom :



für WSe₂ mit Selenzugabe :



In Tab. 2.7 sind die Züchtungsbedingungen und Ergebnisse zur Einkristallzüchtung von Schichtgitterverbindungen zusammengefaßt. Der chemische Gasphasentransport wurde optimiert, um gezielt elektrische und elektronische Eigenschaften der gewachsenen Kristalle einzustellen und möglichst große Einkristalle herzustellen. An den gewachsenen Einkristallen wurden Untersuchungen zum Einfluß des Transportmittels auf die Kristalleigenschaften (strukturelle, elektrische Eigenschaften) durchgeführt. Die Zusammensetzung der Kristalle wurde über RBS (Rutherford-Backscattering-Spectroscopy)- und SIMS (Sekundärionen-Massenspektroskopie)-Messungen ermittelt, strukturelle Daten (Gitterkonstanten) wurden über Röntgendiffraktogramme bestimmt. Die elektrischen Messungen erfolgten über HALL-Messungen.

Tab.2.7 Züchtungsbedingungen und Ergebnisse der Einkristallzüchtung von Schichtgitterverbindungen

Kristalle	Transportmittel	Züchtungs- temperatur	Ladungsträger- konzentration	Zusammen- setzung x(Se, Te)
n-WSe ₂	Brom	880 - 840 °C	(2-6)x10 ¹⁶	1.90
p-WSe ₂	Selen 7-12mg/cm ³	1000 - 980 °C	2x10 ¹⁵ - 6x10 ¹⁶	2.01-2.08
n-MoTe ₂	Brom Chlor 5mg/cm ³	850 - 700 °C 850 - 770 °C	1.2x10 ¹⁷ - 1.6x10 ¹⁸	1.86-1.90
p-MoTe ₂ (+ Bi)	Brom	860 - 810 °C		1.99

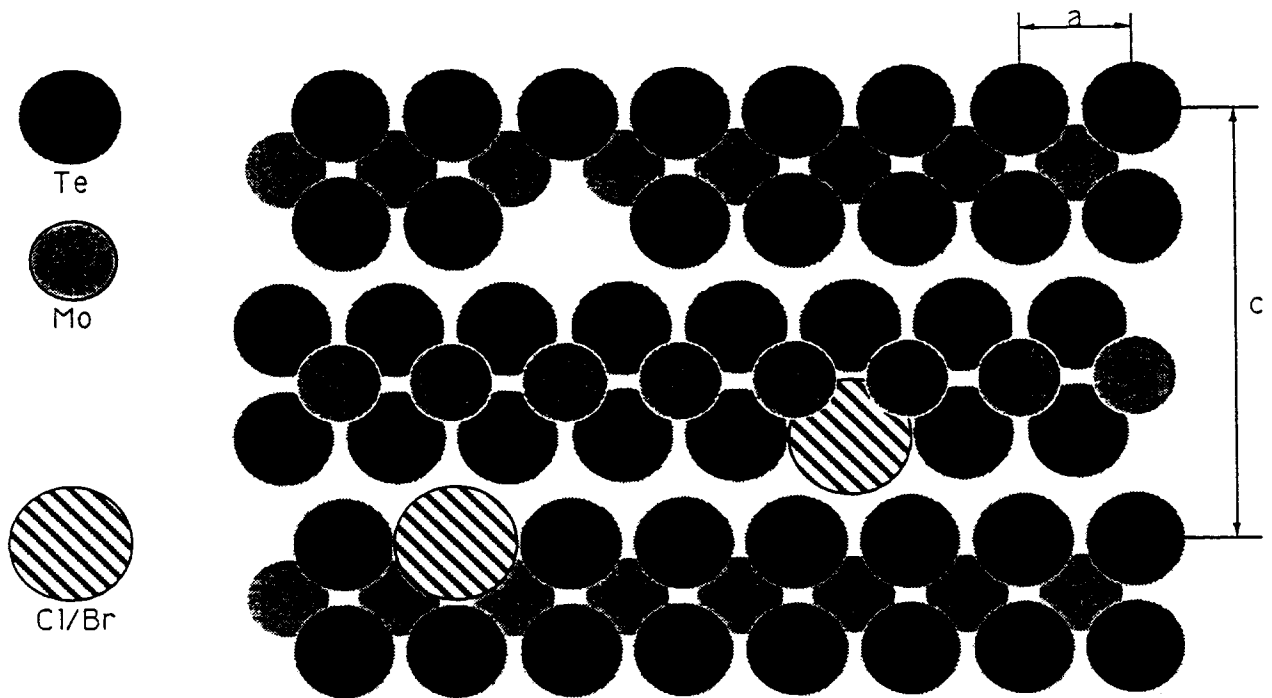


Abb.2.5 Modell zum Einbau des Transportmittels in Schichtgitterverbindungen vom Typ MX_2

Die Untersuchungen zur Zusammensetzung der gewachsenen $MoTe_x$ -Einkristalle zeigen ein deutliches Tellur-Defizit (RBS-Messungen mit $x = 1.86 \dots 1.90$; [1]). Durch SIMS-Messungen konnte der Einbau des Transportmittels nachgewiesen werden.

Das Transportmittel (Brom, Chlor) wird auf Tellur-Gitterpositionen eingebaut (vgl. Abb. 1). Durch den Radienunterschied zwischen Wirtsatom und eingebautem Transportmittel ($r_{Te} = 1.60 \text{ \AA} < r_{Cl} = 1.81 \text{ \AA}$, $r_{Br} = 1.95 \text{ \AA}$) kommt es mit steigender Konzentration des Transportmittels im gewachsenen Kristall zu einer deutlichen Vergrößerung der Gitterkonstanten c (senkrecht zur van der Waals-Fläche). Nicht alle Tellur-Fehlstellen werden durch Transportmittelatome besetzt. Eine Abschätzung ergibt eine Konzentration des eingebauten Transportmittels zwischen 2 - 5at%.

Undotierte CVT-gezüchtete $MoTe_2$ -Kristalle sind n-leitend. Durch Wismut-Dotierung konnten p-leitende Kristalle hergestellt werden. Habitus und Wachstumsverhalten der Kristalle werden durch die Dotierung verändert. Die Bi-dotierten Kristalle haben eine kleinere Gitterkonstante c und sind eher stöchiometrisch ($x = 1.99$). Weitere Kristallzüchtungsversuche zur Optimierung der p-Dotierung und zur Charakterisierung der Bi-dotierten $MoTe_2$ -Kristalle stehen noch aus.

Die n-leitenden WSe_2 -Kristalle wurden durch Brom-Transport und die p-leitenden WSe_2 -Kristalle über eine Selen-unterstützte Sublimation hergestellt.

Die n-Leitung im WSe₂ kann auf den Einbau von Brom auf einen Selen-Platz ($r_{Br} = 1.96 \text{ \AA}$, $r_{Se} = 1.4 \text{ \AA}$) und die p-Leitung auf einen Selenüberschuß zurückgeführt werden. Stöchiometrieuntersuchungen zeigen für n-leitende Kristalle WSe_{1.99} und für p-leitende Kristalle WSe_{2.05}.

Bei Temperprozessen im mittleren Temperaturbereich (350 - 400°C) kommt es zu Selenverlusten und dadurch zur Veränderung der elektrischen Eigenschaften. Andere Dotierungen (Sb, Bi, Nb...) sollen im weiteren untersucht werden.

Literatur:

[1] Y. Tomm, H. Jungblut, K. Ellmer, R. Schieck; Journal of Crystal Growth, in Vorbereitung

2.6. Zusammenfassung und Wertung

Im Rahmen der zurückliegenden Förderperiode gelang der Nachweis, daß dünne Schichten der Schichtgitterchalkogenide mit hinreichend guten elektronischen Transporteigenschaften auf geeigneten Schichtsubstraten aufzuwachsen sind. Die elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen weisen in den meisten Fällen (für nicht reaktive Grenzflächen) die idealen Eigenschaften auf, die für van der Waals Grenzflächen erwartet werden können: die Bandanpassung folgt der Elektronenaffinitätsregel und ist weitgehend frei von Grenzflächenzuständen.

Aufgrund dieser Ergebnisse können die Schichtgitterchalkogenide nach wie vor als interessante Photovoltaikmaterialien betrachtet werden, deren weitere Erforschung und Entwicklung lohnenswert erscheint. Begrenzend sind zum einen die Schwierigkeiten, die Dotierung der Materialien zu kontrollieren. Hier bieten sich alternative Zellenkonzepte wie p-i-n-Strukturen an, die die natürliche Dotierung der Materialien nutzt. Zum anderen müssen noch preiswertere Substrate gefunden werden, auf denen die van der Waals Epitaxie möglich ist. Es konnte aber kürzlich gezeigt werden, daß texturiertes Wachstum auch auf amorphen Substraten möglich ist, wenn eine Schmelzschicht als "van der Waal artiges" Substrat verwendet wird (van der Waals Rheotaxie). Dieser Wachstumsprozeß soll in Zukunft verstärkt untersucht werden.

Der besondere Vorteil der Schichtgitterchalkogenide ist die denkbare Nutzung in Multijunktionszellen, da im Prinzip die Präparation unterschiedlicher Schichtfolgen durch van der Waals Epitaxie (Rheotaxie) möglich ist.

3. UHV Experimente zu Pyrit-Oberflächen und Schichten

3.1. Die elektronische Struktur und optoelektronischen Eigenschaften von Pyrit-Oberflächen

Die Wirkungsgrade von energiewandelnden FeS₂-Grenzflächen sind bisher weitgehend begrenzt durch entweder zu niedrige Photospannungen mit elektrochemischen und Metallkontakten oder durch zu niedrige Photoströme in Injektionsolarzellen (siehe bisherige Zwischenberichte und Ref. [1],[2],[3]). Die mikroskopischen Ursachen dieser Begrenzungen sind auf Oberflächen- und Volumendefekte zurückzuführen, die mit Abweichungen der idealen Schwefelstöchiometrie zusammenhängen [3],[4] (vgl. Zwischenberichte und Abschlußbericht des Vorhabens "Charakterisierung von Grenzflächen zur Optimierung energiewandelnder Halbleiterstrukturen" (FKZ 0328926A)). In diesem Abschlußbericht sollen die Ergebnisse zusammenfassend und im Hinblick auf die Photovoltaik diskutiert werden.

3.1.1. Oberflächenphysikalische Charakterisierung der FeS₂-(100)-Spaltfläche

In Abb. 3.1 sind LEED-Bilder einer (100) Spaltfläche, die schematische Struktur der Oberfläche und das daraus abgeleitete schematische Beugungsbild gezeigt. In Übereinstimmung mit STM [5] und LEISS-Ergebnissen [6] belegen diese Daten, daß die Position der Atome auf der Pyrit-Spaltfläche weitgehend mit der im Volumen übereinstimmt und durch die schematische Struktur (Abb. 3.1) gekennzeichnet ist.

Die Rumpfniveauspektren (vgl. Abb. 3.2 im 5. Zwischenbericht) der Spaltfläche mit unterschiedlichen Anregungsenergien zeigen, daß die elektronische Struktur der Oberfläche vom Volumen verschieden ist.

Dies ist ebenfalls aus den Valenzbandspektren der Spaltfläche (Abb. 3.2) ersichtlich. Die Zuordnung der Emissionsbanden ist in den Spektren angegeben: die scharfe Emissionsbande nahe am Fermi-niveau wird auf Fe 3d-Zustände zurückgeführt [7]. Auffällig ist, daß für alle Anregungsenergien das Valenzbandmaximum am Fermi-niveau liegt, obgleich die Proben im Volumen n-dotiert sind. Offensichtlich führt die veränderte elektronische Struktur der Oberfläche zur Ausbildung einer Inversionsschicht auf den Spaltflächen. Die energetischen Bedingungen sind in Abb. 3.3 zusammengefaßt; die aus den Sekundärkanten gemessene Austrittsarbeit von 5 eV ist ebenfalls berücksichtigt. Neben den Spaltflächen wurden ebenfalls elektrochemisch präparierte, kontaminationsfreie (111)- und (100)-Oberflächen sowie Oberflächen nach Schichtpräparation analysiert. Alle weisen die gleiche Position des Valenzbandes zum Fermi-niveau auf. Es muß daher geschlossen werden, daß die veränderte elektronische Struktur der Oberflächen eine intrinsische Eigenschaft der reinen Pyrit-Oberfläche ist und nicht durch die Spaltung bedingt wird.

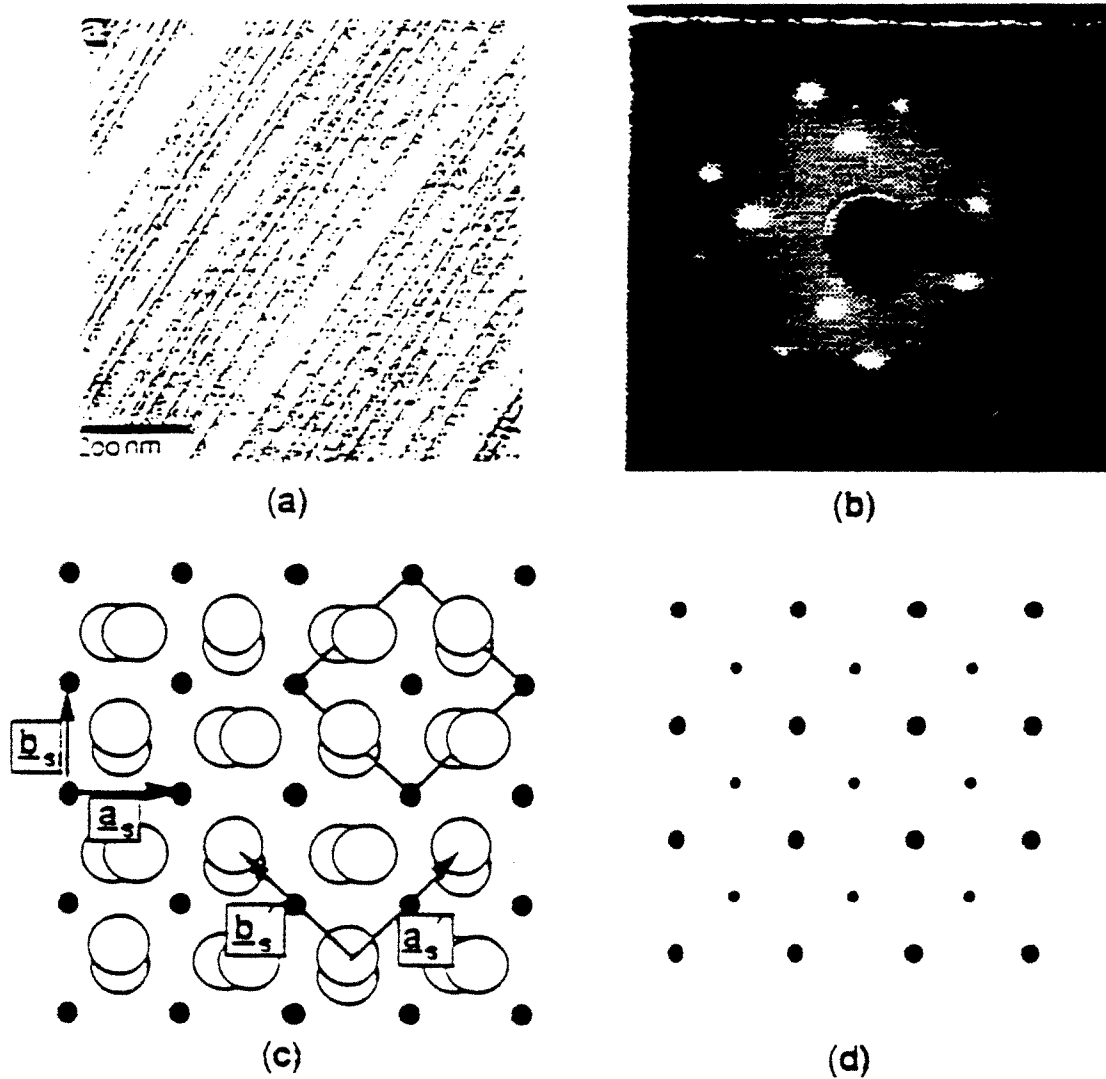


Abb. 3.1.: (a) STM-Bild einer Pyrit-(100)-Spaltfläche. Die Linien sind Stufen auf der Oberfläche; der Maßstab ist angezeigt [5]. (b) LEED-Bild einer sauberen Spaltfläche, $E = 100$ eV. (c) Schematische Darstellung der atomaren Anordnung in einer unrekonstruierten (100)-Fläche. Die Punkte stellen die Eisenatome, die Doppelkreise die Schwefelanteln dar; die Einheitsvektoren beider Strukturen sind eingezeichnet. Das Quadrat ist die Projektion der Volumeneinheit zelle auf die Oberfläche. (d) Schematisches Beugungsbild einer unrekonstruierten (100)-Oberfläche. Die großen Punkte sind die Reflexe der Grundstruktur der Eisenatome, die kleinen die der Schwefel-Überstruktur.

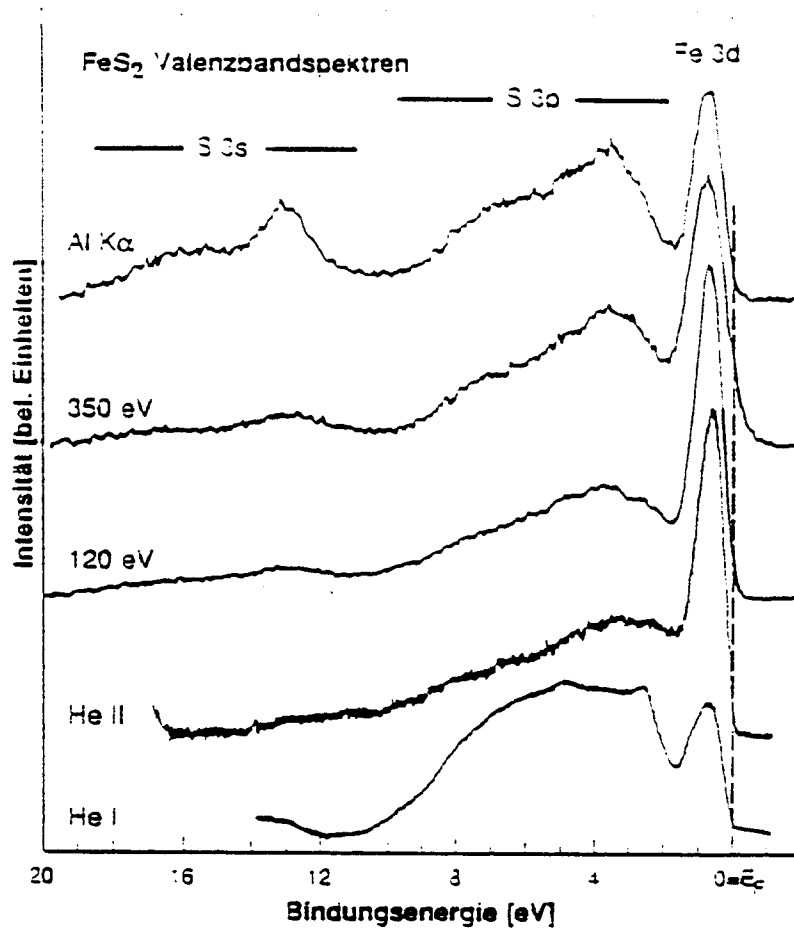


Abb. 3.2: Valenzbandspektren von Pyrit-(100)-Spaltflächen, angeregt mit verschiedenen Photonenenergien zwischen 21.2 (He I) und 1486.6 eV (Al K α). Die Hauptbeiträge von atomaren Zuständen zu den Bändern in den jeweiligen Energiebereichen sind über den Spektren angezeigt.

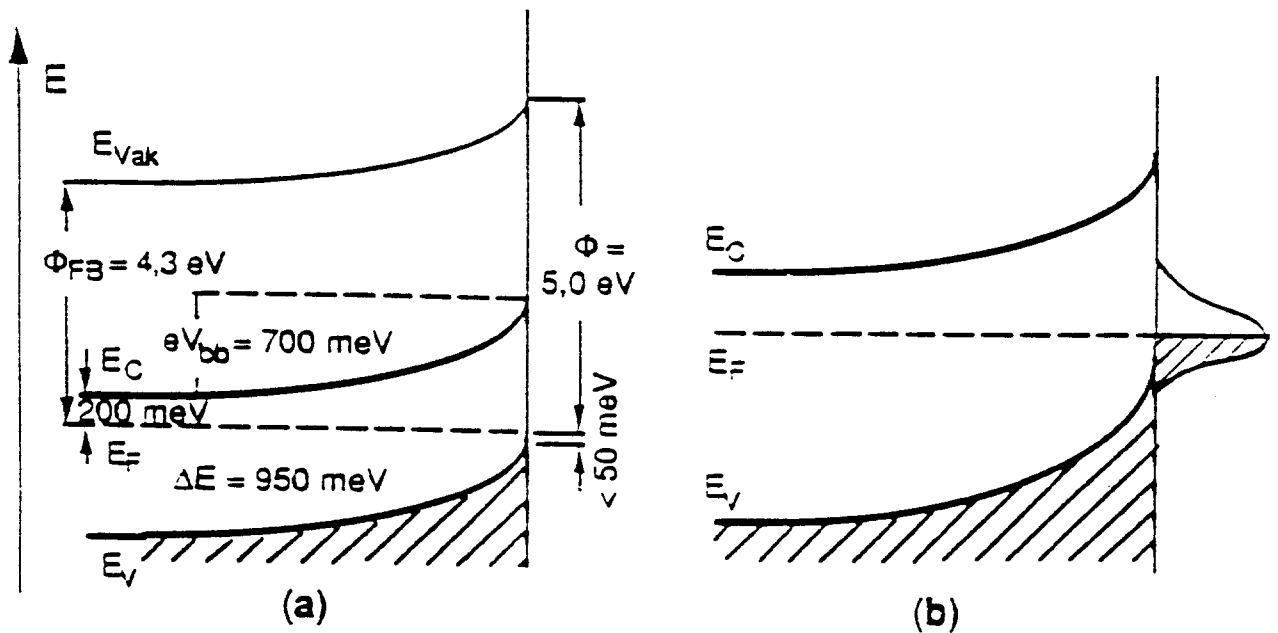


Abb. 3.3: (a) Bänderschema der Pyrit-(100)-Oberfläche. Die Position des Valenzbandes zum Fermi-niveau E_F und die Austrittsarbeit Φ wurden über UPS-Messungen bestimmt. Die Lage des Fermi-niveaus im Volumen und die Bandlücke ΔE sind bekannte Größen, daraus wurden die Bandverbiegung eV_{bb} und die theoretische Flachbandaustrittsarbeit Φ_{FB} berechnet. (b) Zurückführung der Bandverbiegung auf unvollständig besetzte Oberflächenzustände, die in der Nähe der Valenzbandkante liegen müssen.

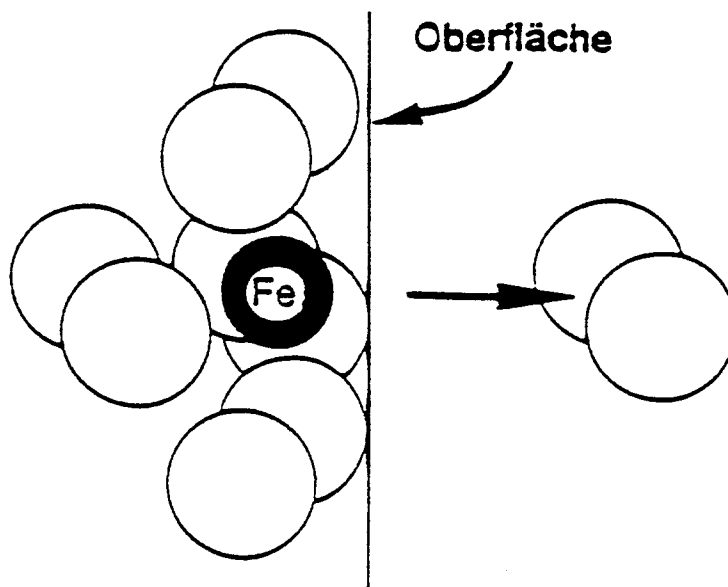


Abb. 3.4: Reduktion der Symmetrie der Eisenkoordination von oktaedrisch auf quadratisch-pyramidal an der Oberfläche durch Entfernung eines Liganden. Die Doppelkreise stellen die Schwefelhanteln dar. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die dem Betrachter zugewandte Schwefelhantel weggelassen.

Die Oberflächenzustände könnten auf die reduzierte Koordination der Fe-Atome auf der Oberfläche von einer angenäherten oktaedrischen zu einer quadratisch-pyramidalen zurückgeführt werden (Abb. 3.4). Die Konsequenz dieser Symmetrierniedrigung auf die elektronische Struktur der Oberfläche soll im folgenden anhand einer lokalisierten Näherung im Rahmen der Ligandenfeldtheorie berücksichtigt werden. In Abb. 3.5 sind deren Ergebnisse zusammenfassend dargestellt. Das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum von FeS_2 können weitgehend Fe-3d-Zuständen im oktaedrischen Ligandenfeld zugeordnet werden (vgl auch Bandstrukturrechnungen in Ref. 9). Die Reduktion der Fe-Koordination ($O_h \rightarrow C_{4v}$) führt zu einer weiteren Aufspaltung der d-Zustände. Nach Berücksichtigung der Ausbildung einer high-spin Elektronenkonfiguration und der Elektronen-Paarungsenergie ergibt sich die Zustandsdichteverteilung der Oberfläche mit den Oberflächenzuständen.

In diesem Bild ist jedoch ein zusätzlicher Effekt auf die energetische Lage der Elektronenzustände (Schwerpunkt der d-Niveaus) noch nicht berücksichtigt, der durch das elektrostatische Potential des Ligandenfeldes verursacht wird. Das reduzierte negative Potential des fehlenden S-Liganden führt zu einer Erniedrigung dieses Schwerpunkts, so daß die Oberflächenzustände energetisch unterhalb der Volumenzustände liegen. Der Ladungstransfer aus elektronischen Volumenzuständen (Abb. 3.6b) und aus Dotierniveaus (Abb. 3.6c) führt dann zu der Ausbildung eines Energiediagramms der Oberfläche mit einer elektrostatischen Doppelschicht und einer Raumladungszone (Abb. 3.6d), die mit den experimentell gemessenen Werten übereinstimmt (vgl. Abb. 3.3). Die Konzentration dieser aus Fe-3d-Niveaus abgeleiteten, auf die reduzierte Symmetrie der Oberfläche zurückgehenden Oberflächenzustände sind sehr hoch (zwei pro Fe-Oberflächenatom); d. h. die energetische Position des Fermi-Niveaus ist unabhängig von der Volumendotierung durch diese Zustände definiert.

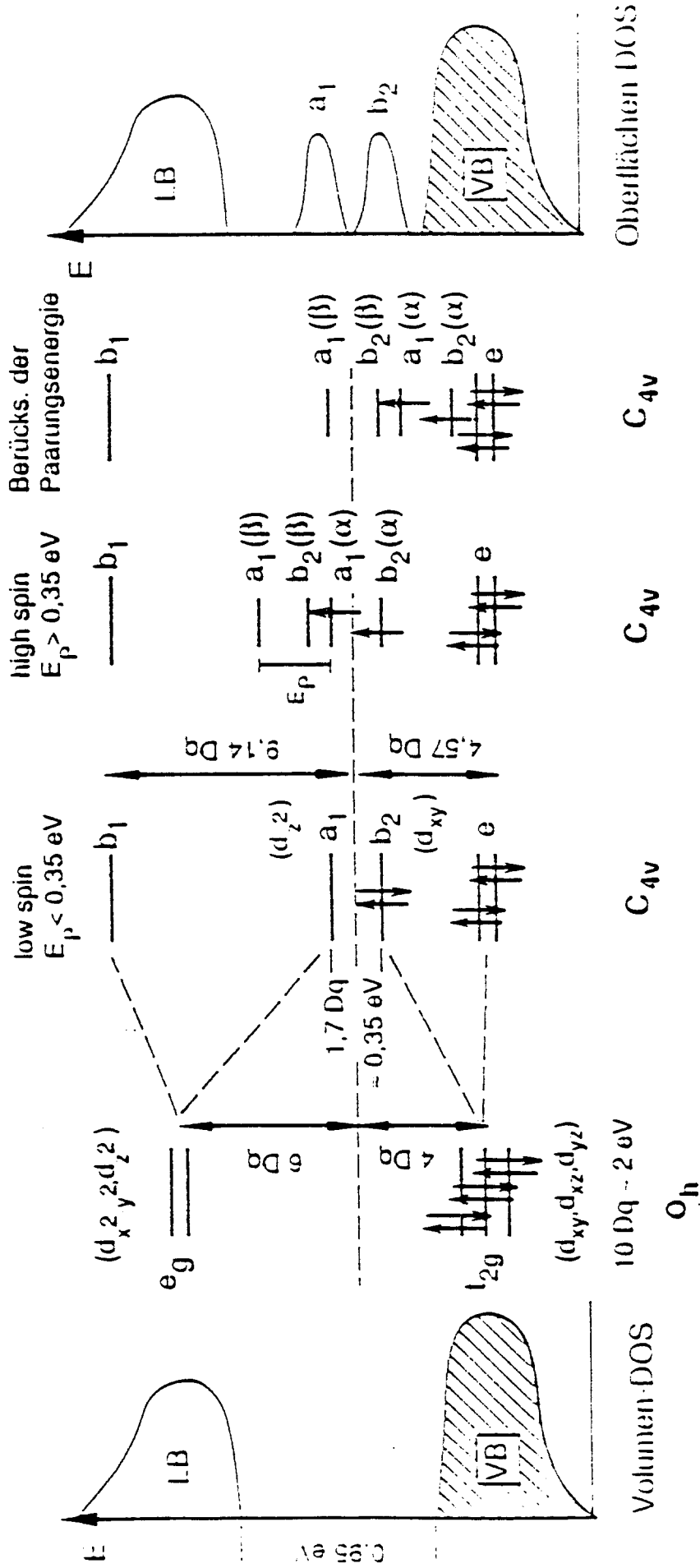


Abb. 3.5: Effekt der Symmetriereduktion der Eisenkoordinationsphäre von O_h im Volumen nach C_{4v} an der Oberfläche auf die Ligandenfeldaufspaltung der Fe 3d-Zustände. t_{2g} und e_g sind irreduzible Darstellungen von O_h , a_1 , b_2 , a_1 und b_1 von C_{4v} . Die Indizes a und b bezeichnen einfache bzw. doppelte Besetzung der Zustände. E_P ist die Paarungsenergie der d-Elektronen. Die ungefüllten Positionen der unbesetzten a_1 und b_2 Oberflächenzustände sind in das schematische Zustandsdiagramm auf der rechten Seite eingezeichnet. Für weitere Erläuterungen siehe Text.

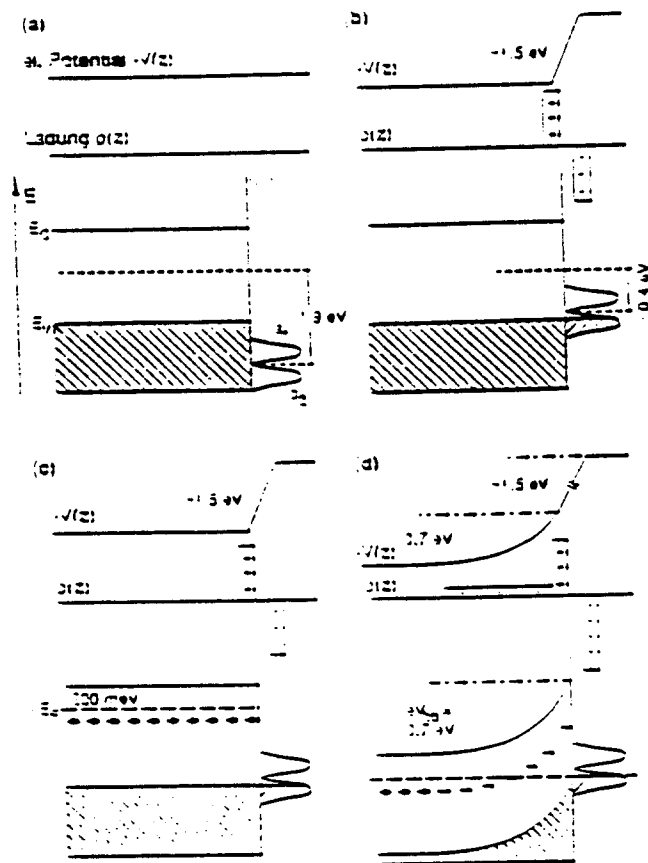


Abb. 3.6.: Ladungsaustausch zwischen den Oberflächen(OF)zuständen mit den Valenzbandzuständen und Dotierzentren. Wirkung auf das Bänderschema, die Ladungsverteilung $\rho(z)$ und das ortsabhängige elektrische Potential für die Elektronen $-V(z)$. (a) Lage der a_1 - und b_2 -OF-Zustände vor dem Ladungsaustausch. 1.9 eV ist der Abstand der Schwerpunkte der d-Niveaus an der Oberfläche und im Volumen. (b) Ladungsaustausch mit den Valenzbandzuständen, Anhebung der OF-Zustände. (c) Dotierniveaus in n-Pyrit, E_F Fermi-niveau. (d) Ladungsaustausch mit den Dotierniveaus, Ausbildung der Bandverbiegung.

Zusammenfassend kann aus diesen Ergebnissen gefolgert werden, daß Oberflächenzustände aus Fe 3d-Zuständen, die aus der reduzierten S-Koordination der Oberfläche resultieren, in extrem hohen Konzentrationen auf den Oberflächen vorliegen, und damit die elektronischen Eigenschaften bestimmen: d.h. die Oberfläche für n-dotierte Materialien weist eine Inversionsschicht auf, wogegen für p-dotierte Materialien eine Akkumulationsschicht gebildet werden muß.

3.1.2. Messungen der Oberflächenphotospannung

Die für die Spaltfläche vorliegende Inversionsschicht, die auch bei Kontaktphasen vorhanden ist, bietet im Prinzip ideale Voraussetzungen für die Ladungsträgertrennung. Aus diesem Grund wurden durch kontaktfreie Oberflächenphotospannungsmessungen (SPV) im UHV (Messung der Verschiebung der Photoemissionslinien durch Beleuchtung, siehe Ref. 10) die optoelektronischen Nichtgleichgewichtseigenschaften der FeS_2 -Oberfläche genauer untersucht. Die SPV entspricht

weitgehend der Photospannung von Solarzellen, die für FeS₂ den begrenzenden Faktor für die geringen Ausbeuten darstellt.

In Abb. 3.7 sind die gemessenen SPV-Werte in Abhängigkeit von der Proben temperatur angegeben. Die maximale Photospannung wird für 80 K mit 300 mV erreicht. Diese gemessenen Werte wurden mit theoretischen Werten, die für eine Schottky-Barriere unter unterschiedlichen Annahmen für die Transportprozesse zu erwarten sind, verglichen [11]. Die Eigenschaften der Oberfläche mit der hohen Konzentration von Oberflächenzuständen wurde als metallische Kontaktphase angenommen. Für die Photospannung (offene Klemmenspannung) gilt dann:

$$V_{oc} = \frac{nKT}{e} \ln\left(\frac{i_{ph}}{i_0} + 1\right)$$

Für den idealen Minoritätsladungsträgerstrom i_{ph} folgt aus der Gärtner-Gleichung [12], daß jedes einfallende Photon zum Strom beiträgt. Der Majoritätsladungsträgerstrom i_0 wird durch die thermionische Emission über die Barriere bestimmt. Dieser Strom ist gegeben als

$$i_0 = A^*T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_B}{kT}\right)$$

mit A^* als Richardson-Konstante ($120 \text{ m}^*/\text{m}$, m^* als effektive Masse der Elektronen); Φ_B entspricht der gemessenen Barrierenhöhe von 0.95 eV. Die damit zu erwartenden SPV-Werte wurden mit unterschiedlichen Annahmen für m^* (1-50 m) berechnet; das Ergebnis ist ebenfalls in Abb. 3.7 gezeigt. Es wird deutlich, daß die experimentellen Werte der Photospannungen durch die idealisierte thermionische Emission nicht beschrieben werden können.

Alternativ kann bei der Existenz einer hohen Konzentration von Defektzuständen im Volumen die Rekombination in der Raumladungszone für den Transport der Majoritätsladungsträger berücksichtigt werden. In diesem Fall ist der Strom gegeben als:

$$i_0 = \frac{en_i W}{2\tau}$$

mit W als Ausdehnung der Raumladungszone, τ als Lebensdauer der Ladungsträger und n_i als intrinsische Ladungsträgerkonzentration.

Für die Photospannung gilt dann:

$$V_{oc} = \frac{nKT}{e} \left[\ln i_{ph} - \ln\left(B \exp\left(-\frac{E_G}{2KT}\right)\right) \right]$$

Der Term B enthält alle nur wenig von der Temperatur abhängigen Parameter. Mit dieser Gleichung können die experimentell erhaltenen Meßpunkte angepaßt werden (vgl. Abb. 3.7, eingezeichnete

Linie); mit einem Idealitätsfaktor von 2 ergibt sich eine Bandlücke von 0.46 eV - etwa halb so groß wie die wirkliche Bandlücke. Also kann auch ein Rekombinationsmodell den Majoritätsladungsträgerstrom nicht adequat beschreiben. Es wurden ebenfalls Rechnungen unter Berücksichtigung des Tunnelstroms durch die Raumladungszone durchgeführt [11]; jedoch sind die Ergebnisse weitgehend analog zu der thermionischen Emission. Ein signifikanter Beitrag kann für die ausgedehnte Raumladungszone bei den niedrigen Dotierkonzentrationen (Abb. 3.3) auch nicht erwartet werden. Offensichtlich kann keine der üblichen Transportpfade den hohen Majoritätsladungsträgerstrom und damit die niedrigen Photospannungen von FeS₂ befriedigend erklären.

Dieser Widerspruch kann aufgelöst werden, wenn die Schwefel-Defektchemie im Volumen von FeS₂ mitberücksichtigt wird. Mittels hochpräziser Röntgenstrukturanalytik ist bereits die Existenz von Schwefel-Fehlstellen im Volumen festgestellt [4] und die damit verbundenen elektronischen Defekte sind qualitativ diskutiert worden. Diese Schwefel-Fehlstellen sind in Abb. 3.7 gezeigt. Auf der Basis der Ligandenfeldtheorie können damit drei Fe-3d-Defektniveaus im Volumen berechnet werden (Abb. 3.8a) [11,12]. Es handelt sich dabei um ein leeres Niveau (Fe 3d_{z²}) und zwei besetzte Niveaus (Fe 3d_{xy} und Fe 3d_{xz,yz}). Die Konzentration liegt bei ca 10²⁰ - 10²¹ cm⁻³. Für die Ausbildung der Raumladungszone muß ihre Existenz zusätzlich berücksichtigt werden (Abb. 3.8b). Damit wird die Inversionschicht im Volumen in zwei Bereiche geteilt: ein Bereich von ca 20 Å resultiert aus der Entladung der Volumen-Trapzustände in der Bandmitte, ein zweiter Bereich umfaßt die normale, räumlich ausgedehnte Verarmungsrandschicht. Damit sind weitere Transportmechanismen ermöglicht: Die Majoritätsladungsträger können durch direktes oder durch "Trapassisted" Tunneln sehr leicht die schmale Barriere durchqueren. Diese trägt mit einer Barrierenhöhe von 0.5 eV somit nur vernachlässigbar zur Ladungsträgertrennung und zur Ausbildung einer Photospannung bei. Nur

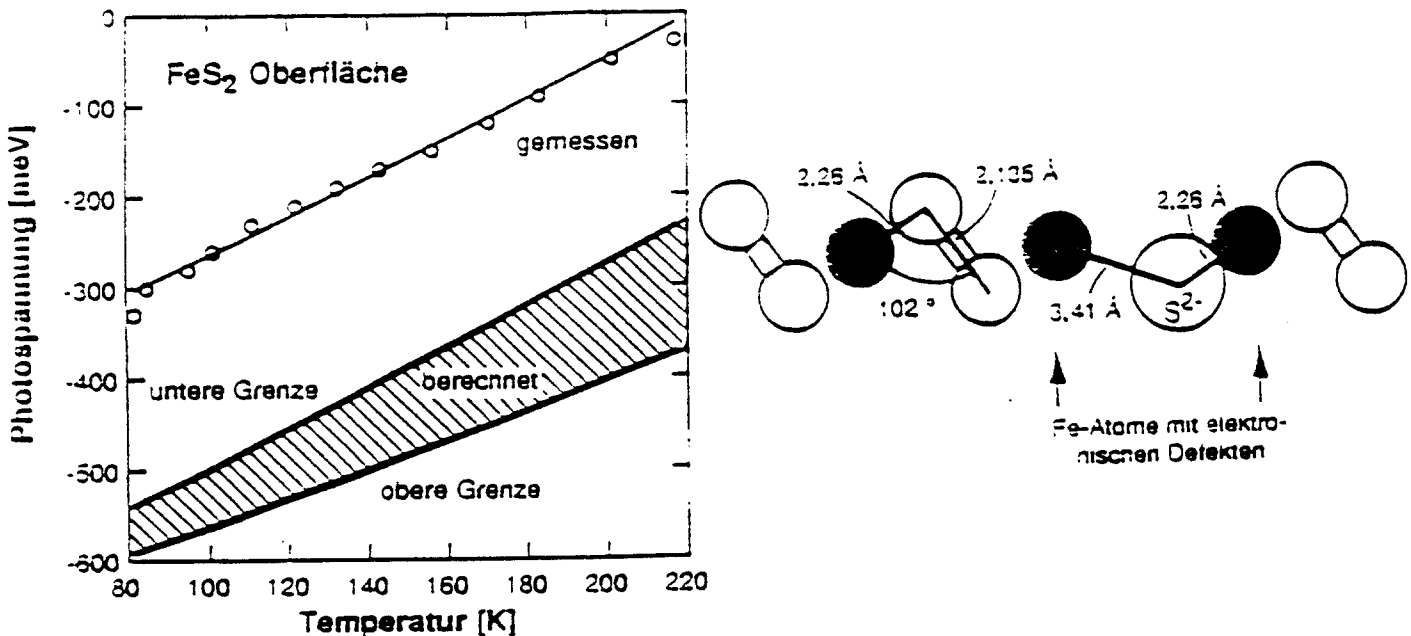


Abb. 3.7: (links) Vergleich der an einer Pyritspaltfläche gemessenen temperaturabhängigen Photospannungen (Kreise) mit nach dem Thermoemissionsmodell berechneten (schraffierter Bereich). Die auf den Meßpunkten liegende Kurve resultiert aus der Anpassung der Parameter des Modells an die Messung. (rechts) Darstellung einer (110)-Netzebene des Pyritkristalls zur Veranschaulichung der geometrischen Verhältnisse eines FeS-artigen Defektes nach Birkholz. Die

schräffierten Kreise stellen die Eisenatome, die Hanteln die S_2 -Einheiten dar. Der große weiße Kreis ist ein S^{2-} -Ion. Die Atomabstände und Bindungswinkel sind angegeben.

der geringere Anteil der Verarmungsrandschicht von 0.3 eV kann eine Photospannung aufbauen. Ihr theoretisch zu erwartender maximaler Wert entspricht den experimentell gemessenen Werten.

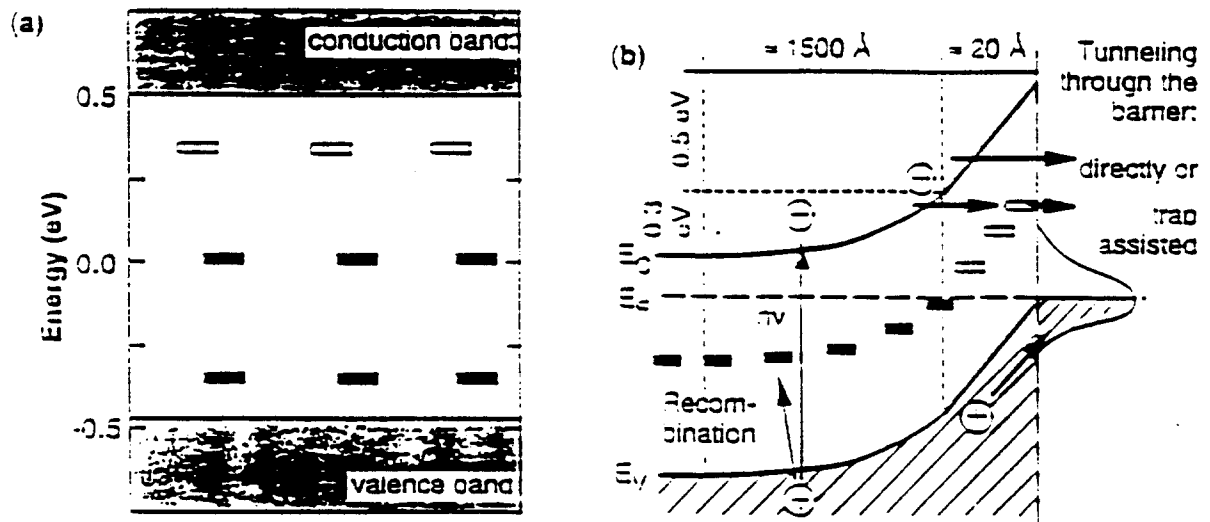


Abb. 3.8: (a) Lage der Defektniveaus in der Bandlücke, berechnet mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie; offene Balken: unbesetzte; Schwarze Balken: besetzte Niveaus; (b) modifiziertes Bänderschema der Pyritoberfläche unter Berücksichtigung Defektniveaus in der Mitte der Bandlücke. Die Inversionsschicht zeigt sich einmal in einem steilen Potentialabfall (20 Å) nahe der Oberfläche, zum anderen in einem ausgedehnten Bereich von etwa 1500 Å mit einer parabolischen Bandverbiegung. Mögliche Verlustprozesse der Ladungsträger sind eingezeichnet.

Zusammenfassend kann mit diesen Resultaten ein weiterer, maßgeblicher Verlustprozeß für FeS_2 -Solarzellen identifiziert werden. Die Existenz von Schwefel-Fehlstellen im Volumen durch Stöchiometrieabweichungen, die zur Ausbildung von Fe-3d-Defektzuständen in der Bandlücke führt, ergibt einen drastisch erhöhten Majoritätsladungsträgerstrom durch jede energiewandelnde Barriere und begrenzt damit die Photospannung. Die Verbesserung der Umwandlungsausbeuten setzt somit eine genaue Kontrolle der Schwefel-Stöchiometrie oder deren Passivierung voraus.

3.2. Präparation von FeS_2 -Dünnschichten mittels MBE

3.2.1. Energetik der Pyrit-Metall-Grenzfläche

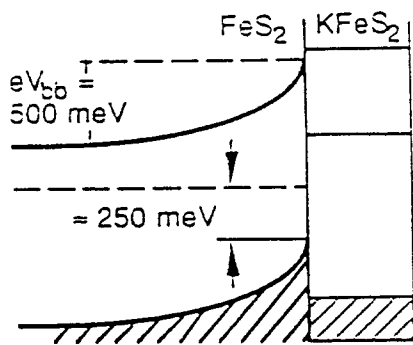
Systematische Untersuchungen mittels der Photoelektronenspektroskopie sollten zum Verständnis der Grenzflächenchemie und der energetischen Verhältnisse von Halbleiter-Metall-Kontakten mit Kalium, Kupfer, Silber, Gold sowie Platin führen. In den vorausgegangenen Berichten wurden jeweils Ausschnitte aus diesen Untersuchungen vorgestellt. Aus der synoptischen Diskussion hier sind

weitergehende Schlußfolgerungen für die Grenzflächenchemie und Optimierungsmöglichkeiten von energiewandelnden Pyritgrenzflächen möglich. Die Metalle wurden jeweils auf saubere, durch Spaltung präparierte einkristalline (100)-Oberflächen von n-leitendem Pyrit aufgedampft. Die Kontakte wurden mit Röntgen- und Ultraviolett- sowie mit synchrotronlichtangeregter Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS und SXPS) untersucht. Zusätzlich ergaben sich wichtige Erkenntnisse aus XPS-Messungen an Metallkontakten elektrochemisch präparierter Pyritoberflächen [13].

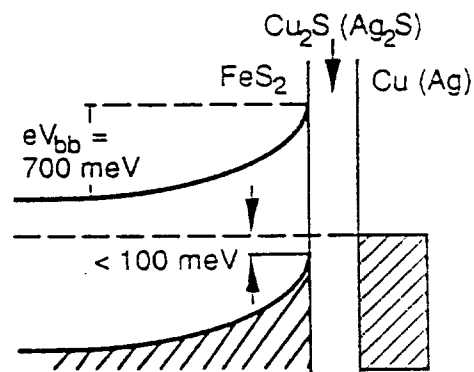
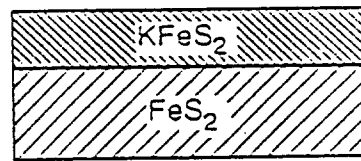
Die Ergebnisse sind in Tab. 3.1 zusammengefaßt. In Abb. 3.9 sind außerdem die aus den Messungen abgeleiteten Bänderschemata und Grenzflächenzusammensetzungen dargestellt. Die fünf Metallgrenzflächen lassen sich in zwei Gruppen einteilen. In die erste Gruppe gehören die IB-Metallkontakte Cu, Ag und Au, in die zweite K und Pt. Cu bildet mit Pyrit eine reaktive Grenzschicht, die aus FeS und Cu₂S besteht. Cu₂S wächst in einer Dicke von 2 Å auf dem Substrat auf. Danach wird metallisches Cu in Form von dreidimensionalen Inseln abgeschieden. Es liegt also ein Stranski-Krastanov-Wachstum vor. Ag bildet ebenfalls eine reaktive Zwischenschicht, die aus FeS und Ag₂S besteht. Sie ist von der Dicke und vom Übergang zum Wachstum des metallischen Films weniger abgrenzbar als die FeS/Cu₂S-Zwischenschicht beim Kupferkontakt. Die metallische Silberschicht wächst in einem teilweise dreidimensionalen Wachstumsmodus auf. Beim Goldkontakt findet man keine reaktive Zwischenschicht, was als Konsequenz aus der Nichtexistenz stabiler Goldsulfide gedeutet werden kann. Trotzdem kommt es zur Bildung von S²⁻-Ionen. Wie man mittels von SXPS-Messungen eindeutig zeigen kann, sind diese Ionen auf der Oberfläche der Metallschicht adsorbiert. Diese Beobachtung kann man nur mit einer Zersetzungsreaktion erklären, bei der FeS an der Grenzfläche entsteht.

Tab. 3.1: Zusammenstellung der im Rahmen des Projektes untersuchten Pyrit/Metallgrenzflächen. Angegeben sind die jeweils ablaufende Grenzflächenreaktion und ggf. die beobachtete Änderung der Bandverbiegung (700 meV bei der Spaltfläche).

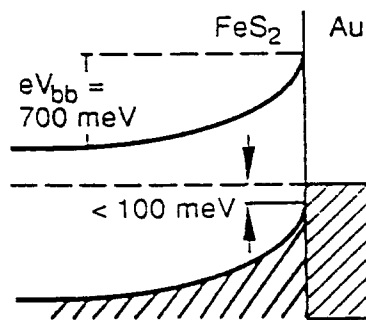
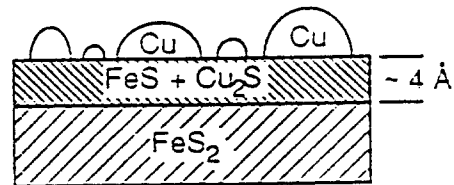
Metall	Grenzflächenreaktion	Art d. Reaktion	Bandverb.
K	KFeS ₂	Volumen	- 200 meV
Cu	Cu ₂ S + FeS	Zwischenschicht	--
Ag	Ag ₂ S + FeS	Zwischenschicht	--
Au	S ²⁻ (ads.) + FeS	adsorb. S-Ionen	--
Pt	Pt-S-Fe-Brücken	Zwischenschicht	- 200 meV
	kein FeS	adsorb. S-Ionen	



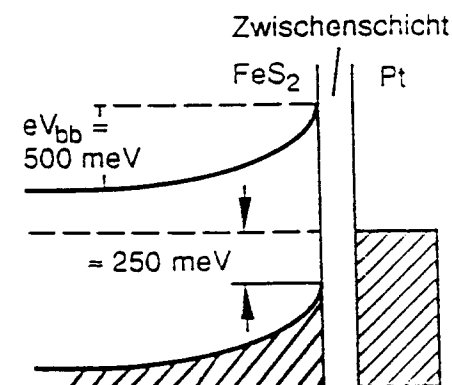
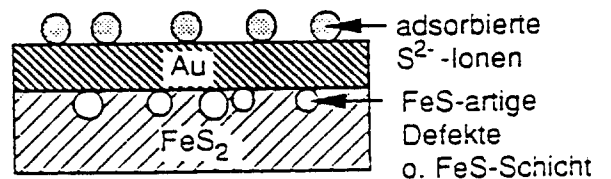
FeS₂ + Kalium :



FeS₂ + Kupfer (Silber) :



FeS₂ + Gold :



FeS₂ + Platin :

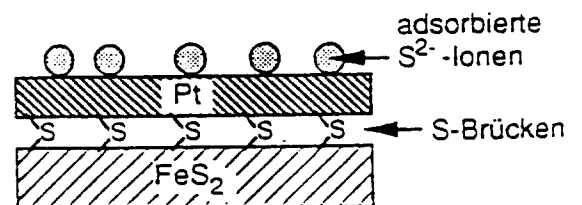


Abb. 3.9: Bänderschemata und Grenzflächenzusammensetzungen der untersuchten Pyrit-Metall-Kontakte. eV_{bb} bezeichnet die Bandverbiegung in Pyrit. Die Kupfer- und Silberkontakte sind gemeinsam dargestellt, für den Silberkontakt ist sinngemäß Cu durch Ag zu ersetzen.

Beim Aufdampfen von Kalium auf Pyrit findet ein völlig anderer Prozeß statt, weshalb der Kaliumkontakt der zweiten Gruppe zugeordnet wird. Es wird kein metallischer Film gebildet. Anhand der Valenzbandspektren kann man klar zeigen, daß die ternäre Verbindung $KFeS_2$ entsteht. Die Bildungsreaktion beginnt an der Oberfläche und setzt sich sukzessive ins Volumen fort. Die Diffusion der Kaliumionen ist ausreichend, um Pyrit bis zur Informationstiefe von XPS vollständig in $KFeS_2$ umzuwandeln. $KFeS_2$ ist eine stark kovalent geprägte Verbindung, deren Kristallstruktur aus linearen Ketten von kantenverküpften FeS_4 -Tetraedern aufgebaut wird. Ihre Bildung ist offenbar gegenüber der Reaktion, bei der K_2S und FeS gebildet werden, bevorzugt.

Pt stellt in gewisser Weise einen intermediären Fall zwischen K und den IB-Metallen dar. Es entsteht bei größeren Bedeckungen als 1 \AA ein metallisch leitender Film, der sich nach 13 \AA als eine an der Oberfläche mit Sulfidionen bedeckte Platinschicht identifizieren läßt. FeS entsteht nicht. Dieses Reaktionsmuster läßt sich nur erklären, wenn man die Bildung einer ternären, aus Platin, Eisen und Schwefel bestehenden Zwischenschicht zwischen Pyrit und dem Metall annimmt. Diese enthalten im Prinzip die gleichen Strukturelemente, wie man sie in $KFeS_2$ findet und wie sie daher an der FeS_2 - $KFeS_2$ -Grenzfläche vorliegen müssen. Die Photoemissionsspektren belegen eine im wesentlichen kovalente Wechselwirkung zwischen Platin und Schwefel, was die Schlußfolgerungen über die Struktur der Zwischenschicht stützt.

Das zweite experimentelle Ergebnis, das der Einteilung in zwei Gruppen zugrunde liegt, ist das Verhalten der Bandverbiegung während der Kontaktbildung. Bei den IB-Metallkontakten bleibt die Bandverbiegung der sauberen Spaltfläche, 700 meV , erhalten. Bei Kalium und Platin dagegen verringert sie sich um 200 auf 500 meV . Bei der sauberen Oberfläche konnte die Bandverbiegung auf Oberflächenzustände, die durch den Abbruch der Kristallsymmetrie entstehen, zurückgeführt werden. Diese Zustände sind auf den Eisenatomen lokalisiert und liegen energetisch in der Nähe der Valenzbandkante und im unteren Teil der Bandlücke. Gute Barriereneigenschaften können nur erwartet werden, wenn diese Oberflächenzustände passiviert werden. Aus dem Verhalten der Bandverbiegung läßt sich schließen, daß nur dann eine Beeinflussung der Oberflächenzustände stattfindet, wenn kein FeS entsteht. Deren Modifikation ist offenbar mit der Ausbildung kovalenter Bindungen an der Grenzfläche verbunden.

Die unterschiedliche Grenzflächenchemie der Metalle der ersten und zweiten Gruppe kann mit dem dynamischen Verhalten von Pyrit-Metallkontakten bei angelegter Spannung korreliert werden. Bükler et al. [14] haben die Strom-Spannungs-Charakteristika von Platin- und Goldkontakten elektrochemisch präparierter Pyritoberflächen untersucht. Diese Oberflächen besitzen gegenüber den Metallen die gleiche Grenzflächenchemie, wie die Spaltflächen [13]. An dieser Stelle ist die Auswertung der Diodenkennlinien von besonderem Interesse. Die Goldkontakte zeigen einen rückwärts gerichteten Dunkelstrom, der um zwei Größenordnungen über denen der Platinkontakte liegt. Damit kann man schließen, daß die Bildung von FeS an der Grenzfläche das Auftreten elektronisch wirksamer Defekte verursacht. Diese Defekte verschlechtern die Diodeneigenschaften der Barriere. Demgegenüber ist im Hinblick auf die Energieumwandlung der Platinkontakt der effektivste der zur Zeit bekannten Pyritkontakte. Das zeigt die Richtung auf, in die weitergearbeitet

werden sollte. Man muß bei der Kontaktpräparation den kovalenten Bindungseigenschaften der Pyritoberfläche Rechnung tragen.

Die folgenden Schlüsse lassen sich aus den Untersuchungen der Pyrit-Metallkontakte ziehen:

- Die Pyrit-Metallgrenzflächen verhalten sich nicht im Rahmen des Schottky-Limits. Die Lage des Fermi-niveaus relativ zu den Bandkanten wird durch die Lage von Grenzflächenzuständen bestimmt.
- Pyrit besitzt eine sehr große Tendenz, aufgebrauchte Kontaktphasen an der Grenzfläche zu oxidieren. Wenn dabei FeS gebildet wird, entstehen zusätzliche elektronische Defekte, die die Barriereigenschaften verschlechtern. Eine partielle Passivierung der intrinsischen Oberflächenzustände findet nur dann statt, wenn zusätzliche kovalente Bindungen zwischen den Eisenatomen und der Kontaktphase entstehen.
- Die FeS-Defekte der Einkristalle verhindern bei n-leitendem Material die Einstellung der Flachbandsituation, da die entsprechenden Oberflächenzustände nicht passiviert werden können.
- Um die Grenzflächenzustände wirksam zu passivieren, erscheint die Einführung zusätzlicher Pufferschichten ratsam.
- Auch andere chemische Modifikationen der Grenzflächen sind vorstellbar. Ziel muß es sein, den Eisenatomen an der Oberfläche eine Koordinationssphäre zu verschaffen, die der des Pyrit-Volumens möglichst nahe kommt.

3.2.2. Der Pyrit-ZnS-Heterokontakt

Die Passivierung der Pyritoberfläche durch Aufbringen von nichtreaktiven Schichten, die eine volumenartige Koordination der Oberflächeneisenatome erzeugen, wurde mit ZnS als Kontaktphase untersucht. ZnS ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 3,5 eV. Es besitzt mit Pyrit eine Gitterfehlانpassung von nur 0,15 %. Wenn eine ideal-epitaktische Schicht von ZnS auf Pyrit vorläge, dann sollten die Oberflächenzustände wegen des zusätzlichen Schwefelliganden an den Eisenatomen der Oberfläche aus der Bandlücke herausgedrückt, d.h. passiviert sein. Epitaktische ZnS-Schichten wachsen bei Temperaturen zwischen 250 und 600 °C [15]. Da bisher keine Erfahrungen mit der Stabilisierung von Pyritoberflächen bei hohen Temperaturen im Ultrahochvakuum existieren, wurden erste Untersuchungen an bei Raumtemperatur aufgedampften ZnS-Schichten durchgeführt. Die Pyrit(100)-Oberflächen wurden durch Spalten präpariert. Die kristallographischen und elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche wurden mit der Beugung langsamer Elektronen (LEED) und mit der Photoelektronenspektroskopie untersucht.

Die LEED-Bilder der Oberfläche für ausgewählte Bedeckungen mit ZnS (vgl. 4. Zwischenbericht) zeigen auf einem diffusen Hintergrund schwache Reflexe in quadratischer Anordnung. Im Rahmen

der Bestimmungsgenauigkeit entsprechen die Reflexabstände entlang der quadratischen Gittervektoren denen der quadratischen Anordnung im Pyrit-Beugungsbild. Die kristallographische Information des Substrates wurde also an die aufgedampfte Schicht weitergegeben - man erhält im Prinzip epitaktisches Wachstum. Bedingt durch die niedrige Substrattemperatur beim Aufdampfen ist die Kristallinität der Schicht allerdings sehr schlecht.

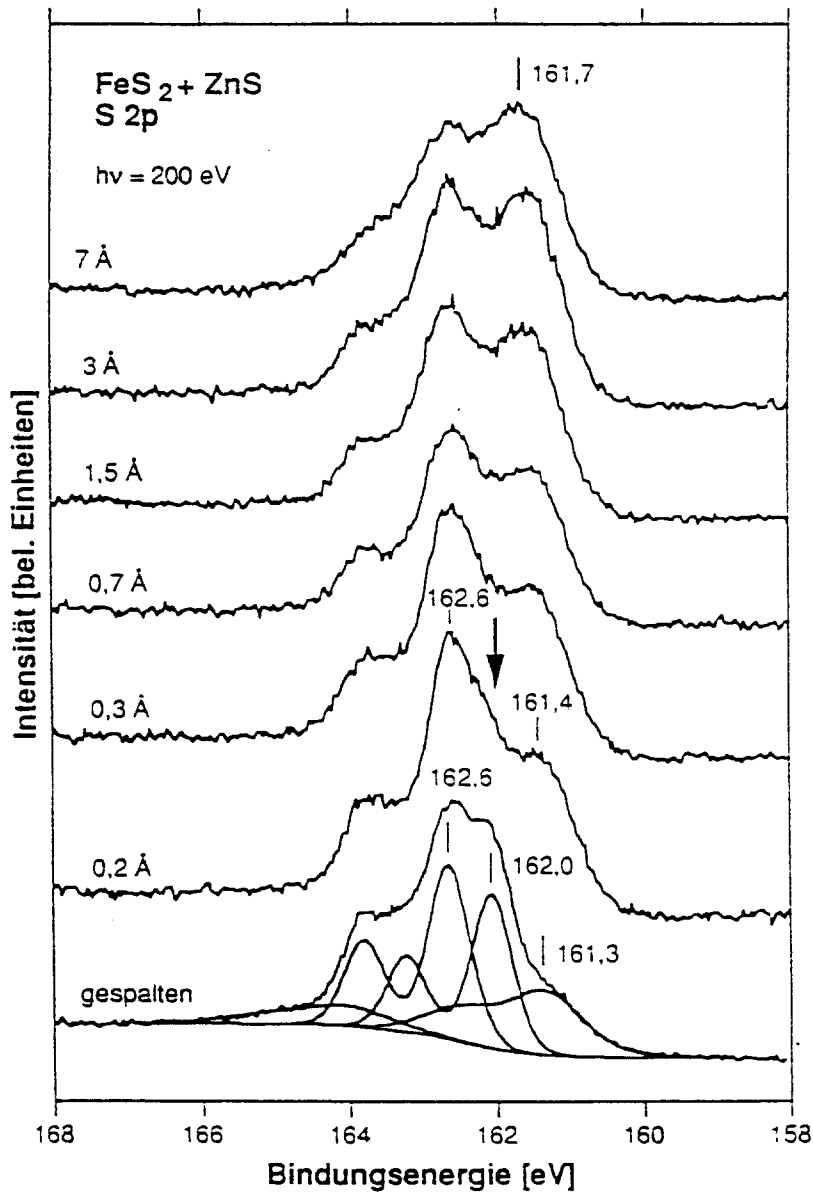


Abb. 3.10: Mit 200 eV Photonenenergie angeregte S 2p-Spektren einer Pyritoberfläche im Verlauf der Kontaktbildung mit ZnS. Die mit XPS abgeschätzten Bedeckungen sind angegeben. Das Spektrum der Spaltfläche ist in vier symmetrische Gauß-Lorenz-Dubletts zerlegt.

Über die chemischen und elektronischen Vorgänge während der Kontaktbildung lassen die synchrotronlichtangeregten S 2p-Rumpfniveau-Emissionsspektren Rückschlüsse zu (Abb. 3.10).

Änderungen in der energetischen Verteilung oder der Dichte der Oberflächenzustände sollten sich im S 2p-Spektrum widerspiegeln (wie in Kap. 3.2.1. diskutiert wurde). Die spektrale Gestalt verändert sich nach Aufdampfen von ZnS. Das Spektrum besteht im wesentlichen nur noch aus zwei Anteilen.

Die Volumenlinie bei 162,6 eV ist nach wie vor der Hauptanteil. Die Schulter ist auf eine Emission zurückzuführen, die etwa bei 161,4 eV liegt. Sie ist 2 - 3 mal so intensiv wie die Oberflächenlinie der Spaltfläche bei 161,3 eV. Die zweite Oberflächenemission im Spektrum der Spaltfläche ist nach 0,2 Å Bedeckung vollständig verschwunden (markiert mit Pfeil). Bei weiter zunehmender Bedeckung wird die Pyrit-Emission kontinuierlich abgeschwächt, es wächst die S²⁻-Emission von ZnS heraus. Sie liegt nach 7 Å bei 161,7 eV. Bei dieser Bedeckung sind nur noch kleine Beiträge von Pyrit im Spektrum erkennbar. Aus hier nicht abgebildeten XP- und UP-Spektren kann man entnehmen, daß sich die Bandverbiegung, die bei der Spaltfläche 700 meV beträgt, während der Kontaktbildung nicht ändert.

Die Veränderungen im S 2p-Spektrum von der sauberen Pyritoberfläche müssen unter Einbeziehung der elektronischen Struktur der Oberfläche diskutiert werden. Bemerkenswert ist, daß die Oberflächenkomponente bei 162,0 eV verschwindet. Das läßt schließen, daß das Dipolmoment zwischen den äußeren Atomlagen der Pyritoberfläche nicht mehr vorhanden ist. Da dieses Dipolmoment wiederum Ausdruck der Ladungsverteilung in den Oberflächenzuständen ist, deutet diese Beobachtung auf eine elektronische Veränderung der Oberfläche hin. Wahrscheinlich ist eine Passivierung durch Herstellung einer oktaedrischen Koordination der Eisenatome an der Oberfläche.

Es stellt sich die Frage, warum trotz der Passivierung der Oberflächenzustände während der Kontaktbildung keine Flachbandsituation erreicht wird. Für die Erzeugung der Bandverbiegung der sauberen Oberfläche reichen weniger als 1% einer Monolage von Oberflächenzuständen aus. Das bedeutet, daß man nur bei hochkristallin gewachsenen epitaktischen Schichten, die eine sehr geringe Defektdichte aufweisen, eine effektive Passivierung erwarten kann. Das ist, wie die LEED-Bilder zeigen, unter den gegebenen Wachstumsbedingungen nicht der Fall. Um besser kristallisierte Schichten zu erhalten, muß die Substrattemperatur während des Aufdampfens wesentlich erhöht werden.

Die Ergebnisse zeigen, daß aufgrund der ablaufenden oberflächenchemischen Reaktionen eine ZnS-Schicht geeignet sein könnte, als Pufferschicht zwischen Pyrit und einer anderen Kontaktphase zu dienen. Weitere Experimente zur Modifikation der Herstellungsparameter für ZnS-Schichten sind notwendig, um gegebenenfalls Wege zur Passivierung der Pyrit-Oberflächenzustände zu finden.

3.3. Implikationen für die Herstellung energiewandelnder Grenzflächen mit Pyrit

Die Pyrit-Metall-Kontakte sollten als Modellsysteme für die Untersuchung von Grenzflächen von Pyrit, also auch Pyrit-Elektrolyt- und Pyrit-Halbleiter-Grenzflächen dienen. Aus den Ergebnissen kann man in der Tat einige allgemeine Schlüsse für das Grenzflächenverhalten von Pyrit ziehen. Zuerst muß die intrinsische Eigenschaft der Pyritoberflächen zur Bildung der Oberflächenzustände diskutiert werden. Man kann nur dann gute Eigenschaften sowohl von energiewandelnden Grenzflächen als auch von

Ohm'schen Kontakten erwarten, wenn es gelingt, diese Oberflächenzustände zu passivieren, das heißt, aus der Bandlücke herauszudrücken. Die Ergebnisse an den Metallkontakten zeigen, auf welche Weise das geschehen kann. Man findet immer dann eine Modifikation der Oberflächenzustände, wenn man eine lokalisierte bindende Wechselwirkung der Atome der Kontaktphase mit den Eisenatomen der Pyritoberfläche vermuten kann. Man muß also bei der Präparation von Grenzflächen bestrebt sein, die Koordination der Eisenatome an der Oberfläche derjenigen im Volumen anzupassen, also die Symmetriereduktion an der Oberfläche rückgängig zu machen.

Da man bei den Metallgrenzflächen eine große Tendenz zur Bildung von FeS oder FeS-artigen Defekten beobachtet, erscheint es sinnvoll, bei der Präparation von Pyrit-Metall-Kontakten Pufferschichten einzuführen, die die reaktive Pyritoberfläche gegen die Wirkung des Metalls abschirmen. Die Voraussetzung für gute elektronische Eigenschaften der Pufferschichten ist allerdings, daß auch sie die Oberflächenzustände passivieren, d.h. mit jedem Eisenatom an der Pyritoberfläche eine Bindung eingehen. Das macht epitaktisches Wachstum der Pufferschicht notwendig. Solch eine Pufferschicht könnte beispielsweise ZnS sein, da es nahezu die gleiche Gitterkonstante wie Pyrit besitzt. Als weitere Möglichkeit zur Erzeugung passivierender Pufferschichten kann man sich die Oxidation der Oberfläche vorstellen. Diese Methode wird beispielsweise bei Silizium angewendet, um die Störung der elektronischen Struktur an den Grenzflächen zu beseitigen. Da Eisen verschiedene Oxide besitzt (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄), könnte es gelingen, die Herstellungsparameter des Pufferoxides zu variieren, bis die gewünschten Eigenschaften erreicht sind. Eine dritte Möglichkeit zur Grenzflächenmodifizierung könnte die Komplexchemie liefern. Die an den Pyritgrenzflächen zur Beeinflussung der Oberflächenzustände notwendige lokale Wechselwirkung entspricht im Prinzip der in Metallkomplexen zwischen Metallatom und Ligand. Durch Bindung geeigneter Liganden könnten die Oberflächenzustände ebenfalls passiviert werden.

Aus der elektronischen Struktur der Einkristalloberflächen können Voraussagen über die Eigenschaften polykristalliner Pyritschichten getroffen werden. Solche Schichten, die man durch MOCVD oder Sputtern herstellen kann, sollen als Absorbermaterial in Solarzellen eingesetzt werden. Für die Korngrenzen gilt bezüglich der kristallographischen Eigenschaften grundsätzlich das gleiche, wie für die Oberflächen zum Vakuum: die Periodizität der Atomanordnung des Volumens wird abgebrochen, das heißt, die Symmetrie der Koordinationssphäre der Eisenatome an der Korngrenze wird reduziert. Die daraus entstehenden elektronischen Zustände werden daher in ihren grundlegenden Eigenschaften den Oberflächenzuständen ähneln. Lediglich bedingt durch die Nähe des benachbarten Kristalliten als eine kondensierte Phase werden die Potentialbedingungen etwas anders sein, z.B. die Dielektrizitätskonstante der Kontaktphase verschieden von der des Vakuums sein. Man kann nichtsdestotrotz schließen, daß sich an den Korngrenzen den Oberflächenzuständen analoge Grenzflächenzustände befinden, die metallisch sind und die eine Fixierung des Fermi-niveaus bewirken. Diese Korngrenzenzustände werden sich in polykristallinen Schichten auf zwei Arten auswirken. Erstens wirkt eine Korngrenze, die sich von Rück- bis zum Frontkontakt der Schicht erstreckt, als metallische Kurzschlußbrücke zwischen den Kontakten. Zudem induziert sie unabhängig vom Ladungsträgertyp der Schicht einen hoch p-dotierten Bereich im korngrenzenahen Volumen (siehe Abb. 3.11), der ebenfalls einen Kurzschluß bewirken wird. Die

Korngrenzen werden also sehr kleine Shuntwiderstände für die Barrieren, also schlechte gleichrichtende Eigenschaften zur Folge haben.

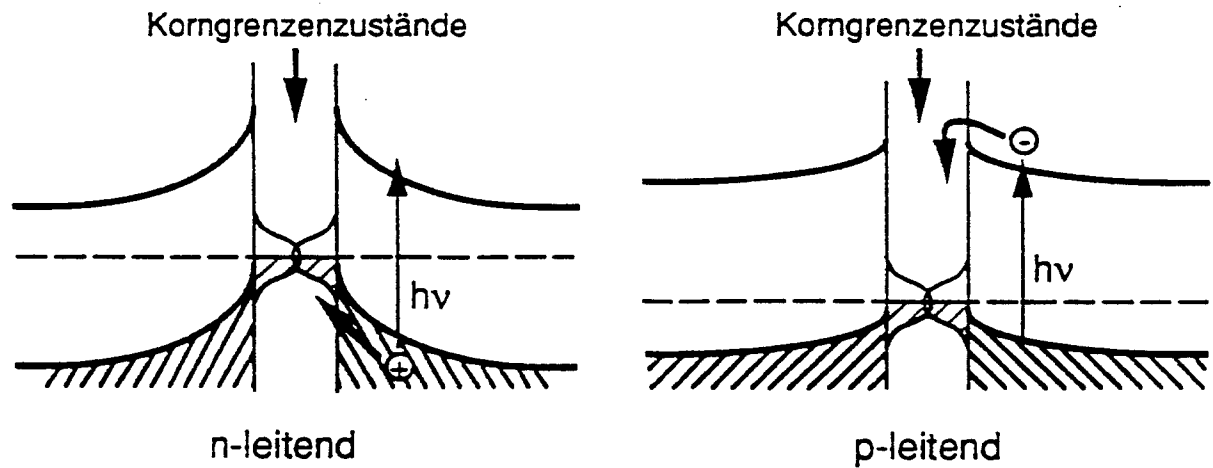


Abb. 3.11: Bänderschemata an Korngrenzen von polykristallinen Pyritschichten, links für n-leitendes, rechts für p-leitendes Material. Eingezeichnet sind jeweils die Rekombinationspfade für lichterzeugte Minoritätsladungsträger.

Zweitens werden die Korngrenzenzustände als Rekombinationszentren für lichterzeugte Minoritätsladungsträger wirken. Die Bänderschemata an einer Korngrenze sind für n- und p-leitendes Material in Abb. 3.11 dargestellt. Dabei wurde angenommen, daß sich die Korngrenzenzustände wie die Oberflächenzustände an der Valenzbandkante befinden. Bei n-leitendem Material erkennt man, daß die Minoritätsladungsträger zum Übertritt in die Korngrenzenzustände keine Barriere überwinden müssen; sie werden von der Bandverbiegung zu den Korngrenzen transportiert. Bei p-leitendem Material gibt es an den Korngrenzen eine Ladungsträgerakkumulation und daher eine kleine Barriere, die die lichterzeugten Elektronen überwinden müssen. Die Höhe der Barriere entspricht dem Abstand des Fermi-niveaus von der Valenzbandkante im Volumen, d.h. die Übertrittswahrscheinlichkeit für die Ladungsträger in die Korngrenzenzustände ist relativ groß. Aus diesen Betrachtungen versteht man unmittelbar, warum bisher bei polykristallinen Pyritschichten weder Photospannungen noch Photoleitung gemessen wurden. Es ist daher einsichtig, daß eine elektronische Passivierung der Korngrenzenzustände genauso wichtig für eine effektive Lichtumwandlung in Pyrit ist, wie die Passivierung der Oberflächenzustände. Erst wenn beide Probleme gelöst sind, kann man mit Pyritsolarzellen gute Umwandlungswirkungsgrade erwarten.

3.4. Molekularstrahlepitaxie (MBE) von Pyrit

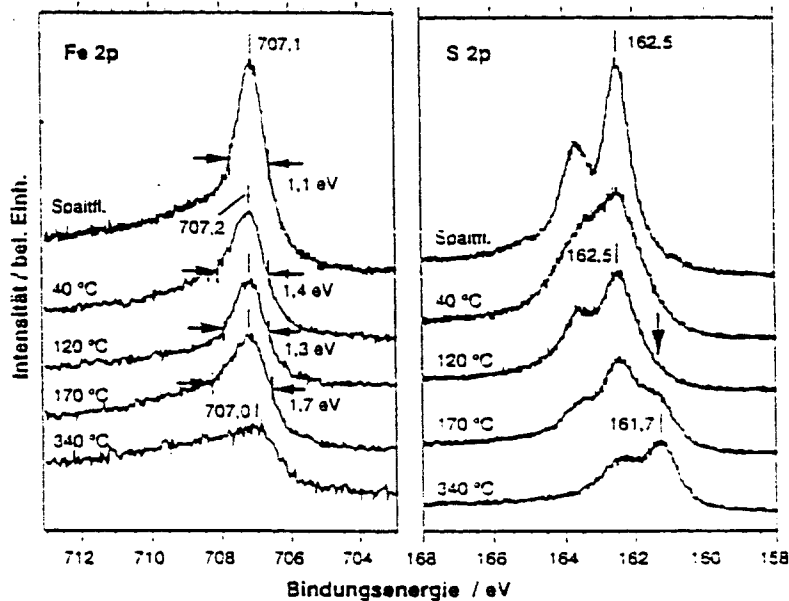


Abb. 3.12: Fe 2p- und S 2p-Emissionslinien von bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellten Schichten und von einer Pyrit-(100)-Spaltfläche (oben). Das Substrat war Molybdänblech, die Schichten wurden beginnend mit den hohen Substrattemperaturen aufeinander aufgewachsen. Der Pfeil markiert eine deutliche FeS-Schulter auf der FeS₂-Linie.

FeS₂-Schichten wurden unter Variation der Substrattemperatur, der Wachstumsgeschwindigkeit sowie dem Verhältnis der Eisen- und Schwefel Flüsse präpariert. Wegen des um mehrere Größenordnungen größeren Dampfdruckes von Schwefel mußte mit einem erheblichen Schwefelüberschuß gearbeitet werden. Erste Schichten wurden mit einem ca. 40-fachen Schwefelüberschuß und mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von 2 - 3 Å pro Minute hergestellt. Nach dem Schließen des Shutters der Eisenquelle wurde jeweils während des Abkühlens der Schwefelfluß bis zu einer Temperatur von 110 °C aufrechterhalten, um die Zersetzung der Schicht zu verhindern. Als Substrate wurden Molybdänblech und alkaliarmes Glas (Schott Af 45) verwendet.

Die Charakterisierung der Schichten erfolgte mit XPS, UPS und mit Diffraktometrie. XPS- und UPS-Ergebnisse von bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellten Schichten sind in Abb. 3.12 und Abb. 3.13 gezeigt. Nach dem Transfer in die Analysenkammer waren auf den Schichten keinerlei Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen nachweisbar. Die S 2p-Linie der Schichten, die bei 340 °C und höheren Temperaturen hergestellt wurden, sind relativ breit und haben das Emissionsmaximum bei 161,7 eV. Das entspricht etwa dem Literaturwert für FeS. Die Fe 2p-Linie besitzt zwar die für FeS typische große Linienbreite, die Bindungsenergie ist jedoch mit 707 eV um 3 eV kleiner als die Literaturwerte. Die Valenzbandspektren zeigen eine deutliche Fermikante, aus den Intensitätsverhältnissen von He I- und He II-Spektren kann man schließen, daß die Zustände nahe der Fermienergie im wesentlichen Fe 3d-Charakter besitzen. Aus dem Diffraktogramm

läßt sich ablesen, daß die Schicht überwiegend aus der nichtstöchiometrischen FeS-Modifikation Pyrrhotit besteht. Weitere Phasen scheinen in geringen Anteilen vorhanden zu sein, sind jedoch nicht identifizierbar. Die von den Literaturwerten abweichende Fe 2p-Bindungsenergie dürfte damit zu erklären sein, daß die vorliegenden Schichten einen höheren Schwefelgehalt besitzen als die von den anderen Autoren vermessenen Materialien. Wie aus eigenen Messungen bekannt ist, verschiebt sich die Fe 2p-Linie von FeS-Kristallen, deren Schwefelgehalt durch Sputtern verringert wurde, von 707 auf 709 eV.

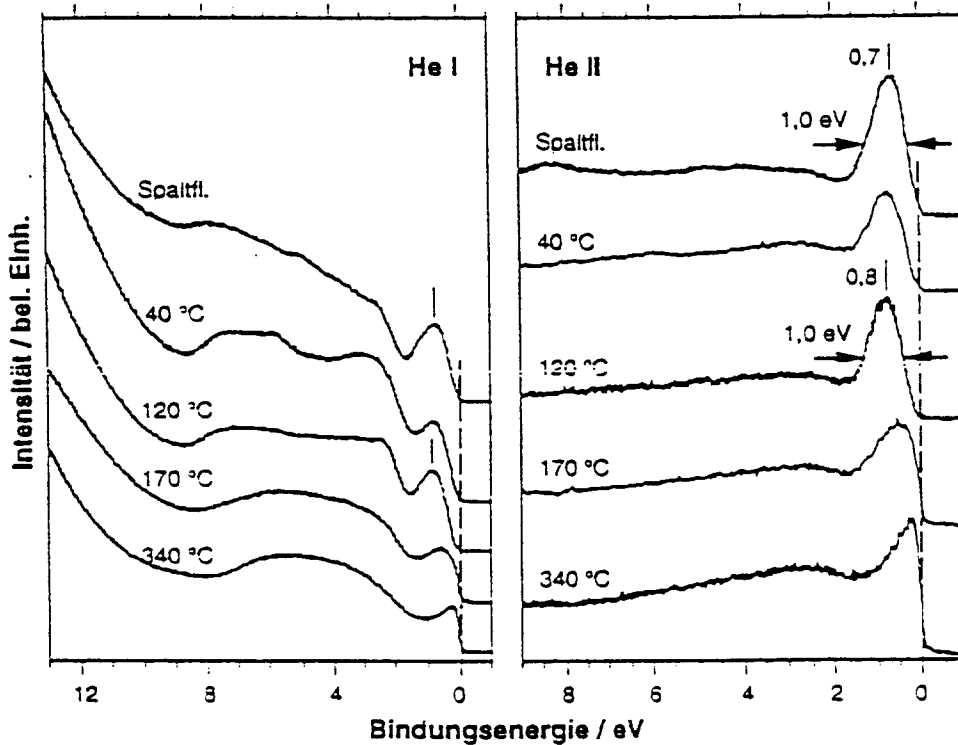


Abb. 3.13: He I- und He II-Spektren von bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellten Schichten und von einer Spaltfläche.

Bei einer Wachstumstemperatur von 170 °C wächst eine Schicht, deren Spektren eine Überlagerung von etwa gleichgroßen Anteilen von FeS und FeS₂ darstellen. Im Fe 2p-Spektrum sitzt auf der breiten FeS-Linie die für Pyrit und Markasit typische symmetrische Linie, die mit einer Halbwertsbreite von 1,7 eV allerdings relativ breit ist. In den Valenzbandspektren ist noch metallisches Verhalten zu erkennen.

Bei 120 °C erhält man eine Schicht, deren S 2p-Linie mit einer Bindungsenergie von 162,5 eV die Bildung von FeS₂ anzeigt. Die Linienform entspricht in etwa der einer Pyrit-(100)-Spaltfläche, lediglich auf der Seite niedriger Bindungsenergien erkennt man an der deutlich ausgeprägten Schulter (Pfeil) noch wesentliche FeS-Anteile. Die Fe 2p-Linie hat in etwa die gleiche Linienform und die gleiche Position wie die einer Spaltfläche, die Halbwertsbreite ist mit 1,3 eV gegenüber 1,1 eV aber merklich größer, was darauf zurückzuführen ist, daß der breite FeS-Untergrund deutlich intensiver ist. Die He I- und He II-Valenzbandspektren zeigen alle Strukturen eines Pyrit-Spektrums. Die intensive Fe 3d-Emission des He II-Spektrums besitzt mit 1,0 eV die gleiche Breite wie das Spektrum einer Spaltfläche. Die

Schichten sind halbleitend und weisen, verglichen mit einer typischen Spaltfläche, einen um 100 meV größeren Abstand der Valenzbandkante vom Fermi-niveau auf. Im Diffraktogramm lassen sich die auftretenden Reflexe Pyrit zuordnen. Sie sind allerdings sehr breit und heben sich nur wenig aus dem Untergrund heraus. Das weist darauf hin, daß die Kristallinität der Schichten relativ schlecht ist und möglicherweise noch amorphe Anteile vorhanden sind.

Reduziert man die Substrattemperatur auf 40 °C, so erhält man eine Schicht, deren XPS-Emissionslinien relativ zur vorhergehend beschriebenen schlechter aufgelöst sind, während die Linienpositionen im wesentlichen gleich bleiben. Im He I-Spektrum erscheinen im Bereich der S 3p-Emissionen (2 - 8 eV) zusätzliche Strukturen. Vermutlich kann bei solch niedrigen Temperaturen der überschüssig auftretende Schwefel nicht mehr vollständig desorbieren.

Bei den hier beschriebenen Versuchsbedingungen und einer Substrattemperatur von 120 °C entsteht also Pyrit, wenn auch noch mit erheblichen Anteilen von FeS-Defekten oder einer FeS-Phase. Die Bedingungen scheinen im Prinzip geeignet, die Tendenz zur Bildung von Markasit, die bei den anderen Schichtpräparationsmethoden (MOCVD, Sputtern) bei niedrigen Substrattemperaturen beobachtet wird, zu unterdrücken. Für die Epitaxie, also die Herstellung einkristalliner Schichten, ist eine Substrattemperatur von 120 °C mit Sicherheit zu niedrig.

Es wurden weitere Experimente mit höheren Schwefel zu Fe Flüssen R durchgeführt. Im Vergleich zu den bisherigen Experimenten mit $R = 40$ wurden Werte von $R = 100$ eingestellt. Die mit Photoelektronenspektroskopie gemessenen Valenzband- und Rumpfniveauspektren von Schichten daß bei erhöhten Schwefelflüssen stöchiometrisches FeS_2 - diesmal bei Temperaturen von 290 °C - gebildet wird. Jedoch sind die Spektren in ihrer energetischen Lage identisch zu den bisher beobachteten Oberflächen. Die Oberflächenzustände sind daher nach wie vor auf diesen Oberflächen existent. Inwieweit die elektronischen Eigenschaften des Volumens verändert sind, konnte noch nicht festgestellt werden. Jedoch ist aus RBS-Messungen nachzuweisen, daß eine S/Fe Stöchiometrie von 2.05 gefunden wird.

Noch höhere S Partialdrücke sind unter MBE-Bedingungen nicht realisierbar. Somit belegen die vorgestellten Ergebnisse, daß FeS_2 mittels MBE zu präparieren ist. Die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche sind aber mit denen der Einkristall-Spaltflächen identisch und somit durch Oberflächenzustände bestimmt.

3.5. Literatur

- [1] A. Ennaoui, S. Fiechter, W. Jaegermann and H. Tributsch, J. Electrochem. Soc. **133**, 97 (1986)
- [2] K. Büber, N. Alonso-Vante and H. Tributsch, J. Appl. Phys. **72**, 5721 (1992)
- [3] A. Ennaoui et al., Solar En. Mater. Solar Cells **29**, 289 (1993)

- [4] M. Birkholz, S. Fiechter, A. Hartmann and H. Tributsch, Phys. Rev. B **43**, 11926 (1991)
- [5] D. Siebert and W. Strocker, phys. stat. solidi (a) **134**, K17 (1992)
- [6] C. Pettenkofer, W. Jaegermann and M. Bronold, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **95**, 560 (1991)
- [7] K. Sato, Progr. Crystal Growth Charact. **11**, 109 (1985)
- [8] M. Bronold, Y. Tomm , C. Pettenkofer and W. Jaegermann, Surf. Sci. Lett., **314**, L931 (1994)
- [9] W. Folkerts et al., J. Phys. C **20**, 4135 (1987)
- [10] W. Jaegermann, in: Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors, Kluwer, Dordrecht, 1992
- [11] M. Bronold, C. Pettenkofer and W. Jaegermann, J. Appl. Phys., **76**, 5800, (1994)
- [12] M. Bronold, Dissertation, FU Berlin (1993)
- [13] M. Bronold, K.Büker, S. Kubala, C. Pettenkofer und H. Tributsch, phys. stat. solidi (a) **135**, 231 (1993).
- [14] K. Büker, N. Alonso-Vante und H. Tributsch, J. Appl. Phys. **72**, 5721 (1992).
- [15] D. B. Holt, Thin Solid Films **24**, 1 (1974).

4 Präparation von Pyrit (FeS₂)-Schichten

4.1 Polykristalline Schichten

4.1.1 Reaktives Magnetron-Sputtern von FeS₂ und Fe_xRu_{1-x}S₂

Die Ergebnisse für das reaktive Magnetronsputtern (RMS) von Pyrit und Mischkristallschichten Fe_xRu_{1-x}S₂ sind in den Zwischenberichten (Nr. 4 und 5) sowie in den Referenzen ^[1-3] dargestellt und werden hier nur noch einmal zusammenfassend bewertet.

Mittels RMS wurden Pyritschichten hergestellt, die strukturell und morphologisch vergleichbar sind mit Pyrit-Schichten, die mittels MOCVD präpariert wurden (siehe Abschnitt 4.1.2.). Bedingt durch den niedrigeren Schwefelpartialdruck beim RMS können Pyritschichten nur bis zu Temperaturen von ca. 350 °C hergestellt werden. Höhere Substrattemperaturen führen zur Zersetzung des Pyrits in Pyrrhothit (Fe_{1-x}S) durch Abdampfen von Schwefel. Bei Zugrundelegung der Zersetzungsdruckkurve von Pyrit ^[4] würde man für den in der Sputteranlage einstellbaren H₂S-Druck von ca. 0.1 mbar eine maximal anwendbare Substrattemperatur von ca. 500 °C erwarten. Tatsächlich erreichen wir aber nur 350 °C, was wir zurückführen auf den hohen Wasserstoffanteil in der Sputteratmosphäre (Zersetzung von H₂S), der zur Reduktion des FeS₂ führt, zusätzlich verstärkt durch die hohe Anregung des Wasserstoffs im Plasma der Sputterentladung.

Bedingt durch die im Vergleich zur MOCVD niedrigeren Substrattemperaturen weisen die gesputterten Schichten kleinere Kristallite auf und zeigen teilweise das Leitfähigkeitsverhalten eines entarteten Halbleiters, möglicherweise bedingt durch die Nichtstöchiometrie des Pyrits und/oder durch eine Sauerstoffdotierung. Diese ließ sich nicht vermeiden, da das Reaktivgas (H₂S) einen deutlichen Sauerstoffanteil (ca. 0.1 %) in Form von Kohlenstoffoxisulfid (COS) aufwies. Die besten gesputterten Pyritschichten hatten eine höhere Raumtemperaturleitfähigkeit als die MOCVD-Schichten, was als Hinweis auf eine etwas schlechtere Kristallperfektion gewertet werden kann. Allerdings zeigten auch die MOCVD-Schichten noch deutlich schlechtere Eigenschaften als natürliche oder synthetische Pyrit-Einkristalle. Das führten wir auf noch unverstandene Abscheideparameter zurück, die vom Abscheideverfahren unabhängig sind.

Die weiteren Arbeiten zur Pyritschichtherstellung wurden deshalb auf die MOCVD konzentriert, da hier höhere Substrattemperaturen angewendet werden können.

Das RMS dagegen wurde benutzt, um die Mischkristallreihe Fe_xRu_{1-x}S₂ zu präparieren. Ruthenium wurde als Legierungselement für diese Mischkristallreihe gewählt, da dessen Sulfid ebenfalls in der Pyritstruktur kristallisiert und eine höhere Bandlücke (E_g=1.3-1.5 eV) aufweist als Pyrit (E_g=1.0 eV) und so besser für die photovoltaische Energiewandlung geeignet ist.

Wie im 5. Zwischenbericht erläutert, kann man durch RMS die $\text{Fe}_x\text{Ru}_{1-x}\text{S}_2$ -Legierungen einfach präparieren, indem man aus zwei Sputterquellen (Fe, Ru) simultan sputtert. Man beobachtet eine kontinuierliche Verschiebung der Gitterkonstanten bei Zumischung von Ruthenium und auch eine entsprechende Verschiebung der Gapenergie. Jedoch waren auch diese Schichten nicht photoaktiv, was wir auf die relativ niedrigen Substrattemperaturen und damit schlechte Kristallperfektion zurückführen, das gleiche Problem also, wie bei den Pyritschichten. Es wurde aber gezeigt, daß FeS_2 und RuS_2 eine Mischkristallreihe bilden, die benutzt werden könnte, um sowohl eine Gitterkonstantenanpassung als auch eine gezielte Einstellung der Gapenergie durchzuführen.

4.1.2 Präparation polykristalliner Pyritschichten mit Metallorganischer Chemischer Gasphasenabscheidung (MOCVD)

Die metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD, OMVPE) hat in den letzten Jahren als Schichtpräparationsmethode für Materialsysteme, an die hohe Anforderungen bezüglich der Eigenschaften gestellt werden, weiter an Bedeutung gewonnen. Zu den Materialien, die mit MOCVD präpariert werden, gehören Hochtemperatur-Supraleiter und ferroelektrische Verbindungen, insbesondere aber die III/V- und II/VI-Halbleiter, bei denen die mit MOCVD erreichten Schichtqualitäten jeweils dem letzten Stand der Forschung entsprechen^[5]. Aus diesem Grund wurde die Methode MOCVD gewählt, um die Möglichkeiten der Dünnschichtpräparation von Pyrit ausführlich zu untersuchen. Dazu wurde eine speziell für die Präparation von Pyritschichten ausgelegte Niederdruck-MOCVD-Anlage aufgebaut. Die Auslegungskriterien sind im 3. Zwischenbericht zu diesem Projekt beschrieben. Als Precursor wurden Eisenpentacarbonyl (IPC) sowie *t*-Butyldisulfid (TBDS) eingesetzt^[6,7].

Durch eine breit angelegte Variation der Prozeßparameter wurde der Wachstumsbereich von Pyrit eingegrenzt. Innerhalb des Bereiches, in dem man einphasige Pyritschichten erhält, wurde der Einfluß der verschiedenen Prozeßparameter auf die Eigenschaften der Pyritschichten untersucht. Der Einfluß der Prozeßparameter ist in den Referenzen^[8,9] ausführlich und im folgenden zusammenfassend dargestellt.

Eine Analyse der Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Wachstumstemperatur gibt Hinweise auf die Prozesse, die bei verschiedenen Temperaturen das Wachstum der Schichten kontrollieren. Im Temperaturbereich oberhalb von 630 °C ist das Wachstum durch die Zersetzung von Pyrit, also durch thermodynamische Faktoren, limitiert. Zwischen 500 und 630 °C wird das Wachstum durch den Massentransport bestimmt, eine Veränderung der Wachstumstemperatur hat einen nur geringen Einfluß auf die Wachstumsrate (Abb. 4.1). Unterhalb dieses Temperaturbereiches ist die Wachstumsrate stark von der Temperatur abhängig, was auf eine Kontrolle durch kinetische Faktoren hinweist. Dies wird durch den linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Wachstumsrate und der inversen Wachstumstemperatur im Temperaturbereich von 300 bis 500 °C bestätigt (Abb. 4.1). Die aus der Arrhenius-Auftragung bestimmte Aktivierungsenergie für diesen Temperaturbereich beträgt 73 kJ/mol. Diese Aktivierungsenergie ist deutlich größer als z. B. die für den Zerfall von IPC auf Pt im UHV mit 46 kJ/mol bestimmte Aktivierungsenergie, was darauf hinweist, daß der Zerfall des IPC im diskutierten Temperaturbereich nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Prozeß ist.

Weitergehende Aussagen über die Kinetik des Wachstumsprozesses können aus dem vorliegenden experimentellen Material nicht gemacht werden.

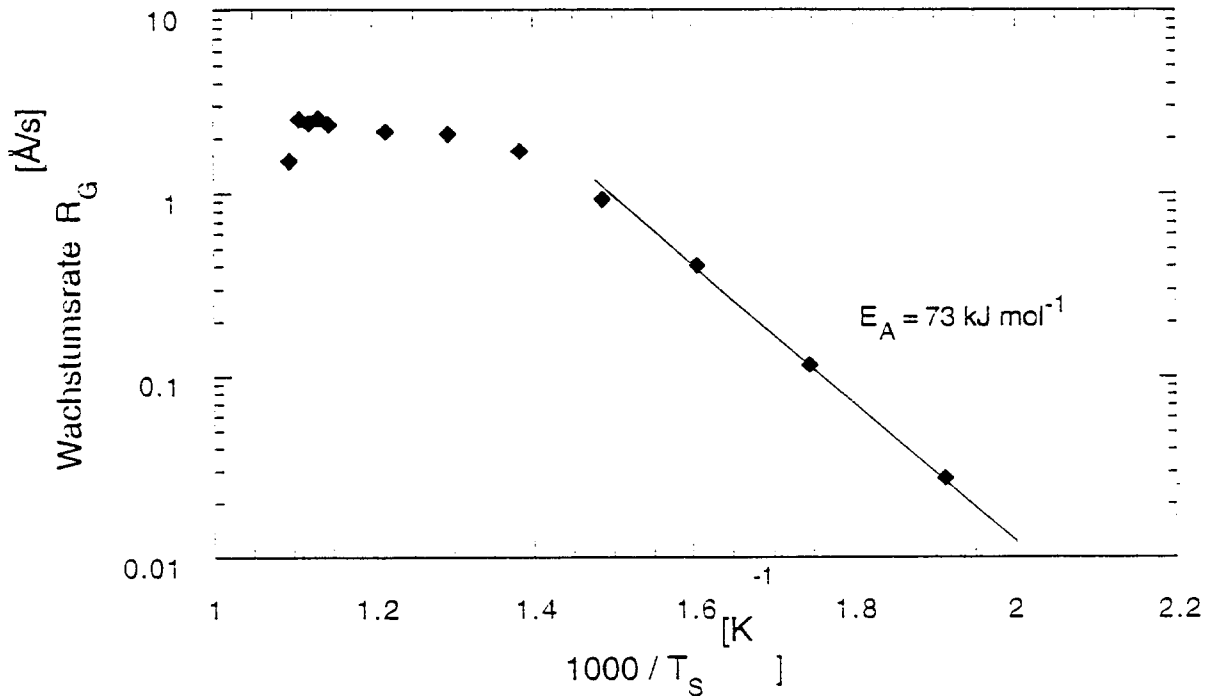


Abb. 4.1: Wachstumsrate R_G von FeS_2 -Schichten in Abhängigkeit von der inversen Substrattemperatur T_S .

Die Phasenzusammensetzung von FeS_2 -Schichten ist stark temperaturabhängig. In Abb. 4.2 sind die Intensitäten ausgewählter Röntgendiffraktionsreflexe der Schichten über der Substrattemperatur aufgetragen. Bei Temperaturen unterhalb von 450 °C enthalten die Schichten praktisch nur die mit Pyrit polymorphe Phase Markasit. Ab 450 °C nimmt der Pyrit-Anteil in den Schichten kontinuierlich zu, während der Markasit-Anteil kleiner wird. Bei 525 °C sind nur noch verschwindend kleine Anteile von Markasit zu detektieren. Ab 550 °C kann von phasenreinen Pyritschichten gesprochen werden. Hohe Präparationstemperaturen fördern also das Wachstum der gegenüber Markasit thermodynamisch stabilen Phase Pyrit.

Der IPC-Partialdruck bestimmt die Wachstumsrate der Pyrit-Schichten. Der Zusammenhang zwischen IPC-Partialdruck und Wachstumsrate ist über 2 Größenordnungen hinweg linear (Abb. 4.3). Damit läßt sich die Wachstumsrate in weiten Bereichen variieren.

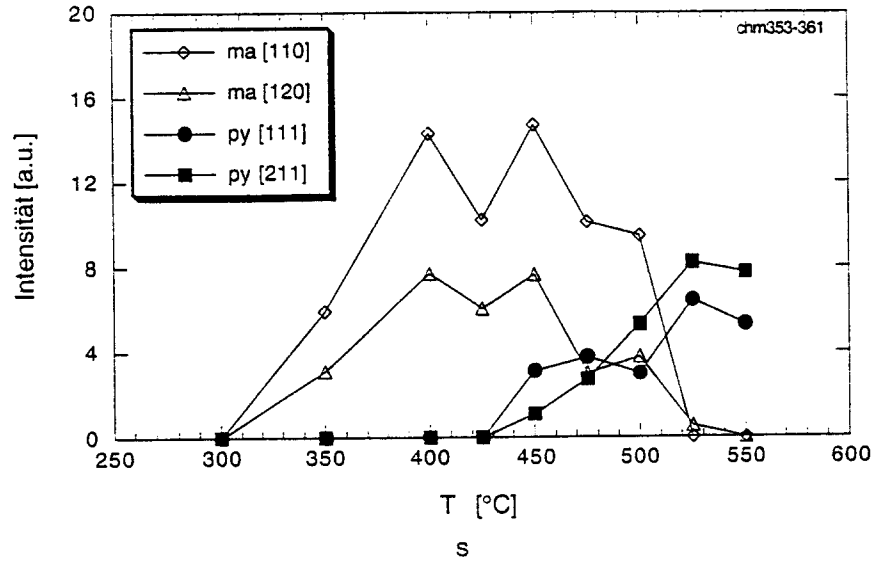


Abb. 4.2: Phasenzusammensetzung von FeS₂-Schichten in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur anhand der integralen Intensitäten ausgewählter Röntgendiffraktionsreflexe (ma: Markasit, py: Pyrit).

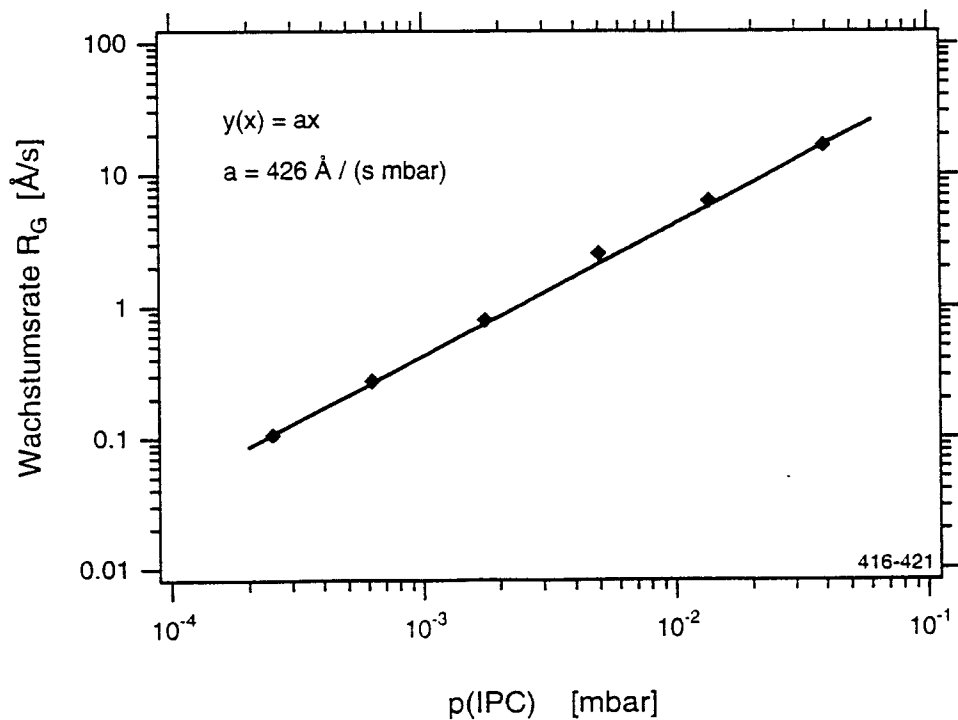


Abb. 4.3: Doppellogarithmische Auftragung der Wachstumsrate R_G in Abhängigkeit vom Partialdruck des Fe-Precursors p(IPC).

Alle oben vorgestellten Versuchsreihen wurden mit TBDS-Partialdrücken von größer als 1 mbar durchgeführt. Bei solchen TBDS-Partialdrücken entstehen bis zu Temperaturen von ca. 600 °C immer FeS₂-, nicht aber Fe_{1-x}S-Schichten. Über den Übergang von FeS₂- zu Fe_{1-x}S-Schichten bei Senkung des TBDS-Partialdrucks wird weiter unten berichtet. Aus den oben berichteten Experimenten wurden die in Tab. 4.1 aufgelisteten Standardparameter für die Präparation von Pyritschichten abgeleitet, die für die meisten folgenden Versuche verwendet wurden.

Tab. 4.1: Standardparameter für die Abscheidung polykristalliner Pyritschichten.

Parameter	Zeichen	Standardwert
Substrattemperatur	T _S	575 °C
Reaktordruck	p _{SYS}	50 mbar
Gesamtflußrate	F _G	440 sccm
Partialdruck des Fe-Precursors im Reaktor (IPC)	p _{IPC}	5×10 ⁻³ mbar
Partialdruck des S-Precursors im Reaktor (TBDS)	p _{TBDS}	1 mbar
Verhältnis der Partialdrücke von S- und Fe-Precursor im Reaktor	p _{TBDS} /p _{IPC}	200
Wachstumsrate	R _G	2,5 Å/s

Nachdem der Wachstumsbereich für Pyritschichten eingegrenzt war, wurde der Einfluß der Prozeßparameter auf die strukturellen und morphologischen Eigenschaften der Pyritschichten untersucht. Bezüglich dieser Eigenschaften konnte die Substrattemperatur als wichtigste Einflußgröße identifiziert werden. So steigt die mit Röntgendiffraktionsmessungen ermittelte mittlere Korngröße in Schichten mit einer Schichtdicke von 0,4 µm von ca. 300 Å bei 500 °C auf ca. 1800 Å bei 600 °C (siehe 4. Zwischenbericht). Interessant ist hierbei, daß im Temperaturbereich von 500 bis 550 °C die mittlere Korngröße der Körner aller untersuchten Orientierungen gleichermaßen ansteigt, während oberhalb von 550 °C die Korngröße der <100>-orientierten Körner stärker zunimmt als die der anders orientierten Körner. Daraus kann auf ein bevorzugtes Wachstum auf (100)-Flächen geschlossen werden. Weiterhin kann angenommen werden, daß oberhalb einer Temperatur von 550 °C die Beweglichkeit der Eisenatome auf der Wachstumsfläche soweit gestiegen ist, daß die Eisenatome auch Korngrenzen überwinden können. Solche Wachstumstemperaturen sollten daher prinzipiell geeignet sein, um epitaktisches Wachstum auf (100)-Flächen zu erzielen. Diese Vermutung konnte später bestätigt werden (siehe Abschnitt 4.2).

Unter den Standard-Wachstumsbedingungen weisen die polykristallinen Schichten eine <100>-Vorzugsorientierung auf. Wird die Wachstumsrate auf 0,3 Å gesenkt (p_{IPC} = 6,2×10⁻⁴ mbar), wird dagegen eine leichte <111>-Vorzugsorientierung gemessen. Bei solch niedrigen Wachstumsraten steigt außerdem die mittlere Korngröße im Vergleich zur Standardwachstumsrate von 2,5 Å/s an.

SEM-Untersuchungen (4. Zwischenbericht) zeigten eine kolumnare Struktur der polykristallinen Schichten. Die Korngrößen liegen in der Größenordnung der Schichtdicke (≈1,2 µm). Die Körner zei-

gen den typischen kubischen Habitus von Pyrit und wachsen von der Substratoberfläche bis zur Schichtoberfläche. Sowohl die röntgenographisch als auch die elektronenmikroskopisch bestimmten Korngrößen stellen mit 0,2 bzw. 1,2 µm die größten bisher mit einem Dünnschichtverfahren erreichten Werte für Pyritschichten dar. Zudem wurde erstmals ein kolumnares Wachstum solcher Schichten beobachtet. Eine kolumnare Struktur ist für die Verwendung der Schichten als Absorbermaterial in Solarzellen vorteilhaft, da der Stromtransport in einer Dünnschicht solarzelle im wesentlichen senkrecht zur Substratoberfläche stattfindet. Daher brauchen die Ladungsträger beim Weg von der Grenzfläche zum Rückkontakt keine Korngrenzen zu überwinden. Die mit MOCVD präparierten Schichten erfüllen von ihrer Morphologie her die Anforderungen an ein Absorbermaterial für die Photovoltaik.

Mit Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) und Augerelektronenspektroskopie (AES) wurden Untersuchungen zu Verunreinigungen in den Schichten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2 aufgeführt. Mangels einer Eichung konnten einige Elemente zwar nachgewiesen, nicht aber quantifiziert werden.

Tab. 4.3: Ergebnisse der SIMS- und AES-Analysen von polykristallinen Pyrit-Schichten.

Element	Konzentration	Methode
Cr	9 - 15 ppm	SIMS
Na	0,5 - 0,9 ppm	SIMS
Ba	nicht quantifiziert	SIMS
Al	nicht quantifiziert	SIMS
Si	nicht quantifiziert	SIMS
C	nicht quantifiziert	SIMS
O	nicht quantifiziert	SIMS
C	< 0,5 %	AES
O	< 0,5 %	AES

Barium wurde möglicherweise aus Glasteilen des Reaktors, die dieses Element enthalten, in die Schichten verschleppt. Daher wurden diese Teile später gegen Quarzglasteile ausgetauscht. Als Quelle für die Chromverunreinigungen kommen zum einen Reaktorkomponenten aus Edelstahl in Frage, die bei den verwendeten hohen Temperaturen und Schwefeldrücken möglicherweise Chrom freisetzen. Zum anderen wird vermutet, daß Chrom eine typische Verunreinigung des als Precursor verwendeten Eisenpentacarbonyls ist^[10,11]. Kohlenstoff und Sauerstoff, die beide in den organischen Resten der Precursor enthalten sind, wurden in den Schichten zwar nachgewiesen, scheinen aber nicht in stöchiometrischen Mengen in die Schichten eingebaut zu werden. Oberflächenanalytische Untersuchungen weisen darauf hin, daß sich beim Wachstum Kohlenstoff in höheren Konzentrationen als Sauerstoff auf der Wachstumsfläche ablagert.

STÖCHIOMETRIE POLYKRISTALLINER PYRIT-SCHICHTEN

Da vermutet wird, daß die Stöchiometrie von Pyrit einen großen Einfluß auf das optoelektronische Verhalten von Pyrit hat (siehe Abschnitt 3.1 sowie Abschnitt II.1 des Berichts zum Teilprojekt 0329032 B), wurden die polykristallinen Schichten ausführlich bezüglich ihres Schwefel-Eisen-Verhältnisses untersucht.

Es konnte gezeigt werden, daß die Schichten bei einer Substrattemperatur von 575 °C im Rahmen der Meßgenauigkeit von RBS stöchiometrisch sind, also die Zusammensetzung $\text{FeS}_{2,00\pm 0,01}$ aufweisen, wenn der TBDS-Partialdruck größer als 1 mbar ist. Die Abweichung des Eisen-Schwefel-Verhältnisses zwischen Substrat-Mitte und -Rand beträgt 1,3 %, was unter den Bedingungen des hydrodynamisch nicht optimierten Reaktors als gute laterale Homogenität zu bezeichnen ist.

Bei einer Untersuchung des Schwefel-Eisen-Verhältnisses $x_{\text{S}}/x_{\text{Fe}}$ in den Schichten in Abhängigkeit vom TBDS-Partialdruck im Reaktor konnte für eine Wachstumstemperatur von 575 °C die in Abb. 4.4 dargestellte Abhängigkeit gemessen werden. Ist der TBDS-Partialdruck kleiner als 0,05 mbar, entsteht eine Schicht mit $x_{\text{S}}/x_{\text{Fe}} \approx 1,3$. Diese Schicht besteht im wesentlichen aus Pyrrhotit, Fe_{1-x}S . Oberhalb des TBDS-Partialdrucks von 0,05 mbar entstehen Schichten mit $x_{\text{S}}/x_{\text{Fe}}$ zwischen 1,96 und 2,01.

Für die weitergehende Auswertung dieser Meßdaten wurde angenommen, daß während des Wachstums der Schichten quasi ein thermodynamisches Gleichgewicht vorlag. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß die thermodynamisch metastabile Phase Markasit bereits ab Wachstumstemperaturen oberhalb von 500 °C nicht mehr auftritt. Mit Hilfe der Gibb'schen Phasenregel kann dann geschlossen werden, daß es sich bei den Schichten mit $x_{\text{S}}/x_{\text{Fe}}$ zwischen $\text{FeS}_{1,96}$ und $\text{FeS}_{2,01}$ um eine Phase mit variablem S-Gehalt handeln muß. Die untere Grenze der Phasenbreite von Pyrit läßt sich aus diesen Experimenten zu 1,93 bis 1,96 bestimmen. Die Messungen aus Abb. 4.4 können daher als ein wichtiger Hinweis auf eine erhebliche Phasenbreite von Pyrit in schwefelarmer Richtung gewertet werden.

Innerhalb des Einphasengebiets von Pyrit wurde die Abhängigkeit des Schwefel-Eisen-Verhältnisses der Schichten vom TBDS-Partialdruck in der Gasphase benutzt, um eine Abschätzung der Defektbildungsenergie für Punktdefekte in Pyrit durchzuführen. Dazu wurde angenommen, daß die in Abb. 4.4 dargestellten Abweichungen von der idealen Stöchiometrie durch Punktdefekte verursacht werden. Bereits früher wurde ein Punktdefektmodell vorgeschlagen, das von einer Fehlstelle und einem Zwischengitterplatz im Schwefelteilgitter als den wichtigsten Punktdefekten in Pyrit ausgeht^[12]. Der wichtigste intrinsische Punktdefekt in Pyrit wäre demnach ein Frenkel-Defekt im Schwefelteilgitter. Allerdings gibt es bisher keine direkten Hinweise auf die Besetzung von Zwischengitterplätzen in Pyrit, genauso könnten auch Fehlstellen im Eisenteilgitter als die Defekte angenommen werden, die Abweichungen der Zusammensetzung in schwefelreicher Richtung verursachen. Der wichtigste intrinsische Punktdefekt wäre dann ein vollständiger Schottky-Defekt. Die folgenden Rechnungen gelten sowohl für Schottky- als auch Frenkel-Defekte, lediglich für Substitutions-Defekte müßten die Gleichungen modifiziert werden. Mangels genauer Kenntnis über

die Natur der Punktdefekte wird im folgenden einfach vom wichtigsten intrinsischen Punktdefekt in Pyrit gesprochen.

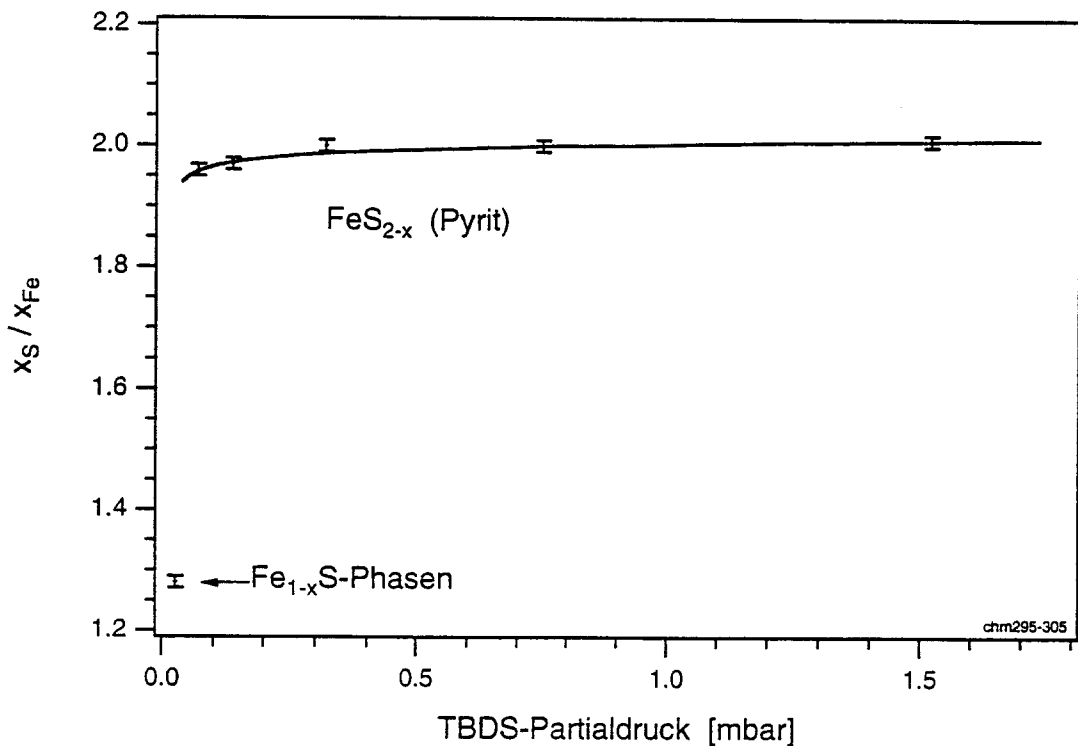


Abb. 4.4: Schwefel-Eisen-Verhältnis x_S/x_{Fe} für mit verschiedenen TBDS-Partialdrücken $p(\text{TBDS})$ präparierte Schichten (Standard-Parameter bis auf den TBDS-Partialdruck, Substratmaterial Kohlenstoff, Schichtdicke 1000 Å). Die durchgezogene Linie wurde nach Gl. 4.3 mit $p(0) = 0,76$ mbar und $\delta = 7,0 \times 10^{-3}$ berechnet.

Punkt-Defekte treten im thermodynamischen Gleichgewicht selbst in ideal stöchiometrischem Pyrit auf. Ihre Zahl n_f im stöchiometrischen Kristall, bezogen auf die Zahl der normalen Schwefelpositionen N , wird als Eigenfehlordnung δ bezeichnet und ist ^[13]

$$\delta = \frac{n_f}{N} = \sqrt{\alpha} \times e^{-w_f/2kT} \quad (4.1)$$

α ist das Verhältnis der Zahl der Zwischengitterplätze zu der Zahl der normalen Gitterplätze und wird für Pyrit zu 1 angenommen. w_f ist die Defektbildungsenergie für den Punkt-Defekt. Je höher die Temperatur, desto größer ist die Zahl dieser intrinsischen Defekte, die allerdings keine Abweichung von der idealen Stöchiometrie bedeuten.

Der Schwefelgehalt von Pyrit wird durch den Schwefelpartialdruck bestimmt. Wenn man ausgehend von der Formel FeS_{2-x} die Abweichung y von der idealen Zusammensetzung formuliert als

$$y = -\frac{x}{2} \quad (4.2)$$

dann ist der Zusammenhang zwischen dem Schwefelpartialdruck p und der Stöchiometrieabweichung y für ein zweiatomiges Gas wie S_2 gegeben durch ^[13]

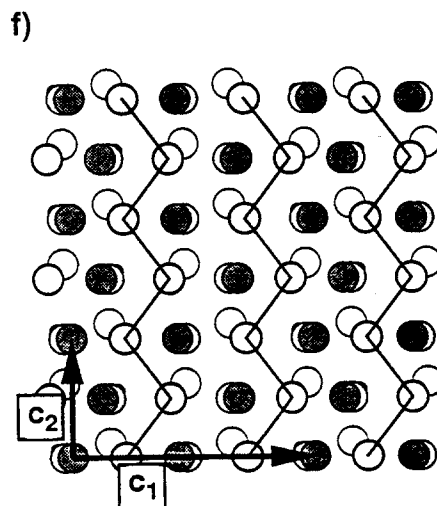
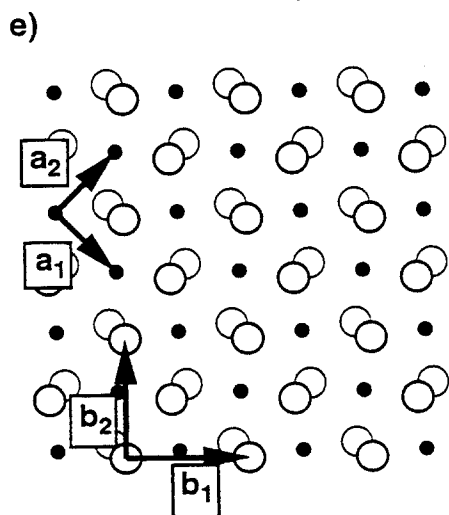
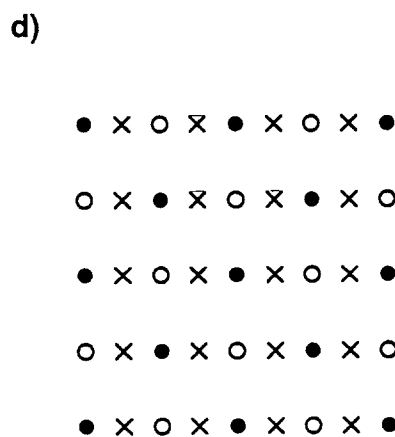
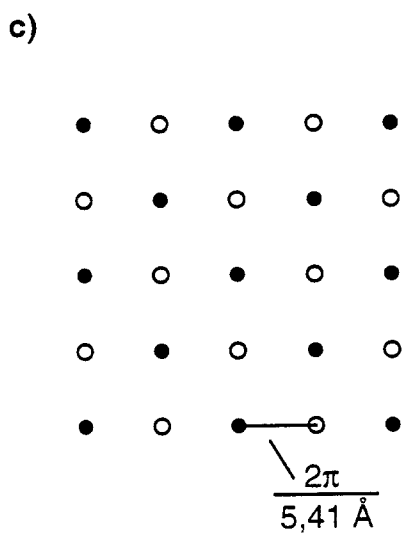
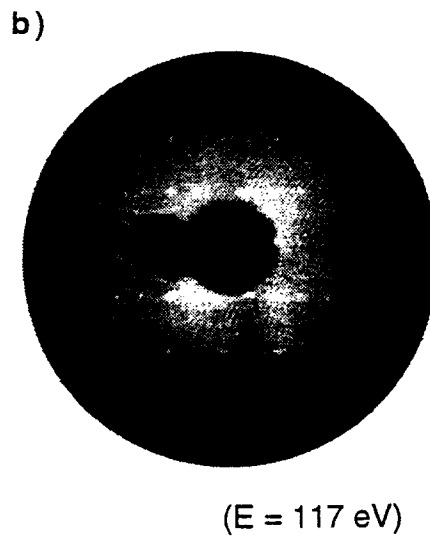
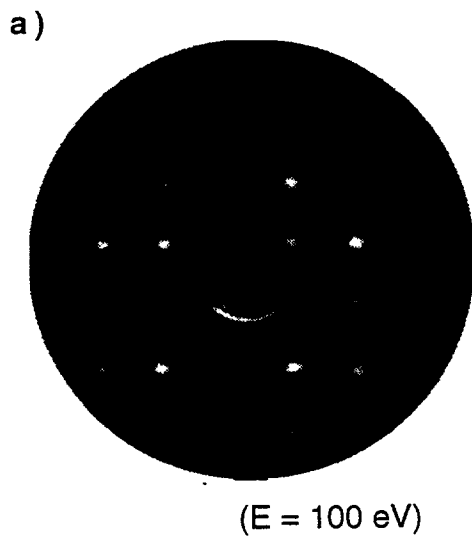
$$\sqrt{\frac{p(y)}{p(0)}} = \frac{y + \sqrt{(y^2 + 4\delta^2)}}{2\delta}, \quad (4.3)$$

wobei $p(0)$ der Druck über der Phase mit der exakt stöchiometrischen Zusammensetzung ist. Nach Gl. 4.3 wurde aus den Wertepaaren aus Abb. 4.4 die Eigenfehlordnung bei 575 °C zu $\delta = 7,0 \times 10^{-3}$ und $p(0) = 0,76\text{ mbar}$ berechnet. Aus diesen Werten läßt sich nach Gl. 4.1 eine Defektbildungsenergie von $0,7 \pm 0,1\text{ eV}$ abschätzen. Dies ist die Defektbildungsenergie für den wichtigsten intrinsischen Punktdefekt in Pyrit. Damit wurde zum ersten Mal eine Abschätzung der Defektbildungsenergie für Pyrit durchgeführt. Aufgrund einiger Annahmen, die in die Berechnung eingehen, sowie der kleinen Zahl der Meßpunkte bedarf dieser Wert allerdings noch einer Bestätigung, vorzugsweise mit einem Experiment, bei dem sich die Voraussetzung des thermodynamischen Gleichgewichts besser sicherstellen läßt als bei dem MOCVD-Wachstumsprozeß.

Trotz dieses Vorbehalts soll der berechnete Wert für die Defektbildungsenergie hier diskutiert werden. Ein Vergleich mit den Bildungsenergien für Frenkel-Defekte in verschiedenen binären Verbindungen zeigt, daß der Wert von $w_f = 0,7\text{ eV}$ vergleichsweise klein ist. Allerdings wurden auch in anderen Verbindungen, wie z.B. $AgBr$ und SrF_2 , ähnlich niedrige Werte gemessen ^[14]. Ein derart kleiner Wert für die Defektbildungsenergie würde dazu führen, daß sich eine Abweichung von der idealen Zusammensetzung schon bei kleinen Abweichungen vom idealen Schwefelpartialdruck bilden könnte. Dies würde wiederum die Beobachtung erklären, daß in vielen natürlichen und synthetischen Pyritkristallen oft erhebliche Abweichungen von der idealen Zusammensetzung gefunden wurden ^[12,15]. Die wichtigste Konsequenz aus der niedrigen Defektbildungsenergie ist, daß selbst in ideal stöchiometrischem Pyrit die Eigenfehlordnung bei 575 °C $\delta = 7,0 \times 10^{-3}$ beträgt. Selbst bei einer - eher hypothetischen - Präparationstemperatur von 300 °C beträgt die Eigenfehlordnung noch $7,0 \times 10^{-4}$. Solche Eigenfehlordnungen bedeuten Defektkonzentrationen in der Größenordnung von 10^{20} cm^{-3} . Die elektronischen Auswirkungen der Punktdefekte werden in Abschnitt 3.1.2 diskutiert.

Die Pyrit-(100)-Oberfläche unter MOCVD-Bedingungen

Eine unter MOCVD-Bedingungen, also unter hohen *t*-Butyldisulfid-Partialdrücken und Temperaturen zwischen 500 und 600 °C getemperte Pyrit-(100)-Oberfläche zeigt deutliche Unterschiede zur (100)-Spaltfläche bezüglich der kristallographischen und elektronischen Struktur. Für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden Scheiben eines n-leitenden, natürlichen Einkristalls (Fundort Spanien) mit einer Ladungsträgerkonzentration von $n = 1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ verwendet. Die Scheiben wurden chemisch-mechanisch poliert und anschließend in einem MOCVD-Reaktor (s.



- Fe-Atome ○ untere / ○ obere Lage der S-Hantel
- S-Adatome auf regulären Gitterplätzen / ● nach Rekonstruktion



Abb. 4.5: a) LEED-Bild einer Pyrit-(100)-Spaltfläche ($E = 100$ eV). b) LEED-Bild einer unter MOCVD-Bedingungen getemperten Pyrit-(100)-Fläche ($E = 117$ eV). c) Schematisches Beugungsbild einer unrekonstruierten (100)-Spaltfläche. d) Schematisches Beugungsbild einer (100)-MOCVD-Fläche. Die Punkte stellen die Reflexe des Eisen-Teilgitters, die Kreise die zusätzlichen Reflexe des Schwefel-Teilgitters und die Kreuze die der (2×1)-Überstruktur dar. e) Schematisches Modell der atomaren Anordnung einer unrekonstruierten (100)-Spaltfläche. f) Schematisches Modell für die vorgeschlagene atomare Anordnung einer (100)-MOCVD-Fläche. Die Pfeile stellen die Einheitsvektoren des Eisengitters (\vec{a}_i), des Schwefelgitters (\vec{b}_i) sowie der Überstruktur (\vec{c}_i) dar.

Abschnitt 4.1.2) getempert. Dabei wurden die Parameter aus Tab. 4.1 verwendet, mit dem Unterschied, daß kein Eisenprecursor angeboten wurde, also auch kein Schichtwachstum stattfand. Die Kristallscheiben wurden anschließend durch die Raumluft in das UHV-System transferiert, in dem LEED-, XPS- und UPS-Untersuchungen durchgeführt wurden.

Nach dem Tempern unter MOCVD-Bedingungen zeigt das LEED-Bild der polierten Einkristalloberfläche Beugungsreflexe (Abb. 4.5b). Die rechteckige Anordnung der Reflexe kann mit einem quadratischen Grundmuster beschrieben werden, bei dem sich in waagerechter Richtung jeweils zusätzliche Reflexe in der Mitte der Kanten befinden. Diese zusätzlichen Reflexe unterscheiden das LEED-Bild der durch Tempern unter MOCVD-Bedingungen erhaltenen (100)-Fläche (im folgenden kurz MOCVD-Fläche genannt) von dem einer durch Spalten im UHV erzeugten (100)-Fläche (im folgenden Spaltfläche genannt). Die zusätzlichen Reflexe der MOCVD-Fläche können als eine (2×1)-Überstruktur des Beugungsbildes der (100)-Spaltfläche beschrieben werden. Es treten keine Domänen auf, zwischen denen sich die Ausrichtung der Überstruktur ändert.

Das Auftreten der Überstruktur wird durch die im Vergleich zur Spaltfläche zusätzliche Adsorption von Schwefel-Atomen oder Molekülen auf der Pyrit-Oberfläche verursacht. Eine Adsorption der S-Atome direkt auf den Fe-Atomen der Oberfläche würde jedoch die Symmetrie der Oberflächeneinheitszelle nicht verändern, also auch keine Überstruktur erzeugen. Die Adsorption des Schwefels muß zusätzlich eine Rekonstruktion der Oberfläche verursachen. Denkbar wäre z. B., daß sich die auf der Oberfläche vorhandenen Zick-Zack-Ketten des Schwefels paarweise ausrichten (Abb. 4.5f) oder daß sich mehratomige, ausgerichtete Schwefelketten bilden. Eine Beantwortung dieser Frage muß weiteren Experimenten, vorzugsweise mit einem Rastertunnelmikroskop, vorbehalten bleiben.

Wird die MOCVD-Oberfläche im UHV-System, also ohne Schwefelpartialdruck, bei sukzessive steigenden Temperaturen geheizt, verschwindet die Überstruktur ab Temperaturen von 350 °C. Nach dem Heizen bei dieser Temperatur wird nur noch das LEED-Bild einer normalen Spaltfläche beobachtet. Der zusätzlich adsorbierte Schwefel wird beim Heizen offenbar wieder abgegeben.

Hell-Valenzbandspektren belegen, daß das Fermi-niveau an der MOCVD-Fläche einen Abstand von ca. 350 meV zur Valenzbandkante hat (Abb. 4.6a). Damit ist die an den Spaltflächen beobachtete

Fixierung des Fermiveaus direkt an der Valenzbandkante aufgehoben (Abb. 4.6e). Dieses Ergebnis läßt sich anhand des oben vorgestellten Modells für die elektronische Struktur der Pyrit-Spaltfläche verstehen. Die Fixierung des Fermiveaus an der Valenzbandkante wurde dort durch Oberflächen(OF)-zustände erklärt, die aufgrund der fehlenden Schwefelatome auf der obersten Lage der Eisenatome entstehen. Durch die Temperung der Oberfläche unter hohem Schwefeldruck werden Schwefelatome an eben diese Eisenatome angelagert. Die Ursache für die OF-Zustände, die Symmetriereduzierung der ersten Koordinationssphäre der Eisenatome, ist somit weggefallen, die OF-Zustände und damit die Fixierung des Fermiveaus an der Valenzbandkante entstehen nicht.

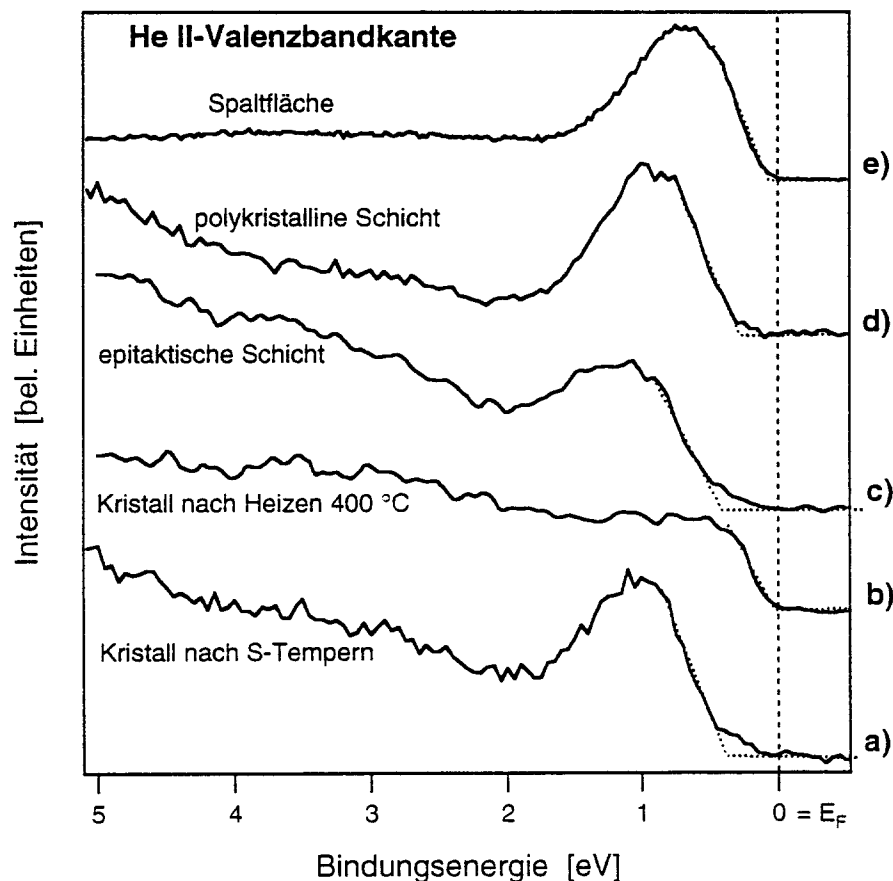


Abb. 4.6: He II-Valenzbandspektren (a) eines (100)-Pyritkristalls nach MOCVD-Tempnern, (b) desselben Kristalls nach dem Heizen bei 400 °C im UHV, (c) einer epitaktischen Pyritschicht sowie (d) einer polykristallinen Pyritschicht (Standardparameter). Zum Vergleich ist das Spektrum einer Pyrit-(100)-Spaltfläche abgebildet (e).

Als Beleg für diese These kann auch die Tatsache herangezogen werden, daß nach dem Heizen des Pyritkristalls bei mehr als 350 °C das Fermiveau wieder an der Valenzbandkante liegt (Abb. 4.6b). Nach dem Heizen bei dieser Temperatur ist, wie oben dargelegt, der zusätzlich adsorbierte Schwefel wieder desorbiert und die Eisenatome an der Oberfläche unterliegen wieder der Symmetriereduzierung. Diese Verschiebung des Fermiveaus relativ zur Valenzbandkante beim Heizen der MOCVD-Fläche kann auch anhand der Rumpfniveauspektren verfolgt werden.

Nach dem Modell für die elektronische Struktur der Pyrit-Oberfläche läßt sich abschätzen, daß die Perfektion der Absättigung der Fe-Atome an der Oberfläche mit Schwefel nicht allzu groß sein muß, um die vorgeschlagenen OF-Zustände unwirksam werden zu lassen. Schon eine Absättigung von ca. 80 % der Eisenatome reicht aus, damit die entstehenden OF-Zustände nach dem Ladungsausgleich mit dem Volumen unterhalb der Valenzbandkante liegen und damit für die Fixierung des Fermi-niveaus unwirksam werden. Somit erscheint die Absättigung mit Schwefelatomen als Ursache für die Aufhebung der Fixierung des Fermi-niveaus durchaus realistisch.

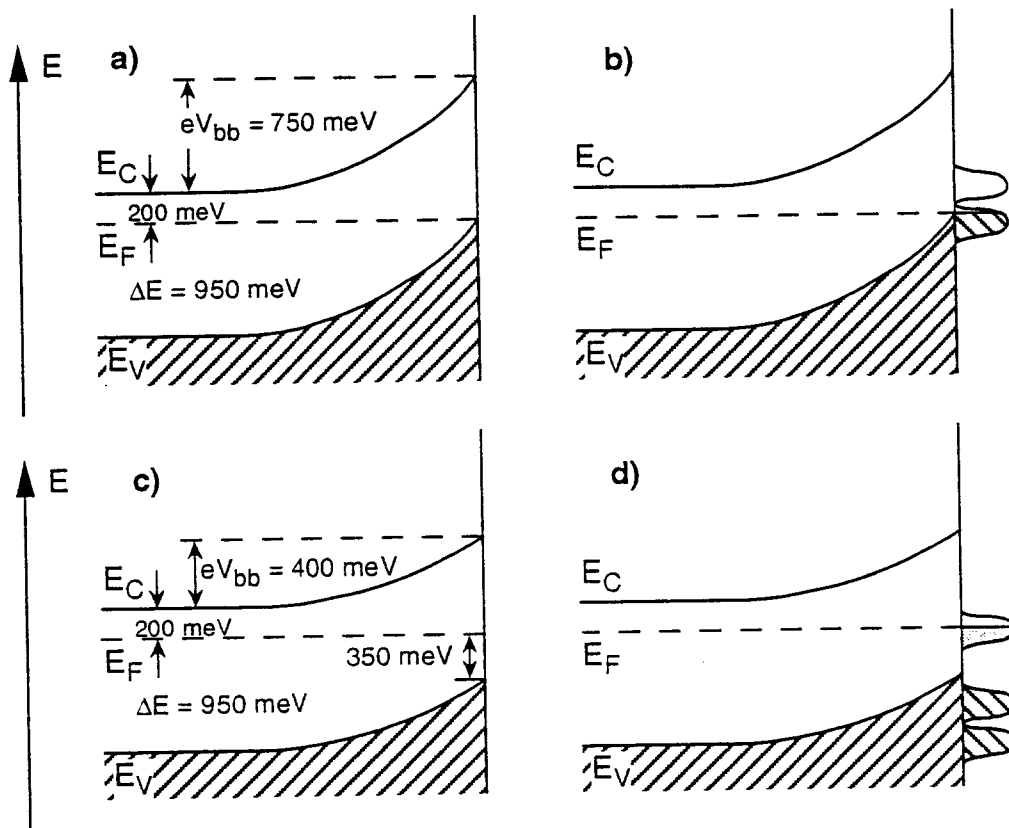


Abb. 4.7: Bänderschemata der Pyrit-(100)-Spaltfläche (a) und der unter MOCVD-Bedingungen getemperten (100)-Oberfläche (c). Die Lage des Fermi-niveaus E_F im Volumen wurde aus elektrischen Messungen bestimmt, die Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche aus UPS-Messungen. Aus der Differenz der beiden Werte resultiert die Bandverbiegung eV_{bb} . (b) Prinzipklärung der Fixierung des Fermi-niveaus an der Spaltfläche durch unvollständig besetzte Oberflächenzustände an der Valenzbandkante. (d) An der MOCVD-Fläche liegen die Oberflächenzustände aus c) unterhalb der Valenzbandkante. Das Fermi-niveau wird durch neue Oberflächenzustände fixiert.

Auch an den Oberflächen von mit MOCVD präparierten epitaktischen und polykristallinen Pyritschichten wurde ein Abstand des Fermi-niveaus von 250 bis 400 meV zur Valenzbandkante gefunden (Abb. 4.6c/d). Die elektronische Struktur dieser Oberflächen scheint der der getemperten Einkristalle also sehr ähnlich zu sein, wie man aufgrund der gleichen Schwefeldrücke und

Wachstumstemperaturen bei der Präparation auch erwartet. Bei allen untersuchten Oberflächen, also bei dem getemperten Einkristall wie auch bei den epitaktischen und polykristallinen Schichten, lag das Fermi-niveau zwar nicht mehr an der Valenzbandkante, der Abstand der beiden betrug jedoch nie mehr als 400 meV. Für den Einkristall ist bekannt, daß er im Volumen n-leitend ist, während der Leitungstyp der Schichten unbekannt ist. Dies weist darauf hin, daß das Fermi-niveau durch neue OF-Zustände fixiert wird, die in der unteren Hälfte der Bandlücke liegen (Abb. 4.7). Über die Natur dieser OF-Zustände ist nichts bekannt. Sie könnten z. B. durch die veränderte Koordination der Fe-Atome an der Oberfläche verursacht werden, die in der beobachteten Rekonstruktion zum Ausdruck kommt.

4.1.3 Elektrische Eigenschaften polykristalliner Pyritschichten

Tab. 4.3: Raumtemperaturleitfähigkeit σ_{RT} , Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit Q_σ , ($\sigma_{RT} / \sigma(100 \text{ K})$) und Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten $S_{\alpha RT}$ der in der Literatur berichteten Messungen an polykristallinen Pyritschichten.

Präparationsmethode	Bezeichnung / Referenz	σ_{RT} [$(\Omega\text{cm})^{-1}$]	Q_σ	$\pm S_\alpha$	Bemerkungen
Magnetron-sputtern (RMS)	das111 [16]	4	5	+	
"	das128 [16]	15	-	k.A.	entartet
Magnetron-sputtern	dl345 [2]	30	-	+	entartet $T_{dep}=190 \text{ }^\circ\text{C}$ $p_{dep}=10^{-2} \text{ mbar}$
"	[2]	10	1,6	+	$T_{dep}=190 \text{ }^\circ\text{C}$ $p_{dep}=10^{-2} \text{ mbar}$ dl345 nach S-Tempem
"	dl357 [2]	3	20	+	$T_{dep}=350 \text{ }^\circ\text{C}$ $p_{dep}=10^{-1} \text{ mbar}$
Plasma-Sulfurierung (PS)	bausch [17]	1	100	+	
Atmosphärendruck-(AP) MOCVD	enn50 [18]	5	3,6	+	
Flash-Evaporation	[19]	10	-	k.A.	
Reaktives Ionenstrahl-sputtern (RIS)	sput76 [20]	0,54	6,9	+	
Aufdampfen	[21]	588	k.A.	k.A.	$x_S/x_{Fe} < 1,5$

$\pm S_\alpha$: Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten $S_{\alpha RT}$; k. A.: keine Angabe

In den letzten Jahren wurden mit einer Vielzahl verschiedener Verfahren polykristalline Pyritschichten präpariert. Die umfangreichsten Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften wurden dabei an mit reaktivem Magnetronspütern (RMS, s. Abschnitt 4.1.1) sowie MOCVD (Abschnitt 4.1.2) präparierten Schichten vorgenommen. Auch von mit Plasmasulfurierung, Flash-Verdampfung sowie Ionenstrahlspütern präparierten Schichten liegen in der Literatur Daten über die elektrischen Eigenschaften vor. Die im Rahmen dieses Projekts als auch von anderen Gruppen gewonnenen Daten zur elektrischen Leitfähigkeit von polykristallinen Pyritschichten sind in Tab. 4.3 zusammengefaßt. Sämtliche in der Literatur vorliegenden Messungen der temperaturabhängigen Leitfähigkeit sind außerdem in Abb. 4.8 wiedergegeben.

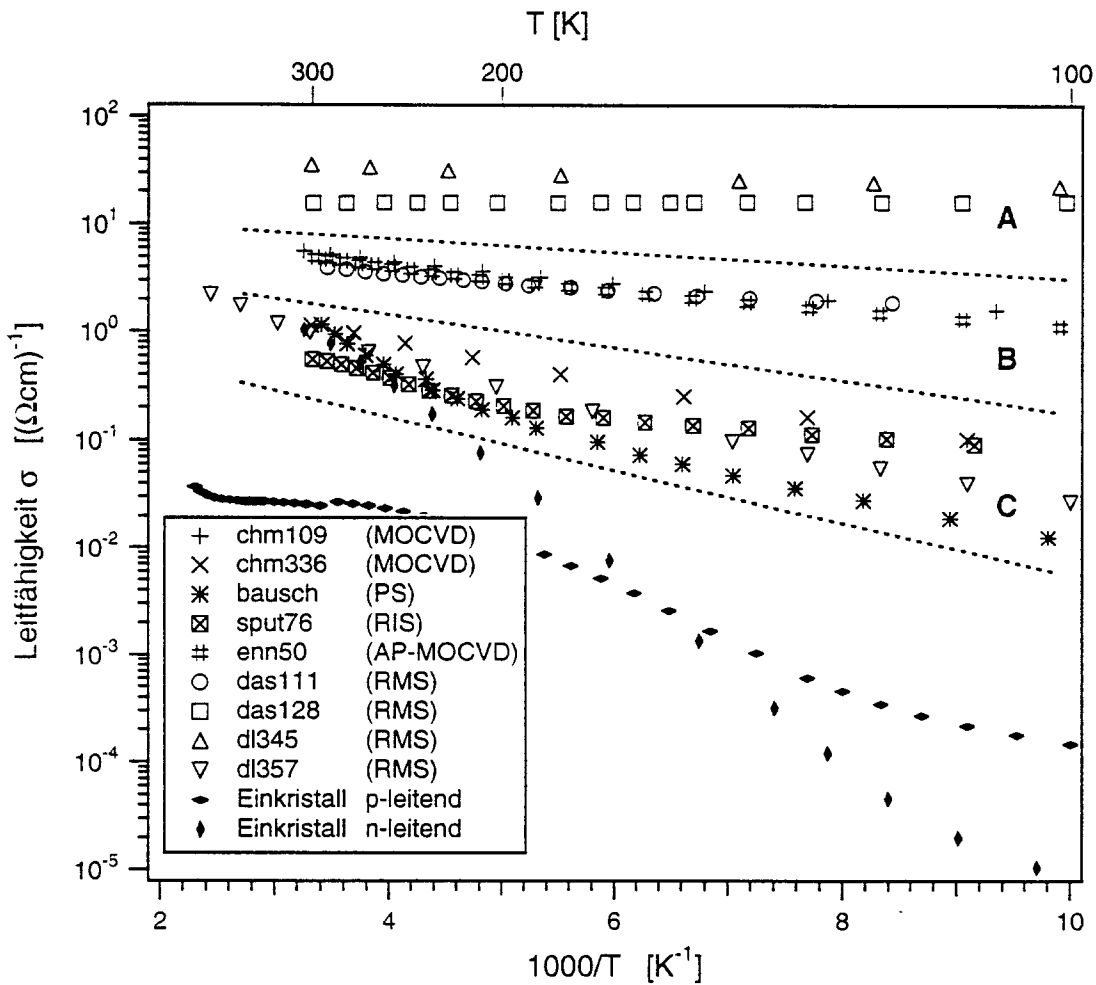


Abb. 4.8: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von mit verschiedenen Methoden präparierten polykristallinen Pyritschichten sowie eines p- und eines n-leitenden Einkristalls. Abkürzungen und Referenzen für die Schichten siehe Tab. 4.3, Daten für Einkristalle aus [22].

In Abb. 4.8 können die Schichten anhand ihres temperaturabhängigen Leitfähigkeitsverhaltens in 3 Gruppen eingeteilt werden: Schichten mit einer Raumtemperaturleitfähigkeit $\sigma_{RT} > 10 (\Omega\text{cm})^{-1}$

(Gruppe A) zeigen ein entartetes Leitfähigkeitsverhalten, in einigen Fällen nimmt σ mit abnehmender Temperatur sogar zu. Die Schichten der Gruppe C weisen Raumtemperaturleitfähigkeiten σ_{RT} zwischen 2 und $0,5 (\Omega\text{cm})^{-1}$ sowie eine unterschiedlich stark ausgeprägte, insgesamt aber schwache Temperaturabhängigkeit auf. Zwischen diesen beiden Gruppen liegen 3 Schichten mit $\sigma_{RT} \approx 5 (\Omega\text{cm})^{-1}$ vor (Gruppe B).

Lediglich für die Schichten der Gruppe A und eine Schicht der Gruppe B konnten Hall-Spannungen gemessen werden, und zwar mit positivem Vorzeichen, was p-Leitung indiziert. Die aus ihnen bestimmten Hall-Beweglichkeiten von $5 - 25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sind größer als die mit $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für p-leitende Einkristalle [22] bestimmten. Dies legt den Schluß nahe, daß das Leitfähigkeitsverhalten in diesen Schichten nicht durch intrinsische Eigenschaften von Pyrit, sondern z. B. durch Fremdphasen dominiert wird. Der in einigen dieser Schichten gefundene Sauerstoffanteil von $> 5\%$ [2] könnte eine Ursache hierfür sein.

Die Schichten der Gruppe C, in denen keine Fremdphasen nachgewiesen werden konnten, weisen untereinander ein sehr ähnliches Leitfähigkeitsverhalten auf. Mit keiner Abscheidetechnik konnten bisher Schichten präpariert werden, die eine Raumtemperaturleitfähigkeit kleiner als $0,5 (\Omega\text{cm})^{-1}$ aufweisen. In Anbetracht der unterschiedlichen Präparationsbedingungen ist die Übereinstimmung des Leitfähigkeitsverhaltens der verschiedenen Pyritschichten erstaunlich. Es scheint möglich, daß die σ_{RT} -Werte dieser Gruppe Grenzwerte repräsentieren, die für alle Präparationsbedingungen gleich sind und daher eine intrinsische Eigenschaft von polykristallinen Pyritschichten darstellen. Die gemeinsamen Charakteristika dieser Schichten sind:

- Seebeck-Messungen indizieren immer p-Leitung. Dies steht in auffallendem Kontrast zu synthetischen Einkristallen, die meistens n-leitend sind.
- Die Seebeck-Koeffizienten sind immer sehr klein, was entweder auf einen entarteten Halbleiter oder auf einen Einfluß von metallischen bzw. n-leitenden Fremdphasen hinweist.
- Die Hall-Beweglichkeit dieser Pyritschichten liegt immer unterhalb der Nachweisgrenze von ca. $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.
- UPS-Messungen an polykristallinen Schichten indizieren immer eine p-leitende Oberfläche.
- Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Schichten ist meistens sehr klein und läßt nicht auf thermionische Emission der Majoritätsladungsträger über Barrieren schließen.

Ein Verständnis dieser Eigenschaften der polykristallinen Pyritschichten kann auf der Grundlage des in Abschnitt 3.3 beschriebenen Modells zur Barrierenbildung von Pyrit erfolgen. Danach würde selbst bei n-leitendem Volumen der Körner das Fermi-niveau an der Oberfläche an der oder in der Nähe der Valenzbandkante liegen. Durch eine große Dichte an Volumenzuständen in der Mitte der Bandlücke wäre die sich ausbildende Barriere an der Korngrenze zweigeteilt (Abb. 4.9). In einem oberflächennahen Bereich ist der Potentialabfall sehr steil, weiter im Volumen bildet sich eine übliche parabolische Bandverbiegung aus. Der oberflächennahe Bereich der Barriere könnte direkt oder über ionisierte Defekte durchtunnelt werden. Die resultierende effektive Barrierenhöhe wäre dementsprechend kleiner als die Bandverbiegung vermuten ließe. Dies würde das Fehlen einer

nennenswerten thermischen Aktivierung der Leitfähigkeit erklären, wie sie sonst für sehr viele polykristalline Halbleitermaterialien gefunden wurde [23].

Aufgrund der großen Zahl von Zuständen an der Korngrenze sowie im oberflächennahen Volumen kann außerdem eine lateral hoch leitfähige Korngrenzenregion angenommen werden. Diese könnte entartet, aber auch stark p-leitend sein, unabhängig von der Dotierung im Volumen. Eine solche Situation wurde z. B. auch an Ge-Korngrenzen gefunden [24,25]. Diese Korngrenzenregion könnte das Leitfähigkeitsverhalten der polykristallinen Pyritschichten dominieren. Dies würde sowohl die hohe Leitfähigkeit als auch die Tatsache erklären, daß die Schichten immer p-leitend sind. Als Konsequenz ließe sich aus elektrischen Messungen an den Schichten nicht auf die Dotierung im Volumen schließen. Aufgrund der nicht meßbaren Hall-Spannungen fehlen wichtige Informationen über die Ladungsträgerkonzentrationen und -beweglichkeiten in den Schichten. Daher kann das vorliegende Modell bisher nicht quantitativ verifiziert werden. Möglicherweise könnten temperaturabhängige Messungen des Seebeck-Koeffizienten weitere Informationen liefern.

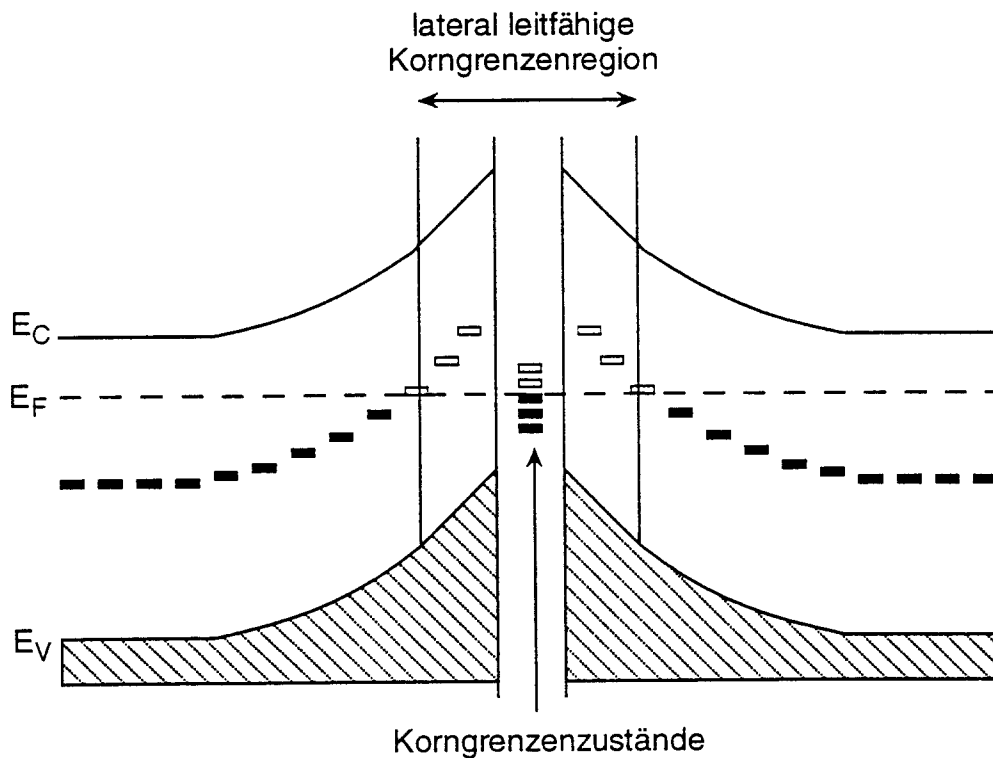


Abb. 4.9: Modell einer Korngrenze in Pyrit unter Berücksichtigung der in Abschnitt 3.1.2 vorgeschlagenen Zweiteilung der Barriere. Das Volumen der Körner wurde willkürlich als n-leitend angenommen, die Lage des Fermi-niveaus an der Korngrenze entspricht dem der Oberfläche von MOCVD-Schichten.

4.2 Epitaktische Schichtabscheidung und Abscheidung auf Heterosubstraten

HOMOEPI-TAKTISCHE PYRITSCHICHTEN

Die optoelektronischen Eigenschaften von polykristallinen Pyritschichten werden in hohem Maße von Korngrenzen beeinflusst, wie in Abschnitt 4.1 dargelegt. Um die Materialeigenschaften von Pyrit ohne den Einfluß von Korngrenzen studieren zu können, wäre die Verfügbarkeit einkristalliner Schichten wünschenswert. Solche Schichten können prinzipiell durch epitaktisches Wachstum auf einkristallinen Substraten präpariert werden.

Als erster Schritt konnten mit den in Tab. 4.4 zusammengefaßten Parametern erstmals homoepitaktische Schichten auf Pyrit (100)-Oberflächen präpariert werden [26]. Die resultierenden LEED-Bilder und Channeling-Spektren wurden bereits im 5. Zwischenbericht dokumentiert. Die Schichten wachsen mit einer guten Kristallinität auf, wie der aus den Channeling-Spektren bestimmte amorphe Anteil zeigt. Die elektronische Struktur der epitaktischen Schichten wurde bereits weiter oben vorgestellt.

Tab. 4.4: Präparationsparameter für homoepitaktische Pyritschichten.

Parameter	Zeichen	Standardwert
Heizertemperatur	T_S	575 °C
Reaktordruck	p_{sys}	50 mbar
Gesamtflußrate	F_G	425 sccm
IPC-Partialdruck im Reaktor	p_{IPC}	$2 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$ mbar
TBDS-Partialdruck im Reaktor	p_{TBDS}	1 mbar
Verhältnis der Partialdrücke von S- und Fe-Precursor in der Gasphase	p_S/p_{Fe}	2000 - 5000

ABSCHIEDUNG AUF HETEROSUBSTRATEN

Ausgehend von den Experimenten zur Epitaxie von Pyritschichten auf natürlichen Pyritkristallen wurden im Berichtszeitraum Versuche unternommen epitaktische Schichten auch auf Heterosubstraten abzuscheiden [27]. Die Notwendigkeit der Suche nach alternativen kristallinen Substraten ergab sich aus dem Mangel an größeren synthetischen und der unzureichenden Qualität der natürlichen Pyritkristalle. Auf Heterosubstraten hat man darüber hinaus bessere Möglichkeiten, die optischen und elektronischen Eigenschaften der Pyritschichten von denen des Substrates zu separieren.

Tab. 4.5: Ausgewählte Substrateigenschaften

Material	Struktur	a ¹⁾ [nm]	Misfit ²⁾ [%]	E _g ³⁾ [eV]	a ⁴⁾ [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	T _S ⁵⁾ [°C]
FeS ₂	Pyrit	0.5418	0.0	0.95	8.5	(743)
ZnS	Sphalerit	0.5423	0.1	3.54	6.7	1700
Si	Diamant	0.5431	0.2	1.1	2.3	1417
GaP	Sphalerit	0.5447	0.5	2.24	4.5	1465

- 1) Kubische Gitterkonstante 2) zu Pyrit
 3) Energielücke 4) thermischer Ausdehnungskoeffizient 5) Schmelzpunkt

Als Substrate wurden (100) und (111)^{3°}→(110) orientierte Silizium-, (111) und (100) orientierte Zinksulfid- und (100) orientierte GaP-Wafer verwendet. Die Auswahl der Substrate erfolgte auf Grund ihrer guten Gitteranpassung an Pyrit, ihrer thermischen Ausdehnung und ihrer Temperaturbeständigkeit (siehe Tab. 4.5).

Die Substrate wurden in organischen Lösungsmitteln gereinigt und durch verschiedene Ätzlösungen behandelt. Die Si-Scheiben wurden in H₂SO₄ oxidiert, in destilliertem Wasser gespült und danach in HF geätzt, um das Oxid wieder zu entfernen. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. Das übliche Ausheizen bei hohen Temperaturen unter H₂ soll nach Ref. [28] nun nicht mehr notwendig sein. GaP wurde mit einem HCl:HNO₃ (3:1)-Gemisch geätzt, gespült in destilliertem H₂O und unter Ar-Atmosphäre bei 600 °C ausgeheizt. Die ZnS-Wafer wurden bei 50 °C in H₃PO₄ 2 Minuten geätzt und in destilliertem Wasser gespült. Alle Substrate wurden nach der naßchemischen Behandlung mit N₂ trocken geblasen.

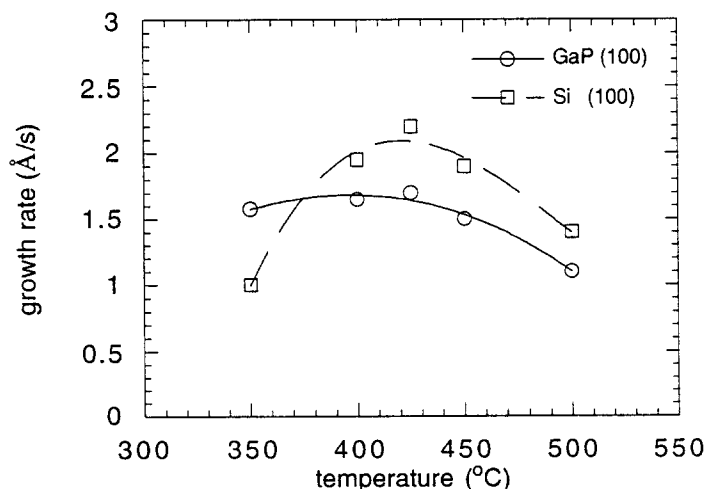


Abb. 4.10: Wachstumsrate auf Si und GaP (100) über der Substrattemperatur;
 $p_{\text{IPC}} = 5 \times 10^{-3}$ mbar

Die Schichtabscheidung erfolgte bei Substrattemperaturen von 350 bis 500 °C mit einer Gesamtflußrate von 450 sccm. Der Partialdruck des TBDS (p_{TBDS}) betrug für alle Versuche 1 mbar. Während des Abkühlens nach der Schichtabscheidung wurde der TBDS Partialdruck noch bis zu einer Temperatur von 150 °C aufrecht erhalten, um eine Zersetzung der Schicht zu verhindern.

Um das Wachstumsverhalten von Pyritschichten auf den kristallinen Substraten zu charakterisieren, wurde die Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Temperatur (Abb. 4.10) und vom Eisenpentacarbonylpartialdruck (p_{IPC}) (Abb. 4.11) untersucht. Abb. 4.10 zeigt einen Anstieg der Wachstumsrate bis zu einer Temperatur von 425 °C, was auf eine ansteigende Aktivierung der IPC-Spezies zurückgeführt werden kann. Oberhalb dieser Temperatur nehmen parasitäre Reaktionen (Reaktionen in der Gasphase und an der Reaktorwand), welche zur Verringerung der Wachstumsrate durch Verarmung an IPC-Spezies an der Substratoberfläche führen zu. Die Wachstumsraten von Pyritschichten auf Si und GaP als Funktion des Eisenpentacarbonylpartialdrucks zeigen eine annähernd lineare Abhängigkeit (Abb. 4.11).

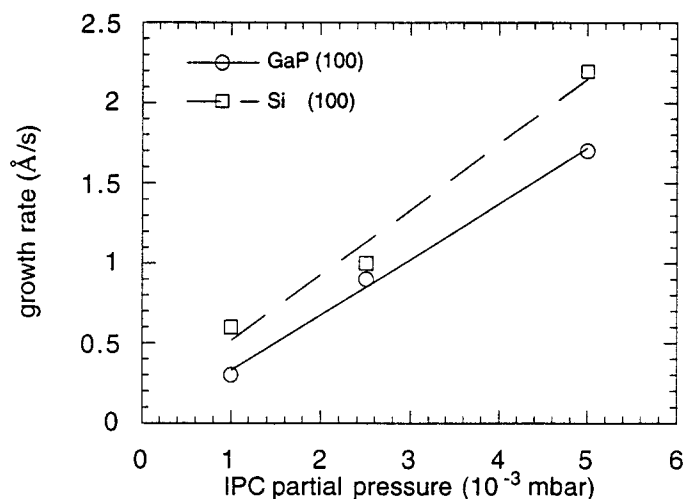


Abb. 4.11: Wachstumsrate auf Si und GaP (100) über dem IPC-Partialdruck; $T_S = 450$ °C

Die Oberflächenmorphologie der Pyritschichten ist abhängig von der Substrattemperatur, der Substratorientierung, der Dicke der Schichten und der Wachstumsrate. Sehr dünne Schichten (200 Å) auf Si oder GaP sind spiegelnd und haben eine goldene Färbung. Dickere Schichten, die durch längere Abscheidezeit oder höheren p_{IPC} präpariert wurden, haben auf Grund der größeren Körner rauhere Oberflächen, die diffus reflektieren.

Die Ausrichtung der Körner auf GaP (100) verändert sich von ungeordnet zu einer relativen Ordnung im Temperaturbereich von 350 bis 500 °C. Außerdem ist eine deutliche Zunahme der Größe der Körner mit zunehmender Temperatur festzustellen. Bei einer Temperatur von 500 °C bilden sich plättchenförmige Kristallite mit 6-zähliger Symmetrie, was auf ein bevorzugtes (111) orientiertes Wachstum der Körner hindeutet. Deshalb wurden weitere Untersuchungen auf (111) orientierten Substraten durchgeführt.

Auf Si (111) mit 3° Fehlorientierung in (110)-Richtung wurden Korngrößen von ca. 15 µm erzielt. Auf diesen Pyritschichten wurden vereinzelt Kristallite mit Kantenlängen von ca. 60 µm gefunden (Abb. 4.12), deren Entstehung noch nicht genau verstanden wird. Eine andere Phase einer Fe_(1-x)S-Verbindung kann jedoch ausgeschlossen werden, da EDX-Untersuchungen eine Stöchiometrie von ca. 2.0 ergaben und die Röntgendiffraktogramme keine anderen Phasen als Pyrit aufwiesen (Abb. 4.13).

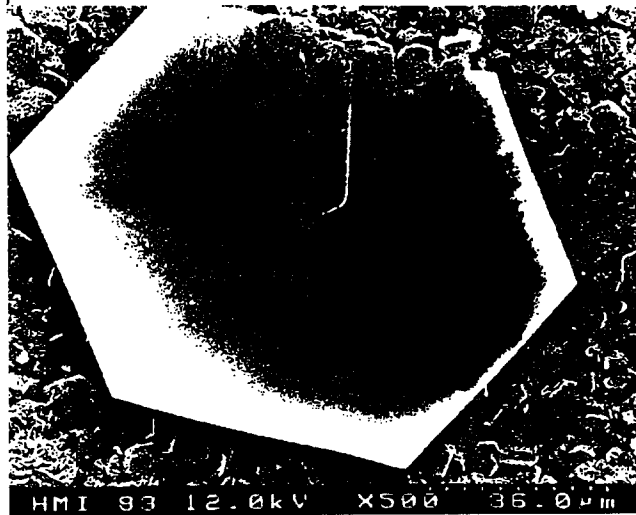


Abb. 4.12: Pyrit auf Si (111)

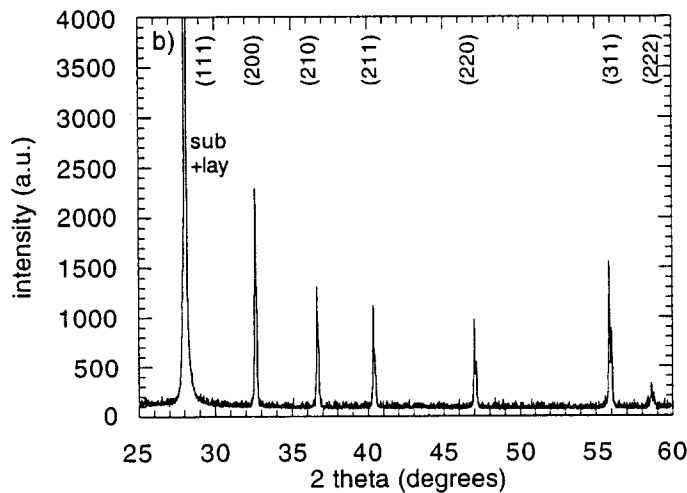


Abb. 4.13: Röntgenbeugungsdiffraktogramm einer Pyritschicht auf Si (111)

Die besten Ergebnisse hinsichtlich der elektrischen und photoelektrischen Eigenschaften von Pyritschichten wurden auf ZnS Substraten erzielt. Abb. 4.14 zeigt die temperaturabhängige Leitfähigkeit von Pyritschichten auf Glas und ZnS, und im Vergleich dazu die eines p-leitenden Einkristalls. Es ist zu erkennen, daß die Leitfähigkeit der Schicht auf ZnS kleiner ist als die einer Schicht auf Glas, jedoch

immer noch über der Leitfähigkeit eines p-Einkristalls liegt. Die thermische Aktivierung des Leitfähigkeitverhaltens von Pyritschichten auf Glas und ZnS liegt in der gleichen Größenordnung.

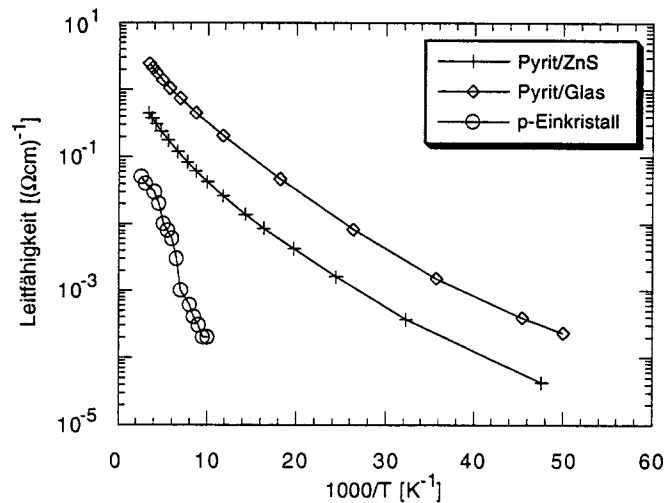


Abb. 4.14: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Pyritschichten auf Glas und ZnS sowie eines p-Pyriteinkristalls

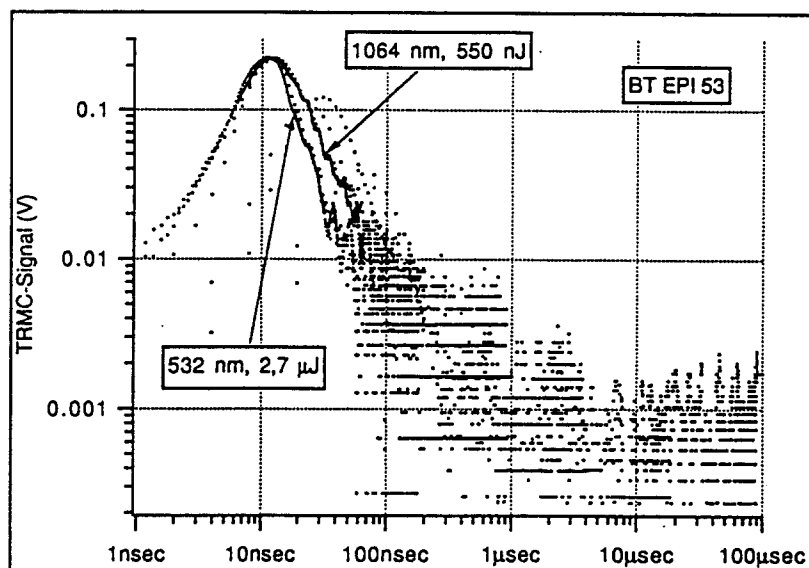


Abb. 4.15: TRMC-Signal einer 400 nm dicken Pyritschicht auf ZnS (100)

Messungen an Pyritschichten auf ZnS mit der Methode der zeitaufgelösten Mikrowellenleitfähigkeit (TRMC) zeigten erstmalig Signale, wie sie bereits an Einkristallen erreicht wurden (Abb. 4.15). Man kann daraus ableiten, daß die Anzahl von Rekombinationszentren für lichterzeugte Ladungsträger in

diesen Schichten durch Verbesserung ihrer Perfektion und Kristallinität stark vermindert werden konnte.

Epitaktisches Wachstum von Pyrit auf Heterosubstraten konnte bisher nicht beobachtet werden, aber die erzielten Schichteigenschaften weisen darauf hin, daß der richtige Weg eingeschlagen wurde, um Heteroepitaxie von Pyrit zu erreichen. Günstige Abscheidebedingungen sind hohe Substrattemperaturen, kleine Wachstumsraten und hohe Keimdichten. Als Substrat hat sich ZnS als besonders geeignet erwiesen, da darauf die bislang besten Ergebnisse hinsichtlich der Verbesserung der Photoaktivität von Pyritschichten erzielt wurden.

4.3 Zusammenfassende Bewertung

Im Berichtszeitraum wurden die beiden Abscheideverfahren MOCVD und reaktives Magnetron-sputtern (RMS) hinsichtlich ihrer Eignung für die Herstellung von einphasigen Pyritschichten aufgebaut und erprobt.

Es zeigte sich, daß mit beiden Verfahren strukturell und morphologisch vergleichbare Pyritschichten präpariert werden können. Als eine entscheidende Größe für die Qualität der Pyritschichten stellte sich der bei der Abscheidung herrschende Schwefelpartialdruck heraus, da während der Abscheidung einer Pyritschicht mindestens der Schwefelersetzungsdruck über dem Pyrit aufgebracht werden muß, um dessen Zersetzung zu vermeiden.

Das reaktive Magnetron-sputtern ist, technisch bedingt, auf Partialdrücke des H_2S von 0.1 mbar begrenzt, so daß bei diesem Verfahren nur Substrattemperaturen kleiner $350\text{ }^\circ\text{C}$ benutzt werden können. Die MOCVD-Abscheidung gestattet es, Partialdrücke der Schwefelquellsubstanz (TBDS) von einigen mbar zu erzeugen, so daß dann Substrattemperaturen von $550\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ möglich sind. Die Substrattemperatur selbst ist ein wesentlicher Parameter, der Größe der Kristallite und deren Perfektion bestimmt. Das wurde anhand struktureller (XRD) und morphologischer Untersuchungen sowohl für MOCVD- als auch für RMS-Schichten nachgewiesen. Die gemessenen Kristallitgrößen steigen mit höherer Substrattemperatur an.

Damit einher geht eine deutliche Erhöhung der Photoaktivität, gemessen mit der zeitaufgelösten Mikrowellenreflexion (TRMC). Die Erhöhung der TRMC-Signale ist am ausgeprägtesten für eine Anregungswellenlänge von 532 nm (entsprechend einer Eindringtiefe von ca. 20 nm im Pyrit). Bei einer Anregung mit IR-Licht von 1064 nm (Eindringtiefe von ca. 200 nm) wirken sich offensichtlich die gestörten Bereiche an der Grenzschicht zum Substrat aus, da das Infrarotlicht die gesamte Pyritschicht durchdringt.

Die gestörten Bereiche an der Grenzfläche sind bedingt durch die Keimbildungsprozesse beim Schichtwachstum, das mit sehr kleinen Kristalliten beginnt und erst bei größeren Dicken zur Keimauslese und damit zum Wachstum von bis zu 1µm großen Kristalliten führt. Das grüne Licht sondiert offensichtlich nur die Oberfläche der größeren, perfekteren Kristallite, so daß eine deutlichere Abhängigkeit der TRMC-Signale von der Kristallitgröße zustande kommt.

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den optimistischen Erwartungen hinsichtlich der notwendigen Schichtdicke für eine auf Pyrit basierende Solarzelle, die sich auf die Absorptionslängen im Pyrit (20 nm für grünes Licht) gründen. Offensichtlich ist die für eine hinreichende elektronische Qualität des Pyrits notwendige Schichtdicke deutlich größer, als die Absorptionslänge. Das wird auch gestützt durch die TRMC-Messungen von Pyritschichten auf ZnS, wo sich eine deutliche Abhängigkeit der TRMC-Signale von der Korngröße ergab. Diese Ergebnisse bestätigen die ursprüngliche Vermutung, daß die Korngrenzen der polykristallinen Pyritschichten bisher noch wesentlich die Photoaktivität dieser Schichten limitieren.

In diesem Zusammenhang sind auch die Aktivitäten zur Herstellung homo- und heteroepitaxischer Pyritschichten zu sehen. Die Homoepitaxie auf natürlichen Pyritsubstraten wurde erfolgreich mittels MOCVD durchgeführt. Trotz der hohen Kristallbaufehlerdichte dieser Substrate wurden dünne epitaktische Schichten abgeschieden, was durch RBS/channeling und durch LEED belegt wurde. Bemerkenswert ist eine durch eine Temperung in Schwefelatmosphäre bewirkte Rekonstruktion der Oberflächen sowohl des Substratkristalls als auch der epitaktischen Schichten, die offensichtlich auch zur Verschiebung des Fermi-niveaus an der Oberfläche führt. Diese UHV-Experimente belegen somit, daß auch die Pyritoberfläche, vergleichbar mit etablierten Halbleitermaterialien (Si, GaAs usw.), verändert bzw. passiviert werden kann. Erste Versuche zur Heteroepitaxie auf dem sehr gut geeigneten Substratmaterial ZnS sind ermutigend, so daß an derartigen Schichten Untersuchungen möglich sein sollten, die es gestatten, Korngrenzeneffekte in dünnen Pyritschichten von Volumeneffekten zu trennen.

4.4 Ausblick

Die bisherigen Forschungsarbeiten zur Dünnschichtabscheidung von Pyrit im Rahmen dieses Projektes haben gezeigt, daß die Präparationsbedingungen (Substrattemperatur, Wachstumsrate, Schwefelpartialdruck) entscheidenden Einfluß haben auf die opto-elektronische Qualität der Pyritschichten. Es sind weitere Optimierungen der Abscheideparameter notwendig, um hinreichend photoaktive Schichten herzustellen, die als Absorberschichten für Solarzellen genutzt werden können. Die MOCVD sollte geeignet sein, solche Schichten herzustellen. Im Unterschied zu anderen Verbindungshalbleiterschichten (GaAs, GaP, ZnSe usw.) weist das Pyrit die entscheidende

Besonderheit auf, daß im System Fe-S auch die Phasen Markasit-FeS₂ und Pyrrhoit (FeS_{1-x}) auftreten, die für eine photovoltaische Schicht unbedingt zu vermeiden sind.

Ausgehend von unseren eigenen Forschungsergebnissen der letzten 3 Jahre und den publizierten Ergebnissen in der Literatur sind in der Zukunft folgende Untersuchungen durchzuführen:

- Optimierung der MOCVD-Abscheidebedingungen (Substrattemperatur, Wachstumsrate, Schwefelpartialdruck), um phasenreine Pyritschichten herzustellen
- Gezielte Beeinflussung der Oberflächen- und Korngrenzeigenschaften (Oxidation an Luft, Plasmabehandlungen, chemische Behandlungen, z.B. Ätzen in KCN oder Tauchen in CdS-Lösungen)
- Epitaktische Abscheidung von Pyritschichten auf Pyrit und Heterosubstraten (vorzugsweise ZnS)
- Dotierung von Pyritschichten (polykristallin und epitaktisch)

4.5 Literatur

1. D Lichtenberger, K Ellmer, R Schieck und S Fiechter, Appl Surf Sci **70/71** (1993) 583.
2. D Lichtenberger, K Ellmer, R Schieck, S Fiechter und H Tributsch, Thin Solid Films **246** (1994) 6.
3. D Lichtenberger, K Ellmer, R Schieck, S Fiechter und H Tributsch, Proc. of the *12th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, (Amsterdam, The Netherlands, 1994), H.S. Stephens & Associates, S. 1523.
4. P Toulmin und P B Barton, Geochim Cosmochim Acta **28** (1964) 641.
5. T F Kuech, Thin Solid Films **216** (1992) 77.
6. C Höpfner, A Ennaoui, K Ellmer und S Fiechter, Proc. of the *Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies: Techniques, Fundamentals, and Devices*, (Bad Windsheim, Germany, 1993), Kluwer Academic, S. 141.
7. D M Schleich und H S Chang, J Cryst Growth **112** (1991) 737.
8. C Höpfner, *Wachstum und Eigenschaften polykristalliner und epitaktischer Pyrit (FeS₂)-Schichten* (Dissertation, Freie Universität Berlin, 1995).
9. C Höpfner, K Ellmer, A Ennaoui, C Pettenkofer, S Fiechter und H Tributsch, J Cryst Growth, in press .
10. D Siebert, J Dahlem, S Fiechter und R Miller, phys stat sol (b) **171** (1992) K93.

11. J Luck, A Hartmann und S Fiechter, *Fresenius Z Anal Chem* **334** (1989) 441.
12. S Fiechter, M Birkholz, A Hartmann, P Dulski, M Giersig, H Tributsch und R J D Tilley, *J Mater Res* **7** (1992) 1829.
13. N N Greenwood, *Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen* (Verlag Chemie, Weinheim, 1973), S. 61ff, 107ff.
14. J S Anderson, *Proc Indian Acad Sci (Chem Sci)* **93** (1984) 861.
15. S Fiechter, A Hartmann, P Dulski, D Jokisch und H Tributsch, *Proc. of the International Conference on Advanced Materials - ICAM91, Non-Stoichiometry in Semiconductors*, (Straßburg, 1991), Elsevier, S. 87.
16. R Dasbach, E Bucher und G Willeke, *Proc. of the 11th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference*, (Montreux, Switzerland, 1992), Harwood Academic Publishers, S. 943.
17. S Bausch, B Sailer, H Keppner, G Willeke, E Bucher und G Frommeyer, *Appl Phys Lett* **57** (1990) 25.
18. A Ennaoui, Persönliche Mitteilung.
19. C De las Heras und C Sanchez, *Thin Solid Films* **199** (1991) 259.
20. M Birkholz, D Lichtenberger, C Höpfner und S Fiechter, *Solar Energy Mater Solar Cells* **27** (1992) 243.
21. A M Kargupikkar und A G Vedeshwar, *phys stat solidi (a)* **95** (1986) 717.
22. R Schieck, *Elektrische Transporteigenschaften neuer Materialien in der Photovoltaik* (Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, FB Physik, 1992).
23. J W Orton und M J Powell, *Rep Prog Phys* **43** (1980) 1263.
24. G Landwehr, E Bangert und S Uchida, *Solid-State Electronics* **28** (1985) 171.
25. H F Mataré, *J Appl Phys* **56** (1984) 2605.
26. C Höpfner, B Thomas, K Ellmer, B Nippe, M Müller, H Kerkow, A Ennaoui, S Fiechter und H Tributsch, *Proc. of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, (Amsterdam, The Netherlands, 1994), H.S. Stephens & Associates, S. 1531.
27. B Thomas, C Höpfner, K Ellmer, S Fiechter und H Tributsch, *J Cryst Growth* **146** (1995) 630.
28. M Grundmann, A Krost und D Bimberg, *Appl Phys Lett* **58** (1991) 284.

5. Herstellung und Charakterisierung von CuInS₂-Schichten

5.1. Einführung

Trotz der Erfolge, die in jüngster Zeit bei der Weiterentwicklung von Dünnschichtsolarzellen erzielt wurden, ist das Potential, das sich insbesondere durch die Hinzunahme komplexerer Halbleiterverbindungen für die Photovoltaik eröffnet, noch nicht annähernd ausgeschöpft. Zwar lassen sich z.B. CdTe- und CuInSe₂-Solarzellen im Labormaßstab reproduzierbar mit elektrischen Wirkungsgraden von über 16% realisieren [1, 2], eng verwandte Materialien jedoch, die aus den genannten durch die Substitution einzelner Elemente hervorgehen, wurden bislang kaum systematisch im Hinblick auf Dünnschichtanwendungen untersucht. Hierunter fällt auch das Mineral Roquesit mit der chemischen Formel CuInS₂. In diesem Verbindungshalbleiter ist die Chalkogenkomponente durch das ungiftige Element Schwefel vertreten, das daneben den Vorteil bietet, keinerlei Ressourcenknappheit zu unterliegen [3]. Auch sind die optoelektronischen Eigenschaften von CuInS₂ geeignet, das Konzept von Dünnschichtsolarzellen zu verfolgen: Oberhalb einer direkten Energiebandlücke von 1.53 eV erreicht der Absorptionskoeffizient Werte um 10⁵ cm⁻¹. Der theoretisch zu erwartende solare Wirkungsgrad eines einfachen p-n Übergangs in CuInS₂ beträgt etwa 28 % [4].

Effiziente Solarenergieumwandlung auf der Basis von CuInS₂ wurde im Jahre 1986 erstmals in einer elektrochemischen Anordnung erzielt [5]. Die hierbei verwendeten Kristalle erwiesen sich als mehrphasig [6], was in der Folge zur verstärkten Untersuchung der Phasenbeziehungen im System Cu-In-S führte [7-10]. Im Jahre 1988 wurde von Mitchell eine CuInS₂-Dünnschichtsolarzelle mit einem Wirkungsgrad von 7.3 % [11] entwickelt, wobei die Cu-In-S-Schicht wiederum als mehrphasig beschrieben wurde.

Dünne Schichten von CuInS₂ wurden mit verschiedenen Präparationsmethoden wie der Spraypyrolyse [12-15], elektrochemischer Abscheidung [16-18] sowie Vakuumverdampfung [19, 20] hergestellt. Systematische Untersuchungen liegen u.a. über den Einfluß der Substrattemperatur auf die Korngröße in polykristallinen Schichten vor [20]. Die Abhängigkeit des Ladungsträgertyps in aufgedampften CuInS₂-Schichten vom S-Anteil im Dampfstrahl wurde von KAZMERSKI et al. [21] nachgewiesen und zur Herstellung eines p-n Homoübergangs ausgenutzt. Elektrochemische Untersuchungen wurden vornehmlich an n-leitenden Schichten unternommen [22], wobei laterale Inhomogenitäten der Stöchiometrie für die geringe Photoaktivität verantwortlich gemacht wurde. Die Ergebnisse zeigten insgesamt, daß CuInS₂ über unterschiedliche Reaktionswege verhältnismäßig einfach auch in Form von dünnen Schichten zu erhalten ist, die jedoch daneben häufig binäre oder ternäre Fremdphasen enthalten.

Die vorliegende Arbeit versucht, sowohl das Verständnis der morphologischen Struktur als auch der elektronischen Eigenschaften dünner CuInS₂-Schichten zu vertiefen. Eine besondere Bedeutung kommt dabei dem Problemkreis der Stöchiometrieabweichung zu. Dies erscheint gerechtfertigt, da fast alle Chalkopyritsolarzellen auf nichtstöchiometrischen Verbindungen basieren. Eine wichtige

Fragestellung, die bislang für CuInS_2 -Schichten kaum untersucht wurde, lautet daher: Welche Phasenbeziehungen sind für Schichten vorzufinden, die in einem Nichtgleichgewichtsprozeß, wie es die physikalische Bedampfung (Physical Vapour Deposition - PVD) darstellt, präpariert wurden? Genauso von Bedeutung ist der Einfluß eventuell auftretender Fremdphasen auf die elektronischen Eigenschaften der Schichten und abgeleiteter energiewandelnder Strukturen.

Die im ersten Abschnitt vorgestellten Experimente beschäftigen sich mit dem Einfluß der Stöchiometrie auf die Oberflächen- und Volumenstruktur von Cu-In-S-Schichten. Hierbei werden die Ergebnisse verschiedener physikalischer Methoden wie Rutherford-Rückstreuung, Röntgen- und Elektronenbeugung, Elektronenmikroskopie sowie als zentrale Untersuchungsmethode die Photoelektronenspektroskopie diskutiert. Besondere Bedeutung wird dabei der Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung von Cu-In-S-Schichten in Abhängigkeit von der eingesetzten Volumenzusammensetzung zukommen.

Experimente zur Untersuchung der elektronischen Volumen- und Oberflächeneigenschaften aufgedampfter Cu-In-S-Schichten werden im zweiten Abschnitt behandelt. Die Modifikationen der Oberfläche Cu-reicher und In-reicher Cu-In-S-Schichten werden im Hinblick auf ihre Bedeutung für die elektronischen Eigenschaften weiterverfolgt, wobei zu der bisherigen Unterteilung in In-reiche und Cu-reiche Schichten die Gruppe der chemisch behandelten Cu-reichen Schichten hinzukommt. Dabei soll der Einfluß von Fremdphasen auf die elektronische Oberflächenstruktur klar herausgestellt werden. Eine Untersuchung zur Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge in CuInS_2 -Schichten wurde mit der Methode elektronenstrahlinduzierter Ströme (Electron Beam Induced Current - EBIC) vorgenommen.

Als Überleitung zu den Untersuchungen an Festkörpersolarzellen dienen Experimente zur chemischen und elektronischen Struktur der $\text{CuInS}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche, deren Darstellung das Kap.VIII eröffnet. Daran schließen sich Experimente zur Untersuchung von $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Solarzellen an. Da bislang keine Informationen über den Einfluß der Volumenzusammensetzung der Schichten auf ihre energiewandelnden Eigenschaften existierten, erschien es wichtig, zunächst einen Vergleich von Solarzellen auf der Basis unterschiedlicher Cu-In-S-Schichten zu unternehmen. Zur Interpretation der Ergebnisse können hier die in den vorangegangenen Kapiteln aufgezeigten Zusammenhänge herangezogen werden. Eingeengt auf die Betrachtung effizienter energiewandelnder Strukturen werden Experimente zur Untersuchung der gleichrichtenden Kontakte mittels elektrischer Charakterisierungsmethoden vorgestellt. Abschließend findet man eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

5.2 PRÄPARATION

Dreitiegel-Verdampfung von Cu-In-S-Schichten

Für die Präparation von Cu-In-S-Schichten wurde die Methode der Vakuumverdampfung in einer 3-Tiegel Anordnung eingesetzt. Die Vakuumverdampfung beruht auf dem Prinzip der Freisetzung von Atomen oder Molekülen aus einer festen oder flüssigen Phase in die Gasphase, mit anschließender

Abscheidung aus der Gasphase auf einem Träger oder Substrat. Im Falle der 3-Tiegel-Anordnung werden elementare Dampfstrahlen der drei Konstituenten simultan auf ein geheiztes Substrat gerichtet. Die Vakuumverdampfung ist der Molekularstrahlepitaxie (MBE) eng verwandt. Während jedoch bei der MBE im allgemeinen monokristalline Substrate beschichtet werden, steht bei der Vakuumverdampfung die Beschichtung von amorphen Materialien wie z.B. Glas im Vordergrund. Eine ausführliche Darstellung der physikalischen Phänomene bei der Filmbildung im Hochvakuum und Ultrahochvakuum wird z.B. in Ref. [23] gegeben.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Präparationen wurden in einer Hochvakuumanlage durchgeführt, in der mit einer Turbomolekularpumpe Drücke $<1 \times 10^{-6}$ Pa erzeugt werden konnten. Abb.{1} veranschaulicht in einer Prinzipskizze den experimentellen Aufbau der eingebauten Verdampfereinrichtungen. Aus offenen, widerstandsbeheizten Quellen wurden die Metalle Cu und In verdampft. Die Schwefelquelle basiert auf dem Bauprinzip eines Knudsenverdampfers, bei dem der Dampfstrahl aus einer kleinen Öffnung (0.5 mm) in den Kammerraum austritt. Als Aufdampfputz dienen Cu-(Johnson&Matthey m6N) und In-(J&M m6N) Kügelchen sowie S-Pulver (J&M m5N5). Die verwendeten Substrate waren Borosilikat-Glas (Corning 7059) und Natrium-Kalk-Glas (Float-Glas), die vor der Bedampfung in Lösungsmitteln gereinigt und in destilliertem Wasser gespült wurden. Mit einem Aufdampfengang konnten bis zu 3 Substrate simultan präpariert werden. Während des Aufdampfens wurden die Substrate indirekt durch die Strahlung eines stromdurchflossenen Graphitmäanders beheizt.

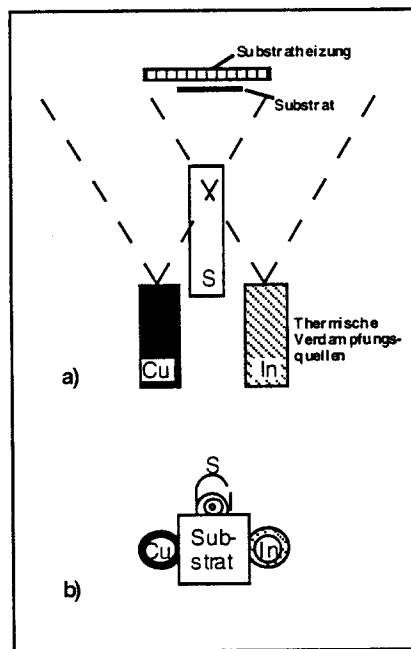


Abb.{1}: Schematische Darstellung (a: Seitenansicht, b: Aufsicht) der Aufdampfkonfiguration zur Präparation dünner CuInS_2 -Schichten. Der laterale Versatz der Metalltiegel dient zur Einstellung eines Gradienten der Zusammensetzung entlang des Substrates.

Ein wesentliches Merkmal der Aufdampfkonfiguration ist die laterale Versetzung der Metalltiegel, die nochmal in Teil b) der Abb.{1} verdeutlicht ist. Hierdurch konnten Proben verschiedenen Cu/In

Verhältnisses in einem identischen Aufdampfvorgang auf einem Substrat präpariert werden. Der laterale Abstand von Cu- und In-Tiegel betrug 10 cm und der Quelle-Substrat-Abstand ca. 30 cm. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf eine Untersuchung des Einflusses der Schwefelkonzentration auf die Eigenschaften der Schichten verzichtet. Da der S-Dampfdruck bei den verwendeten Substrattemperaturen den Partialdruck von Cu und In um ein mehrfaches übertrifft, wurde während des Filmwachstums Schwefel im Überschuß angeboten.

Die Steuerung und Regelung der Verdampfer- und Heiztemperaturen erfolgte mit einem mikroprozessorgesteuerten Temperaturregler (Fa. Eurotherm)¹. Rechnergestützt konnte zusätzlich eine Substratblende (in Abb. {1} nicht gezeigt) zur zeitgenauen Initiierung und Terminierung des Aufdampfvorganges eingesetzt werden. Typische Verdampfertemperaturen waren Cu 1280°C, In 920°C und S 220°C bei einer Substrattemperatur von 550-600°C. Das Schwefel/Metall Atomverhältnis in der Dampfphase, das aus dem Massenverhältnis des verdampften Aufdampfgutes ermittelt wurde, betrug zwischen 10 und 20. Die Wachstumsrate der Schichten lag typischerweise bei 7-10 Ås⁻¹. Der Kammerdruck während der Präparation betrug bis zu 5×10⁻³ Pa, was im wesentlichen dem S-Partialdruck in der Aufdampfkammer entspricht. Unter Einsatz des Massenspektrometers konnte Schwefel in Molekülverbänden von S₁ über S₂ bis zu S₈ detektiert werden, wobei eine Bestimmung der Zusammensetzung aufgrund von Zerfallsreaktionen der ionisierten Spezies nicht möglich war.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf Schichten, die mit konstanten Aufdampfraten (Verdampfertemperaturen) während des Schichtwachstums präpariert wurden. Eine Abwandlung stellt der "Bilayer" Prozeß dar, bei dem in einem zweiten Aufdampfschritt das [Cu]/[In] Verhältnis im Dampfstrahl reduziert wurde.

Ein typischer Aufdampfvorgang bestand aus folgender Sequenz:

- 1) Kontrollierte Erwärmung der Quellen und des Substrates bei geschlossener Substratblende
- 2) Start des Aufdampfvorgangs durch Öffnen der Substratblende. Bedampfungszeit ca. 1 Std.
- 3) Ende der Bedampfung durch Stromlosschalten oder Schließen der Blenden der Metallquellen. Langsames Abkühlen des Substrates (15° min⁻¹) bis etwa 200°C unter fortwährender S-Bedampfung.
- 4) Schließen der Substratblende und Stromlosschalten der Substratheizung.

Die Probenentnahme konnte darauf entweder durch Öffnen der Kammer direkt oder über eine Transportschleuse zum Vakuumtransfer in andere Kammern erfolgen. Die typische Schichtdicke der Proben betrug ca. 3 µm. Für RBS-Experimente wurden Cu-In-S-Schichten von 80 nm Dicke auf SiO₂-Glas aufgedampft. Bei der visuellen Betrachtung der bedampften Substrate unterschied sich der mattglänzende Bereich der In-reichen Schicht deutlich von dem stumpfen, bläulichen Bereich der Cu-reichen Schicht, die Grenze zwischen diesen beiden Bereichen war scharf. CuS-Schichten

¹ Eine anfänglich getestete Massenspektrometersteuerung erwies sich aufgrund des Überschneidens zwischen dem S₂⁺ und dem Cu⁺ Signal als sehr störanfällig und wurde daher nicht weiter verwendet.

wurden unter identischen Präparationsbedingungen, jedoch bei ausgeschalteter In-Quelle präpariert. Die Stöchiometrie und Struktur der CuS-Schichten wurde mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenz (EDS) bzw. Röntgendiffraktometrie (XRD) überprüft.

Ätzexperimente an Cu-In-S-Schichten wurden in einer 10 %igen XCN-Lösung mit X=Na,K (Fa. Merck, Reinheit p.A.) durchgeführt. Hierbei konnte eine Kontrolle des Ätzvorgangs der Cu-reichen Substratbereiche anhand einer Farbänderung (blau→grau) vorgenommen werden. Der Ätzvorgang wurde nach 2-3 min durch Spülen der Probe in dreifach destilliertem Wasser beendet. Anschließend wurden die Proben im N₂ Gasstrom getrocknet.

5.3. Struktur- und Phasenbeziehungen aufgedampfter Cu-In-S-Schichten

Gegenstand des folgenden Abschnittes ist der Einfluß der Stöchiometrie auf die strukturellen Eigenschaften aufgedampfter Cu-In-S-Schichten. Durch eine Kombination von Volumen- und Oberflächenuntersuchungen wurde versucht, Auskunft über die Mikrostruktur der Schichten zu erhalten. Neben der Identifizierung der auftretenden Phasen kam dabei der Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung in Abhängigkeit der Volumenzusammensetzung eine zentrale Bedeutung zu. Die Experimente zur stöchiometrieabhängigen Struktur aufgedampfter Cu-In-S-Schichten führten zur Identifizierung verschiedener Fremdphasen in Cu-reichen und In-reichen Schichten. Ergänzend konnten Aussagen über die Topographie nichtstöchiometrischer Schichten aus oberflächenphysikalischen Untersuchungen erhalten werden. Da die wesentlichen experimentellen Ergebnisse bereits in verschiedenen Zwischenberichten dargelegt wurden, soll an dieser Stelle eine zusammenfassende Diskussion erfolgen.

In-reiche Schichten

Für die Zusammensetzung In-reicher Schichten konnte aus den RBS-Experimenten eine Stöchiometrieabweichung von $\Delta s = 0$ ($\Delta s = \frac{1}{2}(2[S], [Cu] + 3[In])$) festgestellt werden [24]. Dieser Wert ist charakteristisch für Verbindungen, die sich auf dem pseudobinären Schnitt Cu₂S-In₂S₃ befinden. Hingegen wurden keine Hinweise auf eine Phase von InS erhalten, die eine Abweichung vom pseudobinären Schnitt Cu₂S-In₂S₃ darstellen würde. Die Morphologie In-reicher Schichten ist durch eine ausgeprägte Verzwilligung der Mikrokristalle gekennzeichnet [24]. Die Korngrößen bleiben in ihren schmalen Abmessungen mit etwa 0.1µm hinter denen Cu-reicher Schichten zurück.

Die Oberflächenzusammensetzung leicht In-reicher Schichten zeigt sowohl für die freie Oberfläche (Frontseite) als auch für die Rückseite ein Verhältnis der Kationen von $\frac{[In]}{([In] + [Cu])} = 0.75$. Dies gilt auch für die Rückseite einer anfänglich Cu-reich präparierten Schicht, die durch einen In-reichen zweiten Präparationsschritt zu einem insgesamt In-reichen Film konvertiert wurde. Es wird daher angenommen, daß eine In-Anreicherung an der Oberfläche eine Eigenschaft der einzelnen Mikrokristallite und deren gesamter Oberfläche ist. Eine In-Anreicherung und Cu-Abreicherung auf der Frontseite zeigt auch das Tiefenprofil der relativen Elementkonzentrationen der In-reichen Schicht [25]. Die dort gefundene Ausdehnung des In-reichen Bereichs von 0.1µm muß jedoch mit Vorbehalt

beurteilt werden, da der Einfluß des Sputterprozesses auf die Oberflächenstruktur von Schichten nicht bekannt ist. Eine Verbreiterung des In-reichen Bereichs, hervorgerufen z.B. durch Prozesse bei der Einstellung eines Sputtergleichgewichts, kann nicht sicher ausgeschlossen werden.

Oberflächenanreicherungen einzelner Komponenten sind für binäre und ternäre metallische Legierungen bekannt [26-28]. Modellhafte Beschreibungen nehmen dort Unterschiede in den Atomradien sowie den Oberflächenspannungen der reinen Komponenten zum Ausgangspunkt [29]. So wurde beispielsweise Segregation von In auf der Oberfläche von Au(In)-Legierungen [30] als auch Au-Segregation auf Cu(Au)-Legierungen beobachtet (gelöste Komponente in Klammern). Hierbei tritt Segregation desjenigen Elementes auf, welches sowohl den größeren Atomradius als auch die geringere Oberflächenspannung besitzt. Für eine Cu(In)-Legierung würde nach den genannten Modellansätzen die Anreicherung von In auf der Oberfläche zu erwarten sein [31]. Auch für halbleitende Verbindungen wurden Segregationseffekte beobachtet. So wird z.B. in epitaktischen Schichten verschiedener Mischverbindungen wie GaInP₂ die spontane Ausbildung einer Kationen-Ordnung² beobachtet [32], was auf Oberflächensegregationseffekte zurückgeführt werden kann [33]. CuInS₂ besitzt jedoch bei Raumtemperatur in der Chalkopyritstruktur eine geordnete Verteilung der Kationenplätze von Cu und In. Weiterhin wurde eine metallische In-Komponente in den Spektren der In3d-Emission nicht beobachtet. Wir können demnach postulieren, daß eine In-Anreicherung an der Oberfläche durch die Ausbildung einer neuen Oberflächenphase verursacht ist.

Ein Konzentrationsverhältnis der Kationen von 0.75 und eine Stöchiometrieabweichung von $\Delta s=0$ entspricht der Zusammensetzung von CuIn₃S₅. Die Existenz der Phase CuIn₃S₅ ist in dem X,T Phasendiagramm Cu₂S-In₂S₃ [34] nicht angedeutet, es ist jedoch denkbar, daß CuIn₃S₅ eine Nichtgleichgewichtsphase darstellt. Eine Zusammensetzung $[In]/([In]+[Cu])_{OF}=0.75$ wurde auch auf der Oberfläche von In-reichen CuInSe₂-Schichten gefunden [35, 36] und mit der Bildung der Phase CuIn₃Se₅ in Zusammenhang gebracht [37]. Nimmt man in Anlehnung an die bislang bekannten Eigenschaften von CuIn₃Se₅ an, daß die Verbindung CuIn₃S₅ aus einer Überstruktur des Chalkopyrit hervorgeht, so läßt sich das Auftreten des in der Raumgruppe des Chalkopyritgitters verbotenen (100) Reflexes in den XRD Diagrammen In-reicher Schichten verstehen.

Temperexperimente an gespaltenen Kristalloberflächen ergaben, daß das mit XPS ermittelte Konzentrationsverhältnis der Kationen $[In]/([In]+[Cu])_{OF}=0.5$ bis zu einer Temperatur von 400°C konstant bleibt und sich nicht im Sinne einer In-Anreicherung verändert. Ein Tempereffekt kann daher als Ursache für die In-Anreicherung ausgeschlossen werden.

Für die Entstehung einer Oberflächenmodifikation In-reicher Schichten wird das in der Abb.{2} dargestellte Modell vorgeschlagen. Metallatome, die aus der Gasphase auf der Oberfläche der Schicht eintreffen, kondensieren in der Defektstruktur auf der Oberfläche der Körner. Trifft eine größere Anzahl von Cu Atomen auf der Oberfläche ein, als gemäß der Zusammensetzung CuIn₃S₅ benötigt wird, findet ein Wachstum der Chalkopyritstruktur an der Grenzschicht CuIn₃S₅-CuInS₂ statt. Dadurch stellt sich ein anteiliges Gleichgewicht zwischen einem CuInS₂-Kristallit und seiner Oberflächenphase

² Auch als CuPt-Ordnung bekannt.

CuIn₃S₅ ein. Ein Teil der überschüssigen In-Atome ist in CuInS₂ gelöst, welcher durch Diffusion die Korngrenzen und damit die Rückseite der Schichten erreicht, um dort unter Austausch mit Cu-Ionen ebenfalls zur Bildung der Defektstruktur beizutragen. In der Abb.{2} wurde auf die Darstellung der Schwefelatome verzichtet, da vorausgesetzt wurde, daß diese im Chalkopyrit wie in der Defektstruktur ein kubisch-flächenzentriertes Untergitter bilden.

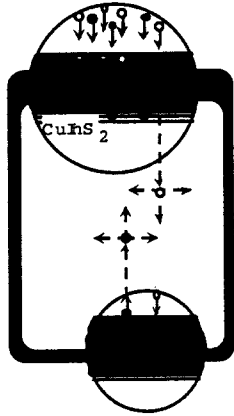
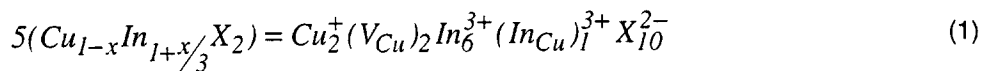


Abb.{2}: Vorgeschlagenes Mikrostrukturmodell einer leicht In-reichen Schicht ($\Delta m=0.53$). Der Aufdampfprozeß ist schematisch durch die von oben eintreffenden In-Atome (offene Kreise) und Cu-Atome (geschlossene Kreise) angedeutet, wobei auf die Darstellung der S-Atome verzichtet wurde.

Für eine CuIn₃X₅-Struktur werden zwei Defektmodelle diskutiert. Während die Ladungserhaltung für die Thiogallatstruktur CuV_{Cu}In₂S₄ nur über eine hohe Konzentration an freien Löchern gewährleistet werden kann, ist sie bei der Ausbildung von Fehlstellenkomplexen der Form 2V_{Cu}-In_{Cu} selbständig gegeben. Die fehlende positive Ladung der V_{Cu}-Fehlstellen wird dabei durch eine dreifach positive In_{Cu}-Fehlstelle ausgeglichen. Darüber hinaus folgt die Stöchiometrie der Verbindung CuIn₃X₅ zwanglos durch Einbau eines Fehlstellenkomplexes. So gilt für $x=3/5$



was der Stöchiometrie von CuIn₃X₅ entspricht. Aus Gl.(1) wird ersichtlich, daß die Elementarzelle der geordneten Defektstellenverbindung größer als die der Chalkopyrit-Elementarzelle sein muß. Daher erwarten wir für die Defektstrukturen das Auftreten von Überstrukturreflexen, wie sie auch beobachtet werden [38].

Die in XRD-Diagrammen zusätzlich beobachteten Phasen CuIn₅S₈ und In₂S₃ treten für eine Volumenzusammensetzung von $[\text{In}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])_{\text{Vol}} > 0.56$ auf. Ein vergleichbarer Mechanismus wie der in Abb.{2} vorgeschlagene, könnte auch zur Bildung einer CuIn₅S₈-Bedeckung führen. So bleibt ebenfalls in der Spinelstruktur ein kubisch flächenzentriertes Anionengitter erhalten. Auf der Oberfläche leicht In-reicher Schichten wird die Zusammensetzung von CuIn₅S₈ nicht erreicht. Dagegen zeigen erste Experimente, daß die Präparation von Bilayer Schichten, bei der in der zweiten Präparationsphase die Zusammensetzung im Dampfstrahl bis zu $[\text{In}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])=0.66$ beträgt, zu einer Oberflächenzusammensetzung von etwa $[\text{In}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])_{\text{O}}=0.83$ führt.

Das auf der Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung basierende Wachstumsmodell in Abb. {2} geht von einer Reaktion des gestörten Kristallsystems in Form einer Phasenumwandlung aus: In-Atome, die über den in der Chalkopyritstruktur benötigten Anteil hinaus in die Schicht eingebracht wurden, führen zur Bildung einer Oberflächenphase von CuIn_3S_5 . Diese geht aus der Chalkopyritstruktur möglicherweise durch den Einbau eines Fehlstellenkomplexes der Form $\text{In}_{\text{Cu}}-2\text{V}_{\text{Cu}}$ innerhalb des kubisch flächenzentrierten S-Gitters hervor. Durch diese Modellvorstellung wird hingegen der in Ref. [39] postulierte Homogenitätsbereich von $x < 0.05$ für $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_{1+x}/3\text{S}_2$ in Frage gestellt. So wäre zu erwarten, daß man in kristallinen Proben mit $x > 0$ ebenso Anteile der Phase CuIn_3S_5 findet. In der Tat konnten kürzlich CuInS_2 -Spaltflächen im Ultrahochvakuum präpariert werden, deren Kationenverhältnis an der Oberfläche einen Wert von $[\text{In}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])=0.75$ aufwies [40]. Zur Aufdeckung des postulierten Fehlstellenkomplexes $\text{In}_{\text{Cu}}-2\text{V}_{\text{Cu}}$ könnten z.B. schwingungsspektroskopische Untersuchungen geeignet sein, die in der Lage sind, sowohl für den Bereich des Volumens (IR-Spektroskopie) als auch für den Bereich der Oberfläche (Raman-Spektroskopie) wichtige Informationen zur Nahordnung von Fehlstellen zu liefern.

Cu-reiche Schichten

Die Morphologie Cu-reicher Schichten ist durch die Ausbildung von Mikrokristallen mit Durchmessern bis zu $4 \mu\text{m}$ gekennzeichnet. Im Vergleich zu In-reichen Schichten ist die Anzahl von Zwillingsgrenzen deutlich herabgesetzt. Ähnliche Beobachtungen sind für das Wachstum Cu-reicher $\text{CuB}^{\text{III}}\text{Se}_2$ -Schichten mit $\text{B}^{\text{III}}=\text{In, Ga}$ [41, 42] berichtet worden. Die Auswertung der Volumenzusammensetzung bezüglich der Stöchiometrieabweichung Δs sowie Beugungsexperimente ergaben für Cu-reiche Schichten das Auftreten von CuS als dominierende Sekundärphase neben CuInS_2 . Die in TEM-Untersuchungen gefundenen Cu_2S -Mikrokristalle treten in diesen Schichten nur in sehr geringer Anzahl auf. Während diese Ergebnisse mit volumenempfindlichen Methoden gewonnen wurden, lassen sich aus der Auswertung von Photoemissionsexperimenten Rückschlüsse auf die Topographie der mehrphasigen Schichten ziehen.

In den Cu (LVV) Auger-Elektronenspektren der Frontseite von Cu-In-S-Schichten tritt für Cu-reiche Volumenzusammensetzungen ($[\text{In}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])_{\text{Vol}} < 0.48$) eine zusätzliche Struktur auf, die sich der Phase CuS zuschreiben läßt [24]. Eine entsprechende Emissionsstruktur fehlt jedoch in dem Spektrum der Rückseite einer Cu-reichen Probe. Das verweist auf die vornehmliche Ausbildung von CuS auf der freien Oberfläche (Frontseite) Cu-reicher Schichten. Nach einer Behandlung der Schichten in KCN ist die zusätzliche Struktur im Cu (LVV) Spektrum ausgelöscht. Dies deutet darauf hin, daß sich die CuS-Phase von der Oberfläche Cu-reicher Schichten vollständig entfernen läßt.

Bei der Auswertung der Oberflächenstöchiometrie wurde für leicht Cu-reiche Schichten ($[\text{In}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])_{\text{Vol}}=0.48$) eine In-reiche Oberflächenzusammensetzung beobachtet. Wie soeben ausgeführt wurde, finden wir jedoch auf der freien Oberfläche eine binäre Cu-Phase. Diese widersprüchlichen Ergebnisse deuten für Cu-reiche Schichten auf die Koexistenz verschiedener Fremdphasen hin, die im Folgenden näher diskutiert werden soll.

Segregation einer Cu-Chalkogenidphase auf der Oberfläche wurde auch für aufgedampfte CuInSe_2 -Schichten aus der Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung gefolgert [35, 43]. Dort

weist die Zusammensetzung jedoch schon für leicht Cu-reiche Schichten einen Wert von $[In]/([In]+[Cu])_{OF}=0.2$ auf. Da eine Kombination der Phasen $CuInS_2$ und CuS allein nicht zu einer In-reichen Oberflächenzusammensetzung führen kann, wurde als Grenzfall eine Oberfläche betrachtet, auf der neben CuS lediglich eine Phase der Zusammensetzung $CuIn_3S_5$ auftritt. Dabei war zu klären, ob CuS in Form von Inseln neben der Phase $CuIn_3S_5$ oder als gleichmäßige Bedeckung vorliegt. Dies konnte durch eine Modellierung der gemessenen Oberflächenzusammensetzung aufgeklärt werden [44], wie in der Abb.3 gezeigt ist.

Aus dem Vergleich der experimentellen Werte mit den modellierten Kurven in Abb.{3} erkennen wir die relativ gute Übereinstimmung mit dem Modell des Inselwachstums von CuS .

Insgesamt kann damit jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß neben $CuIn_3S_5$ auch Bereiche von $CuInS_2$ an der Oberfläche auftreten, da Kombinationen von drei Phasen ebenfalls den Verlauf der experimentellen Werte in Abb.{3} erzeugen können. Hingegen erfordert die In-reiche Oberfläche einer Cu-reichen Schicht die Beteiligung einer In-reichen Verbindung auf dieser Oberfläche.

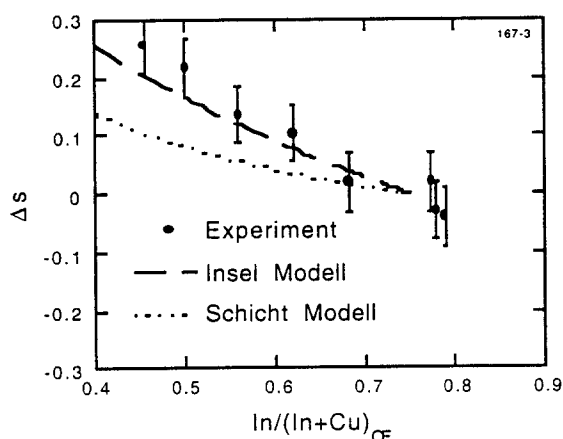


Abb.{3}: Oberflächen-Stöchiometrieabweichung Δs als Funktion des Oberflächenkationenverhältnisses $[In]/([In]+[Cu])$. Die experimentellen Daten aus den Abb.{30-31} werden mit dem Modell eines Inselwachstums von CuS auf $CuIn_3S_5$ (gestrichelte Linie) und des Wachstums in einer geschlossenen Schicht verglichen (gepunktete Linie).

Eine Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse soll im Folgenden an dem Modell einer Cu-reichen Schicht diskutiert werden, das in der Abb.{4} gezeigt.

Auf der Oberfläche Cu-reicher Mikrokristalle stabilisiert sich eine In-reiche Phase, vermutlich $CuIn_3S_5$, die wiederum teilweise mit CuS bedeckt ist. Nimmt man eine geschlossene Bedeckung von $CuInS_2$ mit $CuIn_3S_5$ an, so errechnet sich aus der Zusammensetzung des geätzten Films die Dicke der Bedeckung zu 7 \AA . Ebenso ist jedoch eine unvollständige Bedeckung denkbar, so daß im Ergebnis die Oberflächenzusammensetzung nach Entfernung der CuS -Ausscheidung nicht das Konzentrationsverhältnis der Kationen von $In/(In+Cu)_{OF}=0.75$ erreicht.

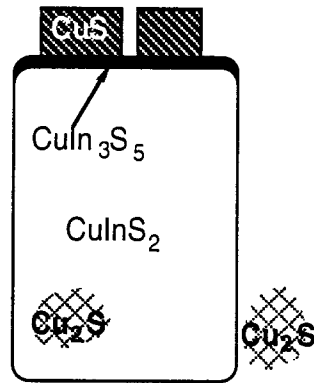


Abb.{4}: Vorgeschlagenes Strukturmodell einer Cu-reichen Schicht ($\Delta m = \frac{1}{1}([Cu], [In]) - 1 \approx 0.47$).

Aus der Beobachtung von Cu_2S -Mikrokristallen in TEM-Experimenten kann nicht unmittelbar auf die Topologie dieser Phase in den Cu-reichen Schichten geschlossen werden. Hinweise lassen sich jedoch dem Cu-S-Phasendiagramm [45] entnehmen. Die Phase Cu_2S , die bei einer Substrattemperatur von ca. 550-600 °C vorherrschen sollte, wird bei 507°C unter Aufnahme von elementarem S zu CuS umgewandelt. Bei der Präparation der Schichten wurde das Substrat während der Abkühlung weiterhin mit Schwefel bedampft. Daher könnte die Oberflächenanreicherung mit CuS aus einer Umwandlung von Cu_2S während des Abkühlens stammen. Mikrokristalle von Cu_2S hingegen, die während des Abkühlens in Form von Einschlüssen zwischen oder in den $CuInS_2$ Körnern vorliegen, können nicht umgewandelt werden. Es ist jedoch auch denkbar, daß für ein hohes S-Angebot schon während des Wachstums bei Temperaturen oberhalb von 507 °C CuS an der Oberfläche vorliegt.

In dem Phasendiagramm CuS- $CuInS_2$ deutet sich ein Löslichkeitsbereich an, der mit steigender Temperatur zunimmt. Für Cu-Konzentrationen innerhalb des Homogenitätsbereiches von $CuInS_2$ bei Präparationstemperatur ($x < 0.4$ für $T > 500^\circ C$) könnte daher eine gewisse Menge Cu-S in $CuInS_2$ gelöst sein, die sich beim Abkühlen der Schichten aufgrund der abnehmenden Löslichkeit ausscheidet. Für größere Cu-S-Konzentrationen jenseits des Homogenitätsbereiches muß man jedoch annehmen, daß schon während des Filmwachstums eine Bedeckung der wachsenden Schicht mit einer binären Cu-Phase vorliegt. In beiden Fällen stellt sich jedoch die Frage nach der Ursache für die vornehmliche Bedeckung der Wachstumsfläche der Cu-reichen Schichten.

Infolge der Bedeckung der Schicht mit einer Cu-S-Phase könnte das Wachstum der $CuInS_2$ -Kristallite in Cu-reichen Schichten unterstützt werden. Die Ausbildung größerer Mikrokristalle in Cu-reichen $CuInS_2$ -Schichten hat eine Parallele in dem Wachstumsverhalten von $CuInSe_2$ - und $CuGaSe_2$ -Schichten. Verschiedene Autoren haben dafür die Anwesenheit einer flüssigen Phase auf der Oberfläche der Schichten während der Bedampfung verantwortlich gemacht [41, 42]. Tatsächlich liegt in dem Phasendiagramm von CuSe [46] für Substrattemperaturen von oberhalb von 523 °C eine Mischungslücke zwischen einer Flüssigkeit der Zusammensetzung Cu_xSe und flüssigem Se vor. Dies trifft jedoch nicht für das System Cu-In-S zu, wo nach den thermodynamischen Daten unterhalb 800 °C neben einer S-Schmelze keine andere flüssige Phase existiert. Eine flüssige S-Phase ist aufgrund des hohen Dampfdruckes von S ($P_S > 10^6$ Pa) im Bereich der Substrattemperatur (> 750 K) für eine Vakuumpräparation bei $P < 10^{-2}$ Pa weitgehend auszuschließen. Eine binäre Cu-Phase, die

die Cu-reichen Cu-In-S-Schichten während des Wachstums bedecken könnte, wäre jedoch durchaus geeignet infolge ihrer hohen Ionenbeweglichkeit [47] die Funktion einer Flüssigkeit zu übernehmen.

Die CuS-Bedeckung besitzt eine inselhafte Struktur, die eine Folge einer hohen Oberflächenspannung in dieser Phase sein kann. Ein Wert für die Oberflächenspannung γ in CuS ist nicht bekannt, jedoch besitzt Cu oberhalb der Schmelztemperatur einen sehr hohen Wert von $\gamma=1.1 \text{ Nm}^{-1}$. Wiederum unter dem Aspekt der hohen Ionenbeweglichkeit von Cu in CuS ließe sich dieser Wert näherungsweise auf die Eigenschaften von CuS übertragen. Die Frage nach dem Zeitpunkt der Entstehung einer Bedeckung der Schichten mit CuS als auch nach dem Zeitpunkt der Inselbildung im Verlauf der Präparation kann mit den vorliegenden Ergebnissen nicht abschließend beantwortet werden. Aufschlußreich wären *in-situ* Untersuchungen während des Schichtwachstums, z.B. mittels optischer oder elektronischer Mikroskopie oder Spektroskopie.

Weiterhin muß vorerst die Frage nach der Ursache der Existenz einer In-reichen Fremdphase von CuIn_3S_5 auf der Oberfläche Cu-reicher Schichten offen bleiben. Diese findet zwar eine Analogie in der Oberflächenstruktur In-reicher Schichten, die Koexistenz von Phasen wie sie in der Abb.{4} dargestellt ist, hätte jedoch weit größere Konzentrationsgradienten der kationischen Spezies Cu, In zur Folge. Zusätzliche Informationen über die Defektchemie in CuInS_2 sind notwendig, um die erhaltenen Ergebnisse vollständig interpretieren zu können.

5.4. Elektronische Eigenschaften von Cu-In-S-Schichten

Die Funktion von Solarzellen auf der Basis von Heterostrukturen stellt in erster Linie Anforderungen an die lichtabsorbierende Schicht, in der mit Ausnahme von Injektionsolarzellen auch die Trennung der erzeugten Ladungsträger stattfindet.

Elektrische Leitfähigkeit und Majoritätsladungsträgerbeweglichkeit

In einem kurzen Abschnitt werden Experimente zum Transport von Majoritätsladungsträgern in Cu-In-S-Schichten verschiedener Zusammensetzung vorgestellt. Leitfähigkeit und Hallmessungen wurden unter Verwendung von 4 elektrischen Kontakten durchgeführt, die auf den Schichten in der Geometrie nach Van de Pauw angeordnet waren. Die Messungen fanden im Dunkeln statt.

In der Abb.{5} sind die Kurven der temperaturabhängigen spezifischen Leitfähigkeit von Schichten verschiedener Zusammensetzung aufgetragen. Die spez. Leitfähigkeit der In-reichen Schicht überschreitet bei 300 K einen Wert von $1.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ nicht. Man erkennt eine deutliche thermische Aktivierung der Leitfähigkeit. Wertet man den Verlauf der Kurve nach $\sigma = \sigma_0 \exp\{-E_A/2k_B T\}$ aus, wobei E_A mit einer Aktivierungsenergie identifiziert wird, so bestimmt sich für die In-reiche Schicht ein Wert von $E_A=0.31 \text{ eV}$.

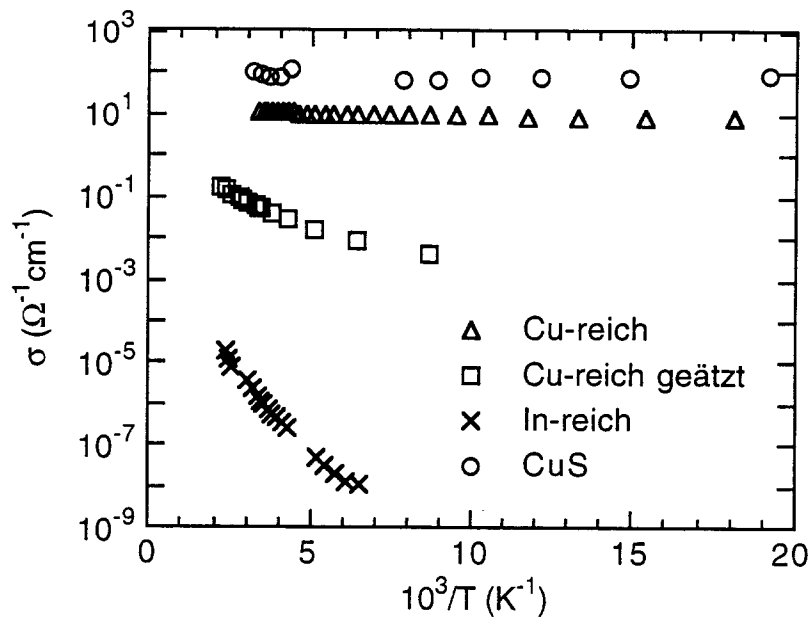


Abb.{5}: Spez. Leitfähigkeit verschiedener Schichten als Funktion der inversen Temperatur. Alle Proben wurden auf gereinigtem Na-Kalk-Glas präpariert.

Eine Cu-reiche Probe der Zusammensetzung Cu 29.2%, In 22.4%, S 48.4% zeigt hingegen keinen temperaturaktivierten Verlauf der Leitfähigkeit: σ beträgt im gesamten Temperaturbereich etwa $10^1 (\Omega\text{cm})^{-1}$. Für die Leitfähigkeitskurve einer aufgedampften CuS-Schicht erkennt man in Abb.{5} für $T < 125 \text{ }^\circ\text{K}$ eine geringe Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur. Hingegen zeigt sich im Bereich $T > 125 \text{ }^\circ\text{K}$ eine Vorzeichenumkehr des Temperaturkoeffizienten.

Ein verändertes Temperaturverhalten weist die Cu-reiche Schicht nach einem Ätzschritt in KCN auf. Mit einem Raumtemperaturwert von $5 \times 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ liegt die Leitfähigkeit der geätzten Schicht deutlich unter dem Wert der ungeätzten. Sie zeigt zudem einen thermisch aktivierten Verlauf mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0.09 \text{ eV}$.

Eine temperaturabhängige Auftragung der Hallbeweglichkeit ist in der Abb.{6} für den Cu-reichen und Cu-reich geätzten Film aus Abb.{5} gegeben. Die Auswertung erfolgte gemäß der bekannten Hallformel $\mu_H = R_H \times \sigma_0$, wobei die Hallkonstante $r_H = 1$ eingesetzt wurde. Vermutlich als Folge der geringen Leitfähigkeit, konnten an In-reichen Proben keine Hallspannungen gemessen werden. Die Auswertung der Messung in Abb.{6} lieferte für beide Proben einen positiven Hallkoeffizienten, was auf Löcherleitung in diesen Schichten hinweist. Während der Wert der Beweglichkeit der ungeätzten Cu-reichen Probe nahezu konstant $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ beträgt, besitzt die geätzte Probe einen starken Anstieg der Beweglichkeit mit zunehmender Temperatur. Dies wird besonders deutlich in einer logarithmischen Auftragung der Hallbeweglichkeit μ_H über der direkten Temperatur T , wie sie in dem Einsatzbild der Abb.{6} gegeben ist.

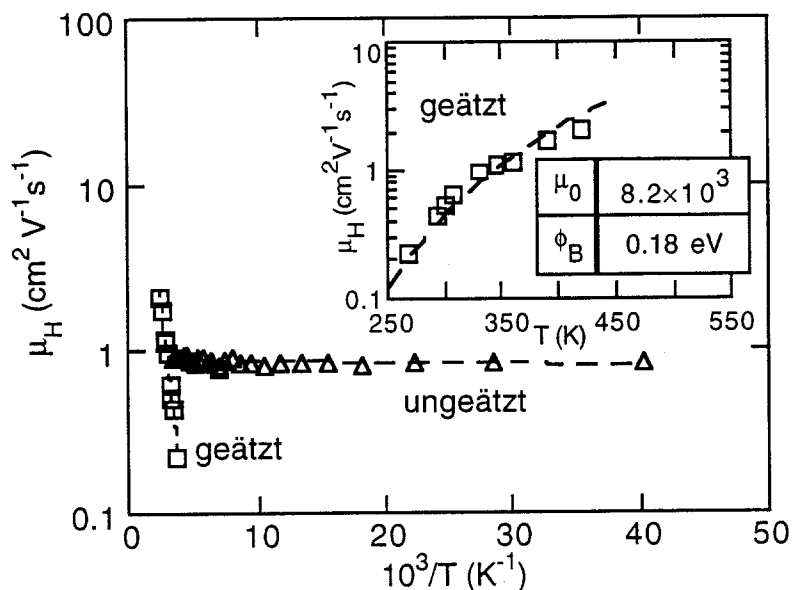


Abb.(6): Hallbeweglichkeit für eine Cu-reiche und Cu-reiche geätzte Schicht aus Abb.(5) als Funktion der inversen Temperatur. Alle Proben wurden auf gereinigtem Na-Kalk-Glas präpariert. Das Einsatzbild zeigt die Daten der Cu-reichen geätzten Schicht in einer logarithmischen Auftragung als Funktion der Temperatur. Die gestrichelte Linie gibt die Anpassung gemäß Gleichung (2) an, wobei ϕ_B und μ_0 die Anpassungsparameter darstellen.

In der Tab. 1 sind die aus den elektrischen Messungen erhaltenen Daten der Leitfähigkeit und des Ladungsträgertyps verschiedener Schichten zusammengefasst. Dabei wurde eine Unterteilung nach der als Substrat verwendeten Glasart unternommen. Unabhängig von der Zusammensetzung der Schichten ist die Leitfähigkeit der auf Na-Kalk-Glassubstraten präparierten Proben um eine Größenordnung höher als der auf Borosilikatglas präparierten. Die Leitfähigkeit In-reicher Schichten ist für beide Substratarten um etwa 4 Größenordnung kleiner als die der entsprechenden KCN behandelten Cu-reichen Schichten. Die in der Tab. 1 angegebene Ladungsträgerkonzentration einzelner Schichten wurde, soweit nicht anders angegeben, aus der Größe der Seebeckspannung ermittelt. Der Ladungsträgertyp wurde aus Photoeffekten geschlossen, wie sie in elektrochemischen Solarzellen oder in Festkörpersolarzellen festzustellen sind. Aus dem Auftreten eines anodischen Photoeffektes ($U_{ph} > 100$ mV) in Schwefelsäure und nach Anbringung eines CdS/ZnO-Frontkontaktes ($U_{ph} = 210$ mV) ist für die In-reiche Schicht, die auf Borosilikatglas präpariert wurde, eine leichte n-Leitung angezeigt. Alle anderen Proben weisen p-Leitung auf.

Tab. 1: Elektrische Leitfähigkeit, Majoritätsladungsträgertyp und Ladungsträgerkonzentration verschiedener Schichten bei Raumtemperatur. Die Zusammensetzung der Schichten wurde mit EDS ermittelt.

Substratart	Zusammensetzung [Cu] : [In] : [S] (%)	Leitfähigkeit σ (Ωcm^{-1})	Ladungs- trägertyp	LT-Konzentra- tion (cm^{-3})
Borosilikat-Glas (Corning 7059)	Cu-reich geätzt 24.8 : 24.6 : 50.6	7×10^{-3}	p a)	
	In-reich 22.0 : 26.0 : 52.0	2×10^{-7}	n b)	
Na-Kalk-Glas (Soda Lime)	Cu-reich geätzt 24.5 : 24.3 : 51.2	5×10^{-2}	p c)	1×10^{17} e),f)
	In-reich 26.3 : 22.5 : 51.2	1.5×10^{-6}	p d)	5×10^{13} f)

a) kathodischer Photoeffekt in H_2SO_4 (elektrochemische Solarzelle) [48] und in $\text{CuInS}_2/\text{CdS}$ -Solarzelle, b) anodischer Photoeffekt in H_2SO_4 (elektrochemische Solarzelle) [48] und in $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Solarzelle, c) positives Vorzeichen der Hallkonstante R_H und kathodischer Photoeffekt in $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Solarzelle, d) kathodischer Photoeffekt in $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Solarzelle, e) aus Hallmessung, f) aus Messung der Seebeckspannung.

Diskussion der Ergebnisse

Die Leitfähigkeit Cu-reicher Cu-In-S-Schichten erfährt eine deutliche Verminderung unter einer chemischen Behandlung der Schichten in KCN. Dies kann auf die Entfernung einer Ausscheidung von CuS von der Oberfläche der Cu-reichen Schichten zurückgeführt werden. Es ist bekannt, daß Cu-S-Verbindungen eine hohe Konzentration von freien Ladungsträgern besitzt. Dies wird mit der Bildung von Cu-Fehlstellen erklärt, die flache Akzeptorzustände in der Bandlücke bilden [49]. Aufgrund der Zunahme der Leerstellendichte mit abnehmendem Schwefelgehalt, d.h. entlang der Verbindungslinie Cu_2S -CuS, besitzt CuS die höchste Leitfähigkeit dieser Verbindungen.

In-reiche Cu-In-S-Proben zeigen im Vergleich zu KCN behandelten Cu-reichen Proben eine um vier Größenordnungen reduzierte Leitfähigkeit. Dies ist vermutlich die Folge einer geringeren Ladungsträgerkonzentration. Beide Proben stammen aus einem identischen Präparationsvorgang und wurden unter dem gleichen Überschuß an S im Dampfstrahl hergestellt. Es erscheint daher naheliegend, zunächst das unterschiedliche Kationenverhältnis in den Schichten und die mögliche Bildung damit einhergehender Fehlstellen zu betrachten.

Tab. 2: Ausgewählte Fehlstellen in CuInS_2 und ihre Umladung (Dotierungsart)

neutral - negativ (Akzeptor)	$V_{\text{Cu}}, V_{\text{In}}, S_i, \text{Cu}_{\text{In}}$
positiv - neutral (Donator)	$V_{\text{S}}, \text{In}_{\text{Cu}}, (\text{Cu}_i), (\text{In}_i)$

Die Tabelle 2 enthält eine Auswahl der möglichen Fehlstellen geordnet nach der Art ihrer Umladung. Hierbei wurde vorausgesetzt, daß die Atombindungen einen merklichen ionischen Charakter besitzen und sich CuInS_2 formal als $\text{Cu}^+\text{In}^{3+}\text{S}_2^{2-}$ schreiben läßt³. Kation-Anion-Antistrukturfehlstellen wurden vernachlässigt, da man vermuten kann, daß ihre Bildung im Vergleich zu den in Tab. 2 aufgeführten Fehlstellen eine mehrfach höhere Bildungsenergie erfordert [52]. Die energetische Lage der in Tab. 2 aufgeführten Defekte V_{S} , In_i , In_{Cu} , S_i und V_{Cu} in der Bandlücke von CuInS_2 wurde in Experimenten zur Photolumineszenz [53-55] und mit Hilfe der Brewsterwinkel-spektroskopie [56] studiert. Hingegen ist die energetische Lage der Defekte V_{In} , Cu_{In} und Cu_i bislang nicht bekannt. Ebenso fehlen experimentelle Daten über die Bildungsenergien der Fehlstellen in CuInS_2 . In Tab. 2 wurden die für einen Cu-Überschuß in den Schichten zu erwartenden Fehlstellen fett sowie die für einen In-Überschuß zu erwartenden konturiert gedruckt⁴. Wir erkennen, daß im Falle der gleichberechtigten Bildung aller Fehlstellen, Cu-reiche Schichten mehrheitlich Akzeptoren enthalten, während in In-reichen Schichten donatorähnliche Fehlstellen überwiegen. Die Zwischengitterfehlstellen von Cu und In sind in Tab. 2 in Klammern gegeben, da aufgrund der hohen Ionenbeweglichkeiten in CuInS_2 [57, 58] vermutet werden kann, daß sie sich an der Oberfläche ausscheiden. Die vorgeschlagene Interpretation ist zwar mit dem beobachteten Leitfähigkeitsverhalten im Einklang, es sei jedoch betont, daß für die Entwicklung eines tieferen Verständnisses der Dotiermechanismen in CuInS_2 die vorhandenen Daten nicht ausreichend sind. So könnten z.B. Photolumineszenzexperimente an dünnen Schichten zusätzliche Aufschlüsse liefern.

Interessant sind die in der Tab. 1 angedeuteten Unterschiede der Leitfähigkeit zwischen auf Borosilikatglas (Corning 7059) und Na-Kalk-Glas (Soda Lime) präparierten Schichten. Die Erhöhung der Leitfähigkeit von auf Na-Kalk-Glas abgeschiedenen Schichten wurde auch an CuInSe_2 -Schichten beobachtet [59] und kann möglicherweise einer Dotiereigenschaft des Na zugeschrieben werden, das in CuInSe_2 -Schichten mittels SIMS-Experimenten nachgewiesen wurde [1]. Da die prinzipielle Unterscheidung zwischen Cu-reichen und In-reichen Proben von der verwendeten Glasart nicht

³ Die Ionizität der Bindungen in CuInS_2 wird von Gupta mit $f_i=0.64$ angegeben [50]. Verwendet man die Differenzen der Paulingladungen [51] von Kationen und Anionen, so ergibt sich allerdings lediglich ein Wert von 20% ionischem Bindungsanteil.

⁴ Eine Schwefel-Zwischengitterfehlstelle wurde hierbei vernachlässigt, da sie für Cu-reiche und In-reiche Schichten gleichermaßen von Bedeutung wäre. Spektroskopischen Untersuchungen zufolge [56] liegt S_i aber auch 170 meV oberhalb der Valenzbandoberkante und damit deutlich tiefer in der Bandlücke als andere der betrachteten Fehlstellen.

berührt ist, wurde den physikalischen Ursachen einer eventuellen extrinsischen Dotierung hier nicht weiter nachgegangen.

Einen deutlichen Einfluß übt der Ätzschritt in KCN auch auf den Verlauf der Beweglichkeit von Ladungsträgern in Cu-reichen Cu-In-S-Schichten aus, deren Kationenverhältnis im Volumen $[In]/([In]+[Cu])_{Vol}=0.43$ betrug. Eine exponentielle Temperaturabhängigkeit von μ_H in den geätzten Schichten weist auf das Vorliegen von Potentialbarrieren an den Korngrenzen hin, wie sie in der Abb. 7 schematisch dargestellt sind. Diese können auftreten, wenn sich z.B. auf der Grenzfläche zwischen zwei p-Halbleitern eine ortsfeste positive Ladungsschicht befindet, können aber auch durch eine Um-dotierung der Halbleiter (p→n) an der Oberfläche hervorgerufen werden.

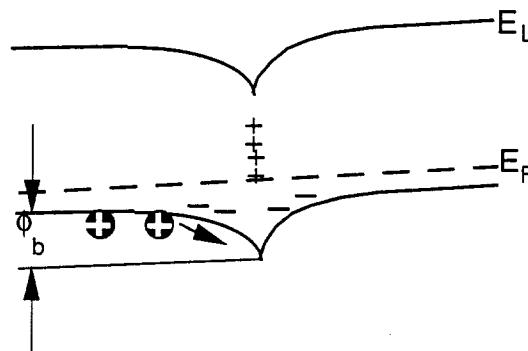


Abb. 7: Modell der Potentialbarriere an einer Korngrenze.

Korngrenzen aktivierte Beweglichkeit wurde an Si-Bikristallen [60] sowie an polykristallinen Schichten [61-63] studiert. Wird mit ϕ_B die Barrierenhöhe an der Korngrenze bezeichnet, so ergibt sich die thermisch aktivierte Beweglichkeit der Ladungsträger [64] über die Barriere zu

$$\mu_H = \frac{\mu'_0}{T^{1/2}} \exp\left\{-\frac{e\phi_b}{kT}\right\}, \quad (2)$$

wobei μ'_0 Informationen über die Korngröße L und die Temperaturabhängigkeit der Barrierenhöhe α enthält

$$\mu'_0 = \frac{e}{8} \frac{L}{\sqrt{k_B \pi m^*}} \exp\left\{\frac{-\phi_0 \alpha}{k}\right\}. \quad (3)$$

In Erweiterung des Modells von PETRITZ [64] wird hierbei berücksichtigt, daß die Barrierenhöhe ebenfalls eine Funktion der Temperatur ist [60] und in erster Näherung als $\phi_b = \phi_0(1 + \alpha T)$ geschrieben werden kann, wobei ϕ_0 die Barrierenhöhe am absoluten Nullpunkt ist und α ihre Temperaturabhängigkeit angibt. Das Ergebnis der Anpassung nach diesem Ansatz ist in dem Einsatzbild der Abb. 6 gezeigt (gestrichelte Kurve). Mit $\alpha = -0.0025 \text{ K}^{-1}$ ⁵ liefert sie eine

⁵ Dies ist ein typischer Wert für den Temperaturkoeffizienten α , wie er z.B. bei Si und CdS gefunden wird [65]. Da entsprechende Untersuchungen an CuInS_2 nicht vorliegen, wurde er hier übernommen.

Barrierrhöhe für $T=0$ von $\phi_0=0.18$ eV und eine Korngröße von $L=19$ μm . Die Bandverbiegung bei Raumtemperatur beträgt dann lediglich 0.05 eV. Hierbei wurden allerdings andere Transportprozesse wie z.B. ein Tunnelmechanismus nicht betrachtet, so daß der absolute Wert der Barrierrhöhe bei Raumtemperatur nur als eine grobe Abschätzung zu werten ist. Dagegen muß das Auftreten von Korngrenzenbarrieren in der Schicht eines Cu-reichen geätzten Films als wichtiges Ergebnis der temperaturabhängigen Beweglichkeitsmessung betrachtet werden. Dieses ist vor dem Hintergrund der in dieser Arbeit mittels XPS-Experimenten aufgedeckten CuS-Bedeckung der Schichten interessant: Ließe sich CuS aus einer Cu-reichen Schicht nicht vollständig entfernen, z.B. infolge eines Auftretens der Phase zwischen den CuInS_2 -Kristalliten, so würde CuS als hochleitende Matrix in den Korngrenzen einen hohen Paralleleitwert zu den Korngrenzenbarrieren bilden. Die Tatsache, daß eine aktivierte Beweglichkeit der Ladungsträger im geätzten Cu-reichen Film zu beobachten ist, unterstützt die Vorstellung der vollständigen Ätzung von CuS als Folge der präferentiellen Bedeckung der vorderen Oberfläche.

Der in dem EBIC-Experimenten [66] ermittelte Wert der Diffusionslänge von Elektronen $L_n=1.1(1)\mu\text{m}$ in einer geätzten Cu-reichen Cu-In-S-Schicht ist im Vergleich zu dem in anderen Chalkopyritfilmen relativ hoch [67, 68], bleibt jedoch erheblich hinter der Diffusionslänge der kristallinen Probe $L=2.5$ μm zurück. Dies könnte eine direkte Folge von Korngrenzenrekombination sein, deren Einfluß in einer Abschätzung im folgenden diskutiert werden soll. Neben der rückwärtigen Grenzfläche können die Korngrenzen in polykristallinen Schichten erheblich zur Rekombination von Ladungsträgern beitragen. Anschaulich nimmt mit abnehmendem Abstand eines angeregten Ladungsträgers zu einer Korngrenze seine Rekombinationswahrscheinlichkeit zu. Damit ist die Ladungsträgerlebensdauer in polykristallinen Proben nicht mehr ortsunabhängig. Verschiedene Arbeiten [69-71] haben den Versuch unternommen, die Einführung einer mittleren effektiven Lebensdauer zu motivieren. Betrachten wir den von SHOCKLEY [72] eingeführten Ausdruck für die effektive Lebensdauer τ_{fil} in stabförmigen Kristallen vom Radius A ⁶

$$\frac{1}{\tau_{fil}} \approx D \left(\frac{\eta_0^2}{A^2} \right) + \frac{1}{\tau_g} \quad \text{mit} \quad \eta_0 \tan \eta_0 = S_{gb} \frac{A}{D}, \quad (4)$$

so können wir eine effektive Diffusionslänge $L_{eff}=(D \times \tau_{fil})^{1/2}$ errechnen, die für maximale Rekombinationsgeschwindigkeit an der Korngrenze $S_{gb}=10^8$ cm s^{-1} und $A=2 \times L_b$ etwa $L_{eff}=0.8 \times L_b$ beträgt [73]. Bislang liegen noch keine umfassenden Untersuchungen über die Größe der Grenzflächenrekombination in Chalkopyritfilmen vor. Greifen wir das Konzept einer effektiven Diffusionslänge auf, so errechnen wir aus dem gemessenen Wert von $L_{n,eff}$ eine obere Schranke für den Wert der Diffusionslänge von 1.37 μm in einem Kristallit einer Cu-reichen Schicht. Damit wird deutlich, daß das Vorliegen zusätzlicher Grenzflächen nicht zu einer erheblichen Verfälschung des Meßergebnisses führt. Die kleinere Diffusionslänge der polykristallinen Probe ist demnach auf die schlechteren elektronischen Eigenschaften innerhalb der Mikrokristalle zurückzuführen. Der Wert der Diffusionslänge setzt sich aus der Minoritätsladungsträgerbeweglichkeit und der Minoritätsladungs-

⁶Die ursprüngliche Problemstellung ging von einer rechteckigen Probengeometrie aus und beinhaltete noch die zweite Dimensionsgröße B.

trägerlebensdauer zusammen. In kristallinen Proben ist die Beweglichkeit von Ladungsträgern durch den Zusammenhang mit der elektronischen Bandstruktur eine annähernd materialspezifische Größe. Änderungen der Diffusionslänge gehen in kristallinen Proben daher vornehmlich auf Unterschiede in der Lebensdauer angeregter Ladungsträger zurück. Da in polykristallinen Halbleitern jedoch die Beweglichkeit von Ladungsträgern in starkem Maße durch Korngrenzen beeinträchtigt sein kann, ist der Zusammenhang zwischen Diffusionslänge und Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern weit weniger eindeutig. Daher ist eine Einschätzung der Ursache für die verringerte Diffusionslänge in der Dünnschichtprobe von CuInS_2 nur schwer möglich.

Mit dem Wert von $L_e=1.1(1) \mu\text{m}$ ist in den dünnen Schichten ein wichtiger Materialparameter in einer Größenordnung vorgefunden worden, die eine effiziente Sammlung photogenerierter Ladungsträger ermöglichen sollte. Insbesondere hochdotierte Schichten sind mit ihrer kleinen Raumladungszone auf effizienten Diffusionstransport der Ladungsträger angewiesen. Aufgrund der geringeren Absorptionskonstante von CuInS_2 gegenüber CuInSe_2 [74] darf für die effektive Sammlungslänge $L+W$ der Wert von $1\mu\text{m}$ nicht unterschritten werden.

5.5. Entwicklung und Charakterisierung von $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Solarzellen

Modellexperimente zur Kontaktbildung und zum Bandverlauf an der $\text{CuInS}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche

Mit der Verfolgung der Kontaktbildung zwischen CuInS_2 und CdS wurde versucht, Einblick in die chemische Struktur der gebildeten Grenzfläche zu erhalten, sowie den Verlauf der Energiebänder zwischen CuInS_2 und CdS abzuschätzen. Aufgrund der Bedeutung der geätzten Cu-reichen, auf Natrium-Kalk-Glas präparierten Schichten für $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Solarzellen, mit denen sich die darauffolgenden Abschnitte beschäftigen, standen diese Schichten im Vordergrund des Interesses.

Die Abscheidung der CdS -Filme auf der CuInS_2 -Absorberschicht erfolgte durch eine Reaktion von Cadmiumacetat ($7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) mit Thiourhia ($7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) bei Raumtemperatur in wässriger Lösung, deren pH-Wert von 11.5 durch die Zugabe von 0.8 M Ammoniumlösung eingestellt worden war [75]. Die Filmbildung wurde nach verschiedenen Zeitintervallen unterbrochen, die Proben unter Inertatmosphäre in eine Vakuumkammer transferiert und mittels XPS untersucht. Dadurch konnte der zeitliche Ablauf der Kontaktbildung verfolgt werden. Die Kontamination der Oberflächen mit Kohlenwasserstoffen durch die naßchemischen Prozessschritte spiegelt sich in den XP-Spektren wider. Die Auswertung von UP-Spektren ist aufgrund dieser Verunreinigung nicht möglich.

Die XP-Übersichtsspektren in Abbildung 8 veranschaulichen das Wachstum von naßchemisch abgeschiedenem CdS auf einem geätzten CuInS_2 -Substrat nach unterschiedlichen Abscheidezeiten. Auf dem ursprünglichen, geätzten Substrat sind keine zusätzlichen Emissionsstrukturen von Oxidationsprodukten wie z. B. In_2O_3 , $\text{In}_2(\text{OH})_3$ oder CuO_2 noch für Reste von Kalium oder Cyanid auszumachen. Nach 7 sec CdS -Deposition wird eine starke $\text{Cd}3d$ -Emission beobachtet, während die Substratmissionen abgenommen haben. Eine Verbreiterung der Substratmissionslinien mit zunehmender CdS -Abscheidezeit ist nicht zu beobachten. Das Spektrum

für die CdS-Abscheidezeit von 350 sec zeigt überwiegend Emissionslinien der Deckschicht. Die aus diesem Spektrum abgelesene Differenz der Bindungsenergien $\Delta E_b = 243.6 \pm 0.1$ eV zwischen den $Cd3d_{3/2}$ - und $S2p_{3/2}$ -Emissionslinien stimmt grob mit Literaturwerten für CdS überein [76]. Ein zweiter Oxidationzustand für den Schwefel kann auf der Grundlage des hier nicht gezeigten $S2p_{3/2}$ -Spektrums ausgeschlossen werden. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß an der Kontaktfläche keine zusätzliche Cu-Chalkogenid-Phase gebildet wurde. In XP-Valenzbandspektren erkennt man aus der Lage der Valenzbandkante die Ausbildung einer Energiebandlücke, wie man sie für eine n-leitende CdS erwartet. Die Lage des Valenzbandmaximums kann allerdings aus einem XP-Valenzbandspektrum nicht genauer als ± 0.2 eV bestimmt werden, da der Einsatz der Valenzbandemission von Satellitenemissionen der $Cd4d$ -Zustände überlagert wird.

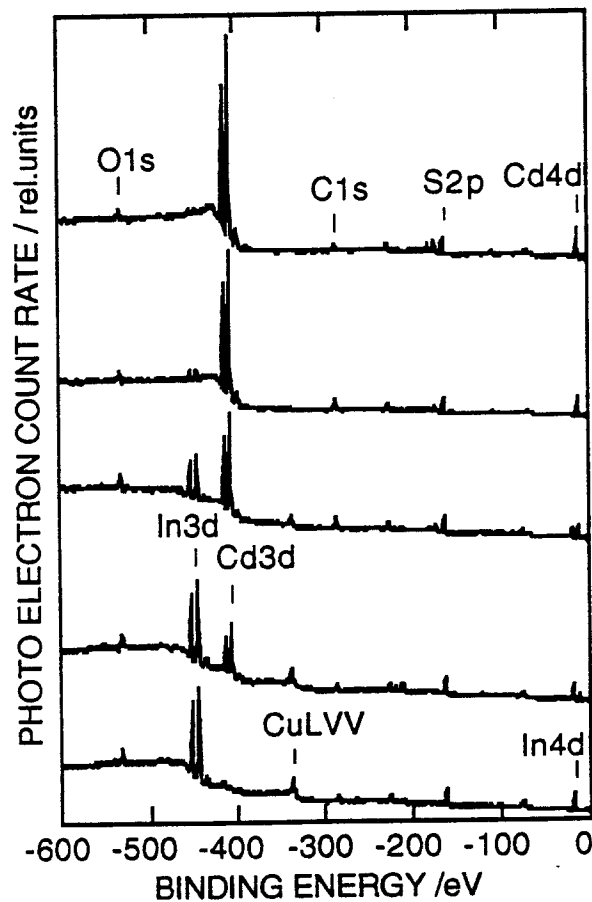


Abb. 8: XP-Übersichtsspektren durch MgK_{α} -Anregung für naßchemisch abgeschiedenes CdS auf einem geätzten $CuInS_2$ -Substrat. Die Spektren wurden nach 0 sec (unten), 7 sec, 30 sec, 200 sec und 350 sec (oben) aufgenommen.

Das Intensitätsverhältnis der $Cd3d_{5/2}$ - und $In3d_{5/2}$ -Emissionslinien in Abhängigkeit von der Abscheidezeit ist in Abbildung 9 dargestellt. Die gestrichelte Linie stellt das Intensitätsverhältnis von Film- und Substratmissionen für den Fall des Lagenwachstumsmodus dar [75, 77]. Während der ersten 30 sec stimmen die experimentellen Daten recht gut mit dem theoretischen Verlauf überein, jedoch wird mit fortschreitender Abscheidedauer eine zunehmende Abweichung vom Modellverlauf

offensichtlich. Es wird daher angenommen, daß während der ersten Phase das Substrat vollständig mit CdS bedeckt wird und in der zweiten Phase das Wachstum von CdS-Clustern einsetzt.

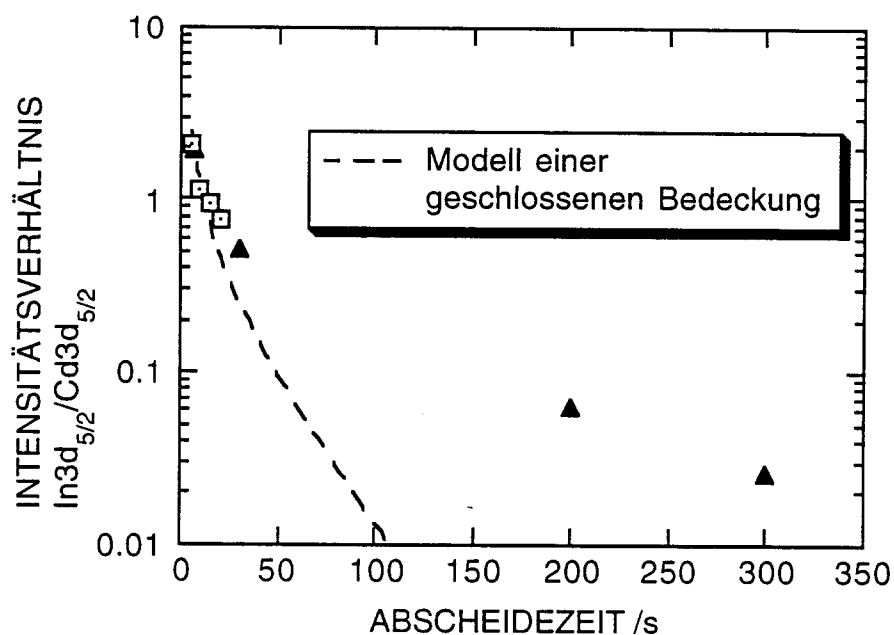


Abb. 9: Intensitätsverhältnis der $Cd_{3d_{5/2}}$ - und der $In_{3d_{5/2}}$ -Photoelektronenzählraten als Funktion der Abschleidezeit. Die gestrichelte Linie markiert die erwartete Abhängigkeit für einen Lagenwachstumsmodus des CdS mit einer konstanten Wachstumsrate.

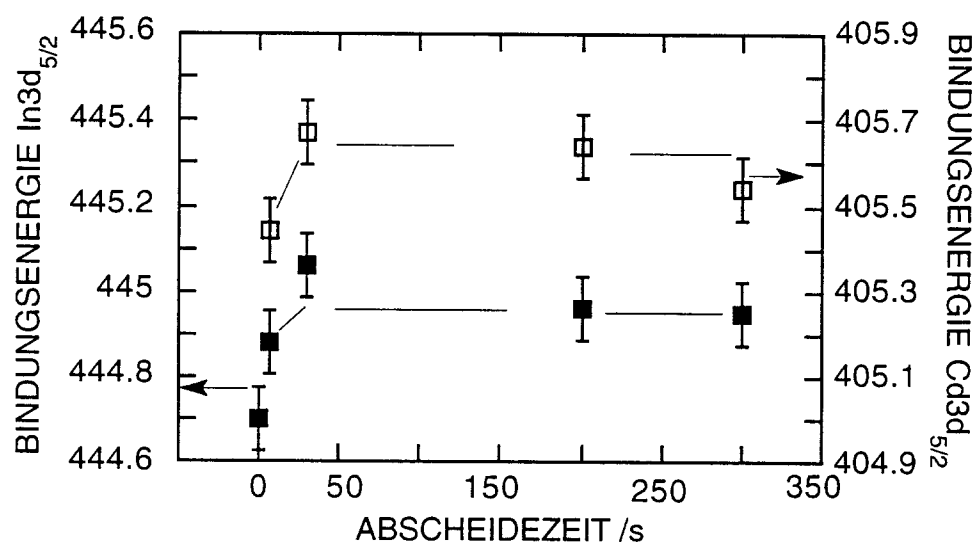


Abb. 10: Bindungsenergien der $In_{3d_{5/2}}$ - und $Cd_{3d_{5/2}}$ -Zustände zu verschiedenen Abschleidezeiten. Die Werte werden in Bezug auf die Fermienergie der Proben angegeben.

Die Bestimmung des Bandverlaufes an der $CuInS_2/CdS$ -Grenzfläche erfolgt mit Hilfe der Lage der Rumpfniveaus. Das Valenzbandmaximum eines geätzten $CuInS_2$ -Films wurde über den Vergleich der Lage der Rumpfniveaus Cu_{2p} , In_{3d} und S_{2p} mit denen eines gespaltenen Kristalls zu E_F -

$E_{VBM}=0.5\pm 0.1$ eV bestimmt [78]. Für den abgeschiedenen CdS-Film diente ein im Vakuum aufgedampfter Film als Referenz. Abbildung 10 zeigt die Bindungsenergien von $Cd3d_{5/2}$ und $In3d_{5/2}$ als Funktion der Abscheidezeit. Nach einem Filmwachstum von 30 sec ist die Verschiebung des $In3d$ -Rumpfniveaus ΔE_B innerhalb der Fehlergrenzen beendet. Diese Verschiebung stimmt im Rahmen von 0.02 eV für unterschiedliche Substratmissionen überein.

Für die Bestimmung des Bandverlaufes an der $CdS/CuInS_2$ Grenzfläche wird die Gleichung (5) für die Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VBM} herangezogen:

$$\Delta E_{VBM} = E_F^{(2)} - E_F^{(1)} - \Delta E_B^{(1)} - \Delta E^{(1)}_{B, chem} \quad (5)$$

$E_F^{(2)}$ und $E_F^{(1)}$ bezeichnen die energetische Lage der entsprechenden Fermienergien in Bezug auf das Valenzbandmaximum des Substrates bzw. der Kontaktphase. $\Delta E_B^{(1)}$ drückt die Bandverbiegung im Substrat aufgrund der Kontaktbildung aus unter der Voraussetzung, daß eine chemische Verschiebung der Substratrumpfniveaus ausgeschlossen werden kann. Im vorliegenden Fall erfahren alle Emissionslinien des Substrates die gleiche Verschiebung, eine chemische Veränderung wird damit ausgeschlossen, und ΔE_{VBM} kann entsprechend der Gleichung (5) ermittelt werden. $E_F^{(2)}$ kann nicht direkt gemessen werden und wird deshalb über die Beziehung $E_B(Cd3d_{5/2}) - E_{VBM}(CdS) = 403.3 \pm 0.1$ eV berechnet, die für aufgedampfte Filme gültig ist [76]. Mit $E_F^{(2)} = 2.3$ eV berechnet sich ΔE_{VBM} zu 1.5 ± 0.3 eV. Mit diesem Ergebnis läßt sich nun auch der Leitungsbandoffset nach Gleichung (6) bestimmen.

$$\Delta E_{CBM} = E_g^{(1)} - E_g^{(2)} + \Delta E_{VBM} \quad (6)$$

Mit $E_g^{(1)} = 1.53$ eV und $E_g^{(2)} = 2.42$ eV ergibt sich für ΔE_{CBM} der Wert 0.6 ± 0.3 eV. Trotz des großen Fehlers aufgrund der Ungenauigkeit der Bindungsenergien deutet das Ergebnis auf eine Diskontinuität im Leitungsband am $CdS/CuInS_2$ -Kontakt. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen für aufgedampfte CdS-Filme ($\Delta E_{CBM} = 0.5 \pm 0.2$ eV) auf geätzten $CuInS_2$ -Schichten.

In der Abb. {11} sind die Strom-Spannungskurven (j-V) von $CuInS_2/CdS/ZnO$ -Solarzellen auf der Basis unterschiedlicher Cu-In-S-Schichten unter Belichtung mit einer Wolfram-Halogenlampe (100 mW cm^{-2}) dargestellt. Die Proben hatten den Aufbau $Glas/Mo/CuInS_2/CdS/ZnO$ und waren auf Na-Kalk-Glas präpariert. Die Messung wurde mit einer 4-Spitzenanordnung bei einer konstanten Temperatur von $300 \text{ }^\circ\text{K}$ durchgeführt. Man erkennt, daß die I-V-Kurve (b) einer auf einer In-reichen Cu-In-S-Schicht basierenden Solarzelle keine eindeutige Durchlaßrichtung aufweist. Die Photospannung beträgt etwa 500 mV bei einem Füllfaktor von 28 %. Die auf einer Cu-reichen Schicht basierende Solarzelle (a) läßt mit einem Füllfaktor von 33 % und einer Photospannung von 0.1 V keine ausgeprägte Sperrichtung erkennen. Die Kurve (d) gibt die Kennlinie einer auf einer KCN behandelten Cu-reichen Schicht basierenden Solarzelle wieder. Diese besitzt für negative Spannungen eine deutlich sperrende Charakteristik. Mit einem Füllfaktor von 68.5 % kann in dieser Solarzelle eine Leerlaufspannung von 705 mV aufgebaut werden. Die Probe wurde keiner Wärmebehandlung unterzogen.

Energiewandelnde Eigenschaften ausgewählter Solarzellen

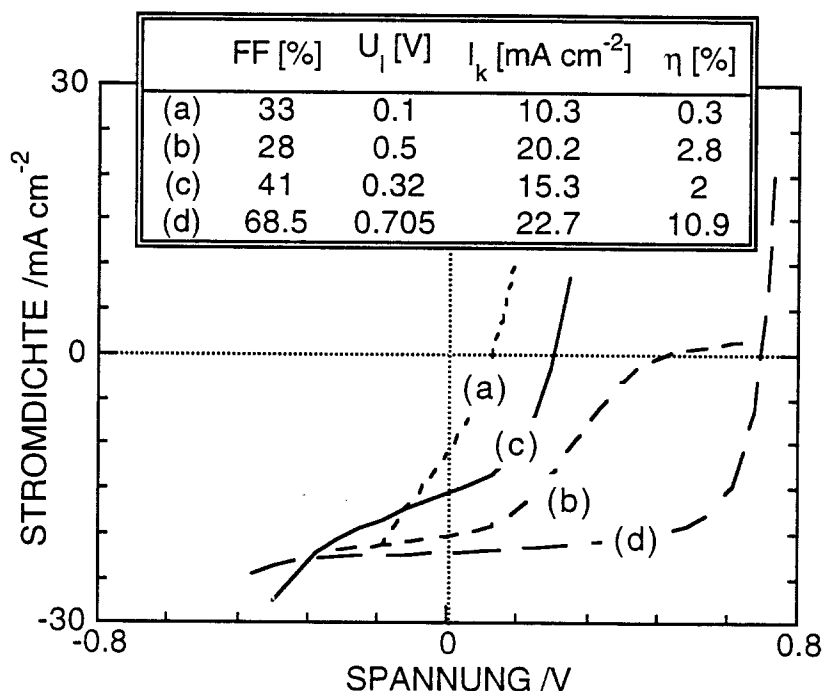


Abb.{11}: Strom-Spannungscharakteristik von $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Solarzellen unter Beleuchtung (Wolfram-Halogenlampe, 100 mWcm^{-2}). Die Solarzellen wurden auf der Basis (a) einer Cu-reichen und (b) einer In-reichen Cu-In-S-Schicht präpariert. Für die unter (d) gezeigte Kurve wurde eine Cu-reiche Schicht vor der Präparation des Frontkontaktes in KCN geätzt. Die Kurve (c) stammt von einer mit (d) identischen Cu-In-S-Probe, bei der jedoch bei der Präparation des Frontkontaktes keine CdS Zwischenschicht aufgebracht wurde.

Eine exakte Bestimmung des Photostroms der in Abb.{11} unter (d) gezeigten CuInS_2 -Solarzelle wurde mittels Integration der spektralen Quantenausbeute $Q(\lambda)$ durchgeführt. Dazu wurde $Q(\lambda)$ mit dem tabellierten AM1.5 Sonnenspektrum $\Gamma(\lambda)$ zum Gesamtstrom gemäß $I_{PH} = e \int Q(\lambda) \Gamma(\lambda) d\lambda$ integriert, wobei die absolute Quantenausbeute durch Vergleich mit einer geeichten Si-Solarzelle ermittelt wurde. Bei einer hieraus ermittelten Stromdichte von 22.7 mA cm^{-2} und den oben angegebenen Werten von $U_1 = 705 \text{ mV}$ und $FF = 68.5 \%$ kann ein maximaler Wirkungsgrad der Solarzelle (d) in Abb. 11 von 10.9% unter simulierter AM1.5 Belichtung errechnet werden. Eine Antireflexschicht wurde nicht aufgebracht. Damit konnte erstmals ein solarer Wirkungsgrad von über 10% mit Solarzellen auf der Basis von CuInS_2 erzielt werden. Die Verbesserung, die sich aus dem neuartigen Präparationsansatz ergibt, beträgt gegenüber dem bisherigen Ergebnis von MITCHELL et al. etwa 49% .

Die Abb. {12} zeigt im Vergleich die spektrale Quantenausbeute Q einer Zelle die auf der Basis einer In-reichen Schicht präpariert wurde. Man erkennt eine deutliche Verschiebung des Einsatzes der Ladungsträgersammlung zu größeren Wellenlängen. Eine Auftragung von $(Q \times h\nu)^2$ vs $h\nu$, die zur Bestimmung der Bandlücke eines direkten Halbleiters verwendet wird, liefert für die Cu-reiche Probe einen Wert von $E_g = 1.49 \text{ eV}$ und für die In-reiche $E_g = 1.42 \text{ eV}$.

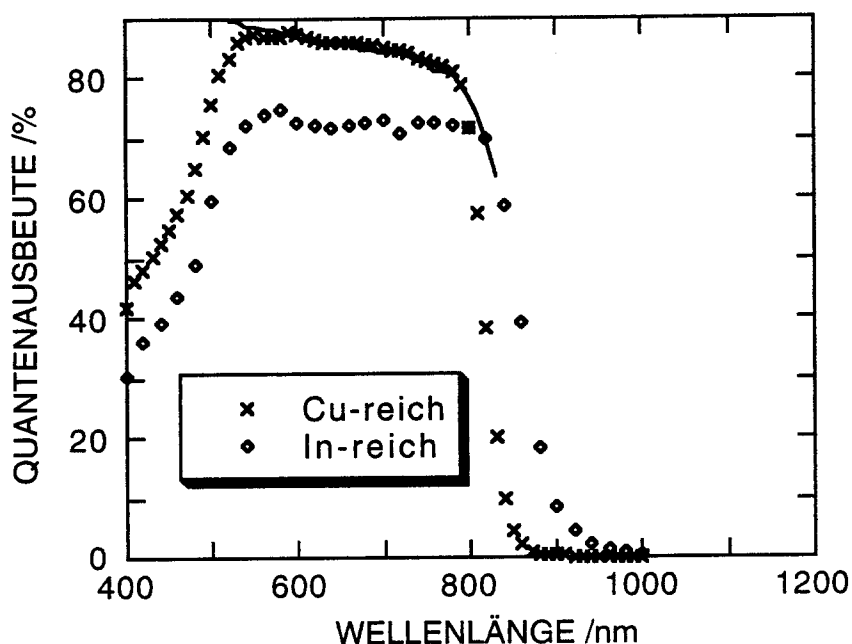


Abb.{12}: Spektrale Quantenausbeute von $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Solarzellen. Als Ergebnis der numerischen Anpassung (–) des Kurvenverlaufs für die Cu-reiche Probe zwischen 570 nm und 800 nm erhält man: $L=1.1(1) \mu\text{m}$, $T=0.92$.

$\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Solarzellen

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde auf der Basis der aufgedeckten Phasenbeziehungen sowie der elektronischen Eigenschaften der untersuchten Cu-In-S-Schichten eine Einteilung in In-reiche, Cu-reiche und geätzte Cu-reiche Proben vorgenommen. Aus den in Abb.{11} dargestellten Strom-Spannungskurven wird deutlich, daß sich diese Einteilung auch sinnvoll im Bezug auf die energiewandelnden Eigenschaften der Schichten beibehalten läßt. Der Verlauf der Kennlinie einer auf einer In-reichen Schicht basierenden Solarzelle zeigt mit einem Füllfaktor von $FF=28\%$ keinen eindeutigen Durchlaßbereich. Der Grund hierfür liegt in der geringen Ladungsträgerkonzentration in diesen Schichten, die mit $p=10^{13} \text{ cm}^{-3}$ um ca. 4 Größenordnung hinter der Cu-reichen Schichten zurückbleibt. Dadurch könnte die Bildung einer zweiten Barriere im Bereich des Rückkontakts [79] verursacht sein, die den Transport von Majoritätsladungsträgern im Durchlaßbereich des $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Übergangs behindert. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als in Solarzellen auf der Basis von CuInSe_2 -Schichten eine In-reiche Zusammensetzung der absorbierenden Schicht erforderlich ist, um eine effiziente Solarenergieumwandlung zu erzielen [80]. Die Ladungsträgerkonzentration in In-reichen CuInSe_2 -Schichten beträgt hingegen etwa 10^{16} cm^{-3} und übertrifft somit den Wert In-reicher Cu-In-S-Schichten bedeutend.

Die Strom-Spannungscharakteristik einer auf einer Cu-reichen Probe basierenden Solarzelle zeigt aufgrund eines fehlenden Sperrbereiches ein annähernd Ohmsches Verhalten. Zur Erklärung dieses Resultats erinnern wir uns der Bedeckung Cu-reicher Schichten mit CuS und der elektronischen Struktur der Grenzfläche $\text{CuInS}_2/\text{CuS}$, wie sie in Abb. 4 dargestellt ist: Infolge der quasimetallischen

Eigenschaften von CuS ist das Fermi-niveau von CuInS₂ an der Grenzfläche fixiert. Die maximale Photospannung bleibt demnach auf einen Wert begrenzt, der durch die Bandverbiegung von 0.3 eV in CuInS₂ festgelegt ist. Eine weitere Erhöhung der Bandverbiegung durch das Aufbringen der n-leitenden CdS/ZnO-Schicht kann daher nicht erfolgen. Nach Tempern der Probe bei 200 °C an Luft erhöhen sich Photospannung und Füllfaktor auf U_L=450 mV bzw. FF=60 %, der Wirkungsgrad derartiger Solarzellen bleibt hingegen unterhalb von 5 %. Diese thermische Veränderung der Solarzellen könnte auf eine chemische Reaktion an der Grenzfläche CuS/CdS zurückzuführen sein [81], deren Einzelheiten jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurden.

Nutzt man nun die aufgezeigte Möglichkeit der Entfernung der CuS-Bedeckung von der Oberfläche Cu-reicher Schichten, so kann erwartet werden, daß eine Fixierung des Fermi-niveaus in CuInS₂ für Proben, die in einer Cyanidlösung modifiziert wurden, aufgehoben ist. Die Ladungsträgerkonzentration in diesen Schichten betrug etwa $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, was für die Herstellung von Solarzellen ein geeigneter Wert ist. Eine Solarzelle, die auf der Basis einer Cu-reichen geätzten Schicht präpariert wurde, zeigt nun eine I-V-Kennlinie unter Belichtung, die sowohl eine sperrende Charakteristik für negative Spannungen als auch einen definierten Durchlaßbereich aufweist. Dadurch ist es möglich, eine höhere Photospannung und einen höheren Füllfaktor als in einer von einer ungeätzten Schicht abgeleiteten Solarzelle zu erhalten. Die Quantenausbeute dieser Solarzelle erreicht im Maximum 87%. Aus der Anpassung des spektralen Verlaufs der Quantenausbeute ergibt sich eine Diffusionslänge von $L_e=1.1(1) \mu\text{m}$, die in guter Übereinstimmung mit der aus einem EBIC-Experiment erhaltenen Größe ($L_e=1.1(2) \mu\text{m}$) steht.

Infolge der Einstellung der Stöchiometrie der Cu-reich aufgedampften Schichten in einem chemischen Verfahren ergibt sich ein breites Stöchiometrie-Intervall bei der Präparation der Schichten, innerhalb dessen effiziente Solarzellen erstellt werden können. So können Schichten mit einer Molaritätsabweichung $\Delta m = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} - 1$ von $0 < \Delta m < 0.8$ für die Präparation von Zellen verwandt werden, wobei die relevanten Parameter wie Kurzschlußstrom, Leerlaufspannung und Füllfaktor innerhalb einer Fehlergrenze von 10% vom Maximalwert liegen [24]. Damit wäre bei der Herstellung von CuInS₂-Solarzellen zukünftig die Möglichkeit gegeben, bei der Fertigung größere Stöchiometrieabweichungen zu tolerieren als dies beispielsweise für In-reiche Schichten von CuInSe₂ der Fall ist [82].

Der aus dem temperaturabhängigen Verlauf der Photospannung extrapolierte Wert für $U_{\text{ph}}(0 \text{ °K})$ betrug in der CuInS₂/CdS/ZnO-Solarzelle 1.2(1) eV. Aus der Messung der spannungsabhängigen Kapazität ergab sich eine Barrierenhöhe von $V_b=1.0(1) \text{ eV}$. Im Diffusions- sowie im Rekombinationsmodell des p-n Übergangs steht der Wert der Leerlaufspannung bei $T=0 \text{ °K}$ mit der Bandlücke des lichtabsorbierenden Halbleiters in Beziehung ($U_{\text{ph}}(0 \text{ °K})=E_g/q$). Beispiele, bei denen dies experimentelle Bestätigung findet, sind Systeme wie Si-Solarzellen als Homoübergänge aber auch CuInSe₂/CdS/ZnO-Heteroübergänge [83]. Für durch Tunnelprozesse dominierte Diodenströme ist der Zusammenhang $q \times U_{\text{ph}}(0 \text{ °K}) - E_g$ nicht mehr gültig. Vielfach wird hingegen der extrapolierte Wert der Photospannung mit der Barrierenhöhe identifiziert [73], wofür sich Beispiele u.a. in den Systemen ZnO/CdTe [84] und CdS/CdTe [85] finden lassen. Im Falle der CuInS₂/CdS/ZnO-Solarzellen würde nach den vorliegenden Ergebnissen eine Barriere mit einer Energiedifferenz von etwa $V_b \approx 1.1 \text{ eV}$ vorliegen. Die maximal für CuInS₂ mögliche

Kontaktpotentialdifferenz beträgt jedoch ca. 1.4-1.5 eV. Eine mögliche Erklärung für eine erniedrigte Kontaktpotentialdifferenz ist eine Diskontinuität des Leitungsbandes an der Grenzfläche CuInS₂/CdS, wie sie in der Abb.{13} angedeutet ist.

Die für die Aufstellung des Banddiagramms in Abb.{13} eingeflossenen Annahmen lauten:

- 1) An der Grenzfläche CdS/ZnO tritt keine weitere Leitungsbanddiskontinuität auf.
- 2) Die Dotierung des ZnO beträgt an der Grenzfläche zu CdS $N_D > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, wodurch der Anteil der Bandverbiegung in ZnO zu vernachlässigen ist und das Fermi-niveau in ZnO an der Leitungsbandkante liegt.
- 3) Ein aufgrund der weitgehend unbekanntem Ladungsträgerkonzentration nicht genau zu quantifizierender Teil der Diffusionsspannung fällt in der CdS-Schicht ab.

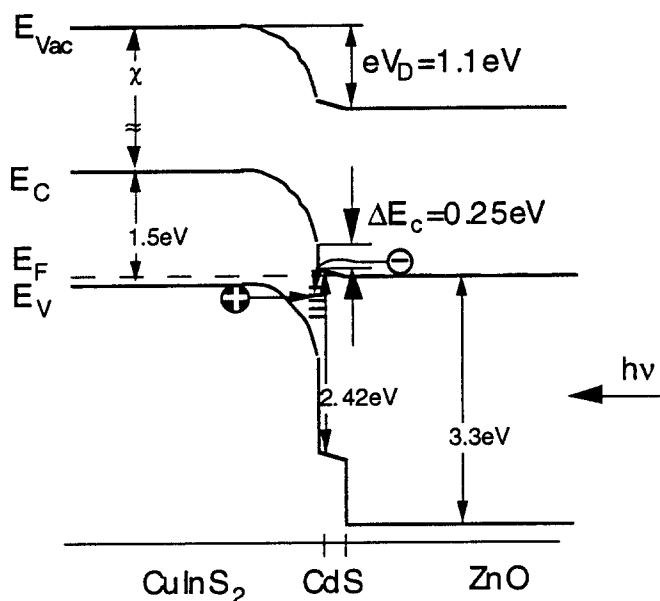


Abb.{13}: Vorgeschlagenes Banddiagramm einer CuInS₂/CdS/ZnO-Solarzelle. Mit hv ist der Richtungspfeil der einfallenden Strahlung bezeichnet.

Die Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke von CuInS₂ kann aus der Dotierkonzentration $N_A \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ zu etwa $E_F - E_V = 0.1 \text{ eV}$ abgeschätzt werden. Entsprechend ergibt sich aus einer sehr groben Abschätzung für CdS mit $N_D = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ unter Belichtung $E_{CVM} - E_{VBM} = 0.06 \text{ eV}$. Aus der einfachen Beziehung $\Delta E_L = E_{g, \text{CuInS}_2} - eV_b - (E_F - E_V)_{\text{CuInS}_2} - (E_C - E_F)_{\text{CdS}}$ folgt daraus die Leitungsbanddiskontinuität an der Grenzfläche CuInS₂/CdS zu $\Delta E_L = -0.25 \text{ eV}$. Dieses Ergebnis kann zu dem Modellexperiment in Abschn. IV.1. in Beziehung gesetzt werden, wo eine Leitungsbanddiskontinuität an der Grenzfläche CuInS₂/CdS von $\Delta E_L = -0.5(3) \text{ eV}$ ermittelt wurde. Beide Ergebnisse deuten auf das Vorliegen eines Sprunges im Leitungsbandverlauf an der

Grenzfläche hin, was ebenfalls in Übereinstimmung mit dem nach dem ANDERSON-Modell vorhergesagten Bandverlauf steht.

Die unter 1) verwendete Annahme bedarf bislang einer experimentellen Bestätigung. Verwendet man für die Leitungsbanddiskontinuität an der Grenzfläche CdS/ZnO die Gl.(1), so ergibt sich nach dem ANDERSON-Modell mit den Daten der Elektronenaffinitäten $\chi_{\text{CdS}}=4.5$ eV und $\chi_{\text{ZnO}}=4.2$ eV eine Stufe von $\Delta E_C=+0.3$ eV im Leitungsband zwischen CdS und ZnO. Zu einem entgegengesetzten Resultat führt die Verwendung des Modells von HARRISON&TERSOFF, das für diesen Heterokontakt eine Diskontinuität von $\Delta E_C=-1.22$ eV vorhersagt [86]. Eine Diskontinuität des Leitungsbandes an der CdS/ZnO-Grenzfläche würde den Transport von Majoritätsladungsträgern im Dunkeln sowie von Minoritätsladungsträgern unter Belichtung behindern. Da hierfür keine experimentellen Hinweise vorliegen, wird in dem vorgeschlagenen Modell des CuInS₂/CdS/ZnO-Übergangs vorläufig von einer idealen Bandanpassung zwischen CdS und ZnO ausgegangen.

Aus dem Verlauf des temperaturabhängigen Diodenparameters war auf einen Majoritätsladungsträgertransport mittels eines Tunnelprozesses bei Raumtemperatur geschlossen worden, dem sich für $T>270^\circ\text{K}$ ein Rekombinationstransport zur Seite stellt. Ein möglicher Tunnelprozeß durch die Barriere in CuInS₂ ist mit der Darstellung des Ladungstransports in Abb.{13} vorgeschlagen. Da die Raumladungszone von 50 nm in der CuInS₂-Schicht klein ist, können Elektronen aus Zuständen an der Grenzfläche CuInS₂/CdS zu Valenzbandzuständen am Rand der Raumladungszone in CuInS₂ tunneln. Die Breite dieser Barriere überschreitet jedoch die üblicherweise mit einem Tunnelmechanismus zu überwindende Distanz von etwa 20Å. Der Transport muß daher über einen Tunnelprozeß in mehreren Schritten erfolgen. Hierfür wären zusätzliche Fehlstellen in der Raumladungszone von CuInS₂ notwendig, über deren Dichte und Verteilung jedoch bislang nichts bekannt ist. Ebenfalls liegen zur Zeit keine Daten über die Grenzflächenzustandsdichte am CuInS₂/CdS-Kontakt vor, jedoch kann auch aufgrund der beträchtlichen Gitterfehlpassung zwischen diesen Halbleitern von 6%⁷ eine erhebliche Anzahl elektrisch aktiver Zustände an der Grenzfläche erwartet werden. Diese könnten sowohl als Rekombinationszentren für den thermisch aktivierten Transport bei Raumtemperatur dienen, als auch für den bei niedrigerer Temperatur ($T<270^\circ\text{K}$) dominierenden Tunnelmechanismus (vergl.Abb.52) als Endzustände zur Verfügung stehen. Weitere Untersuchungen zum Ladungstransport über die CuInS₂/CdS-Grenzfläche sind erforderlich, um eine vollständige Aufklärung der vorherrschenden Transportmechanismen zu erreichen.

5.6. Zusammenfassung und Ausblick

Der im Rahmen des Forschungsvorhabens entwickelte und untersuchte Ansatz zur Präparation dünner CuInS₂-Schichten führte im Ergebnis zu Solarzellen, deren maximaler Wirkungsgrad von 10.9 % mit anderen Präparationsansätzen bislang nicht zugänglich war. Der neuartige Präparationsansatz basiert im wesentlichen auf der nicht-stöchiometrischen Cu-reichen Präparation

⁷Für CdS wurde hier die Gitterkonstante der Wurtzitstruktur verwendet.

von Cu-In-S-Schichten, die in einem nachfolgenden chemischen Behandlungsschritt auf die Zusammensetzung von CuInS_2 eingestellt werden. Der Wirkungsgrad, der mit diesem Verfahren erzielt werden konnte, bleibt jedoch noch weit hinter dem theoretischen Wert von ca. 28 % zurück. Die Ursache für den reduzierten Wert ist vornehmlich in der geringen Photospannung von 705 mV zu sehen: Geht man von einer Bandlücke von CuInS_2 von 1.5 eV aus, so sollte es möglich sein, mit diesem Halbleiter bei Raumtemperatur eine Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus von ~ 1 eV und damit einhergehend eine Photospannung von ~ 1 V zu erreichen. Das in dieser Arbeit vorgeschlagene Modell des Bandverlaufs an dem $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Heteroübergang macht hierfür eine reduzierte Bandverbiegung verantwortlich, die durch eine Diskontinuität im Leitungsband an der Grenzfläche $\text{CuInS}_2/\text{CdS}$ verursacht ist.

Für eine weitere Optimierung der Solarzellen auf der Basis von CuInS_2 erscheint eine Modifizierung der Grenzfläche $\text{CuInS}_2/\text{Fenster}$ notwendig. So könnte CdS durch alternative Pufferschichten wie z.B. ZnS, ZnO oder In_2O_3 ersetzt werden. Denkbar ist auch, durch eine Modifizierung des Grenzflächendipols am Übergang $\text{CuInS}_2/\text{CdS}$ eine Verschiebung der Bandkanten und damit eine Aufhebung der Leitungsbanddiskontinuität zu bewirken. Auch auf der Basis der vorhandenen Grenzfläche ist eine Erhöhung des Energiewandlungswirkungsgrades denkbar. So ließe sich durch eine Vergrößerung der Mikrokristallite in den Cu-reichen Schichten eine Verringerung der Anzahl der Korngrenzen erreichen. Da nicht ausgeschlossen werden kann, daß die Korngrenzen zum Teil Rekombinationszentren darstellen, könnte dies zu einer Erniedrigung des Sperrsättigungsstromes und zu einer Zurückdrängung des Tunnelstromes beitragen. Damit ließe sich aber der Wert des Füllfaktors von bislang etwa 70% steigern.

Während die physikalische Mehrtiegelverdampfung bei der Präparation von photoaktiven Absorberschichten international zu den höchsten Wirkungsgraden geführt hat, muß für eine technische Umsetzung bislang an eine Übertragung der Ergebnisse auf sequentielle Abscheideverfahren gedacht werden. Im Falle der chemischen Modifizierung nicht-stöchiometrischer CuInS_2 -Schichten konnte kürzlich von Ogawa et al. [87] ein Wirkungsgrad nahe 10% auch mit sulphurisierten Schichten erzielt werden. Es muß nun geprüft werden, ob die chemische Modifizierung auch auf weitere Schichtherstellungsmethoden wie z.B. die elektrochemische Abscheidung oder die Sprüh-Pyrolyse übertragen werden kann.

Ein wichtiges wissenschaftliches Ergebnis des Projektes ist die Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften der untersuchten Schichten von der Stöchiometrie. Dies betrifft insbesondere die Konzentration von freien Ladungsträgern, die sich in der Leitfähigkeit der Schichten widerspiegelt. Die Ladungsträgerkonzentration ist aber von entscheidender Bedeutung für die Präparation von gleichrichtenden Kontakten, da sie über die Höhe der Kontaktpotentialdifferenz entscheidet. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß In-reiche CuInS_2 -Schichten gegenüber den Cu-reichen eine um 5 Größenordnungen reduzierte Leitfähigkeit besitzen. Dies wird als Grund dafür angesehen, daß die zugehörigen Solarzellen nur einen Wirkungsgrad von lediglich kleiner 3% aufwiesen. Zwar wurde durch Variation der verwendeten Substratarten eine Erhöhung der Leitfähigkeit um ca. eine Größenordnung erreicht. Eine gezielte Einbringung von Fremdatomen wurde jedoch bislang nicht vorgenommen und muß Gegenstand zukünftiger Forschung sein. Es sei hervorgehoben, daß mit

Ausnahme der Na-Dotierung in Chalkopyritschichten eine gezielte Zugabe von Fremdatomen nicht beherrscht wird.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis ist die Ausbildung einer Fremdphase von CuIn_3S_5 auf der Oberfläche In-reicher Schichten. Hier zeigen sich deutliche Parallelen zu den Eigenschaften von CuInSe_2 -Schichten. Es sollte daher möglich sein, das Konzept eines vergrabenen Heteroüberganges, wie er für CuInSe_2 Solarzellen diskutiert wird, prinzipiell auch für CuInS_2 zu verfolgen. Allerdings ist noch ungeklärt, ob durch die Ausnutzung eines vergrabenen Heteroübergangs eine Leerlaufspannung von etwa 1 V mit CuInS_2 erzielt werden kann.

Abschließend sei hervorgehoben, daß durch die wissenschaftliche und angewandte Erforschung dünner Schichten von CuInS_2 eine Vertiefung des Verständnisses dieser Chalkopyritverbindung erzielt wurde. Daneben konnten durch vergleichende Betrachtungen wichtige Schlußfolgerungen auf die Eigenschaften verwandter Chalkopyrite gezogen werden. Auch zukünftig sollte angestrebt werden, durch Hinzunahme ausgewählter neuartiger Chalkopyritverbindungen synergetische Effekte der Forschung auszunutzen.

5.7. Literatur

- [1] J. Hedström, H. Ohlsen, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh and H.W. Schock, 23rd IEEE Photov. Spec. Conf., Louisville (1993),
- [2] T.L. Chu and S.S. Chu, Prog. Photov. 1, 31-42 (1993).
- [3] E.A. Alselma and B.M. Engelenburg, 11th European Photovolt. Spec. Conf., Montreux (1992), Harwood Academic Publ., p.995
- [4] C.H. Henry, J.Appl.Phys. 51, 4494 (1980).
- [5] H.J. Lewerenz, H. Goslowsky, K.-D. Husemann and S. Fiechter, Nature 321, 687 (1986).
- [6] H.J. Lewerenz, K.-D. Husemann, M. Kunst, H. Goslowsky, S. Fiechter and H. Neff, Mater.Lett. 4, 198 (1986).
- [7] M. Brüssler, H. Metzner, K.-D. Husemann and H.J. Lewerenz, Phys.Rev.B 38, 9268 (1988).
- [8] M.L. Fearheiley, N. Dietz, S. Schroetter and H.J. Lewerenz, Symposium A3 on Non-Stoichiometry in Semiconductors of the Intrnational Conference on Advanced Materials-ICAM 91, Strasbourg, France (1991), North-Holland, p.125
- [9] M.L. Fearheiley, N. Dietz and H.J. Lewerenz, J. Electrochem. Soc. 139, 512-517 (1992).
- [10] H. Metzner, M. Brüssler, K.-D. Husemann and H.J. Lewerenz, Phys. Rev. B 44, 11614 (1991).
- [11] K.W. Mitchell, G.A. Pollock and A.V. Mason, 20th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., Las Vegas (1988),
- [12] A.N. Tiwari, D.K. Pandya and K.L. Chopra, Solar Energy Mat. 15, 121 (1987).

- [13] H. Onnagawa and K. Miyashita, Jap.J.Appl.Phys. **23**, 965 (1984).
- [14] M. Gorska, R. Beaulieu, J.J. Loverski and B. Roessler, Sol.Energy Mater. **1**, 313 (1979).
- [15] A.N. Tiwari, D.K. Pandya and K.L. Chopra, Solar Cells **22**, 263 (1987).
- [16] G. Hodes, T. Engelhard, D. Cahen, L.L. Kazmerski and C.R. Herrington, 6th Photovolt. Sol. Energy Conf., (1985),
- [17] G. Hodes and D. Cahen, Solar Cells **16**, 245 (1986).
- [18] J. Herrero and J. Ortega, Solar Energy Mat. **20**, 53 (1990).
- [19] Y.L. Wu, H.Y. Lin, C.Y. Sun, M.H. Yang and H.L.Hwang, Thin Solid Films **168**, 113 (1989).
- [20] L.L. Kazmerski, M.S. Ayyagari and G.A. Sanborn, J.Appl.Phys. **46**, 4865 (1975).
- [21] L.L. Kazmerski and G.A. Sanborn, J.Appl.Phys. **48**, 3178 (1977).
- [22] G. Hodes, T. Engelhard and et al., Solar Energy Mater. **12**, 211 (1985).
- [23] Maissel and Glang, "*Handbook of thin film technology*", Mc Graw Hill, (1964).
- [24] BMFT-Bericht, Hahn-Meitner-Institut, (1993).
- [25] BMFT-Bericht, Hahn-Meitner-Institut, (1991).
- [26] F.F. Abraham and C.R. Bundle, J. Vac. Sci. Technol. **18**, 506 (1981).
- [27] J.R. Chelikowsky, Surf. Sci. **139**, L197 (1984).
- [28] P.M. Ossi, Surf. Sci. Lett. **210**, L519 (1988).
- [29] L.T. Wille and P.J. Durham, Surf. Sci. **164**, 19 (1985).
- [30] S. Thomas, Appl. Phys. Lett. **24**, 1 (1974).
- [31] A. Zangwil, "*Physics at Surfaces*", Cambridge University Press, Cambridge (1988).
- [32] A. Gomyo, T. Suzuki, K. Kobayashi, S. Kawata and I. Hino, Appl. Phys. Lett. **50**, 673 (1987).
- [33] A. Zunger and D.M. Wood, J. Crystal Growth **98**, 1 (1989).
- [34] J.J.M. Binsma, L.J. Giling and J. Bloem, J. Crystal Growth **50**, 429-436 (1980).
- [35] E. Niemi and L. Stolt, Surf. Interf. Anal. **15**, 422 (1990).
- [36] B. Dimmler, 22nd IEEE Photovoltaic Specialist Conf., Las Vegas (1991),
- [37] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald and H.W. Schock, J. Appl. Phys. **73**, 2902 (1993).
- [38] H. Dittrich, T. Walter and H.W. Schock, 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Lisbon (1991),Kluwer Academic, p.917
- [39] A.W. Verheijen, L.J. Giling and J. Bloem, Mat. Res. Bull. **14**, 237 (1978).

- [40] Diplomarbeit,
- [41] R. Klenk, T. Walter, H.W. Schock and D. Cahen, *Adv. Mater.* **5**, 114 (1993).
- [42] J.R. Tuttle, D.S. Albin and R. Noufi, *Solar Cells* **30**, 21 (1991).
- [43] D.W. Niles, A. Mason, A.B. Swartzlander, A.J. Nelson, J. Tuttle and R. Noufi, MRS Spring Meeting, San Francisco (1993),
- [44] R. Scheer and H.J. Lewerenz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 51 (1994).
- [45] D.J. Chakrabarti and D.E. Laughlin, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **4**, 254 (1983).
- [46] D.J. Chakrabarti and D.E. Laughlin, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **2**, 305 (1981).
- [47] R.A. Huggins, in *"Diffusion in solids"*, (eds. Nowick, A.S. & Burton, J.J.), Academic Press, New York, (1975).
- [48] S. Rauscher, Thesis, TU Berlin (1992)
- [49] L. Eisenmann, *Annalen der Physik* **10**, 9 (1952).
- [50] V.P. Gupta and V.K. Srivastava, *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 1079 (1981).
- [51] R.C. Evans, *"Einführung in die Kristallchemie"*, de Gruyter, Berlin (1976).
- [52] H.J. Möller and E.M. Rodak, 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Lisbon (1991), Kluwer Academic, p.913
- [53] G. Masse, *J.Phys.Chem.Solids* **45**, 1091 (1984).
- [54] H.Y. Ueng and H.L. Hwang, *J.Phys.Chem.Solids* **50**, 1297 (1989).
- [55] J.L. Lin, L.M. Liu, J.T. Lue, M.H. Yang and H.L. Hwang, *J.Appl. Phys.* **59**, 378 (1985).
- [56] N. Dietz, Thesis, TU Berlin (1991)
- [57] M. Kleinfeld and H.-D. Wiemhöfer, *Solid State Ionics* **28**, 1111 (1988).
- [58] M. Kleinfeld and H.-D. Wiemhöfer, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem* **90**, 711 (1986).
- [59] T. Walter, (1993) persönliche Mitteilung
- [60] C.H. Seager and G.E. Pike, *Appl. Phys. Lett.* **35**, 709 (1979).
- [61] H.C.d. Graaff, M. Huybers and J.G.d. Groot, *Solid-St. Electron.* **25**, 67 (1982).
- [62] J.J.J. Yang, P. Dapkus and e. al., *J.Appl.Phys.* **51**, 3794 (1980).
- [63] J.Y.W. Seto, *J. Appl. Phys.* **46**, 5247 (1975).
- [64] R.L. Petritz, *Phys. Rev.* **104**, 1508 (1956).
- [65] J.W. Orton, B.J. Goldsmith, M.J. Powell and J.A. Chapman, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 557 (1980).

- [66] BMFT-Bericht, Hahn-Meitner-Institut, (1994).
- [67] J.R. Tuttle, D. Albin, R.J. Matson and R. Noufi, J. Appl. Phys. **66**, 4408 (1989).
- [68] D. Schmid, G.J. Jäger-Waldau and H.W. Schock, 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Lisbon (1991),Kluwer Academic, p.935
- [69] H.C. Card and E.S. Yang, IEEE Trans. Electron Devices, (1977),p.397
- [70] K.M. Koliwad and T. Daud, 14th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., (1980),p.1204
- [71] S.I. Soclof and P.A. Iles, 11th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., (1975),p.56
- [72] W. Shockley, "*Electrons and Holes in Semiconductors*", Van Nostrad, Princeton (1950).
- [73] A. Fahrenbruch and R.H. Bube, "*Fundamentals of Solar Cells*", Academic press, New York (1983).
- [74] L.Y. Sun, L.L. Kazmerski, A.H. Clark, P.J. Ireland and D.W. Morton, J. Vac. Sci. Technol. **15**, 265 (1978).
- [75] D. Lincot, R.O. Borges, J. Vedel, M. Ruckh, J. Kessler, K.O. Velthaus, D. Hariskos and H.W. Schock, Eleventh European Photovoltaic Solar Energy Conference, Montreux ,Switzerland (1992),
- [76] Landolt and Börnstein, in "*Numerical data and functional relationships in science and technology*", (eds. Goldmann, A. & Koch, E.E.), Springer, Berlin, (1989).
- [77] I. Kaur, D.K. Pandya and K.L. Chopra, J. Electrochem. Soc. **127**, 943 (1980).
- [78] R. Scheer and H.J. Lewerenz, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 56 (1994).
- [79] J.W. Bowron, S.D. Damaskinos and A.E. Dixon, Solar Cells **31**, 159 (1991).
- [80] R.A. Mickelsen and W.S. Chen, 15th IEEE Photovolt. Spec. Conf., Orlando,FL (1981),p.800
- [81] M. Savelli and J. Bougnot, in "*Solar Energy Conversion*", (eds. Seraphin), Springer, Berlin, (1980).
- [82] B. Dimmler, A. Content and H.W. Schock, 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Lisbon (1991),Kluwer Academic, p.875
- [83] K.W. Mitchell and H.I. Liu, IEEE PV Spec. Conf., Las Vegas (1988),
- [84] J.A. Aranovich, D. Golmayo, A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube, (1980).
- [85] K.W. Mitchell, A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube, J. Appl. Phys. **48**, 4365 (1977).
- [86] W.A. Harrison and J. Tersoff, J. Vac. Sci. Technol. **B 4**, 1068-1073 (1986).
- [87] Y. Ogawa, A. Jäger-Waldau, Y. Hashimoto and K. Ito, Japanese Journal of Applied Physics **33**, 1775 (1994).

6. ZnO-Abscheidung durch reaktives Magnetron-Sputtern

6.1. Einleitende Betrachtungen

Im ursprünglichen Projektantrag von 1989 waren Forschungsarbeiten zu transparent leitenden Schichten nicht enthalten. Erst im Laufe der Arbeiten zu Dünnschicht- und Injektionsolarzellen wurde die Bedeutung der transparent leitenden Schichten klar, denn die Forschungsarbeiten des letzten Jahrzehnts zu Dünnschichtsolarzellen auf der Basis der bekannten Absorbermaterialien CuInSe_2 , CuInS_2 und CdTe konzentrierten sich international auf Heteroübergänge mit breitbandigen transparenten (oxidischen) Halbleitermaterialien als Fenster- und Kontaktschichten.

Neben Indium-Zinn-Oxid (ITO) und Zinnoxid (SnO_2) hat Zinkoxid (ZnO , dotiert und undotiert) eine entscheidende Bedeutung erlangt. Empirische Untersuchungen von Schock et al. zeigten jedoch, daß eine sorgfältige Abstimmung zwischen dem Abscheidungsverfahren für die TCO-Schicht und der Vorbehandlung der Absorberschicht notwendig ist, um eine hohe Effizienz (insbesondere hohe Leerlaufspannungen) zu erreichen. Für die Entwicklung neuer Solarzellenabsorbermaterialien reicht es also nicht aus, die Absorberschicht isoliert zu betrachten, sondern es muß das Wechselspiel zwischen Absorber und Fensterschicht detailliert untersucht werden.

Aus diesem Grund wurde 1991 begonnen, eine reaktive Magnetron-Sputteranlage für die Herstellung von breitbandigen oxidischen Halbleiterschichten aufzubauen. Erste Schichtabscheidungen und -charakterisierungen erfolgten am System $\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$ (siehe 3. und 4. Zwischenbericht), das sich in den letzten Jahren als Standard für die Fenster- und Kontaktschicht (FKS) für polykristalline Dünnschichtsolarzellen ($\text{CuInSe}(\text{S})_2$, CdTe u.a.) herauskristallisierte.

Darüber hinaus sind transparent leitende Schichten auch wesentlicher Bestandteil von neuartigen Solarzellenstrukturen auf der Basis eines Heteroübergangs zwischen einkristallinem und amorphem Silizium [1]. Zu dieser Problematik wurden in Zusammenarbeit mit der Abteilung AP erste Solarzellenstrukturen ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) hergestellt.

Das reaktive Magnetron-Sputtern zeichnet sich durch die Vielfalt der Materialpalette aus, die hergestellt werden kann. Deshalb wurden auch Arbeiten zur Herstellung anderer oxidischer Halbleiterschichten (TiO_2) begonnen (siehe 5. Zwischenbericht). Ziel hierbei ist es, diese Oxidschichten als Grundmaterial für eine Sensibilisierungssolarzelle zu benutzen. Die Sensibilisierung soll, im Unterschied zu den organischen Sensibilisatoren, wie sie von Grätzel [2, 3] benutzt werden, durch ein anorganisches Material (hochabsorbierender Halbleiter) erfolgen. Dies sollte den großen Vorteil mit sich bringen, daß diese Absorber/Sensibilisatoren wesentlich stabiler sind als organische Farbstoffe. Außerdem besitzen diese Halbleiter einen um Größenordnungen höheren Absorptionskoeffizienten als organische Farbstoffe, die sich nur in Monolagendicke auf dem oxidischen Halbleiter adsorbieren lassen. Bei einer Realisierung einer Festkörperanordnung der Sensibilisierungszelle ist man nicht mehr auf die kolloidalen TiO_2 -Schichten beschränkt, wodurch sich insbesondere das Kontaktierungsproblem vereinfacht.

6.2. Charakterisierung des Abscheideprozesses

Entladungscharakteristiken: Das reaktive Magnetron-Sputtern (RMS) ist ein bekanntes Verfahren, das zur Abscheidung von Schichten aus chemischen Verbindungen genutzt wird, sowohl in der Forschung als auch in der breiten industriellen Anwendung. Historisch gesehen wurde das Verfahren zuerst für optische Schichten und für Hartstoff- bzw. Verschleißschuttschichten eingesetzt [4]. In den letzten beiden Jahrzehnten wurden auch in stärkerem Maße Halbleiter- und Hochtemperatursupraleiterschichten mittels RMS hergestellt. Im Gegensatz zu der schon langen Anwendung des Verfahrens steht die unzureichende Kenntnis der Parameter, die die Schichteigenschaften, insbesondere von Halbleiterschichten beeinflussen und eine noch unzureichende theoretische Beschreibung des Prozesses.

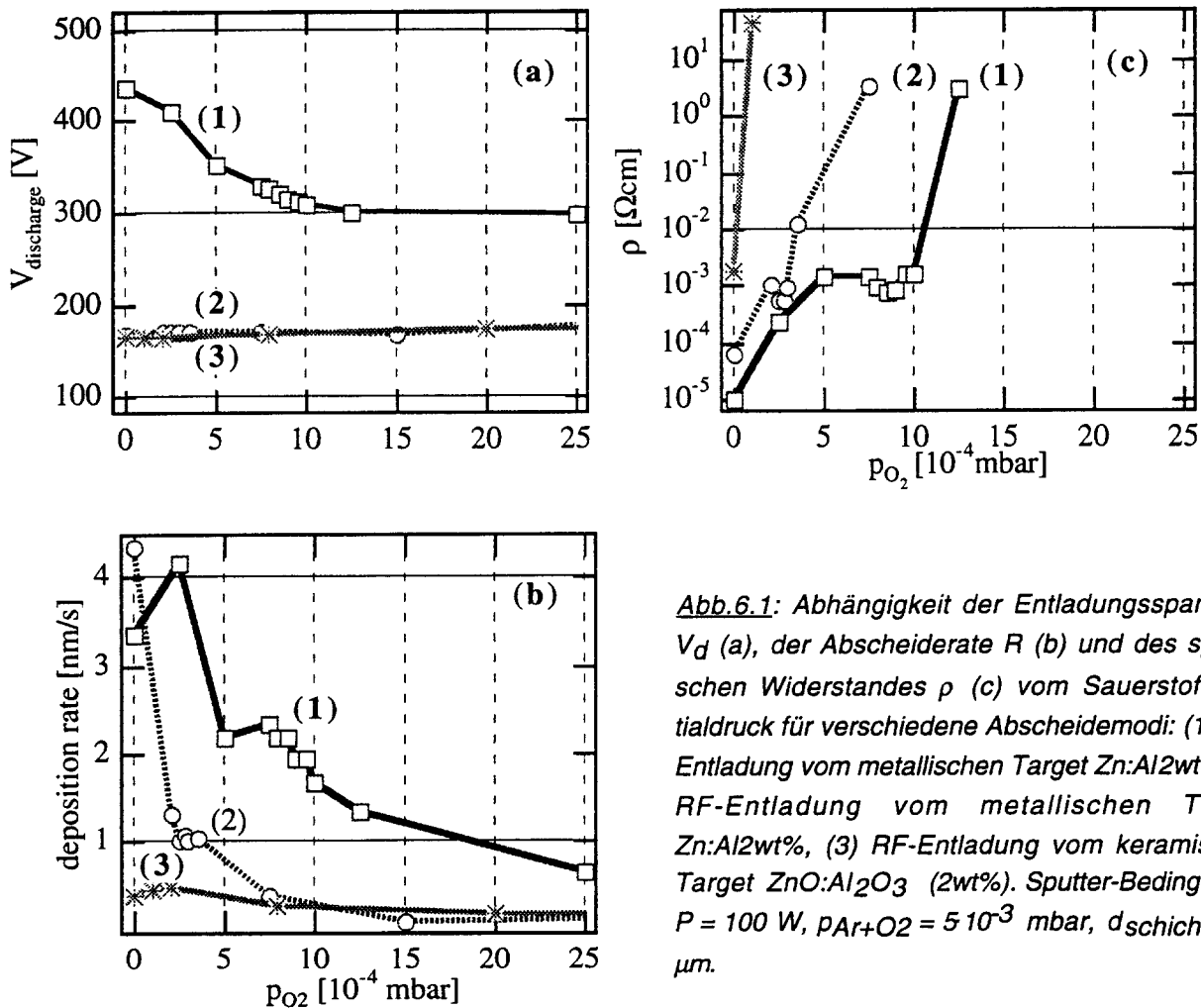


Abb.6.1: Abhängigkeit der Entladungsspannung V_d (a), der Abscheiderate R (b) und des spezifischen Widerstandes ρ (c) vom Sauerstoff-Partialdruck für verschiedene Abscheidemodi: (1) DC-Entladung vom metallischen Target Zn:Al2wt%, (2) RF-Entladung vom metallischen Target Zn:Al2wt%, (3) RF-Entladung vom keramischen Target ZnO:Al₂O₃ (2wt%). Sputter-Bedingungen $P = 100$ W, $p_{Ar+O_2} = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar, $d_{schicht} \approx 0.5$ μ m.

Nach dem Aufbau der Sputteranlage wurden deshalb zunächst die Entladungscharakteristiken für verschiedene Oxidtargets und Anregungsmoden untersucht, um die Prozesse im Plasma und bei der Schichtbildung besser verstehen zu können. Als Entladungscharakteristiken beim reaktiven Magnetron-Sputtern werden die Abhängigkeiten der Entladungsspannung (bei konstanter Leistung) und der

Abscheiderate vom Reaktivgaspartialdruck (hier p_{O_2}) bezeichnet. Diese Untersuchungen sind bereits im 2. und 3. Zwischenbericht dokumentiert. Für die Abscheidung von dotierten ZnO-Schichten sind diese Abhängigkeiten in Abb. 6.1 für verschiedene Targets und Anregungsmodi (DC/RF) dargestellt.

Die Entladung mit dem metallischen Target (ZnAl2wt%) zeigt eine deutliche Reduzierung der Entladungsspannung V_d und der Abscheiderate mit zunehmendem Sauerstoff-Partialdruck, bedingt durch einen erhöhten Sekundärelektronen-Emissionskoeffizienten und eine reduzierte Sputterrate für die oxidierte Targetoberfläche.

Im Falle der RF-Entladung vom metallischen oder oxidischen Target hat der O_2 -Partialdruck keinen Einfluß auf V_d , da, anders als bei der Gleichspannungsentladung, die RF-Entladung nur in geringem Maße von der Sekundärelektronenemission des Targets (die sich ändert, wenn das metallische Target oxidiert wird) abhängt. Aufgrund der höheren Ionisation in der RF-Entladung, bedingt durch die oszillierende Bewegung der Elektronen im RF-Feld, stellt sich eine deutlich geringere Gleichspannung für die Aufrechterhaltung der Entladung am Target ein als im DC-Fall. Diese große Differenz (etwa Faktor 2) in den Targetgleichspannungen, erklärt die geringeren Abscheideraten bei der RF-Abscheidung (siehe Abb.6.1b, Kurve 2), da die Sputterrate proportional ist der Targetgleichspannung V_d .

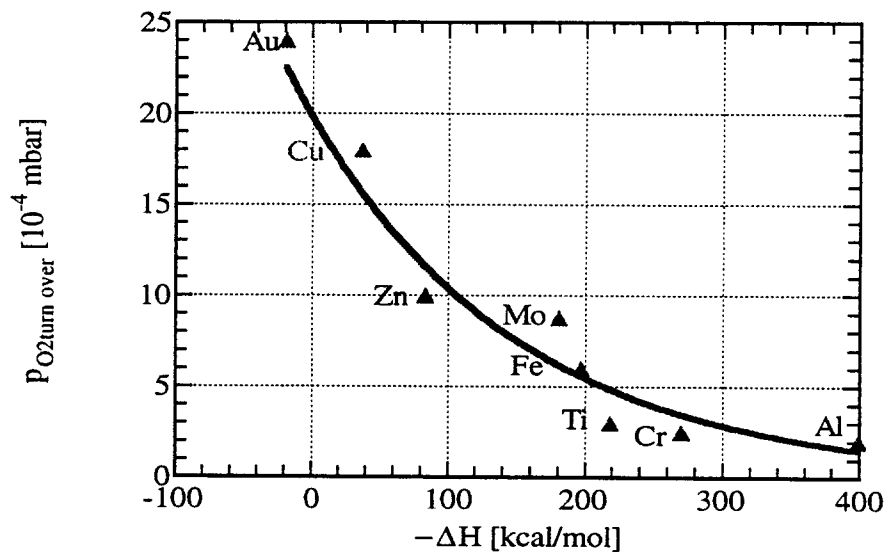


Abb.6.2: Abhängigkeit des Sauerstoff-Partialdrucks p_{O_2} -Umschlag bei dem der Umschlag metallisch/oxidisch erfolgt von der Bildungsenthalpie des entsprechenden Oxides.

Diese Untersuchungen zeigen, daß die RF-Entladung von einem metallischen ZnAl2wt%-Target bei diesen Abscheidebedingungen am besten geeignet ist, um niederohmige transparente Schichten herzustellen. Leider ist die Abscheiderate (bei gleicher ins Plasma eingekoppelter Leistung) etwa um den Faktor 2 niedriger als bei der Gleichspannungsentladung. Dieses Verhalten kann anhand der Plasmamparameter (siehe weiter unten) für diese beiden Entladungsmodi erklärt werden. Speziell ist in

der RF-Entladung das Plasmapotential höher und der Anteil an atomarem, d.h. reaktivem Sauerstoff ist ca. 5 mal höher als in der Gleichspannungsentladung.

In einer weiteren Arbeit [5] wurden die Entladungscharakteristiken in Ar/O₂-Gemischen für 9 verschiedene Targets (Al, Au, Cr, Cu, Fe, Mo, Pt, Ti, Zn) untersucht. Dabei ergab sich eine Abhängigkeit des Umschlagpunktes im Sauerstoff-Partialdruck vom metallischen zum oxidischen Targetzustand von der Bildungsenthalpie des entsprechenden Oxides (siehe Abb.6.2). Dieser Aspekt, der bisher nicht in den Modellen des reaktiven Sputterns berücksichtigt wurde, erlaubt es, die theoretische Beschreibung des reaktiven Magnetron-Sputterns zu verbessern.

Plasmacharakterisierung: Bei nicht plasmagestützten PVD-Verfahren sind Temperatur und Abscheiderate die wesentlichen Parameter der Schichtabscheidung. Mittels eines Plasmaprozesses kann das Schichtwachstum im Gegensatz hierzu durch den Fluß und Energie geladener Teilchen auf die wachsende Oberfläche beeinflusst werden. Es können so ZnO-Schichten mit hoher Textur und ohne zusätzliche Heizung hergestellt werden.

In Abb. 6.3 ist der Temperaturverlauf auf der Rückseite einer 150 µm dicken Glasplatte gezeigt. Diese stellt sich nach 20 min auf einen konstanten Wert um 100 °C ein, was weit unter dem Schmelzpunkt von 1975 °C für ZnO liegt. Eine Schichtdicke von 300 nm, wie für die Herstellung von Solarzellen üblich ist, wird für die DC-Abscheidung nach ca. 5 min und für die RF-Abscheidung nach ca. 10 min erreicht.

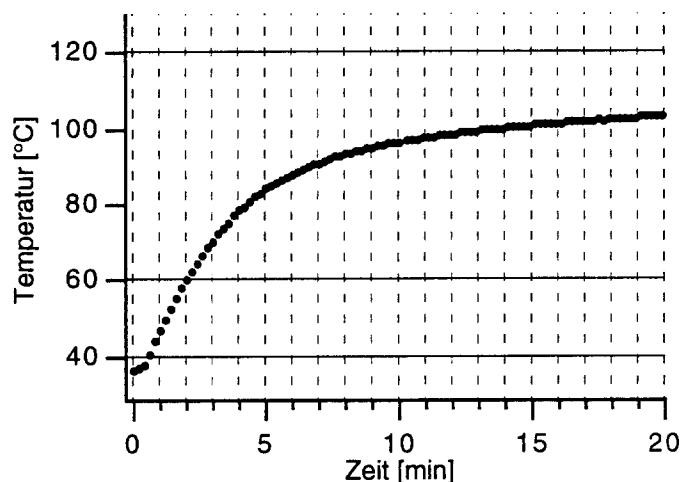


Abb. 6.3: Zeitlicher Temperaturverlauf auf der Rückseite einer 150 µm dicken Glasplatte während einer Abscheidung. (ZnAl-Target, RF 100W, 0.8 Pa, 10% O₂, Floatingpot.)

Sondenmessungen

Um Informationen über die Intensität des Flusses geladener Teilchen auf die wachsende ZnO-Oberfläche zu erhalten, sind Sondenmessungen im Plasma hilfreich. In diesem Fall wurden die Strom-Spannungs-Kennlinien einer planaren Sonde ausgewertet, wie sie in Abb. 6.44 gezeigt ist. Auf die negativ vorgespannte Sonde treffen im wesentlichen nur Ionen. Die Elektronen sehen vor der Sonde eine Potentialbarriere, die sie nicht überwinden können. Aus der Ionensättigungsstromdichte läßt sich die Ionendichte berechnen. Unter den in Abb. 6.4 gezeigten Bedingungen erhält man $j = 0.6 \text{ mA/cm}^2$ (entspricht $4 \cdot 10^{15}$ Teilchen/s cm^2). Bei einer Abscheiderate von 1 nm/s erhält man für ZnO eine Teilchenstromdichte von 10^{16} Teilchen/s cm^2 und liegt im Rahmen der Genauigkeit dieser Abschätzung in der gleichen Größenordnung.

Nimmt man an, daß die Ionen eine eindimensionale Maxwellverteilung haben, so folgt die Ionendichte aus:

$$n_{ion} = \frac{e \cdot j}{\sqrt{\frac{k_B T}{2\pi \cdot M_{ion}}}}$$

Für $T = 500 \text{ K}$ und mit der Ar-Masse erhält man dann eine Ionendichte von $n = 3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Bei einer Teilchendichte von $n_{Ar} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. (0.8 Pa) ist der Ionisierungsgrad somit $\text{ca. } 10^{-5}$.

Legt man an die Sonde ein positiveres Potential so wird der Elektronenstrom meßbar. Die Ionenstromdichte bleibt gleich. Nur ihre kinetischen Energie wird durch den geringeren Potentialabfall in der Randschicht kleiner. Das Floatingpotential ist erreicht, wenn der elektrische Strom verschwindet. An diesem Punkt treffen Ionen und Elektronen mit gleicher Stromdichte auf die Probe. Da sich die Ionenstromdichte im Vergleich zum stark negativen Potential nicht verändert hat, kann man den dort genannten Wert (0.6 mA/cm^2) auch für die Elektronenstromdichte am Floatingpotential annehmen. Im Kennlinienbereich des Elektronenanlaufs nimmt die Elektronenstromdichte exponentiell zu. Nähert man sich dem Plasmapotential so wird der Stromfluß durch die Anhebung des Plasmapotential begrenzt.

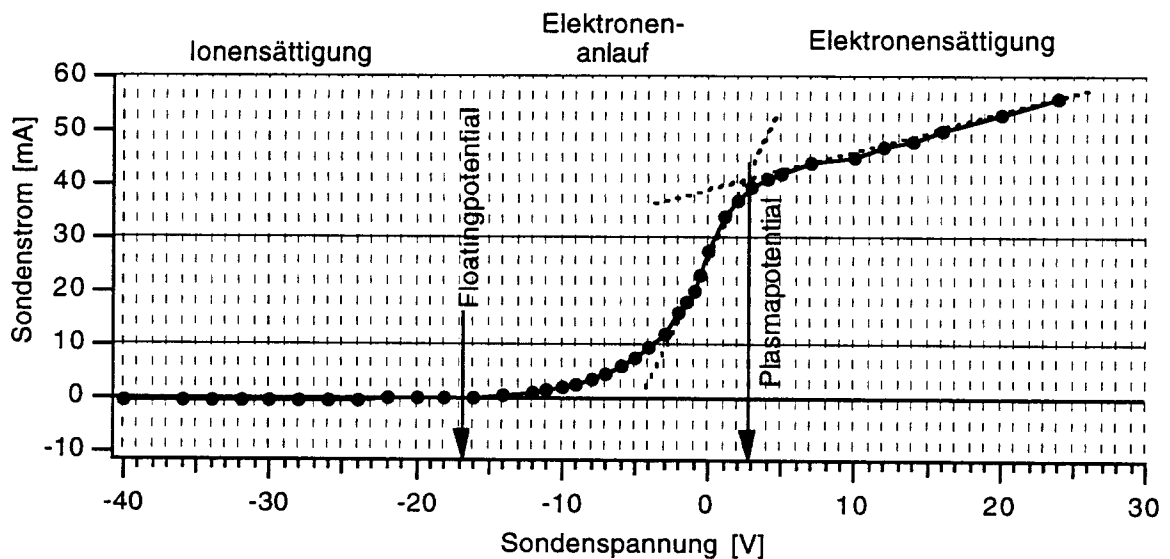


Abb. 6.4 IU-Kennlinie einer planaren Sonde mit 9 mm Durchmesser . (ZnAl-Target, DC 100W, 0.8 pa, 10% O₂)

Die Differenz zwischen Floating- und Plasmapotential läßt sich theoretisch ableiten zu:

$$V_{Plasma} - V_{Floating} = \frac{k_B T}{2e} \cdot \ln\left(\frac{M_{ion}}{2.3 M_{El}}\right)$$

Bei einer Differenz von ca. 20 V erhält man die Elektronentemperatur von 3.9 eV oder 45 000 K. Dieser hohe Wert ist typisch für Entladungplasmen. Die Ionen hingegen haben Temperaturen, welche nur geringfügig über der Raumtemperatur liegen.

Energiespektroskopie

Mit Hilfe des Plasmamonitors (PPM421) lassen sich die aus den Sondenkennlinien erhaltenen Plasmaparameter bestätigen. Weiterhin können hier noch Aussagen über die Art und die Energieverteilung der Ionen gemacht werden.

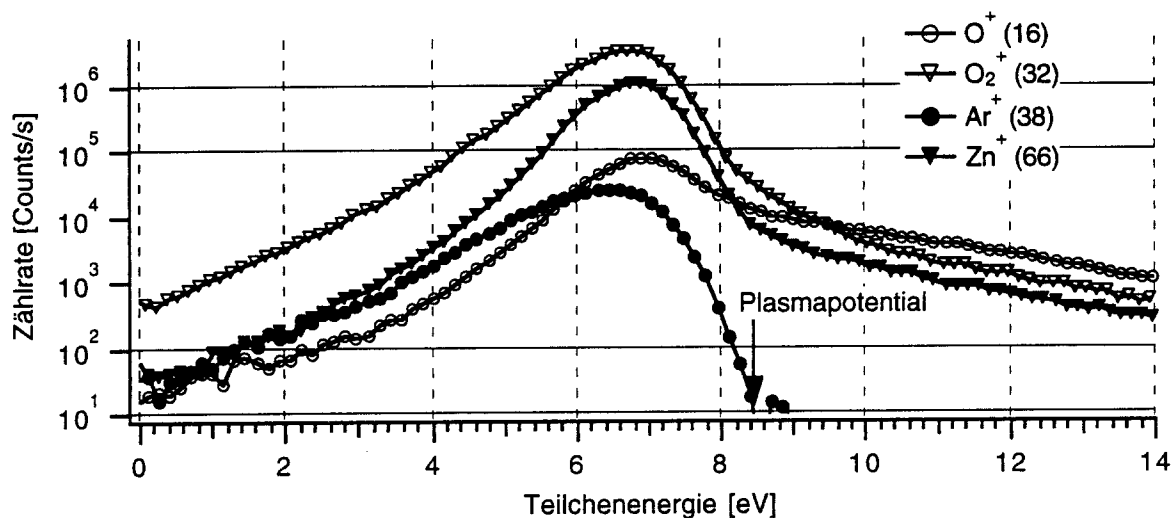


Abb. 6.5: Energieverteilungen positiver Ionen. Gezeigt ist die Energie mit der die Ionen auf ein Substrat treffen, welches sich auf einem Potential von -5 V befindet. (ZnAl-Target, DC 100W, 0.8 Pa, 9 % O₂)

Wie in Abb. 6.5 zu sehen, liegen die Maxima der Energieverteilung verschiedener Ionen bei der gleichen Energie. Sie wird durch den Potentialabfall vor dem Substrat bestimmt. Auffällig ist, daß bei allen an der Schichtbildung beteiligten Ionenarten die Energieverteilungen einen hochenergetischen Ausläufer haben. Diese hochenergetischen Teilchen können durch den Sputterprozeß am Target entstehen. Die Argonionen-Intensität hingegen fällt auf der hochenergetischen Seite stark ab. Die Energieverteilung der Argonionen wird durch den Potentialabfall in der Plasmarandschicht bestimmt. Nur die wenigsten Argonionen durchlaufen die gesamte Plasmavorschicht und haben so den gesamten Potentialabfall durchlaufen. Aus Abb. 6.55 läßt sich am Fuße der Argonionen-Intensität das Plasmapotential zu + 8.5 V bezogen auf das Substratpotential ablesen. Bezüglich des Erdpotentials sind dies + 3.5 V und liegt somit nahe bei dem durch die Sondenmessung bestimmten Wert (+ 2.5 V). Bei der Schichtabscheidung befindet sich das Substrat in der Regel auf Floatingpotential, welches unter diesen Bedingungen bei - 15 V liegt. Der maximale Energiegewinn in der Plasmarandschicht beträgt somit (3.5 V + 15 V) e = 18.5 eV.

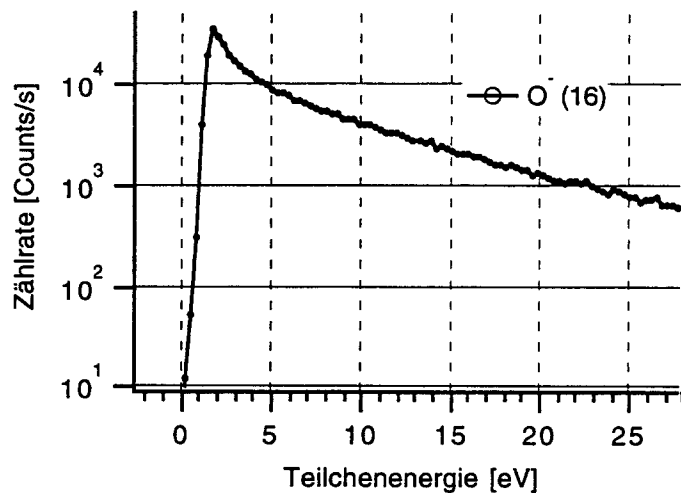


Abb. 6.6: Energieverteilung negativer Ionen. (ZnAl-Target, DC 100W, 0.8 Pa, 9 % O₂)

Neben positiven Ionen können im Plasma auch negative Ionen entstehen. Für die Entladung in Ar/O₂ wurden negative Sauerstoffionen beobachtet, wobei die Intensität des negativen molekularen Sauerstoffs eine Größenordnung unter der des atomaren liegt. Die negativen Ionen sehen vor dem Substrat, wie auch die Elektronen, einen Potentialwall. Am Substrat erwartet man somit nur den hochenergetischen Schwanz der tatsächlichen Energieverteilung der Ionen. Eine solche Verteilung ist in Abb. 6.6 zu sehen. Der schwache Intensitätsanstieg bei 0 bis 1 eV wird vermutlich durch das Transmissionsverhalten des Plasmonitors bestimmt.

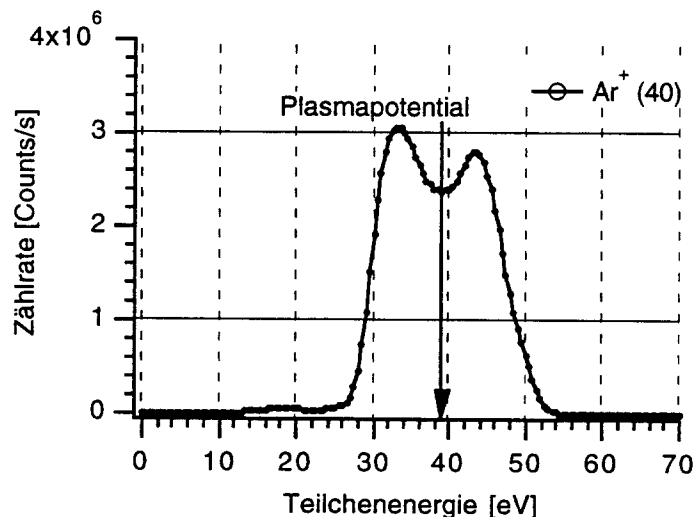


Abb. 6.7: Energieverteilung positiver Ionen für eine RF-Entladung (ZnOAl-Target, RF 100W, 0.4 pa, 0 % O₂, V_{Haube} = -6V)

Für RF-Entladungen, welche meist für die Heterostruktur-Herstellung benutzt werden, sieht die Energieverteilung der Ionen deutlich anders aus. Wie in Abb. 6.77 gezeigt, ist eine Doppelppeakstruktur

zu erkennen. Die Höhe des Potentialabfalles in der Plasmarandschicht ist zeitlich moduliert. Der Energiegewinn der Ionen in der Randschicht ist somit abhängig von der Phase des RF-Feldes bei der die Ionen in die Randschicht eintreten.

Das mittlere Plasmapotential wird aus einer mittleren Peaklage bestimmt und liegt hier bei ca. 40 V. Bei einem Floatingpotential von - 6 V beträgt der Potentialabfall vor einem floatendem Substrat ca. 46 V und liegt somit über den für eine DC-Entladung typischen Wert von 18.5 V. Dieser Unterschied könnte drastische Auswirkungen auf das Schichtwachstum haben, da in diesem Bereich auch die Sputterschwellenergie liegt.

6.3. Schichteigenschaften

Elektrische und optische Eigenschaften: Neben den elektronischen Eigenschaften der Heterogrenzfläche in einer Solarzelle sind auch die elektronischen und optischen Eigenschaften der ZnO-Schicht von wesentlicher Bedeutung. Gefordert ist eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich und eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Der Vergrößerung der Ladungsträgerkonzentration sind grundlegende physikalische Grenzen gesetzt. Wie in Abb. 6.8 dargestellt, sinkt die Transmission im nahen infraroten Bereich auf null ab. Diese Absorption wird durch die freien Ladungsträger verursacht und verschiebt sich nach dem Modell des harmonischen Oszillators für höhere Ladungsträgerkonzentration weiter in den sichtbaren Spektralbereich. Aus der Theorie erhält man für die optischen Konstanten für einen harmonischen Oszillator:

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e^* \left(\omega^2 + \frac{1}{\tau^2} \right)} \quad \epsilon_2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e^* \omega \tau \left(\omega^2 + \frac{1}{\tau^2} \right)}$$

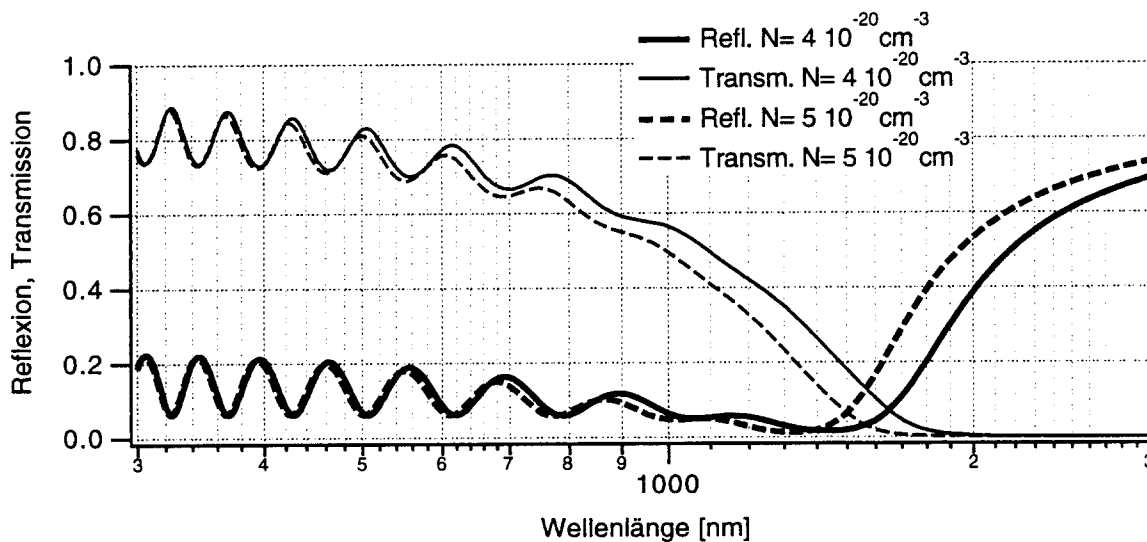


Abb. 6.8: Simulierte Transmissions und Reflexions Spektren einer 680 nm Schicht auf Quarzglas für ein Elektronengas, welches sich wie ein harmonischer Oszillator verhält. Simulationsparameter: $\epsilon_\infty=4$, $t=10$ ps , $m_e^*=0.3 m_e$

Abb. 6.8 zeigt die Simulation optischer Messungen mit Parametern, die für eine ZnO:Al-Schicht zu erwarten sind. Die beiden Simulationen unterscheiden sich in der Ladungsträgerkonzentration.

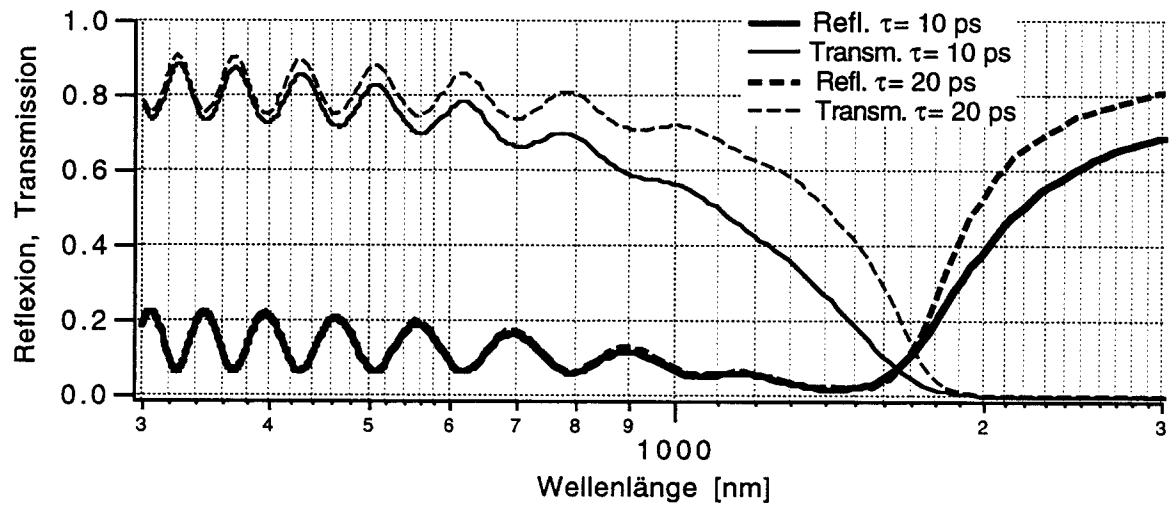


Abb. 6.9: Simulierte Transmissions- und Reflexions-Spektren einer 680 nm Schicht auf Quarzglas für ein Elektronengas, welches sich wie ein harmonischer Oszillator verhält. Simulationsparameter: $\epsilon_{\infty}=4$, $N=4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $m_e^*=0.3 m_e$

Eine Variation der Stoßzeit t ist in Abb. 6.9 dargestellt. Das Minimum der Reflexion bleibt bei ca. 1500 nm unverändert. Die Transmission vergrößert sich mit der Stoßzeit im sichtbaren Bereich. Im Infraroten vergrößert sich die Reflexion mit der Stoßzeit.

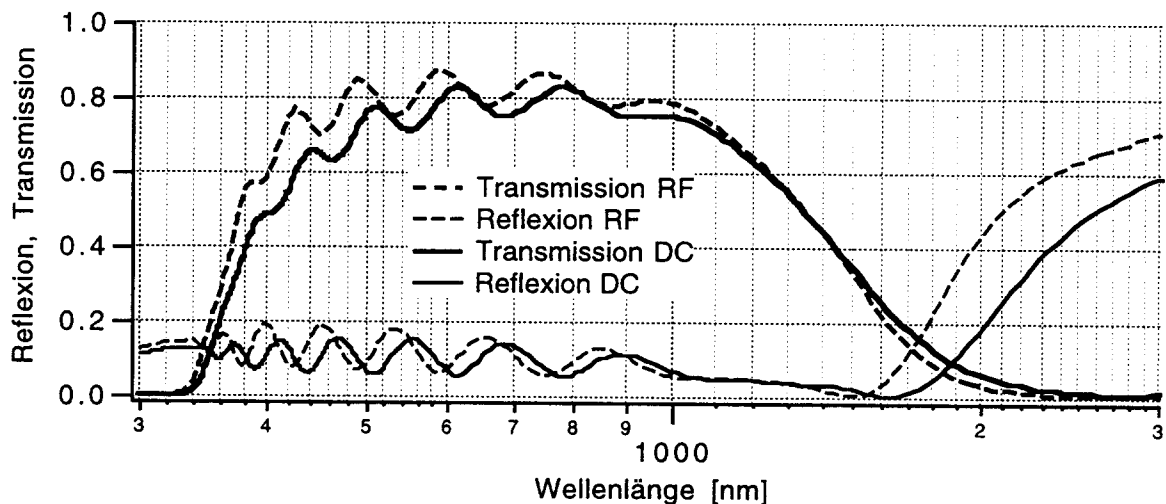


Abb. 6.10: Transmission und Reflexion von ZnO:Al Schichten. Abgeschieden mit DC (ZnAl-Target, 100W, 0.4 Pa, 17 % O₂) und RF (ZnAl-Target, 100W, 0.4 Pa, 6 % O₂)

Transmissions- und Reflexionsmessungen von ZnO:Al-Schichten sind in Abb. 6.10 gezeigt. Versucht man Parameter für den harmonischen Oszillator zu wählen, so daß die gemessenen Verläufe wiedergegeben werden, so läßt sich die Reflexion recht gut simulieren. Die Transmission der Schichten ist im Bereich 1000 bis 2000 nm aber größer als vom harmonischen Oszillator. Die Erklärung dieses für Solarzellen positiven Effektes ist noch nicht bekannt.

Vergleicht man die Reflexion im infraroten mit den Simulationen, so muß die RF-Schicht ein größeres N/m_e^* haben als die DC-Schicht.

Auch die bandkanten-nahe Absorption der Schichten zwischen 300 und 600 nm hängt deutlich von dem verwendeten Abscheidungsverfahren ab. Die mit RF abgeschiedenen Schichten zeigen eine deutlich geringere Absorption und sind somit besser als Fensterschicht für eine Solarzelle geeignet.

Um ein schichtdickenunabhängiges Maß für die Absorption zu erhalten, muß aus den optischen Messungen die dielektrische Funktion bestimmt werden. Verwendet man das Modell Schicht/Substrat so erhält man aus die in Abb. 6.11 gezeigten Verläufe.

Das ϵ_2 , welches die Absorption bestimmt, ist im hochenergetischen Bereich (2 bis 3 eV) für die DC-Schicht erwartungsgemäß sehr viel größer. Die Energie des Nulldurchganges von ϵ_1 wird als Plasmafrequenz bezeichnet und ist für den harmonischen Oszillator charakteristisch für die Ladungsträgerkonzentration. Aus den oben erwähnten Gleichungen erhält man unter Vernachlässigung der Stoßzeit (Fehler <1%):

$$N \approx \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_e^* \omega^2 (\epsilon_1 = 0)}{e^2}$$

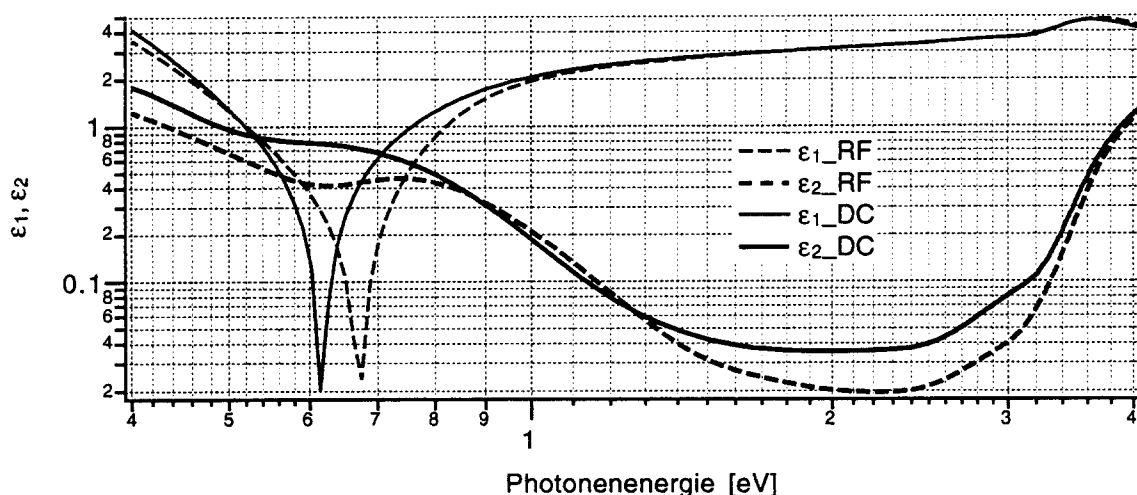


Abb. 6.11: Dielektrische Funktion von ZnO:Al-Schichten. Abgeschieden mit DC (ZnAl-Target, 100W, 0.4 Pa, 17 % O₂) und RF (ZnAl-Target, 100W, 0.4 Pa, 6 % O₂). ϵ_2 ist auf der niederenergetischen Seite des Nulldurchganges negativ. Zur logarithmischen Auftragung ist der Betrag von berechnet worden.

Für die DC-Schicht erhält man so ($h\omega(\epsilon_1=0)=0.61$ eV) $3.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und für die RF-Schicht ($h\omega(\epsilon_1=0)=0.67$ eV) $4.0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Trend wird durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt. Auch hier wird wieder deutlich, daß die RF-Schicht besser für die Solarzelle geeignet ist.

Grenzflächenbeeinflussung: Am Modellsystem ZnO/c-Si wurden Untersuchungen durchgeführt, die zum Ziel hatten, den Anteil der UV-Strahlung für die Grenzflächenschädigung zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden Si-Proben nur der optischen Strahlung des Entladungsplasmas während einer simulierten ZnO-Abscheidung ausgesetzt, indem verschiedene Filter (SiO_2 , ZnO, a-Si:H u.a.) mit Absorptionskanten vom UV bis in das Sichtbare vor die Si-Scheibe gesetzt wurden. Dabei zeigte es sich, daß schon eine ZnO-Filterschicht ($E_g=3,4$ eV) ausreicht, um den Strahlenschaden (der in dieser Anordnung nur durch die optische Strahlung entsteht) im wesentlichen zu vermeiden. Das heißt, daß während einer ZnO-Abscheidung auf blankes Si (ohne Pufferschicht) nur die Anfangsphase zur Schädigung der Grenzfläche führt, da nach Erreichen einer bestimmten ZnO-Dicke diese Schicht selbst als UV-Filter wirkt und außerdem die Ionen aus dem Plasma von der Grenzfläche abhält, da deren Reichweite nur wenige Nanometer beträgt.

Diese ersten Ergebnisse belegen auch, daß eine wesentliche Rolle von Pufferschichten, die für Dünnschichtsolarzellen auf CuInSe(S)_2 eingesetzt werden (CdS , SnO_2 , In_2S_3 usw.) die Abschirmung von UV-Strahlung und niederenergetischen Ionen während der ZnO-Abscheidung durch Sputterprozesse ist. Diese am Modellsystem ZnO/c-Si gewonnenen ersten Ergebnisse sind natürlich systematisch auszubauen und insbesondere auch auf die interessanten Dünnschichtzellen (CuInSe(S)_2) zu erweitern.

Daraus läßt sich jedoch jetzt schon ableiten, daß ein wesentliches Ziel der Optimierung der FKS eine strahlenschadensarme Prozeßführung, zumindestens in der Anfangsphase des Schichtwachstums beim Magnetron-Sputtern sein muß.

Eine Alternativvariante stellt ein Niedertemperatur-Abscheideverfahren dar, das Strahlenschäden im wesentlichen vermeidet, z.B. remote plasma-CVD-Verfahren.

6.4. Solarzellen mit Heteroemittern

Absorber c-Si: Gemeinsam mit L. Elstner (Abteilung Photovoltaik, Berlin-Adlershof) wurden Solarzellen auf einkristallinem Silizium mit ZnO-Schichten als Heteroemittern hergestellt. Bordotierte Siliziumscheiben ($\langle 100 \rangle$, $1 \Omega\text{cm}$, $\varnothing 76$ mm) wurden mit einer Oxidmaske in $2 \times 2 \text{ cm}^2$ große Solarzellen strukturiert. Unmittelbar vor der ZnO-Abscheidung erfolgte eine Vorbehandlung der Si-Substrate in folgenden Varianten:

- Überätzung in verdünnter HF ($\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:100$) zur Entfernung des Restoxides
- Sulfurierung der Si-Oberfläche ($(\text{NH}_4)_2\text{S}:\text{H}_2\text{O}=20:100$, 60°C , 15 min)

- CdS-Beschichtung ($d \approx 20 \text{ nm}$) des Siliziums durch chemische Badabscheidung (analog der CdS-Beschichtung von CuInS_2).

Die ZnO-Abscheidung durch reaktives Magnetronputtern wurde ebenfalls variiert:

- 300 nm dicke ZnO:Al-Einfachschicht ($\rho \approx 1 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$), DC-Abscheidung
- 300 nm dicke ZnO:Al-Einfachschicht ($\rho \approx 1 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$), RF-Abscheidung
- Doppelschicht: 50 nm ZnO-Schicht ($\rho \approx 1 \Omega\text{cm}$), 300 nm ZnO:Al-Schicht ($\rho \approx 1 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$).

Anschließend wurde die ZnO-Schicht auf die Zellengröße von $2 \times 2 \text{ cm}^2$ strukturiert und für die Stromableitung ein Al-Grid von etwa 500 nm Dicke aufgedampft.

Die besten Solarzellen mit ca. 5 % Wirkungsgrad hatten die sulfurierte Si-Oberfläche und eine ZnO:Al-Einfachschicht. Die Leerlaufspannung lag bei ca. 270 mV, also deutlich unter der Leerlaufspannung von Hochleistungs-Si-Solarzellen mit pn-Übergang (600-700 mV). Die anderen Oberflächenbehandlungen lieferten drastisch niedrigere Leerlaufspannungen von nur einigen 10 mV, was interpretiert werden kann durch eine höhere Grenzflächenzustandsdichte. Die Kurzschlußströme waren für die verschiedenen Vorbehandlungen vergleichbar. Die Doppelschichten wiesen deutlich niedrigere Kurzschlußströme auf. Eine Messung der Bahnwiderstände für alle Varianten zeigte, daß die Einfachschichten hinreichend niedrige Bahnwiderstände ($R_B \leq 1 \Omega$) hatten. Die Doppelschichten wiesen demgegenüber ca. 100 bis 500mal höhere Bahnwiderstände auf, bedingt durch eine zu dicke hochohmige ZnO-Schicht und/oder einen zu hohen spezifischen Widerstand.

Absorber CuInS_2 : Zur Solarzellenherstellung wurden auf $17 \times 50 \text{ mm}^2$ großen Glassubstraten Heterostrukturen $\text{Mo/CuInS}_2/\text{CdS/ZnO/ZnO:Al/Al}$ präpariert. Die CuInS_2 -Schicht (Dicke ca. $2.5 \mu\text{m}$) war durch Koverdampfen (siehe auch die Ausführungen zum CuInS_2 in diesem Bericht) hergestellt worden. Vor dem Aufbringen der ZnO-Schicht war durch Ätzen in wässriger KCN-Lösung (10%) die störende Fremdphase CuS entfernt worden. Die als Pufferschicht wirkende CdS-Schicht (Dicke ca. 20 nm) wurde unmittelbar vor dem Bestäuben mit ZnO durch chemische Badabscheidung aufgebracht. Vervollständigt wurden die Zellen durch ein Grid aus Ni/Al. Auf jedem Glassubstrat von $17 \times 50 \text{ mm}^2$ wurden durch Ritzen mit dem Skalpell kleine Zellen von ca. $6 \times 13 \text{ mm}^2$ Breite abgetrennt, die separat gemessen wurden (IU-Kennlinien unter etwa AM1-Beleuchtung). Auf diese Art und Weise konnte die laterale Homogenität der Zellen getestet werden.

Die Prozeduren für die Präparation der CdS-Schicht und der ZnO-Doppelschicht lehnten sich an die für Solarzellen auf der Basis des Absorbermaterials CuInSe_2 an.

Die besten präparierten Zellen hatten Leerlaufspannungen von ca. 600 mV, das ist etwa 100 mV weniger als früher von Scheer für CuInS_2 berichtet. Die Kurzschlußströme lagen im erwarteten Bereich. Problematisch war eine zunächst völlig unzureichende Reproduzierbarkeit der Zellenparameter, die durch Optimierung der Absorberabscheidung jedoch beseitigt wurde.

Leitfähigkeit und Schichtdicke der ZnO-Schicht scheinen keinen Einfluß auf die Solarzellen-Kenngrößen zu haben; unabdingbar ist jedoch die CdS-Pufferschicht. Weglassen dieser Schicht führt zu einer drastischen Reduzierung der Leerlaufspannung.

Aus dieser Beobachtung und den Untersuchungen zur Grenzflächenbeeinflussung durch die ZnO-Abscheidung (siehe Abschnitt 6.3.) kann man schließen, daß das Wechselspiel zwischen Pufferschicht und ZnO-Abscheidung wesentlich den Heteroübergang und damit die Solarzeleigenschaften beeinflusst.

Vorgesehen sind deshalb Untersuchungen zum Ionen- und Elektronenbeschuß während der ZnO-Abscheidung, da diese Parameter die Grenzfläche und das ZnO-Wachstum stark beeinflussen.

6.5. Ausblick

Die in den letzten 3 Jahren im Rahmen des Projektes durchgeführten Forschungsarbeiten haben entscheidend zum Verständnis sowohl des Schichtabscheidungsprozesses (Rolle der Anregungsart des Plasmas, Einfluß des Sauerstoffpartialdruckes und der Targetart auf die für die Anwendung wesentlichen Schichteigenschaften spezifischer Widerstand und optische Transmission) als auch der Problematik der Wechselwirkung zwischen Fenster- und Kontaktschicht einerseits und Pufferschicht und Absorberschicht andererseits bei der Erzeugung von Heterokontakten auf CuInS_2 und Silizium beigetragen. Insbesondere wurden erste Experimente zur Aufklärung des Einflusses des Plasmas (UV-Strahlung und energetischer Teilchenbeschuß) auf die Eigenschaften des Heteroübergangs durchgeführt.

Ausgehend von den bisherigen Untersuchungen sind 4 Themenkomplexe in Zukunft intensiv zu bearbeiten:

- Optimierung der Schichtabscheidung hinsichtlich Schichtwiderstand, optischer Transparenz und Abscheiderate. Dazu sind diese Schichtparameter als Funktion der Substrattemperatur, des Substratpotentials und des Anregungsmodus zu bestimmen. Bei der Anregung ist insbesondere eine Kombination aus Gleich- und HF-Wechselspannung von Interesse, da dann die Vorteile beider Verfahren - hohe Abscheiderate bei DC; hoher atomarer, d.h. reaktiver Sauerstoffanteil bei RF-Anregung - miteinander verbunden werden können.
- Erforschung des Wechselspiels von Absorberschicht, Pufferschicht und Kontakt- und Fensterschicht am System $\text{CuInS}_2/\text{ZnO}$. Hierbei wird insbesondere der Einfluß des Substratpotentials und des Abscheidedruckes untersucht. In diesem Zusammenhang ist auch die Eignung anderer transparenter leitfähiger Oxidschichten (ITO, SnO_2) als Heterokontakte zu prüfen.
- Modellhafte Aufklärung der Wirkungsmechanismen bei der Strahlenschadenentstehung beim reaktiven Magnetron-Sputtern von ZnO-Schichten auf einkristallinem Silizium. Dieses Modellsystem wurde gewählt, da das Absorbermaterial einkristallines Silizium sehr gut bekannt und charakterisiert und außerdem die Passivierung der Si-Grenzfläche sehr gut untersucht ist. Für diese Experimente soll auch versucht werden, ZnO mittels Plasma-CVD (eventuell remote-Plasma) herzustellen, da bei diesem Prozeß wesentlich niedrigere Teilchenenergien auftreten, so

daß eine geringere Strahlenschädigung der Heterogrenzfläche zu erwarten ist. Mittels eines remote-PECVD-Prozesses ist es sogar denkbar, die UV-Bestrahlung der Substrate drastisch zu reduzieren, indem die zu beschichtenden Substrate nicht in direkter Sicht zum Plasma angeordnet werden ("Beschichtung um die Ecke"). Das ist möglich, da die Lebensdauer der reaktiven Spezies (Zn^* , O^* , O_2^*) hinreichend lang sind, um sie mit dem Gasstrom vom Anregungsbereich (Plasma) zum Abscheidebereich (Substrat) zu transportieren. Darüber hinaus zeichnen sich PECVD-Verfahren durch hohe Abscheideraten aus, was für eine perspektivische technologische Anwendung von Vorteil wäre.

- Plasmaanalytische Charakterisierung (optische Emission, Energie- und Massenanalyse der Spezies aus Plasma und vom Target, Bestimmung des Plasmapotentials) der reaktiven Magnetronenentladung von verschiedenen Targets (Zn, Zn:Al, ZnO, ZnO:Al, ZnO:Al₂O₃) in Ar/O₂-Gemischen als Funktion der Entladungsparameter (Anregungs-Modus, Druck usw.). Diese Ergebnisse sollen mit den Untersuchungen unter Punkt 1-3 korreliert werden, um das mikroskopische Verständnis der Prozesse zu verbessern.

6.6 Literatur:

- [1] K. Wakisaka, M. Taguchi, T. Sawada, M. Tanaka, T. Matsuyama, T. Matsuoka, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi and Y. Kuwano, Proc. 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Las Vegas, Nevada, USA, October 7-11, 1991, IEEE Publ. Serv., p. 887.
- [2] M. Grätzel, Comm. Inorg. Chem., 12 (1991) 93.
- [3] B. O'Regan and M. Grätzel, Nature, 353 (1991) 737.
- [4] W.D. Westwood, in M. H. Francombe & J. L. Vossen (ed.), Physics of Thin Films, Academic Press, Boston, 1989, p. 1.
- [5] K. Ellmer and R. Mientus, Proc. 4th Int. Symp. on Trends and New Appl. in Thin Films/11th Conf. on High Vacuum, Interfaces and Thin Films, Dresden, March, 1994, DGM Informationsgesellschaft mbH, Oberursel, p. 131.

Photoleitfähige Polymere

Abschlußbericht betreffend den Zeitraum 1.4.1990 bis 30.6.1994

A.Eckhardt, V.Herden, T.Wollny und W.Schnabel

(Hahn-Meitner-Institut Berlin)

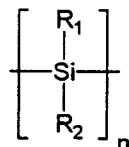
E.Brynda, V.Cimrova, J.Pfleger, I.Kminek und S.Nespurek,

(Institut für Makromolekulare Chemie der Tschechischen Akademie der Wissenschaften, Prag)

1. Einleitung

Gewisse organische Substanzen werden unter der Einwirkung von Licht photoleitend und lassen sich daher in technischen Prozessen einsetzen. Erwähnt sei hier die Verwendung in elektrographischen Speichersystemen und in photovoltaischen Zellen. Unter den organischen Materialien zeichnen sich die Polymeren besonders dadurch aus, daß sie sich im allgemeinen gut verarbeiten lassen. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf die Herstellung von dünnen Folien und Oberflächenbeschichtungen.

Die wesentlichen Anforderungen an polymere Photoleiter sind: minimale Dunkelleitfähigkeit, hohe Quantenausbeute der Ladungsträgerbildung und hohe Ladungsträgerbeweglichkeit. Diese Anforderungen werden von den bisher bekannten polymeren Photoleitern in unbefriedigender Weise erfüllt, so daß in verschiedenen Laboratorien Untersuchungen über neuartige Polymere durchgeführt werden. Zu diesen Polymeren gehören auch die Polysilane [1-4], die in Rahmen dieses Projekts in verschiedener Hinsicht eingehend untersucht worden sind. Bei den Polysilanen handelt es sich um Polymere der allgemeinen Struktur:



Die Hauptkette besteht aus Siliziumatomen und die Seitengruppen sind Alkyl- oder Arylgruppen. Polysilane besitzen interessante Eigenschaften. Sie unterscheiden sich von den aus Kohlenstoffketten aufgebauten Polymeren durch die Konjugation der die Si-Atome bindenden σ -Elektronen, d.h. die σ -Elektronen der Si-Atome sind in einem gewissen Ausmaß delokalisiert. Aufgrund der σ -Konjugation absorbieren Polysilane Licht im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 400 nm recht stark, verhalten sich optisch nicht-linear und sind photoleitend. Polysilane sind Lochleiter. Im Falle des Polymethylphenylsilans, PMPSi, beträgt die Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu \approx 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, d.h. sie ist um einige Größenordnungen höher als im Falle industriell verwendeter photoleitender Polymerer wie Polyvinylkarbazol ($\mu \approx 10^{-10} - 10^{-11} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Der Verwendung von Polysilanen steht im Prinzip entgegen, daß sie keine ausreichende Strahlenbeständigkeit besitzen.

Sie erleiden unter der Einwirkung von Licht Hauptkettenabbau, was die Verschlechterung verschiedener physikalischer Eigenschaften zur Folge hat. Außerdem ist die Quantenausbeute der Ladungsträgerbildung $\Phi(\text{LT})$ recht gering ($\Phi(\text{LT}) \approx 1\%$ bei $F = 1 \times 10^7 \text{ Vm}^{-1}$). Aufgrund dieser Randbedingungen ergeben sich hinsichtlich der technischen Einsetzbarkeit von Polysilanen die folgenden Fragen, die im Rahmen dieses Projekts bearbeitet worden sind: Läßt sich die Quantenausbeute der Ladungsträgerbildung erhöhen, und läßt sich die Strahlenbeständigkeit von Polysilanen verbessern? Hinsichtlich dieser Fragestellung boten sich grundsätzlich zwei Verbesserungsmöglichkeiten an: 1) Die chemische Modifizierung und 2) Die Verwendung von Additiven. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen gingen von diesen beiden Möglichkeiten aus. Bei der Modifizierung wurden, ausgehend vom Polymethylphenylsilan, unter Beibehaltung der Hauptkettenstruktur chemische Veränderungen in den Seitengruppen vorgenommen. Dabei stellte sich die Frage, ob die Veränderungen am fertigen Polymeren, d.h. nach der Polymerisation, oder bereits vor der Polymerisation, d.h. am Monomeren vorzunehmen sind. Bezüglich der Verwendung von Additiven ging es darum, Auswahlprinzipien zu erkennen um geeignete Substanzen zu finden, mit denen optimale Eigenschaftsänderungen zu erreichen sind.

2. Chemische Modifizierung von Polysilanen

2.1. Substitution aromatischer H-Atome am Polymethylphenylsilan

Bei der chemischen Modifizierung wurde so vorgegangen [5], daß zunächst ein Teil der Phenylgruppen des Polymeren chlormethyliert wurde und nach Transformation der Chlormethylgruppen in Aldehydgruppen durch Umsetzung der letzteren mit verschiedenartigen Reaktanden unterschiedliche Substituenten eingeführt wurden. Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der substituierten Polymeren. Der Substitutionsgrad betrug ungefähr 15 %, und die mittlere Molmasse lag zwischen 17.000. und 22.000 g mol^{-1} . Abb.1 zeigt die optischen Absorptionsspektren einiger substituiertes Polysilane und auch das Spektrum des unsubstituierten Polymethylphenylsilans.

Tabelle 1. Partiell substituierte Polymethylphenylsilane [5]

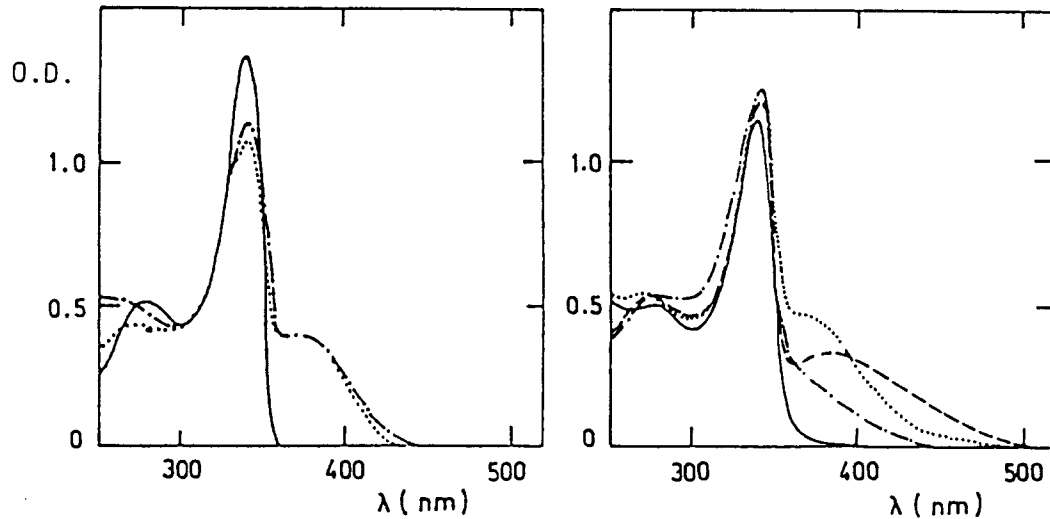
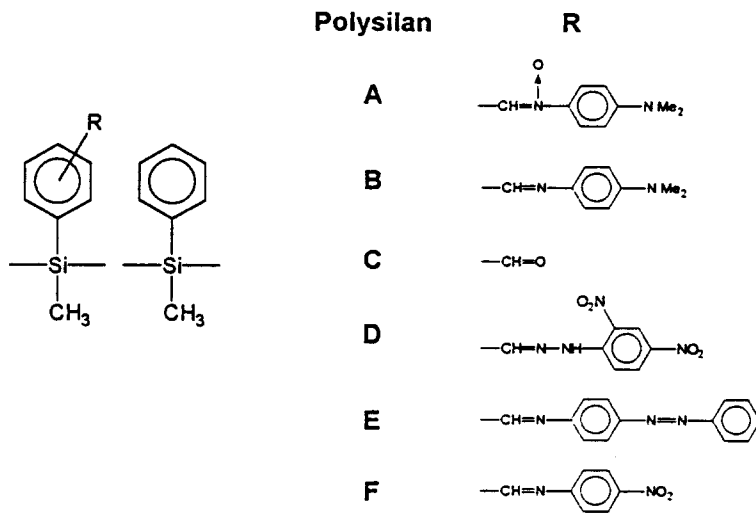


Abb.1. Optische Absorptionsspektren von Polymethylphenylsilanen, aufgenommen mit THF-Lösungen [5]. (a) —, PMPSi, ···, A, - · - ·, B. (b) —, C, - - -, D, ···, E, - · - ·, F

2.1.1. Eigenschaften der substituierten Polysilane

2.2.1.1. Strahlenbeständigkeit

Die Polymeren A, B, D, E und F, die π -konjugierte Seitengruppen enthalten, sind wesentlich strahlenbeständiger als das unsubstituierte Polymethylphenylsilan [5]. Das Polymere C ist zwar strahlenbeständiger als das unsubstituierte Polymere, jedoch wesentlich strahlenempfindlicher als die anderen Polymeren. Die Ergebnisse von Fluoreszenzmessungen weisen darauf hin, daß die Zunahme der Strahlenbeständigkeit wahrscheinlich durch Energietransfer vom Polysilan zu den chromophoren Gruppen der Substituenten bewirkt wird.

2.1.1.2 Quantenausbeute der Ladungsträgerbildung

Wie man der Tab. 2 entnimmt ist die Quantenausbeute der Ladungsträgerbildung $\Phi(\text{LT})$ im Falle des unsubstituierten Polymeren, PMPSi, bei $\lambda_{\text{inc}} = 254$ nm etwa so groß wie im Falle des Polyvinylkarbazols [6]. Die Einführung von Substituenten, die Elektronenakzeptorgruppen besitzen, bewirkt eine Zunahme von $\Phi(\text{LT})$ im Vergleich zum unsubstituierten Polysilan. Dies gilt für die substituierten Polysilane C, D, E und F. Im Falle der Polymeren A und B, die Dimethylaminophenylgruppen enthalten, die als Lochfänger wirken können, sind dagegen die $\Phi(\text{LT})$ -Werte niedriger als im Falle des PMPSi. Bemerkenswert ist die Abhängigkeit von $\Phi(\text{LT})$ von der Wellenlänge: bei $\lambda_{\text{inc}} = 355$ nm sind die $\Phi(\text{LT})$ -Werte generell niedriger als bei der kürzeren Wellenlänge $\lambda_{\text{inc}} = 254$ nm. Interessant ist ferner, daß auch bei $\lambda_{\text{inc}} = 405$ nm, wo nur die Substituentengruppen und nicht die Polysilan-Chromophoren Licht absorbieren, Ladungsträger gebildet werden. Die Quantenausbeute ist hier allerdings sehr niedrig.

$\Phi(\text{LT})$ hängt sowohl im Falle des PMPSi als auch bei den substituierten Polysilanen von der elektrischen Feldstärke ab. Diese Abhängigkeit kann mit Hilfe der Onsager-Theorie erklärt werden, nach der zur Ausbildung des Photostroms nur Ladungsträger beitragen, die dem Entstehungskäfig entkommen sind, d.h. die Höhe der Quantenausbeute wird durch die Konkurrenz dieser beiden Prozesse (Rekombination und Entkommen) bestimmt. Mit wachsender el. Feldstärke nimmt die Entkommenswahrscheinlichkeit und damit $\Phi(\text{LT})$ zu.

Abb.2 zeigt eine doppelt logarithmische Auftragung von $\Phi(\text{LT})$ als Funktion der el. Feldstärke. Die ausgezogenen Kurven wurden mit Hilfe der Onsager-Theorie berechnet.

2.1.1.3. Ladungsträgerbeweglichkeit

Die Ladungsträgerbeweglichkeit in den substituierten Polysilanen ist wesentlich geringer als im unsubstituierten Polymethylphenylsilan [7]. Dies ist aus Abb.3 ersichtlich. Sie zeigt typische, hier für die Polysilane PMPSi und Polymer D geltende, doppelt logarithmische Auftragnungen der Beweglichkeit μ als Funktion der el. Feldstärke.

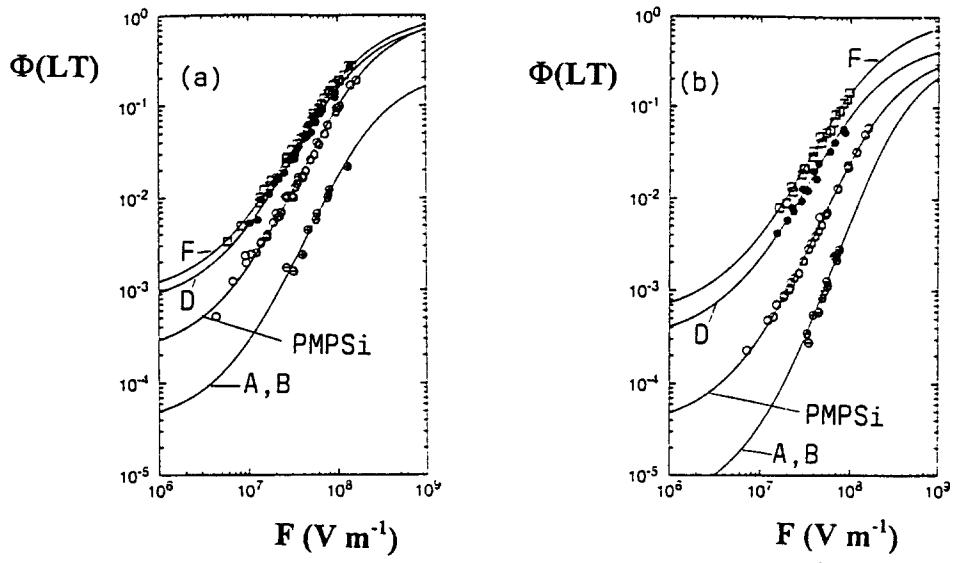


Abb 2. $\Phi(LT)$ als Funktion der elektrischen Feldstärke [6]

Tab.2. Quantenausbeute der Ladungsträgerbildung $\Phi(LT)$ bestimmt nach der elektrophotographischen Methode bei der Feldstärke $F = 3 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$ [6]

Polymer	$\Phi(LT)$		
	$\lambda_{inc} = 254 \text{ nm}$	$\lambda_{inc} = 355 \text{ nm}$	$\lambda_{inc} = 405 \text{ nm}$
PMPSi	0,010	0,002	
A	0,0018	0,0003	
B	0,0018	0,0003	
C	0,024	0,010	
D	0,024	0,012	0,005
E	0,025	0,002	0,0002
F	0,031	0,020	0,006
PVK *	0,010	0,007	

* Polyvinylkarbazol

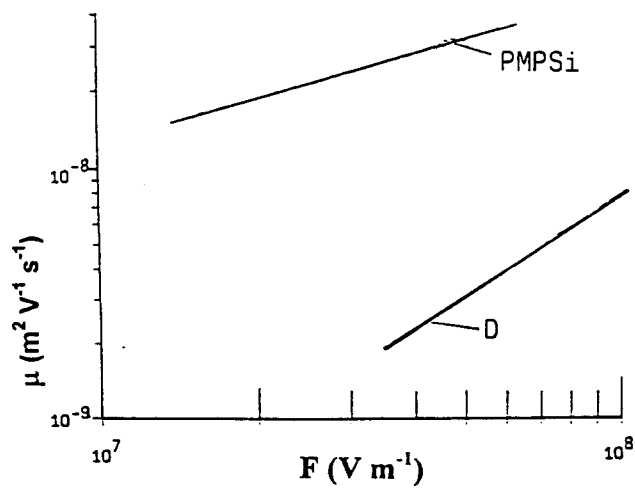
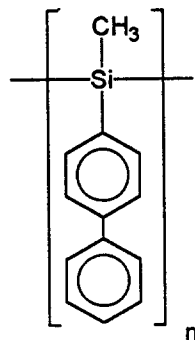


Abb.3. Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von der elektrischen Feldstärke für das unsubstituierte Polysilan PMPSi und das substituierte Polysilan D [7]

2.2. Synthese modifizierter Polysilane durch Polymerisation und Copolymerisation verschiedener Dichlorsilane

Polysilane der Struktur



wurden mit Hilfe der Wurtz-Methode durch Polymerisation von Biphenylmethyldichlorsilan erhalten [11]. Letzteres wurde durch Grignard-Reaktion aus Biphenylbromid und Methyltrichlorsilan hergestellt. Ferner wurden mit Hilfe der Wurtz-Methode auch statistische Copolymere aus Biphenylmethyldichlorsilan und Methylphenyldichlorsilan synthetisiert [8]. Das Comonomerenverhältnis ließ sich beliebig durch Wahl des Konzentrationsverhältnisses der Monomeren in der Reaktionsmischung variieren.

2.2.1. Eigenschaften von Polybiphenylmethyilsilan und Copolymeren aus Methylphenyl- und Biphenylmethyilsilan

2.2.1.1. Strahlenbeständigkeit

Die Substitution eines Wasserstoffatoms am Phenylring beim PMPSi bewirkt eine Erhöhung der Strahlenbeständigkeit [9]. Ein Maß für letztere ist die Quantenausbeute der Hauptkettenspaltung $\Phi(S)$. Der Vergleich der in Tabelle 3 präsentierten $\Phi(S)$ -Werte zeigt, daß die Bestrahlung der beiden Polymeren sowohl im rigiden Zustand als auch in Lösung zu ähnlichen Ergebnissen führt: PMPSi wird effektiver abgebaut als PBMSi. Interessant ist die hohe Strahlenempfindlichkeit der Polysilane bei Bestrahlung in Lösung. In der festen Matrix werden offensichtlich die meisten Brüche von Bindungen in der Hauptkette durch Rekombination der primär entstandenen Radikale geheilt.

Tabelle 3. Quantenausbeute der Hauptkettenspaltung [9]

Polymer	$\Phi(S)$	
	Film	THF-Lösung
PMPSi	0,016	0,51
PBMSi	0,009	0,37
PDHSi *	0,022	0,73

* Polydihexylsilan

2.2.1.2 Quantenausbeute der Ladungsträgerbildung

Hinsichtlich der Abhängigkeit der Quantenausbeute $\Phi(LT)$ von der el. Feldstärke verhält sich Polybiphenylmethyilsilan ähnlich wie Polymethylphenylsilan [8]. Im Falle des PBMSi ist die

Elektronenfallen sind als die Phenylgruppen des PMPSi. Dies liegt vermutlich daran, daß das π -Elektronensystem der Biphenylgruppe räumlich weiter ausgedehnt ist als das der Phenylgruppe und daß die Elektronenaffinität der Biphenylgruppe größer als die der Phenylgruppe ist: $EA_{\text{Biphenyl}} = 0,15$ eV, $EA_{\text{Benzol}} = -1,15$ eV.

Tab.4. Quantenausbeute der Ladungsträgerbildung bei 23°C und $F = 1 \times 10^8 \text{ V m}^{-1}$ [8]

Polysilan	λ (nm)	$\Phi(\text{LT})$ (photon $^{-1}$)
PBMSi	254	0,16
PBMSi	330 - 360	0,10
PMPSi	254	0,06
PMPSi	330 -360	0,03

Im Falle der statistischen Copolymeren aus Methylphenylsilan, MPSi, und Biphenylmethylsilan, BMSi, wird die Quantenausbeute $\Phi(\text{LT})$ mit zunehmenden Anteil an BMSi größer: $\Phi(\text{LT})$ nimmt annähernd linear mit dem Molenbruch γ_{BMSi} zu. ($\gamma_{\text{BMSi}} = [\text{BMSi}]/([\text{BMSi}] + [\text{MPSi}])$).

2.2.1.3 Ladungsträgerbeweglichkeit

In PBMSi ist die Ladungsträgerbeweglichkeit μ ungefähr eine Größenordnung niedriger als in PMPSi. Das zeigt die Abb.4, in der die Feldstärkeabhängigkeit von μ für beide Polymeren dargestellt wird. Die Ursache für die starke Abnahme der Beweglichkeit ist vermutlich die im Vergleich zur Phenylgruppe stärkere Polarisierbarkeit der Biphenylgruppe. Sie bewirkt eine Art self-trapping im Falle des PBMSi. Dafür spricht auch die höhere Aktivierungsenergie von μ bei $F = 0$ im Falle des PBMSi: $E_{a,0} = 0,28$ eV (PMPSi) und $E_{a,0} = 0,36$ eV (PBMSi).

Im Falle der Copolymeren beobachtet man eine Abnahme von μ mit steigendem γ_{BMSi} . Die relative Abnahme von μ entspricht dem Molanteil von BMSi im Copolymeren: $\Delta\mu/\mu_{\text{PMPSi}} \propto \gamma_{\text{BMSi}}$ [9].

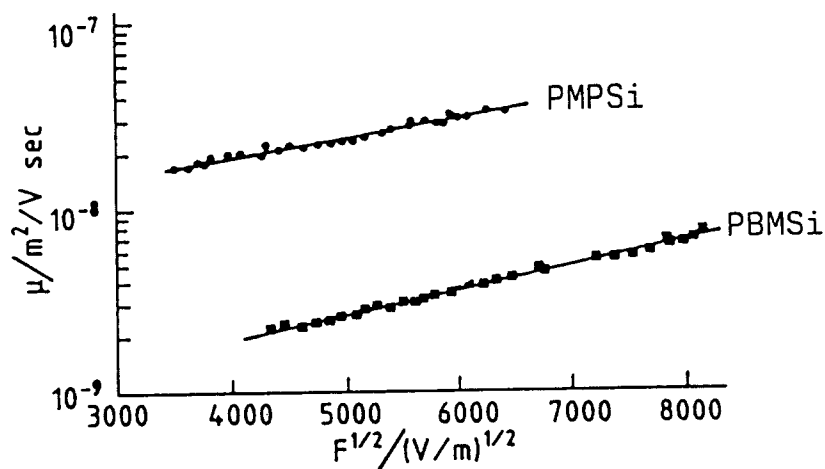


Abb.4. Die Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von der elektrischen Feldstärke für PMPSi und PBMSi bei $T = 295 \text{ K}$ [8]

3. Die Dotierung von Polymethylphenylsilan mit Elektronenakzeptoren

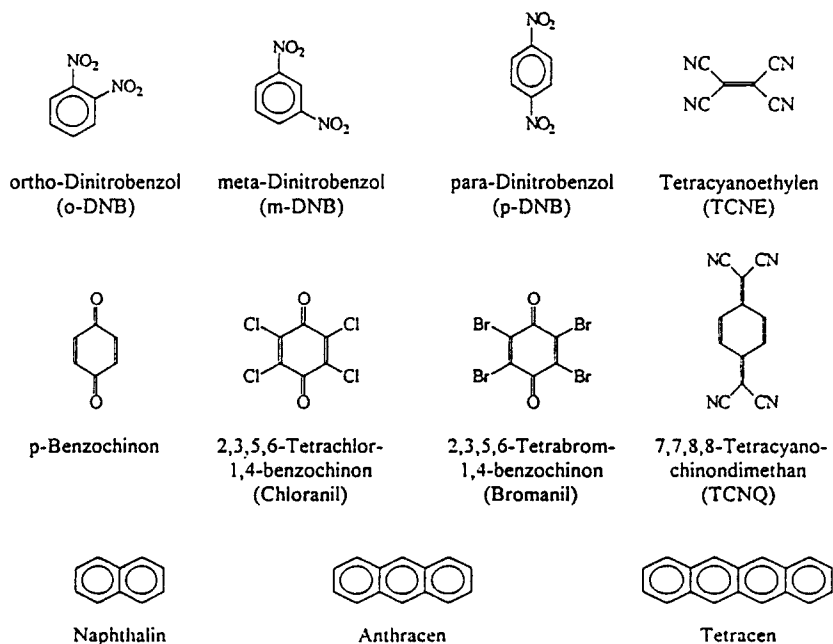
3.1. Die Auswahl geeigneter Dotierungsmittel

Die bisher zur Erklärung der Photoleitfähigkeit in Polysilanen und anderen polymeren Photoleitern entwickelten Modellvorstellungen über den Mechanismus des Ladungstransports gehen davon aus, daß sich Löcher oder Elektronen hüpfenderweise durch die ungeordnete Polymermatrix bewegen (hopping transport model) [10, 11]. Die Ladungsträger werden temporär an Transportzentren (transporting sites) lokalisiert. Bei den Polysilanen werden Löcher durch das System transportiert, und es wurde versucht, die Driftgeschwindigkeit der Löcher durch Zusatz von Lochfängern (hole trapping substances) auf der Basis von Aminen zu beeinflussen [12-14]. Dabei zeigte sich, daß die Beweglichkeit μ durch das Additiv nicht verändert wird, wenn dessen Oxidationspotential gleich dem des Polysilans ist, und daß μ erniedrigt wird, wenn das Oxidationspotential des Additivs niedriger als das des Polysilans ist. Mit Hilfe von Lochfängern lassen sich demnach die Photoleitereigenschaften der Polysilane nicht verbessern. Es galt daher zu untersuchen, inwieweit Elektronenfänger zur Eigenschaftverbesserung verwendet werden könnten. Ausgehend von der Idee, daß durch Bereitstellung zusätzlicher Elektronenfallen die Quantenausbeute $\Phi(LT)$ erhöht wird, ergab sich die Frage, in welcher Weise dann die Beweglichkeit μ beeinflußt würde. Im folgenden wird bezüglich dieser Frage über den Einsatz von Elektronenfängern unterschiedlicher Polarität und unterschiedlicher Elektronenaffinität berichtet.

3.2 Der Einfluß der Polarität des Dotierungsmittels auf Ladungsträgerausbeute und -beweglichkeit

Die meisten untersuchten Elektronenfänger erhöhen zwar die Quantenausbeute $\Phi(LT)$, bewirken aber gleichzeitig eine Erniedrigung der Beweglichkeit μ [15, 16]. Andersartig verhalten sich die halogenierten Benzochinone Chloranil und Bromanil, deren Strukturformeln in Tab. 5 gezeigt werden.

Tabelle 5. Verwendete Dotierungsmittel.



Zusätze dieser Substanzen, deren Dipolmoment Null ist, zu PMPSi, bewirken die Zunahme sowohl von $\Phi(LT)$ als auch von μ . Dies ist aus den Abb. 5(a) und (b) ersichtlich. Abb.5(a) zeigt eine doppelt logarithmische Auftragung von $\Phi(LT)$ als Funktion der el. Feldstärke F , und Abb.5(b) enthält Auftraguungen von $\log \mu$ als Funktion von $F^{1/2}$ gemäß der durch Gill modifizierten Poole-Frenkel-Gleichung:

$$\mu = \mu_0 \exp[-(E_0 - \beta F^{1/2})/kT_{\text{eff}}] \quad (1)$$

$1/T_{\text{eff}} = 1/T - 1/T_0$, T : absolute Temperatur, μ_0 , β and T_0 : Materialkonstanten.

Zu bemerken ist, daß die in den Abb.5(a) und (b) dargestellten Additiv-Effekte bis zu einer Additiv-Konzentration von etwa 3 mol-% der Konzentration proportional sind. Dieser Wert markiert ungefähr die Löslichkeitsgrenze.

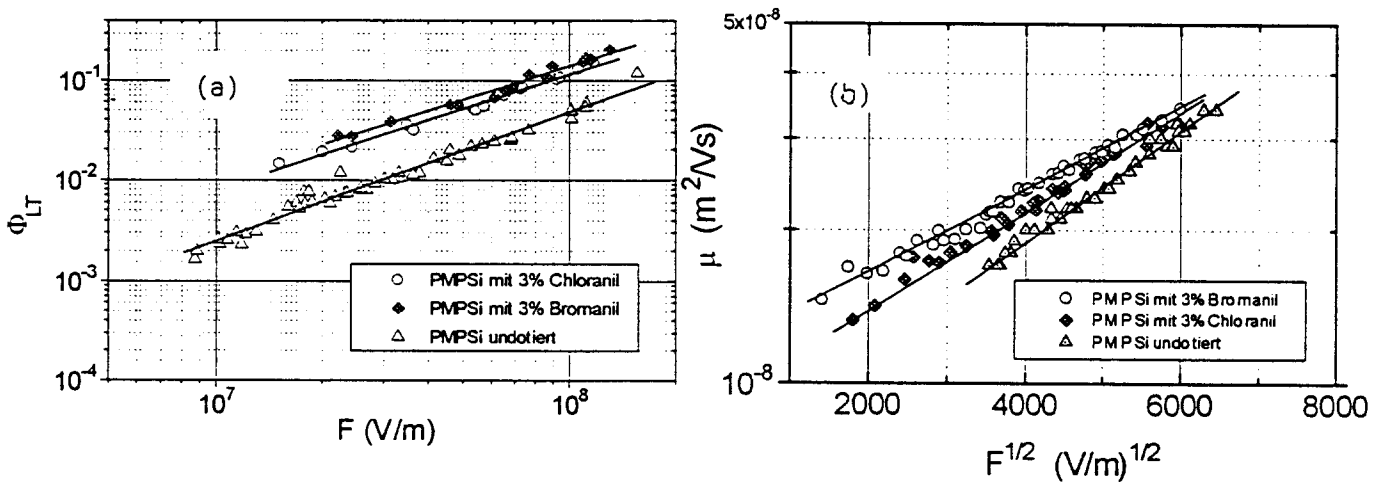


Abb.5. Einfluß von Chloranil und Bromanil auf (a) die Quantenausbeute der Ladungsträgerbildung $\Phi(LT)$ und (b) die Ladungsträgerbeweglichkeit μ in PMPSi bei $T = 295$ K [16].

Systematische Untersuchungen mit den drei isomeren Dinitrobenzolen o-, m- und p-Dinitrobenzol ergaben [17], daß nur die Dotierung mit p-Dinitrobenzol zu einer Erhöhung von μ führt. Zusätze von o- und m-Dinitrobenzol bewirken eine Abnahme von μ . Aus der Tab.6 ist der Zusammenhang zwischen dem Dipolmoment p des Zusatzes und der Beweglichkeit μ deutlich ersichtlich. Aus dieser Tabelle geht auch hervor, daß $\Phi(LT)$ mit zunehmender Elektronenaffinität des Additivs größer wird. Dieser Aspekt wird im nächsten Abschnitt noch eingehender behandelt.

Tab.6. Der Einfluß des Dipolmoments ρ und der Elektronenaffinität EA der Dinitrobenzole auf die Quantenausbeute $\Phi(\text{LT})$ und die Ladungsträgerbeweglichkeit μ [17]. System: PMPSi/DNB (3 mol-%)

Additiv	ρ (D)	EA (eV)	$\Phi(\text{LT})^a$ (photon^{-1})	μ^a ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
p-DNB	0,0	0,7	$7,0 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-8}$
m-DNB	0,3	0,3	$1,5 \times 10^{-3}$	$9,0 \times 10^{-9}$
o-DNB	0,6	0,0	$2,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-9}$
ohne			$1,2 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-8}$

^a $F = 2 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$; $T = 295 \text{ K}$

3.3. Der Einfluß der Elektronenaffinität des Dotierungsmittels auf Ladungsträgerausbeute und -beweglichkeit

Zur Untersuchung gelangten die in Tab.7 zusammengestellten unpolaren Verbindungen (Dipolmoment $\rho \approx 0 \text{ D}$) [9]. Wie man der Abb.6(a) entnimmt, bewirkt der Zusatz in allen Fällen eine Erhöhung der Quantenausbeute $\Phi(\text{LT})$. Tab.7 enthält auch die bei der Feldstärke $6 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$ gemessenen $\Phi(\text{LT})$ -Werte. Man erkennt, daß $\Phi(\text{LT})$ mit wachsender Elektronenaffinität zunimmt. Eine Ausnahme scheint TCNE zu bilden, aber diese Verbindung ist nicht stabil, sondern reagiert mit dem PMPSi.

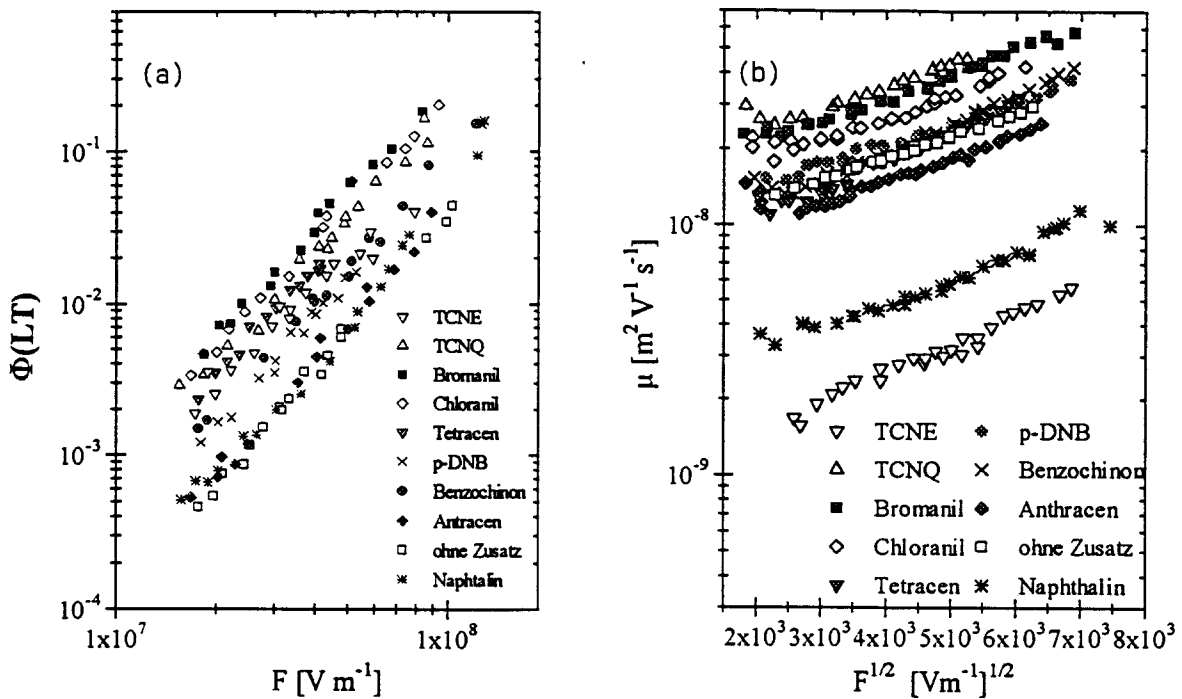
Tab.7. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute $\Phi(\text{LT})$ von der Elektronenaffinität der Additive. System PMPSi/ Additiv(3 mol-%), $T = 295 \text{ K}$. $F = 6 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$ [9]

Additiv	EA (eV) ^a	$\Phi(\text{LT})$ (photon^{-1})	Additiv	EA (eV) ^a	$\Phi(\text{LT})$ (photon^{-1})
Naphthalin	-0,3	$2,9 \times 10^{-2}$	Tetracen	1,0	$2,9 \times 10^{-2}$
ohne		$2,1 \times 10^{-2}$	Chloranil	1,3	$1,2 \times 10^{-1}$
Anthracen	0,5	$2,7 \times 10^{-2}$	Bromanil	1,4	$1,6 \times 10^{-1}$
p-DNB	0,7	$5,6 \times 10^{-2}$	TCNQ	1,7	$9,9 \times 10^{-1}$
p-Benzochinon	0,7	$7,9 \times 10^{-2}$	TCNE	2,2	$7,2 \times 10^{-1}$

^a nach G.Briegleb, Angew.Chem. 76, 326 (1964)

Bemerkenswert ist, daß auch die Dotierung von PMPSi mit Fulleren (C_{60}) eine Erhöhung der Quantenausbeute um den Faktor 5 bewirkt.

Was die Ladungsträgerbeweglichkeit anbetrifft, so verhalten sich die in Tab.7 aufgeführten Verbindungen recht unterschiedlich. Abb. 6(b) zeigt die entsprechenden Poole-Frenkel-Auftragungen. TCNE und Naphthalin erniedrigen μ um etwa eine Größenordnung, und Tetracen und Anthracen sind ohne wesentlichen Einfluß auf μ . Die anderen Verbindungen bewirken eine beachtliche Zunahme von μ . Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Ladungsträgerbeweglichkeit mit steigender Elektronenaffinität zunimmt.



**Abb.6. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute $\Phi(LT)$ (a) und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ (b) von der elektrischen Feldstärke [9].
System: PMPSi/Additiv(3 mol-%), $T = 295 K$**

Zusammenfassung

Durch chemische Modifizierung und durch Beimischen von Additiven lassen sich die Photoleitereigenschaften von Polymethylphenylsilan wesentlich verbessern. Die Substitution aromatischer H-Atome durch Phenylgruppen oder Nitro- und Dinitrophenylgruppen (Substitutionsgrad ca. 15 %) bewirkt eine starke Erhöhung der Quantenausbeute der Ladungsträgererzeugung $\Phi(LT)$. Damit einhergehend ist eine Erhöhung der Resistenz gegen UV-Strahlen. Allerdings bewirkt die Substitution eine erhebliche Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit μ . Die Beimischung niedermolekularer Verbindungen (bis zu 3 mol-%) führt zur signifikanten Erhöhung sowohl der Quantenausbeute $\Phi(LT)$ als auch der Ladungsträgerbeweglichkeit μ , sofern die Additive unpolar sind (Dipolmoment gleich Null) und außerdem eine hohe Elektronenaffinität besitzen. Dies ist das Ergebnis systematischer Untersuchungen über die Abhängigkeit von $\Phi(LT)$ und μ vom Dipolmoment und von der Elektronenaffinität der Additive. Die experimentell erhaltene Abhängigkeit von $\Phi(LT)$ und μ von der elektrischen Feldstärke und der Temperatur entspricht den auch für andere Photoleiter geltenden Gesetzmäßigkeiten. Die Zunahme von $\Phi(LT)$ mit der elektrischen Feldstärke lässt sich mit Hilfe der Onsager-Theorie erklären. Die Temperatur- und Feldabhängigkeit von μ lässt sich formal mit der durch Gill modifizierten Poole-Frenkel-Gleichung beschreiben und auf der Basis des "trap-controlled hopping -Modells" von Bäßler interpretieren.

Literatur

- [1] R.D.Miller und J.Michl, Chem.Rev. 89, 1359 (1989)
- [2] R.G.Kepler, J.M.Zeigler, L.A.Harrah und S.R.Kurtz, Phys.Rev. B 35, 2818 (1987)
- [3] M.A.Abkowitz, M.Stolka, R.J.Weagley, W.M.McGrane und F.E. Knier, Electronic Transport in Polysilylenes, Advances in Chemistry Series 224, Am.Chem.Soc., Washington D.C. (1990) p. 467
- [4] M.Fujino, Chem.Phys.Lett. 136, 451 (1987)
- [5] I.Kminek, E.Brynda und W.Schnabel, Eur.Polym.J. 27,1073 (1991)
- [6] V.Cimrova, I.Kminek, S.Nespurek und W.Schnabel, Synth.Met. 64. 271 (1994)
- [7] J.Pfleger, I.Kminek, S.Nespurek und W.Schnabel, IEEE Trans.Electr.Insul. 27, 856 (1992)
- [8] A.Eckhardt, N.Yars, T.Wollny, S.Nespurek und W.Schnabel, Ber.Bunsenges.Phys. Chem. 98, 853 (1994)
- [9] A.Eckhardt, Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, Fachbereich Chemie (1995)
- [10] P.M.Borsenberger und H.Bäßler, Phys.Stat.Sol., (a) 170, 291 (1992)
- [11] H.Bäßler, Phys.Stat.Sol., (b) 175, 15 (1993)
- [12] A.M.Abkowitz, Phil. Mag. B, 65, 817 (1992)
- [13] A.M.Abkowitz und M.Stolka, J.Inorg.Organometal.Polym. 1, 487 (1991)
- [14] Y.Yokoyama und M.Yokoyama, Solid State Commun. 73, 199 (1990)
- [15] E.Brynda, S.Nespurek und W.Schnabel, J.Chem.Phys. 175, 459 (1993)
- [16] A.Eckhardt, V.Cimrova, S.Nespurek und W.Schnabel, J.Inf.Rec.Mats. 21, 705 (1994)
- [17] A.Eckhardt, V.Herden, S.Nespurek und W.Schnabel, Phil.Mag. B, 71, 239 (1995)

Veröffentlichungen

1. I.Kminek, E.Brynda und W.Schnabel
Modification of poly(methylphenyl silane) by the attachment of π -conjugated substituents. Synthesis and photochemical studies
Eur.Polym.J. 27,1073 (1991)
2. V.Cimrova, I.Kminek, S.Nespurek und W.Schnabel
Charge carrier photogeneration in poly(methylphenyl silylene) and its derivatives with π -conjugated side groups
Synth.Met.64. 271 (1994)
3. J.Pfleger, I.Kminek, S.Nespurek und W.Schnabel,
Photoconductivity in polysilanes with attached π -conjugated chromophores
IEEE Trans.Electr.Insul. 27, 856 (1992)
4. Kminek, S.Nespurek, E.Brynda, J.Pfleger, V.Cimrova und W.Schnabel
Poly(methylphenyl silylene) derivatives as photoconductors
Collect.Czech.Comm. 58, 2337 (1993)
5. A.Eckhardt, N.Yars, T.Wollny, S.Nespurek und W.Schnabel
Photoconductivity of poly(biphenylmethyl silylene)
Ber.Bunsenges.Phys. Chem. 98, 853 (1994)
6. E.Brynda, S.Nespurek und W.Schnabel
Photoconductivity of doped poly(methylphenyl silane)
J.Chem.Phys. 175, 459 (1993)
7. A.Eckhardt, V.Cimrova, S.Nespurek und W.Schnabel
Untersuchungen zur Photoleitfähigkeit dotierter Polysilane
J.Inf.Rec.Mats. 21, 705 (1994)
8. A.Eckhardt, V.Herden, S.Nespurek und W.Schnabel
Photoconductivity poly(methylphenyl silylene) doped with dinitrobenzenes
Phil.Mag. B, 71, 239 (1995)
9. C.Peinado, T.Wollny und W.Schnabel
On the degradation of polysilanes in solution
Int.J.Radiat.Appl. Instrum., Part C, Radiat.Phys.Chem. 40, 101 (1992)
10. E.Brynda, I.Koropecy, I.Kminek, S.Nespurek und W.Schnabel
Photoelectrical properties of Langmuir-Blodgett films of poly(methylphenyl silane)s
Polym.Adv.Techn. 5,257 (1994)
11. A.Eckhardt, S.Nespurek und W.Schnabel
Generation of ionic species by photolysis of polysilylenes in dilute solutions
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 98, 1325 (1994)
12. V.Cimrova, S.Nespurek, R.Kuzel und W.Schnabel
Electrode-limited photoinjection at metal/polymer interface
Synth.Met. 67, 103 (1994)