

**Präparation von  
Bismutsulfid-Absorberschichten  
für Dünnschichtsolarzellen  
mittels physikalischer Gasphasenabscheidung**

Dissertation

zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik der  
Johannes Gutenberg-Universität in Mainz



JOHANNES GUTENBERG  
UNIVERSITÄT MAINZ

**Sebastian ten Haaf**  
geboren in Leverkusen

Institut für Physik  
Mainz, 2013

1. Berichterstatter: *aus Datenschutzgründen entfernt*  
2. Berichterstatterin: *aus Datenschutzgründen entfernt*  
Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2013

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Physik der Photovoltaik</b>	<b>3</b>
1.1 Grundlagen der Halbleiterphysik . . . . .	3
1.2 Solarzellen . . . . .	10
1.3 Halbleiter-Heterogrenzflächen . . . . .	18
<b>2 Stand der Forschung an Bismutsulfid</b>	<b>27</b>
2.1 Bismutsulfid im Verbundprojekt PINET . . . . .	27
2.2 Vorarbeiten zu Bismutsulfid . . . . .	29
<b>3 Präparation von Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Dünnschichten</b>	<b>35</b>
3.1 UHV-Depositionssystem . . . . .	35
3.2 Depositionsmethoden . . . . .	36
3.3 Wahl der Substratmaterialien . . . . .	41
3.4 Prinzipien des Schichtwachstums . . . . .	42
<b>4 Analysemethoden</b>	<b>45</b>
4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) / Energiedispersive Röntgenspek- troskopie (EDX) . . . . .	45
4.2 Röntgendiffraktometrie . . . . .	46
4.3 Photoelektronenspektroskopie (PES) . . . . .	48
4.4 Photolumineszenzspektroskopie . . . . .	56
4.5 Transportmessungen . . . . .	59
4.6 Sonstige Messmethoden . . . . .	60
<b>5 Analyse von Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Schichten</b>	<b>63</b>
5.1 Deposition mit Hot-Wall-Aufbau . . . . .	63
5.2 Deposition aus der Verbindung mit $T_{Sub} < 100^{\circ}\text{C}$ . . . . .	65
5.3 Deposition aus der Verbindung mit $T_{Sub} \rightarrow 480^{\circ}\text{C}$ . . . . .	73
5.4 Deposition durch Koevaporation . . . . .	96
5.5 Zusammenfassung . . . . .	103

<b>6 Analyse von Mehrschichtsystemen</b>	<b>105</b>
6.1 Solarzellenstrukturen . . . . .	105
6.2 Analyse von Halbleiter-Heterogrenzflächen . . . . .	118
6.3 Solarzellen mit CdS-PbS-Heterokontakt . . . . .	133
6.4 Zusammenfassung . . . . .	139
<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>141</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>145</b>
<b>Veröffentlichungen</b>	<b>153</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>155</b>
<b>Danksagung</b>	<b>157</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematisches Banddiagramm eines Halbleiters . . . . .	3
1.2	Dotierungsniveaus des Halbleiters . . . . .	6
1.3	Schema der Quasi-Ferminiveaus . . . . .	8
1.4	Rekombination über eine Störstelle . . . . .	9
1.5	Bandanpassung und Ladungsträgerdiffusion am Halbleiter-Homokontakt	11
1.6	Injektion von Minoritätsladungsträgern . . . . .	12
1.7	Beispiele für p-n-Homodioden . . . . .	13
1.8	Banddiagramm einer Solarzelle unter Beleuchtung . . . . .	13
1.9	Grenzfälle einer Solarzelle unter Beleuchtung im Bändermodell . . . . .	14
1.10	I-U-Kennlinie einer Solarzelle unter Beleuchtung . . . . .	15
1.11	Ersatzschaltbild und I-U-Kennlinien einer realen Solarzelle . . . . .	16
1.12	Sonnenspektrum . . . . .	17
1.13	Shockley-Queisser-Limit . . . . .	18
1.14	Bandschema einer Dünnschichtsolarzelle . . . . .	19
1.15	Schottky- und ohmsche Kontakte an Metall/Halbleiter-Grenzflächen . . .	20
1.16	Bandanpassungen an Halbleiter-Heterokontakten . . . . .	20
1.17	Bandverlauf und Barrieren an Halbleiter-Heterogrenzflächen nach dem Anderson-Modell . . . . .	21
1.18	Fermi-level pinning an Halbleiter-Heterokontakten . . . . .	22
1.19	Ideale p-i-n-Heterodiode . . . . .	24
1.20	Reale p-i-n-Heterodiode . . . . .	25
2.1	Struktur von Bismutsulfid . . . . .	30
3.1	Foto und Schnittzeichnung des Depositionsaufbaus . . . . .	35
3.2	Querschnitt des Hot-Wall-Aufsatzes . . . . .	38
3.3	Veränderung des Kammerdrucks bei wiederholter Verwendung des Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> - Ausgangsmaterials . . . . .	39
3.4	Schema der Crackerstufe . . . . .	41
3.5	Freie Enthalpie eines Nukleationskeimes . . . . .	43
3.6	Verschiedene Modi des Lagenwachstums . . . . .	43

4.1	Laue-Bedingung . . . . .	47
4.2	Zwei- und Vierkreis-Röntgen-Diffraktometer . . . . .	48
4.3	Energiediagramm der PES . . . . .	50
4.4	Mittlere freie Weglängen $\lambda_e$ in verschiedenen Elemente . . . . .	51
4.5	Prinzip der Bestimmung der Bandanpassung . . . . .	52
4.6	Foto des ESCA-Aufbaus des Arbeitskreises Felser . . . . .	54
4.7	Foto des HAXPES-Aufbaus an Petra III . . . . .	55
4.8	Vergleich des Auflösungsvermögens von XPS und HAXPES . . . . .	56
4.9	Schema der kalibrierten Photolumineszenzspektroskopie . . . . .	57
4.10	Schaltplan des Hochohm-Messplatzes . . . . .	59
4.11	Detailaufnahme des Hochohm-Messstabes im Kryostaten . . . . .	60
5.1	Röntgendiffraktogramm einer mit dem Hot-Wall-Verfahren hergestellten Schicht . . . . .	63
5.2	REM-Aufnahmen zweier mit dem Hot-Wall-Verfahren hergestellter Schichten . . . . .	64
5.3	Einfluss unterschiedlicher Hot-Wall-Temperaturen auf die Morphologie . . . . .	65
5.4	Röntgendiffraktogramme annealter Schichten . . . . .	66
5.5	Absorptionskoeffizient kalt abgeschiedener Schichten . . . . .	67
5.6	HAXPES-Übersichtsspektren für annealte Schichten . . . . .	68
5.7	HAXPES-Spektren des Valenzbandmaximums für annealte Schichten . . . . .	68
5.8	Rumpfniveaus von Bismut und Schwefel bei annealten $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten . . . . .	70
5.9	Substrateinfluss auf Schichtwachstum und Verhalten bei einem Annealingschritt . . . . .	71
5.10	Einfluss der Heiz- und Kühlrate auf die Rissbildung bei Annealing . . . . .	72
5.11	Stöchiometrie bei Abscheidung auf geheizten Substraten . . . . .	74
5.12	Temperaturabhängigkeit der Morphologie . . . . .	75
5.13	Rauigkeit von $\text{Bi}_2\text{S}_3$ in Abhängigkeit von der Substrattemperatur . . . . .	76
5.14	Unterschiede der Wachstumsrichtung in Abhängigkeit von der Substrattemperatur . . . . .	77
5.15	Druckabhängigkeit der Morphologie . . . . .	78
5.16	Vergleich des Kristallwachstums auf verschiedenen Substraten . . . . .	79
5.17	Transmissionsmessungen an Schichten bei erhöhten Substrattemperaturen . . . . .	81
5.18	Messungen der konfokalen Absorption an Schichten mit verschiedenen Substrattemperaturen . . . . .	82
5.19	Morphologie der Schicht mit der höchsten Photolumineszenz . . . . .	83
5.20	Messungen der kalibrierten PL an BS 92 . . . . .	84
5.21	Vergleich der maximalen PL-Ausbeute bei $T_{Sub} = 270 - 300^\circ\text{C}$ auf TCOs . . . . .	86
5.22	Veränderung der elektronischen Zustandsdichte für unterschiedliche Depositionstemperaturen . . . . .	87

5.23	Linienbreite und -positionen von $\text{Bi}4f_{7/2}$ in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur . . . . .	88
5.24	Veränderung der elektronischen Zustandsdichte für unterschiedliche Depositionsdrücke . . . . .	89
5.25	Linienbreite und -positionen von $\text{Bi}4f_{7/2}$ in Abhängigkeit vom Depositionsdruck . . . . .	90
5.26	Ladungsträgerdichten in Abhängigkeit von Depositionsdruck und Substrattemperatur . . . . .	91
5.27	Hallmessungen von aus der Verbindung deponierten $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten . . .	94
5.28	$n(\frac{1}{T})$ -Kurven von aus der Verbindung deponierten $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten . . .	95
5.29	Veränderung der Morphologie in Abhängigkeit der Teilchenflussdichten .	98
5.30	Höhenprofil von durch Koverdampfung deponierten Schichten . . . . .	99
5.31	Vergleich des Kristallwachstums auf verschiedenen Substraten bei Koverdampfung . . . . .	100
5.32	Transmissionsmessungen an durch Koverdampfung deponierten $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten . . . . .	101
5.33	$n(\frac{1}{T})$ -Kurven für durch Koverdampfung deponierte Schichten . . . . .	102
6.1	Solarzellenstrukturen mit $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuAlO}_2$ -Heterokontakt . . . . .	106
6.2	Morphologie von $\text{Bi}_2\text{S}_3$ auf $\text{CuAlO}_2$ . . . . .	107
6.3	I-U-Kennlinien von Solarzellen mit $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SnS}$ -Heterokontakt . . . . .	109
6.4	I-U-Kennlinien von Solarzellen mit $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ -Heterokontakt . . . . .	110
6.5	Solarzellenstrukturen mit $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ -Heterokontakten . . . . .	111
6.6	XRD und REM von Bleisulfid auf Glas . . . . .	112
6.7	Hallmessungen an Bleisulfid . . . . .	113
6.8	XRD einer Solarzellen-Schichtfolge . . . . .	114
6.9	Solarzellen auf Basis des $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ -Heterokontaktes ohne und mit CdS-Puffer-Schicht . . . . .	115
6.10	REM-Aufnahme ITO/ $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ -Solarzelle . . . . .	115
6.11	Auswirkungen des CdS-Puffers auf die Morphologie (I) . . . . .	116
6.12	Auswirkungen des CdS-Puffers auf die Morphologie (II) . . . . .	117
6.13	Auswirkungen verschiedener Schichtdicken und Annealingschritte auf die I-U-Kennlinie bei $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ -Solarzellen . . . . .	117
6.14	Photoemissionsspektren der AZO/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Grenzfläche . . . . .	120
6.15	Aufspaltung des Zn2p-Rumpfniveaus durch Reaktion an der Grenzfläche	121
6.16	Bandverschiebungen an der $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AZO}$ -Grenzfläche . . . . .	122
6.17	Banddiagramm der $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AZO}$ -Grenzfläche . . . . .	122
6.18	Photoemissionsspektren der ITO/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Grenzfläche . . . . .	123
6.19	Aufspaltung der O1s- und In3d-Rumpfniveaus durch Reaktion an der Grenzfläche . . . . .	124
6.20	Bandverschiebungen an der $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ITO}$ -Grenzfläche . . . . .	126

6.21	Banddiagramm der $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ITO}$ -Grenzfläche . . . . .	126
6.22	Photoemissionsspektren der $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ -Grenzfläche . . . . .	129
6.23	Bandverschiebungen an der $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ -Grenzfläche . . . . .	130
6.24	Banddiagramm der $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ -Grenzfläche . . . . .	130
6.25	Photoemissionsspektren der $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ -Grenzfläche . . . . .	131
6.26	Bandverschiebungen an der $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ -Grenzfläche . . . . .	132
6.27	Banddiagramm der $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ -Grenzfläche . . . . .	133
6.28	Solarzellenstruktur mit $\text{CdS}/\text{PbS}$ -Heterokontakten . . . . .	134
6.29	I-U-Kennlinien für Solarzellen mit $\text{CdS}/\text{PbS}$ -Heterokontakt . . . . .	135
6.30	Kenngößen für Solarzellen mit $\text{CdS}/\text{PbS}$ -Heterokontakt (I) . . . . .	135
6.31	Kenngößen für Solarzellen mit $\text{CdS}/\text{PbS}$ -Heterokontakt (II) . . . . .	136
6.32	Externe Quanteneffizienz der besten $\text{CdS}/\text{PbS}$ -Solarzellen . . . . .	137
6.33	Photoemissionsspektren der $\text{CdS}/\text{PbS}$ -Grenzfläche . . . . .	137
6.34	Bandverschiebungen an der $\text{CdS}/\text{PbS}$ -Grenzfläche . . . . .	138
6.35	Banddiagramm der $\text{CdS}/\text{PbS}$ -Grenzfläche . . . . .	139



# Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht verschiedener Vakuumdepositionsmethoden für $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Dünnschichten . . . . .	29
2.2	Bisherige Forschungsergebnisse zu Solarzellen mit $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . . . . .	32
5.1	$(E_{LB} - E_F)$ und effektive Zustandsdichten für aus der Verbindung deponierte Schichten . . . . .	95
5.2	$(E_{LB} - E_F)$ und effektive Zustandsdichten für mit Koverdampfung deponierte Schichten . . . . .	102



# Einleitung

Aus heutiger Sicht stellt sich die Frage der Energiegewinnung als größte Herausforderung der Menschheit in den kommenden Jahrzehnten dar. Einerseits wird durch die fortschreitende technologische Entwicklung der Bedarf nach Energie und damit die Konkurrenz beim Erwerb von Energieressourcen weiter ansteigen. Andererseits sind die Reserven günstiger fossiler Brennstoffe wie Kohle, Erdöl und Erdgas begrenzt; das Maximum der Erdöl-Fördermenge wurde bereits vor einigen Jahren überschritten [1]. Auch die Kernenergie scheidet als langfristige Alternative aufgrund begrenzter Reserven und wegen der immer noch nicht befriedigend gelösten Endlagerproblematik aus.

Nicht zuletzt aus Gründen des Klimaschutzes wurde in den vergangenen Jahren verstärkt an CO<sub>2</sub>-neutralen und gleichzeitig nach menschlichen Maßstäben unerschöpflichen Energiequellen geforscht. Als Hoffnung galt lange Zeit die Nutzbarmachung der Kernfusion, jedoch ist ein Erfolg dieses Konzeptes nach derzeitigem Stand alles andere als sicher und ohnehin nicht innerhalb der nächsten Jahrzehnte zu erwarten. Auch die Nutzung der Geothermie ist auf wenige geologisch aktive Bereiche der Welt beschränkt. Sehr viel naheliegender und vielversprechender ist die direkte oder indirekte Nutzbarmachung der Sonne, die ein Vieltausendfaches der weltweit benötigten Energie auf die Erde einstrahlt. Das Potential mancher Energieformen ist freilich limitiert. So steht die Nutzung von Biomasse in direkter Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion und die Energiegewinnung durch Wasserkraft wird durch die Topographie begrenzt. Ein nennenswertes Potential wird dagegen der Windkraft und schließlich der direkten Nutzung von Sonneneinstrahlung mittels Solarthermie und Photovoltaik eingeräumt. So wird in einer Studie der Bundesregierung geschätzt, dass im Jahr 2050 65 % der Stromversorgung und 45 % der Heizenergie durch regenerative Energien gedeckt werden können [2]. Gleichwohl sind hierfür noch technische Herausforderungen zu überwinden, nicht zuletzt aufgrund der Unzuverlässigkeit natürlicher Energiequellen und der damit verbundenen Notwendigkeit der Energiespeicherung.

Bislang wird der Markt von auf polykristallinem Silizium basierenden Solarzellen dominiert, mit welchen im Modulmaßstab bisher eine Maximaleffizienz von 18,5% [3] erreicht werden konnte. Die Produktion ist bereits hochoptimiert, weitere deutliche Verbesserungen sind hier deswegen nicht zu erwarten. Trotz ihrer Marktdominanz haben Solarzellen auf Siliziumbasis den Nachteil einer relativ (im Vergleich zu Dünnschichtso-

larzellen) großen Schichtdicke. Dieses ist mit einem enormen Rohstoffverbrauch und hohen Anforderungen hinsichtlich der Materialreinheit verknüpft. Bislang konnten die relativ hohen Kosten durch die Verwendung qualitativ insuffizienten Siliziums aus der Chipproduktion etwas gesenkt werden, bei anhaltender Steigerung der Nachfrage nach Photovoltaikmodulen dürfte sich dieser Effekt jedoch in den nächsten Jahren nivellieren. Als kostengünstigere Alternative könnten hierbei Dünnschichtsolarzellen an Bedeutung gewinnen. Verschiedene Materialien wurden in der Vergangenheit eingehend untersucht, so z.B. amorphes Silizium (a-Si:H), Cadmiumtellurid, und Kupfer-Indium-Gallium-(Sulfid/Selenid) (CIGSSe). Deren maximale Moduleffizienzen liegen zwar mit 10,1 % [4], 15,3 % [5] bzw. 15,7% [6] unterhalb derjenigen von Silizium, jedoch sind sie durch ihre Eignung für großflächige Beschichtungsverfahren und den geringen Materialverbrauch dennoch konkurrenzfähig. Aufgrund verschiedener Nachteile (Langzeitstabilität, seltene und/oder giftige Konstituenten) sind sie jedoch langfristig keine echte Alternative. Weitere neue Konzepte existieren, weisen jedoch, wie die Grätzel- oder Farbstoffzelle, eine zu geringe Langzeitstabilität oder, wie Tandem-/Tripelzellen, eine zu komplexe Herstellung auf, um derzeit wirtschaftlich arbeiten zu können.

Da offensichtlich ein Bedarf an einfach strukturierten, ungiftigen und möglichst preiswerten anorganischen Solarzellenabsorbieren besteht, wurde mit dem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Verbundprojekt PINET die Untersuchung potentieller Materialien in Angriff genommen. Die vorliegende Studie konzentriert sich als Teil dieses Projektes auf die Analyse von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Dünnschichten. Vorarbeiten zu diesem Material wurden bereits veröffentlicht, bislang präparierte Solarzellen beruhten allerdings zumeist auf nasschemischer Deposition. Hier sollen nun die Vorteile der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) im Ultrahochvakuum zur weiteren Materialverbesserung genutzt werden.

Die vorliegende Arbeit wird in Kapitel 1 zunächst einen kurzen Einblick in die grundlegenden Konzepte der Halbleiterphysik im Allgemeinen und der Funktionsweise der Solarzelle im Besonderen geben. Im Hinblick auf die durchgeführten Grenzflächenexperimente wird weiterhin auf die Bandanpassung und Barrierenbildung in Halbleitersystemen eingegangen werden. Kapitel 2 widmet sich der Motivation zur Erforschung von Bismutsulfid als Solarzellenmaterial und wird einen detaillierteren Einblick in die bisherigen Arbeiten zu diesem Material geben. Die Methodik und die technischen Details der Synthese von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Filmen sind Gegenstand des Kapitels 3. Kapitel 4 befasst sich mit der für diese Arbeit verwendeten Analytik, wobei der Fokus auf die primären Untersuchungsmethoden gelegt werden soll. Die letzten beiden Kapitel beschäftigen sich schließlich mit der Analyse der deponierten Materialsysteme. In Kapitel 5 werden die  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten mit den verschiedenen Analysemethoden auf ihre Kristallinität, Morphologie, elektronische Struktur und optischen Eigenschaften hin untersucht. Das abschließende Kapitel 6 widmet sich den Versuchen,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  in Solarzellenstrukturen zu integrieren sowie die dabei relevanten Grenzflächen zu spektroskopieren.

# Kapitel 1

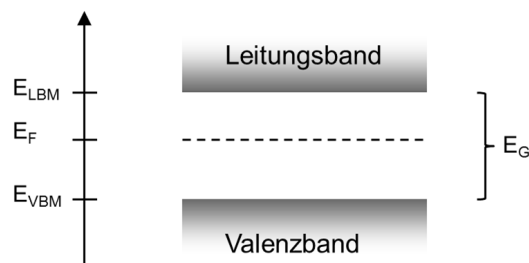
## Physik der Photovoltaik

Im Folgenden soll die zugrundeliegende Physik kurz erläutert werden, wobei sich dieses Kapitel an die Basisliteratur zur Thematik anlehnt [7, 8, 9]. Zunächst werden in Abschnitt 1.1 einige prinzipielle Konzepte der Halbleiterphysik referiert. Der folgende Teil 1.2 soll auf die Funktionsweise photovoltaischer Bauelemente und auf die Voraussetzungen für ein hierfür verwendetes Material eingehen. Im letzten Abschnitt 1.3 wird eine Einführung in die Physik der Grenzflächen von Halbleitern gegeben, welche allgemein für den Aufbau einer Solarzelle von Bedeutung ist und besonders für ein Verständnis der Grenzflächenexperimente in Kapitel 6.2 unerlässlich ist.

### 1.1 Grundlagen der Halbleiterphysik

#### 1.1.1 Der Halbleiter im thermodynamischen Gleichgewicht

Als Halbleiter bezeichnet man im Allgemeinen Materialien, bei denen die elektronischen Zustände im Valenzband und im Leitungsband durch eine *Bandlücke* mit einer bestimmten Energie  $E_G$  ohne Zustände getrennt sind. Das Fermi-niveau, welches be-



**Abbildung 1.1:** Schematisches Banddiagramm eines Halbleiters mit seinen charakteristischen Größen

stimmt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Zustand mit einem Elektron besetzt wird, liegt in aller Regel innerhalb der Bandlücke. Da die Besetzungsdichte der Elektronen

der Fermiverteilungsfunktion

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}} \quad (1.1)$$

gehört, ist für  $T \rightarrow 0$  K das Valenzband weitgehend mit Elektronen aufgefüllt und das Leitungsband entsprechend leer. Eine, wenn auch im Vergleich zu Metallen geringe Ladungsträgerdichte, gebildet durch Löcher im Valenzband und Elektronen im Leitungsband, ist dennoch vorhanden. Ihre mathematische Beschreibung soll im Folgenden gezeigt werden. Neben der Fermifunktion  $f(E)$  ist hierfür die Zustandsdichte  $N(E)dE$  von Bedeutung. Für die Ladungsträgerdichten der Elektronen und Löcher gilt:

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_{LBM}}^{\infty} N(E)f(E)dE \\ p &= \int_{-\infty}^{E_{VBM}} N(E)(1-f(E))dE \end{aligned} \quad (1.2)$$

Für einen Festkörper entspricht die Zustandsdichte in Einheiten des reziproken Raums dargestellt (siehe z.B. [10, 11, 12]):

$$N(k) = \frac{V}{\pi^2} k^2 \quad (1.3)$$

Um die Zustandsdichte als Funktion der Energie ausdrücken zu können, wird folgendermaßen substituiert:

$$N(E)dE = N(k) \cdot \frac{dk}{dE} \cdot dE = N(k) \cdot \left(\frac{dE}{dk}\right)^{-1} \cdot dE \quad (1.4)$$

Zur Berechnung ist also direkt die Bandstruktur  $E(k)$  notwendig. Da aufgrund der Fermiverteilung die Beiträge für Energien direkt am Leitungsbandminimum und am Valenzbandmaximum überproportional gewichtet werden, kann näherungsweise der Bandverlauf an diesen Extrema verwendet werden, der im Falle des Valenzbandes durch eine Parabel beschrieben werden kann:

$$E(k) \approx E_{max} + \frac{\hbar^2(k - k_{max})^2}{2m^*} \quad (1.5)$$

Analog gilt dies für die Bandstruktur im Leitungsband mit  $E_{min}$  und  $k_{min}$ , wobei nur bei einem *direkten* Halbleiter  $k_{max} = k_{min}$  gilt. Andernfalls wird von einem *indirekten* Halbleiter gesprochen.  $m^*$  beschreibt jeweils die effektive Masse der Ladungsträger und ergibt sich aus der Krümmung der Bänder. Nach Ausführung sämtlicher Schritte erhält man für die Zustandsdichte:

$$N(E)dE = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \sqrt{E} \cdot dE \quad (1.6)$$

Die Ladungsträgerdichten in den Bändern könnten damit schon berechnet werden, allerdings gestaltet sich die Integration in Gleichung 1.2 aufgrund der komplexen Fermifunktion schwierig. Daher wird diese unter der Bedingung, dass die Fermienergie mindestens  $3k_B T$  von den Bandkanten entfernt liegt, mit  $f(E) \approx e^{-(E-E_F)/k_B T}$  für das Leitungsband und  $f(E) \approx 1 - e^{-(E_F-E)/k_B T}$  für das Valenzband approximiert. Sollten für ein Material diese Relationen nicht erfüllt sein, spricht man von einem entarteten Halbleiter. Es ergeben sich für die Ladungsträgerdichten:

$$n = \int_{E_{LB}}^{\infty} N_{LB}(E) f(E) dE \stackrel{\text{nicht entartet}}{\approx} N_L \cdot e^{-(E_{LB}-E_F)/k_B T} \quad (1.7)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_{VB}} N_{VB}(E) (1 - f(E)) dE \stackrel{\text{nicht entartet}}{\approx} N_V \cdot e^{-(E_F-E_{VB})/k_B T} \quad (1.8)$$

Die Konstanten  $N_L$  und  $N_V$  sind hierbei die effektiven Zustandsdichten der Leitungs- und Valenzbänder; sie werden durch die effektiven Massen der Elektronen  $m_e^*$  und der Löcher  $m_h^*$  bestimmt:

$$N_{L,V} = 2 \cdot \left( \frac{2\pi m_{e,h}^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.9)$$

Für  $m_e^* = m_e$  gilt  $N_L \cong 2 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ . Die effektiven Massen bestimmen auch die Lage des Fermi-niveaus für den idealen bzw. intrinsischen Halbleiter:

$$E_F = \frac{E_{VBM} + E_{LBM}}{2} + \frac{3}{4} k_B T \cdot \ln \left( \frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (1.10)$$

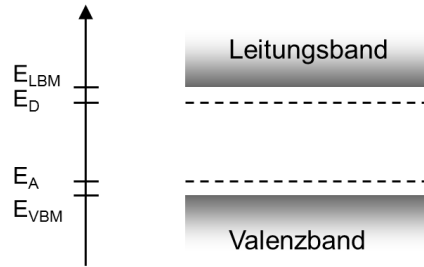
Die Ladungsträgerdichte des Halbleiters im thermodynamischen Gleichgewicht wird damit insgesamt bestimmt durch die Größe der Bandlücke, die Temperatur und die effektiven Massen der Ladungsträger. Unabhängig von der genauen Lage des Fermi-niveaus gilt für nicht entartete Halbleiter die Beziehung:

$$n \cdot p = N_L \cdot N_V \cdot e^{-(E_{LBM}-E_{VBM})/k_B T} = N_L \cdot N_V \cdot e^{-E_G/k_B T} =: n_i^2 \quad (1.11)$$

mit  $n_i$  als intrinsischer Ladungsträgerkonzentration. Da die Ladungsneutralität gegeben sein muss, gilt in einem reinen Halbleiter logischerweise auch

$$n = p \equiv n_i = \sqrt{N_L \cdot N_V} \cdot e^{-E_G/2k_B T} \quad (1.12)$$

Die intrinsischen Ladungsträgerdichten sind jedoch für alle aufgrund ihrer Bandlücke relevanten Halbleiter extrem gering, zum Beispiel für reines Silizium etwa  $1,5 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-3}$ . Halbleiteranwendungen benötigen zumeist um einige Größenordnungen höhere Ladungsträgerdichten. Dies wird durch die Existenz sogenannter Dotierungsniveaus erreicht. Die meisten Verbindungshalbleiter besitzen bereits beispielsweise aufgrund von Fehlstellen zusätzliche schmale Energieniveaus in der Bandlücke, die je nach Besetzungszustand das Fermi-niveau in eine bestimmte Richtung verschieben. Alternativ ist dies auch durch



**Abbildung 1.2:** Schema der Lage der Energieniveaus von Donator- und Akzeptorzuständen

die Einbringung von Fremdatomen mit abweichender Elektronenkonfiguration möglich (*Dotierung*), die entweder ein zusätzliches Elektron aus dem Valenzband aufnehmen (p-Dotierung) oder an das Leitungsband abgeben können (n-Dotierung). Typische Dotierungsdichten  $N_A$  und  $N_D$  liegen im Bereich von  $10^{15} - 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , also vier bis acht Größenordnungen unterhalb der Ladungsträgerdichten des Ausgangsmaterials. Zur Dotierung tragen dabei nur die Zustände bei, die ihre Elektronen ins Leitungsband abgeben ( $N_D^+$ ) oder solche aus dem Valenzband aufgenommen haben ( $N_A^-$ ). Wegen der Ladungsneutralität 1.12 gilt hier erweitert:

$$n + N_A^- = p + N_D^+ \quad (1.13)$$

Im Falle eines n-dotierten Halbleiters gilt zum einen  $N_D \gg N_A$  und für gängige Dotierungen auch  $N_D \gg p$ , zudem sind bei Raumtemperatur die überwiegende Zahl der Dotierungsniveaus ionisiert, folglich gilt:

$$n \approx N_D \quad (1.14)$$

Die Bedingung 1.11 bleibt jedoch weiterhin gültig, d.h. eine Erhöhung der Elektrodichte im Leitungsband geht mit einer Verringerung der Lochdichte im Valenzband einher. Eine gleichzeitige Akzeptor- und Donatordotierung würde aus genau diesem Grund keine parallele Erhöhung der Elektron- und Lochkonzentration erzielen, vielmehr würde der Elektronenüberschuss zu einer Sättigung der Akzeptorniveaus führen.

### 1.1.2 Generation und Rekombination von Ladungsträgern

Bei Halbleitern im thermodynamischen Gleichgewicht werden durch thermische Prozesse jederzeit Elektron-Loch-Paare mit Generationsraten  $G_n$  bzw.  $G_p$  erzeugt. Sollten dem Halbleiter keine Ladungen entnommen werden, so setzt 1.11 eine ebenso große Rekombination dieser Paare voraus. Mathematisch kann man dies mit sogenannten Ratengleichungen beschreiben:

$$\frac{\partial n, p}{\partial t} = G_{n,p} - R_{n,p} \stackrel{\text{thermodyn. Gleichgewicht}}{=} 0 \quad (1.15)$$



Zudem wird für die Generation und die Rekombination eines Elektrons jeweils ein Loch erzeugt oder vernichtet, somit gilt insgesamt  $G_n = G_p = R_p = R_n$ . Des Weiteren ist die Rekombination eines Elektrons des Leitungsbandes mit einem Loch im Valenzband proportional zu den jeweiligen Ladungsdichten, d.h.

$$R = r \cdot n \cdot p \quad \text{mit der Proportionalitätskonstanten } r \quad (1.16)$$

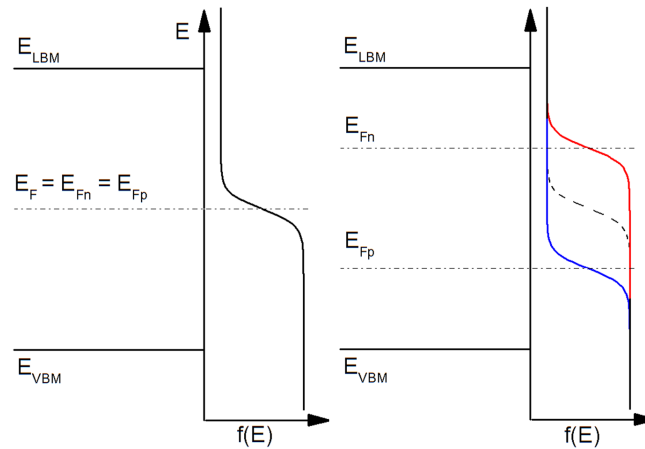
Wird der Halbleiter nun mit Licht bestrahlt, können die Photonen je nach Wellenlänge absorbiert werden. Läge ihre Energie unterhalb der Bandlücke, so würde ein hypothetisch angeregtes Elektron des Valenzbandes keinen möglichen Endzustand finden, da ein solcher in der Bandlücke nicht existiert und für eine Anregung ins Valenzband nicht ausreichend Energie zur Verfügung gestellt wird. Überschreitet die Photonenenergie die Bandlücke, steigt für direkte Halbleiter die Absorption stark an; bei indirekten Halbleitern müsste der notwendige Impulsübertrag von  $\vec{k}_{max,VB}$  zu  $\vec{k}_{min,LB}$  aufgrund des geringen Photonenimpulses durch ein simultan eintreffendes Phonon aufgebracht werden. Aufgrund der geringen Wahrscheinlichkeit hierfür steigt die Absorption in indirekten Halbleitern zunächst nur langsam an.

Für jedes absorbierte Photon wird ein über das thermische Gleichgewicht hinausgehendes Ladungsträgerpaar erzeugt, wodurch sich für die Gesamtladungsträgerdichten

$$\left. \begin{array}{l} n = n_0 + \Delta n \\ p = p_0 + \Delta p \end{array} \right\} \quad \text{mit} \quad \Delta n = \Delta p \quad (1.17)$$

ergibt, wobei  $\Delta n$  und  $\Delta p$  die durch Lichtabsorption erzeugten Überschussladungsträger sind. Es wird deutlich, dass die Relation 1.12 in jedem Fall nicht mehr erfüllt ist. Ebenso können die Ladungsträgerdichten nach den Gleichungen 1.7 und 1.8 nicht ohne weiteres verwendet werden. Man kann dies durch die Einführung zweier Fermi-niveaus, je eines für Elektronen ( $E_{F,n}$ ) und eines für Löcher ( $E_{F,p}$ ), umgehen, den sogenannten *Quasi-Fermi-niveaus* (QFN). In Abbildung 1.3 ist die Quasi-Fermi-niveau-Aufspaltung für einen intrinsischen Halbleiter dargestellt. Im Falle hochdotierter Halbleiter bleibt dagegen das QFN der Majoritätsladungsträger näherungsweise identisch, nur das der Minoritäten ändert sich nennenswert. In Abschnitt 1.2 wird deutlich, dass die QFN-Aufspaltung eine obere Grenze für die aus einer Solarzelle extrahierbare Spannung setzt und deshalb spektroskopisch untersucht wird (Abschnitt 4.4 und Kapitel 5).

Nach der Erzeugung des Elektron-Loch-Paares laufen nacheinander zwei Prozesse ab. Zunächst werden die Ladungsträger thermalisieren, sofern die Energie des Photons die der Bandlücke überschreitet. Wird beispielsweise ein Elektron direkt von der Valenzbandkante angeregt, kann es in einen Zustand weit oberhalb des Leitungsbandminimums angehoben werden. Aufgrund sukzessiver Reduktion seiner Energie durch Wechselwirkung mit Phononen wird es in einen Zustand nahe der Leitungsbandunterkante abgeregt. Aufgrund der extrem geringen Zeitkonstanten hierfür wird dieser Prozess im Vergleich zur Rekombination (oder auch der Ladungstrennung in einer Solarzelle) als quasi-instantan betrachtet.



**Abbildung 1.3:** Schema der Definition separater Fermienergieebenen für Elektronen und Löcher bei Halbleitern im Nichtgleichgewicht. (links) Intrinsic Halbleiter im thermodynamischen Gleichgewicht, die Ladungsträgerdichten sind durch ein einziges Fermienergieebenen beschreibbar. (rechts) Intrinsic Halbleiter unter Beleuchtung; Aufspaltung des Fermienergieebenen

Die hierauf folgende Rekombination der Ladungsträger läuft über mehrere Mechanismen parallel und unabhängig voneinander ab. Die Gesamtrekombinationsrate ergibt sich als Summe der einzelnen Rekombinationsraten:

$$R_{ges} = \sum_i R_i \Rightarrow \frac{1}{\tau_{ges}} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad \text{mit} \quad \tau = \frac{\Delta n}{R} \quad (1.18)$$

Die Gesamtlebensdauer  $\tau_{ges}$  ist folglich immer kürzer als die kürzeste Lebensdauer eines einzelnen Rekombinationsprozesses. Die Rekombination kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen:

**Strahlende Rekombination:** Das Elektron gibt seine Energie in Form eines Photons ab (*Photolumineszenz*).

**Nicht-strahlende Rekombination:** Überschüssige Energie wird an das Gitter durch Erzeugung von Phononen abgegeben.

**Auger-Rekombination:** Das rekombinierende Elektron gibt seine Energie an ein anderes Elektron im Leitungsband ab, wodurch dieses energetisch angehoben wird. Letzteres befindet sich zunächst zwar nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht, relaxiert aber schrittweise durch Streuung mit Phononen (analog zur Thermalisierung des Elektron-Loch-Paares)

Bei reinen Halbleitern zeigen vor allem solche mit direkter Bandlücke eine strahlende Rekombination, Halbleiter mit indirekter Bandlücke rekombinieren dagegen fast ausschließlich nicht-strahlend. Auger-Rekombination wird durch eine hohe Zahl intrinsi-

scher Ladungsträger begünstigt und tritt deshalb bevorzugt bei Halbleitern mit kleiner Bandlücke auf.

Alternativ kann die Rekombination auch hinsichtlich der an ihr beteiligten Energieniveaus charakterisiert werden.

**intrinsische Rekombination:** Direkter Übergang des Elektrons vom Leitungs- ins Valenzband

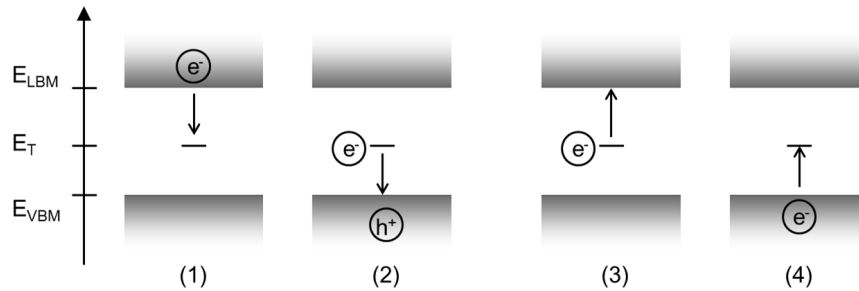
**extrinsische Rekombination:** Indirekter Übergang des Elektrons über mindestens einen in der Bandlücke lokalisierten elektronischen Zustand, der auf eine Störstelle zurückgeht.

Die intrinsische Rekombination wird direkt bestimmt durch die Dotierung des Halbleiters, da für die Lebensdauer gilt:

$$\tau_{intr} = \frac{1}{\langle v_{th} \rangle \cdot \sigma \cdot (n_0 + p_0)} \quad (1.19)$$

Dabei ist  $\langle v_{th} \rangle$  die mittlere thermische Geschwindigkeit der Elektronen und Löcher ( $\approx 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ ) und  $\sigma$  der Wirkungsquerschnitt der Rekombinationsreaktion eines Elektrons mit einem Loch. Diese liegen in der Regel im Bereich von  $10^{-19} \text{ cm}^2$ .

Das Schema der extrinsischen Rekombination über eine Störstelle zeigt Abbildung 1.4. Eine Rekombination erfolgt über den simultanen Einfang eines Elektrons aus dem Leitungsband (1) und eines Lochs aus dem Valenzband (2). Die Reemission des jeweiligen Ladungsträgers (3,4) wirkt der Rekombination entgegen. Bei sehr kleinen Abständen zu einer der Bandkanten steigt die Wahrscheinlichkeit hierfür stark an, die Rekombinationsrate wird verringert und die für diesen Prozess spezifische Lebensdauer erhöht sich.



**Abbildung 1.4:** Verschiedene Prozesse der Rekombination über eine Störstelle: (1) Elektroneneinfang, (2) Locheneinfang, (3) Elektronenemission, (4) Lochemission

Ein Ausdruck für die quantitative Größe dieser Rekombinationsrate wird nach ihren Erstbeschreibern *Shockley-Read-Hall-Rekombination* genannt. Sie ist gegeben durch:

$$R_{SRH} = \frac{\sigma_n \sigma_p \cdot \langle v_{th} \rangle \cdot (n \cdot p - n_i^2) \cdot N_T}{\sigma_n \cdot (n + n_i \cdot e^{\frac{E_T - E_{F,i}}{k_B T}}) + \sigma_p \cdot (p + n_i \cdot e^{-\frac{E_T - E_{F,i}}{k_B T}})} \quad (1.20)$$

- mit  $\sigma_n, \sigma_p$ : Wirkungsquerschnitt für Elektronen und Löcher  
 $\langle v_{th} \rangle$ : mittlere thermische Geschwindigkeit der Ladungen  
 $E_T$ : Energieniveau der Störstellen  
 $N_T$ : Konzentration der Störstellen  
 $E_{F,i}$ : Fermienergie im intrinsischen Halbleiter

Mit der Näherung  $\sigma_n = \sigma_p$  vereinfacht sich Gleichung 1.20 zu

$$R_{SRH} = \frac{\sigma \cdot \langle v_{th} \rangle \cdot (n \cdot p - n_i^2) \cdot N_T}{n + p + 2n_i \cdot \cosh\left(\frac{E_T - E_{F,i}}{k_B T}\right)} \quad (1.21)$$

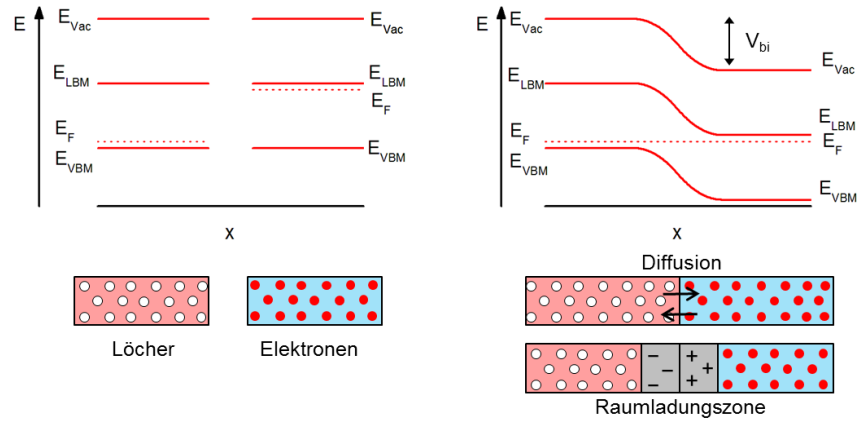
Zwei wesentliche Punkte lassen sich aus dieser Gleichung ableiten: Zum einen der intuitiv vermutete proportionale Zusammenhang zwischen Rekombinationsrate und Störstellenkonzentration; zum anderen kommt durch den Kosinus-Hyperbolicus-Term im Nenner der Lage des Energieniveaus der Störstelle eine entscheidende Bedeutung zu. Je weiter die Störstelle von der intrinsischen Fermienergie entfernt liegt (welche sich in erster Näherung in der Mitte der Bandlücke befindet), desto geringer wird der Beitrag der Störstelle zur Rekombination. Die Störung der Leistungsfähigkeit von Halbleiterbauteilen durch sogenannte *deep traps* in großer Entfernung zu den Bandkanten wird so ersichtlich.

## 1.2 Solarzellen

Mit der Absorption von Photonen wird in einem Halbleiter Lichtenergie durch Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares in elektrische bzw. chemische Energie umgewandelt. In einem homogenen Halbleiter geht durch Rekombination diese entweder durch Reemission eines Photons oder durch Umwandlung in Wärme verloren. Um sie zu nutzen, ist eine Extraktion der erzeugten Ladungsträger notwendig. Generell ist dies durch jeglichen inhomogenen Potentialverlauf in einem Halbleiter realisierbar, der eine Gleichrichtung des elektrischen Stromes bewirken würde, zum Beispiel mittels eines geeigneten Metall/Halbleiter-Kontaktes (Schottky-Kontakt). Der gängigere und auch effizientere Weg ist die Kombination verschieden stark dotierter Halbleitermaterialien. Einfachstes Beispiel hierfür ist die p-n-Homodiode, an welcher die Prinzipien im Folgenden erläutert werden sollen.

### 1.2.1 Der p-n-Homokontakt

Ein p-n-Homokontakt bildet sich aus, wenn verschieden dotierte Bereiche eines Materials miteinander in Kontakt gebracht werden. Einer der Bereiche sei mit einer Akzeptordichte  $N_A$  positiv dotiert, der andere mit einer Donatordichte  $N_D$  negativ, insgesamt sind beide elektrisch neutral. Aufgrund der höheren Elektronendichte im negativ dotierten Halbleiter besitzen die Ladungsträger ein höheres chemisches Potential, d.h. die Fermienergie liegt näher am Vakuumniveau. Befinden sich beide Materialien nun



**Abbildung 1.5:** Bandverlauf und Ladungsträger in einer Halbleiter-Homodiode vor und nach Kontakt der p- und n-leitenden Bereiche

in Kontakt, werden Elektronen aus dem n-dotierten Bereich und Löcher aus dem p-dotierten Bereich über die Grenzfläche diffundieren und dort rekombinieren, bis das chemische Potential bzw.  $E_F$  angeglichen ist. Durch den Netto-Ladungstransfer bilden sich an der Grenzfläche Bereiche mit verringerter Ladungsträgerdichte und geladene Raumbereiche. Dadurch kommt es zur Ausbildung sogenannter Diffusionsspannungen  $V_{d,n}$  und  $V_{d,p}$ , die elektronische Struktur bildet in der Summe die sogenannte Bandverbiegung  $V_{bi}$  aus. Es gilt für die Diffusionsspannung

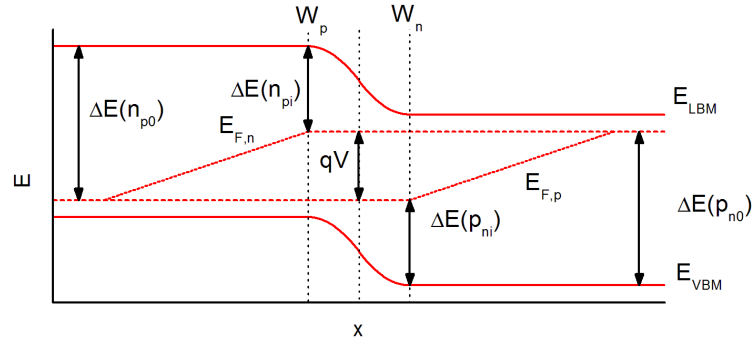
$$\frac{V_{d,n}}{V_{d,p}} = \frac{N_A}{N_D} \quad (1.22)$$

sowie für die Tiefe der Raumladungszone

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 V_d}{qN_D}} \quad (1.23)$$

d.h. bei höherer Dotierung ist die Bandverbiegung nur unmittelbar an der Grenzfläche spürbar. Der Stromtransport durch die p-n-Diode ist bestimmt durch die Injektion von Minoritätsladungsträgern. Dies bedeutet, dass Ladungsträger, die in den p- und n-leitenden Bereichen als Majoritäten vorliegen, über die Grenzfläche in den jeweils entgegengesetzt dotierten Bereich transportiert werden. In Abbildung 1.6 ist dies für den Fall einer angelegten Spannung in Durchlassrichtung gezeigt. Dadurch wird das Energieniveau der Elektronen im n-dotierten Bereich über die Fermienergie des p-dotierten Bereichs angehoben; es ist demnach energetisch günstig, in diesen Bereich zu diffundieren, was zur Aufspaltung der Fermienergie führt. Die Konzentration der in den p-Halbleiter injizierten Elektronen  $n_{p,i}$  ist exponentiell von der angelegten Spannung abhängig:

$$n_{p,i} = n_{p0} \cdot e^{qV/k_B T} \quad (1.24)$$



**Abbildung 1.6:** Schematischer Verlauf der Leitungs- und Valenzbänder sowie der Quasi-Ferminiveaus einer Halbleiter-Homodiode unter Vorwärtsspannung. Die Konzentrationen der injizierten Ladungsträger  $p_{n,i}$  und  $n_{p,i}$  ergibt sich aus den Abständen der Quasi-Ferminiveaus  $E_{F,p}$  und  $E_{F,n}$  am gegenüberliegenden Ende der Raumladungszonen bei  $W_n$  und  $W_p$

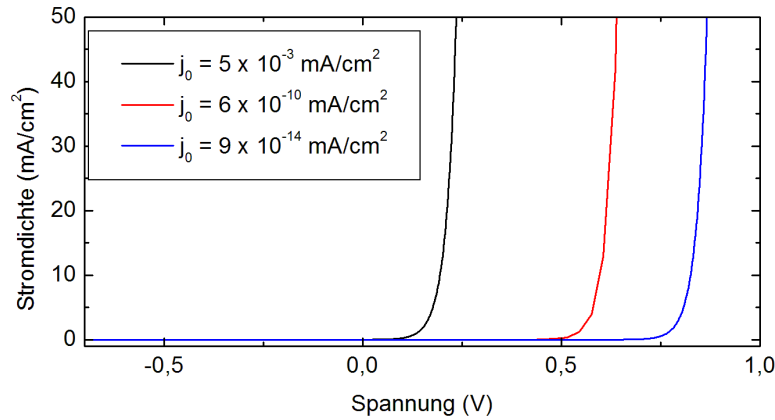
Analog gelten diese Überlegungen für die Löcherinjektion  $p_{n,i}$  in den n-dotierten Halbleiter. Eine Spannung in Sperrrichtung (hier mit negativem Vorzeichen) bewirkt somit deutliche verminderte Werte von  $n_{p,i}$  und  $p_{n,i}$ . Die injizierten Ladungsträger liegen als Minoritäten vor und werden daher sukzessive mit den Majoritäten rekombinieren (verdeutlicht durch eine Verringerung der Fermineauaufspaltung). Der Gesamtstrom durch die p-n-Diode setzt sich nun aus vier Komponenten zusammen: Zum einen sind dies die beiden injizierten Minoritätenströme. Zum anderen bewirkt die Rekombination auch eine Verringerung der Majoritätsladungsträgerdichten, dies wiederum verursacht eine Drift der Majoritäten in Richtung Kontaktfläche. Summiert man alle Beiträge auf, so erhält man nach einer etwas längeren Rechnung für den Gesamtstrom  $j_{ges}$ :

$$j_{ges} = \underbrace{\left( \frac{q \cdot D_e \cdot n_{p0}}{L_e} + \frac{q \cdot D_h \cdot p_{n0}}{L_h} \right)}_{:=j_0} \cdot \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (1.25)$$

Die Stromdichte entspricht damit einer allgemeinen Diodengleichung. Die sogenannte Sperrsättigungsstromdichte  $j_0$  wird beeinflusst von den Diffusionskonstanten  $D_{e,h}$  und den Diffusionslängen  $L_{e,h}$ , welche wiederum von den Lebensdauern  $\tau_{e,h}$  bestimmt werden. Über die Minoritätsladungsträgerdichten  $n_{p0}$  und  $p_{n0}$  besteht auch eine Abhängigkeit von der Dotierung der Kontaktpartner. Je nach Wert von  $j_0$  wird die Stromdichte erst ab einer bestimmten eingprägten Spannung nennenswerte Größen erreichen können (Abbildung 1.7).

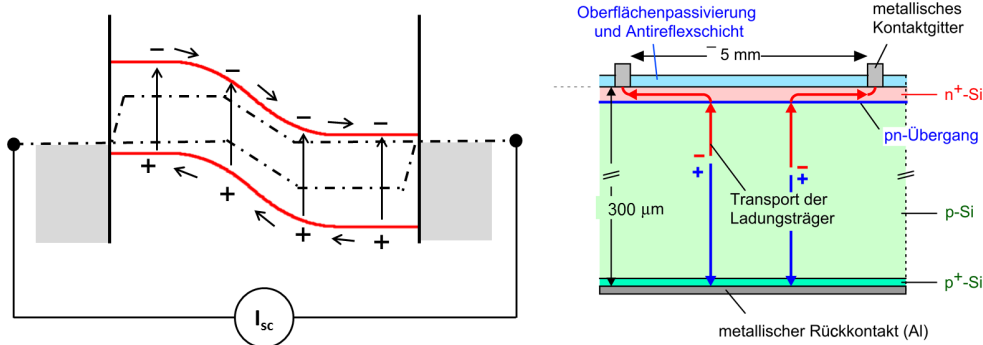
### 1.2.2 Funktionsweise und Kenngrößen einer Solarzelle

Die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie ist ein zweistufiger Prozess. Zunächst wird ein Photon im Halbleiter absorbiert und erzeugt dabei ein Elektron-Loch-Paar. Dieses wird in einem nächsten Schritt durch eine treibende Kraft, das elek-



**Abbildung 1.7:** Beispiele für p-n-Homokontaktdioden auf Basis von Germanium (schwarz), Silizium (rot) und Galliumarsenid (blau). Die Ladungsträgerdichten der Majoritätsladungsträger betragen jeweils  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$

trochemische Potential, getrennt und über Front- und Rückkontakte abgeführt. Werden beide Kontaktierungen untereinander verbunden, kann durch Leitung über einen Verbraucher die Energie der Ladungsträger genutzt werden.



**Abbildung 1.8:** (links) Banddiagramm einer kurzgeschlossenen, beleuchteten Solarzelle. Die erzeugten Ladungsträger werden durch die Potentialdifferenz in der Raumladungszone abgeführt. (rechts) Räumliche Struktur einer Solarzelle auf Siliziumbasis (adaptiert aus [9]). Der Lichteinfall ist hierbei von oben, die Ladungsträger werden über einen flächigen Rückkontakt und über ein gitterartiges Frontkontaktgitter abgeführt

Wie im vorausgegangenen Abschnitt 1.1 dargestellt, bewirkt die Absorption eine Aufspaltung in Quasi-Ferminiveaus. Die QFNs der Majoritätsladungsträger entsprechen aufgrund der im Allgemeinen hohen Dotierungen näherungsweise der gemeinsamen Fermienergie  $E_F$ , diejenigen der Minoritäten werden dagegen deutlich verschoben. Diese werden nun durch die Potentialdifferenz über die Grenzfläche gezogen (Abbildung 1.8). Während der Ladungstransport der unbeleuchteten p-n-Diode durch die Majo-

ritäten bestimmt ist, sind für den Photostrom  $j_{ph}$  die Minoritäten ausschlaggebend, weswegen der Strom zum Dunkelstrom  $j_d$  entgegengesetzt gerichtet ist. Der gesamte nutzbare Strom ergibt sich folglich zu:

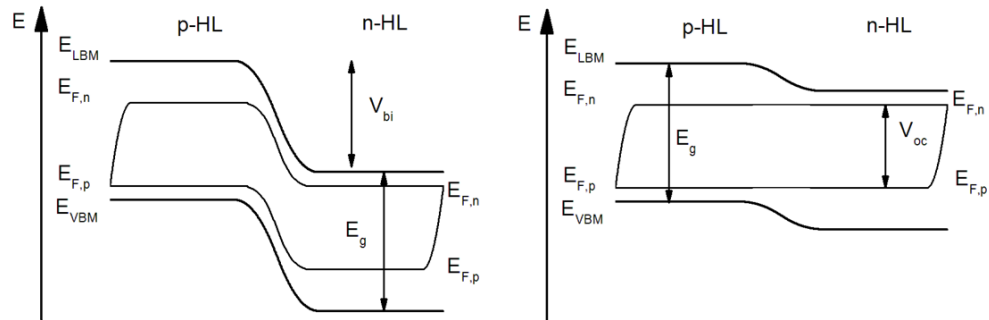
$$j_{ges} = j_{ph} - j_d \quad (1.26)$$

und mit Gleichung 1.25 zu:

$$j_{ges} = j_{ph} - j_0 \cdot \left( e^{\frac{qV}{Ak_B T}} - 1 \right) \quad (1.27)$$

Mit  $A$  im Exponentialterm wurde hier der Diodenqualitätsfaktor eingeführt. Dieser wird durch die dominierende Form der Rekombination beeinflusst. Rekombinieren Ladungsträger noch in der Raumladungszone, beträgt er 2, bei Rekombination im quasi-neutralen Bereich der Halbleiter bleibt er unverändert bei 1. Dominiert Störstellenrekombination an Grenzflächen, nimmt er Werte zwischen 1 und 2 an.

Der Stromverlauf einer idealen Solarzelle ist in Abbildung 1.10 (links) dargestellt. Zwei Extrempunkte sind von besonderem Interesse: die offene Klemmenspannung  $V_{oc}$  und die Kurzschlussstromdichte  $I_{sc}$ . Sie bezeichnen die Fälle, bei denen die jeweiligen Kontaktierungen entweder gar nicht miteinander verbunden (open circuit) oder über einen verschwindend kleinen Widerstand  $R = 0 \Omega$  kurzgeschlossen (short circuit) sind. In Abbildung 1.9 sind diese beiden Fälle im Bändermodell dargestellt. Durch Absorp-



**Abbildung 1.9:** Grenzfälle einer Homokontakt-Solarzelle unter Beleuchtung: (links) Kurzschlussfall, die Fermienergien an den Rückkontakten sind ausgeglichen. (rechts) Offene Klemmen, die Ladungstrennung an der Kontaktfläche führt zu einer Aufladung der gegensätzlich dotierten Halbleiter, bis die Quasi-Fermienergien ausgeglichen sind. Vereinfachend wurden die Dotierungen und die Niveaufspaltung als symmetrisch angenommen

tion wird eine Aufspaltung der QFNs erzeugt, die jedoch an den Rückkontakten durch verstärkte Rekombination verschwindet. Im Kurzschlussfall gleichen sich die Fermienergien der Rückkontakte an, die Spannung zwischen ihnen wird dadurch 0, gleichzeitig werden die Potentialdifferenzen zwischen Minoritäten und Majoritäten für die einzelnen Ladungsträger maximal. Bei offenen Klemmen können die über die Grenzfläche diffundierten Ladungsträger nicht abgeführt werden, die zusätzliche Ladung bewirkt



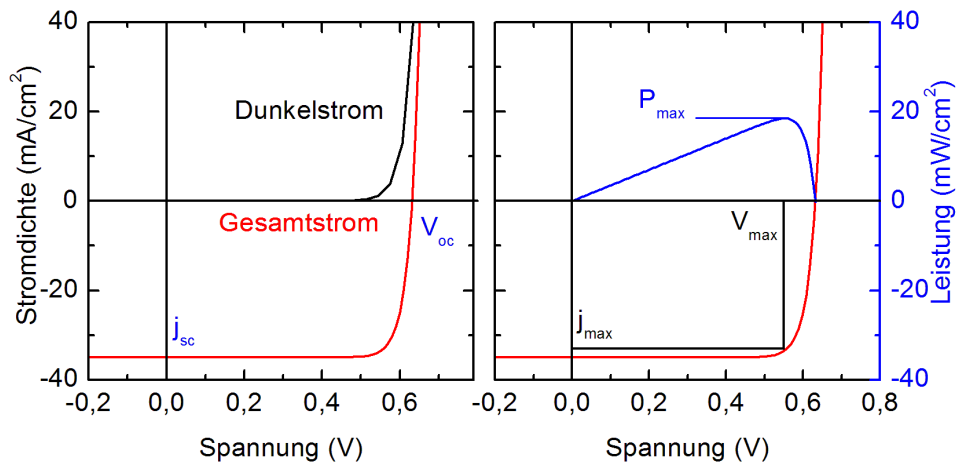
eine Verschiebung der Bänder, bis die QFNs ausgeglichen sind. Die Bedeutung der QFN-Aufspaltung wird hier ersichtlich, limitieren sie doch die maximal an einem photovoltaischen Element abgreifbare Spannung; eine spektroskopische Analyse dieser Größe kann von daher ein Anhaltspunkt für die Nutzbarkeit eines Materials sein, ohne dass dieses dafür in eine Solarzellenstruktur integriert werden muss. Aus dem Fall offener Klemmen ergibt sich weiterhin:

$$\begin{aligned} 0 &= j_{ph} - j_0 \cdot \left( e^{\frac{qV_{oc}}{Ak_B T}} - 1 \right) \\ \Rightarrow V_{oc} &= \frac{Ak_B T}{q} \ln \left( \frac{j_{ph}}{j_0} + 1 \right) \quad \overset{j_{ph} \gg j_0}{\approx} \frac{Ak_B T}{q} \ln \left( \frac{j_{ph}}{j_0} \right) \end{aligned} \quad (1.28)$$

Die maximale Leistung einer Solarzelle wird allerdings bei Strom- und Spannungswerten unterhalb der Maximalwerte erreicht (Abbildung 1.10 (rechts)). Das Verhältnis zwischen  $I_{sc} \cdot V_{oc}$  und der Maximalleistung  $P_{max} := I_{max} \cdot V_{max}$  wird als Füllfaktor  $FF$  bezeichnet. Der Wirkungsgrad einer Solarzelle ist dann gegeben als:

$$\eta = \frac{P_{el,max}}{P_L} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{P_L} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_L} \quad (1.29)$$

$P_L$  bezeichnet hierbei die eingestrahelte Lichtleistung. Der Füllfaktor beschreibt die Ausnutzung der von den Grenzspannungen und -stromstärken vorgegebenen maximal möglichen Leistung. Gute Solarzellen erreichen typischerweise Werte von bis zu 70 %. Die bisherigen Überlegungen beschreiben einen idealisierten Zustand, reale Strukturen



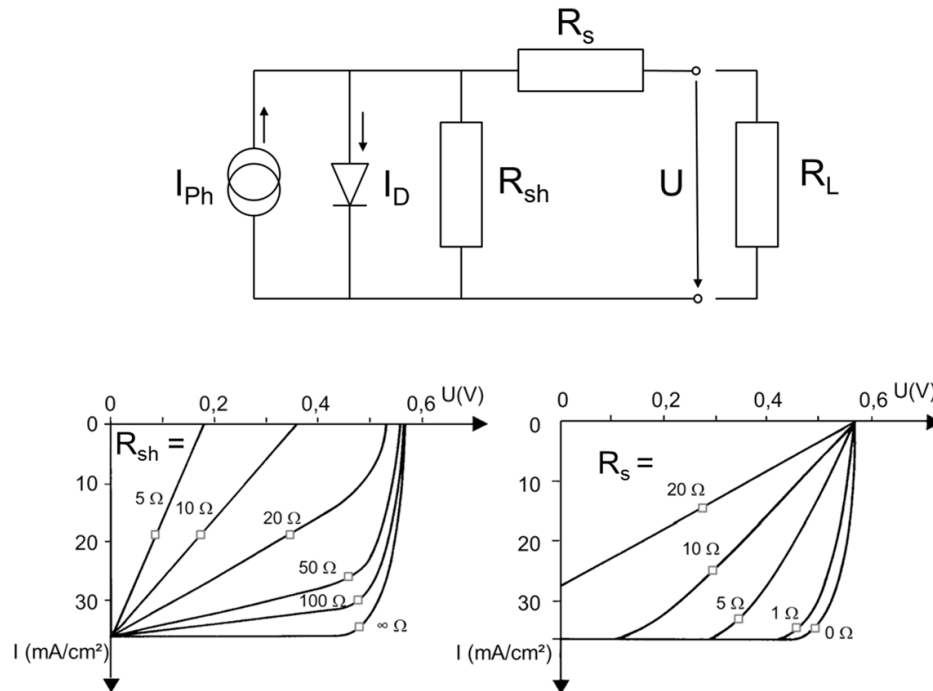
**Abbildung 1.10:** (links) I-U-Kennlinie einer Beispiel-Solarzelle im Dunkeln und unter Beleuchtung. (rechts) Verlauf der abgegebenen Leistung als Funktion der Solarzellenspannung. Die Maximalleistung wird bei den Werten  $j_{max}$  und  $V_{max}$  erreicht

weichen davon deutlich ab. So werden der Ladungstransport im Absorber und sämtliche Übergänge zu Kontakten als widerstandsfrei angenommen, was sicherlich nicht der Realität entspricht. Zudem bildet die Halbleitergrenzfläche aufgrund von Störstellen

keine perfekte Diode, vielmehr ist ein ohmscher Ladungstransport in Richtung der abgegriffenen Spannung, d.h. dem Photostrom entgegengesetzt, bisweilen möglich. Der Ersatzschaltplan einer Solarzelle wird aus diesem Grund um zwei zusätzliche parasitäre Widerstände erweitert (Abbildung 1.11 oben). Die Diodengleichung 1.27 modifiziert sich zu (nach [7]):

$$j_{ges} = j_{sc} - j_0 \cdot \left( e^{q(V+j \cdot A \cdot R_s)/k_B T} - 1 \right) - \frac{V + j \cdot A \cdot R_s}{R_{sh}} \quad (1.30)$$

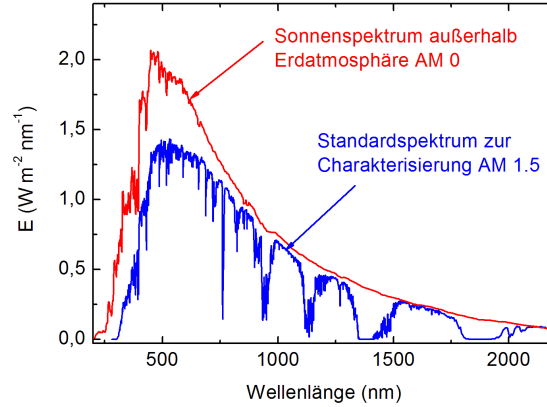
Dabei sind  $R_s$  und  $R_{sh}$  die Ersatzwiderstände für Serien- und Parallel(*shunt*)widerstände und  $A$  die Fläche der Solarzelle, somit  $j \cdot A$  der gesamte eingeprägte Strom. Die Auswirkungen verschiedener Widerstände sind in Abbildung 1.11 unten gezeigt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein von null verschiedener Serienwiderstand den maximalen Photostrom verringert, ein endlicher Parallelwiderstand dagegen die offene Klemmenspannung; beiden gemein ist die Verringerung des Füllfaktors.



**Abbildung 1.11:** (oben) Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle mit Lastwiderstand  $R_L$ . (unten) Auswirkungen verschiedener parasitärer Widerstände auf die I-U-Kennlinie. Die Punkte maximaler Leistung sind besonders markiert

### 1.2.3 Anforderungen an Absorbermaterialien: Das Shockley-Queisser-Limit

Ziel jeder Anwendung der Photovoltaik ist es, die einfallende Strahlung unter Maximierung der Ausgangsleistung zu nutzen. Neben der Verbesserung der Materialeigen-



**Abbildung 1.12:** Spektrale Verteilung der Sonnenstrahlung für AM 0 und AM 1.5 [15]

schaften stellt sich auch die Frage, welcher Teil des Sonnenspektrums genutzt werden soll. Die spektrale Verteilung der auf der Erde eintreffenden Strahlung zeigt Abbildung 1.12. Die an der Oberseite der Atmosphäre vorhandene Verteilung entspricht im Wesentlichen der eines Schwarzkörperstrahlers bei 5800 K, der Temperatur der Sonnenoberfläche. Die an der Erdoberfläche messbare ist dagegen insgesamt in ihrer Intensität abgeschwächt, einige Spektralbereiche sind aufgrund der Anregung von Übergängen in Gas- und Aerosolmolekülen in der Atmosphäre besonders absorbiert worden. Der Grad der Abschwächung wird durch die Luftmasse (engl. *air mass*, AM) ausgedrückt, wobei AM1 die durchschnittliche Abschwächung bei senkrechtem Einfall in die Erdatmosphäre ausdrückt. Standardmäßig wird zur Solarzellencharakterisierung ein AM1.5-Spektrum genutzt ( $\hat{=}$  mittlere Einstrahlung bei 50°N).

Zur Leistungsmaximierung ist man auf einen Kompromiss angewiesen. Zum einen steigt die Anzahl der absorbierten Photonen aus dem Spektrum und damit die Photostromdichte an, je kleiner die Bandlücke des Materials gewählt wird. Es gilt (siehe auch Abbildung 1.13):

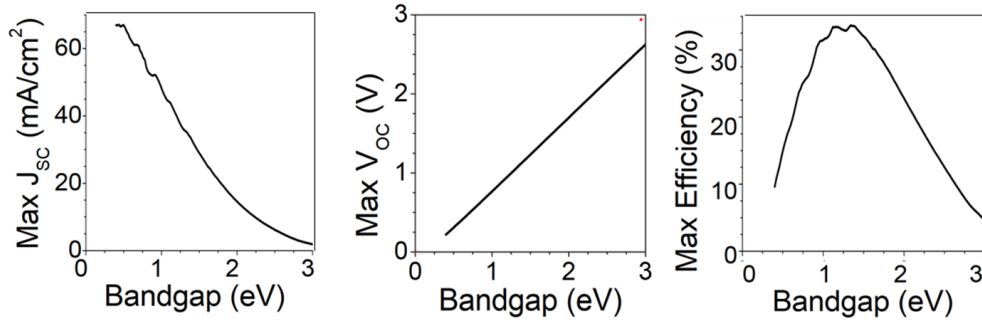
$$J_{sc,max} \propto q \int_{E_g}^{\infty} \Phi_{AM1.5}(E) dE \quad (1.31)$$

mit  $\Phi_{AM1.5}(E)$  als Flussdichte von Photonen der Energie  $E$ . Zum anderen wurde in Abschnitt 1.2.2 deutlich, dass die maximal erreichbare Spannung durch die Quasi-Ferminiveau-Aufspaltung limitiert ist; diese wiederum besitzt aufgrund der Thermalisierung als obere Grenze die Bandlücke des Materials, d.h. es gilt

$$V_{oc,max} = \frac{E_g}{q} \quad (1.32)$$

Diese gegenläufigen Tendenzen führen einerseits zur Erkenntnis, dass die maximal mögliche Effizienz auf  $\eta \approx 33\%$  begrenzt ist, zum anderen dazu, dass diese für Halbleiter mit Bandlücken zwischen 1 eV und 1,5 eV erreicht werden. Tatsächlich erreichbare Effizienzen liegen aus verschiedenen Gründen deutlich darunter, da durch diese

Abschätzung Verluste aufgrund von Rekombination, Reflexion o.ä. nicht berücksichtigt werden.



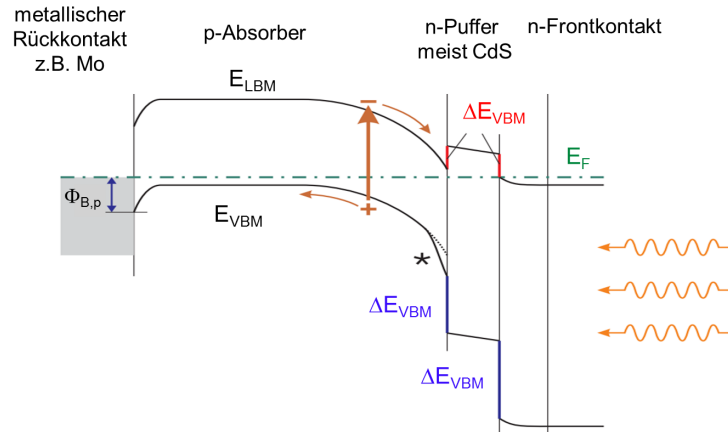
**Abbildung 1.13:** Maximal erreichbare Kurzschlussstromdichte (links), offene Klemmenspannung (Mitte) und daraus ermittelte maximal mögliche Effizienz als Funktion der Bandlücke [16]

## 1.3 Halbleiter-Heterogrenzflächen

### 1.3.1 Dünnschichtsolarzellen

Das in Abschnitt 1.2 vorgestellte Bändermodell einer Solarzelle setzt die Möglichkeit voraus, ein bestimmtes Material beliebig mit Donatoren und Akzeptoren dotieren zu können, um eine Homodiode herzustellen. Für die auf Silizium basierende Technologie ist dies erfüllt. Jedoch sind praktisch alle Verbindungshalbleiter, die sich für Dünnschichtsolarzellen eignen, aufgrund von Selbstkompensationseffekten nur begrenzt und zudem im Allgemeinen für beide Ladungsträgerarten unterschiedlich gut dotierbar. Folglich müssen für p-n-Dioden mindestens zwei verschiedene Halbleiter kombiniert werden (*Heterodiode*).

Eine auf einer solchen Diode basierende Solarzelle ist in Abbildung 1.14 dargestellt. Die gezeigte Schichtstruktur folgt einigen grundlegenden Überlegungen. Einerseits ist es von Vorteil, dass die maximale Lichtabsorption möglichst in der Nähe des p-n-Übergangs stattfindet. In auf Heterokontakten aufbauenden Dünnschichtsolarzellen (kommerziell z.B. in CdTe- und CIGS-basierten Zellen) werden Halbleiter unterschiedlicher Bandlücke kombiniert. Die dem Lichteinfall zugewandte Kontaktierung besteht aus einem hoch leitfähigen Halbleiter mit sehr großer Bandlücke und entsprechend geringer Absorption im relevanten Bereich des Sonnenspektrums. Die p-n-Diode besteht aus einem n-Kontakt mit mittelgroßer Bandlücke (hinsichtlich der Materialeigenschaften geeignet und technologisch gut erforscht ist Cadmiumsulfid mit  $E_G \approx 2,4$  eV) und einem p-dotierten Absorber mit nach dem Shockley-Queisser-Limit optimaler Bandlücke. Der Vorteil dieser Konfiguration liegt neben der Ortsabhängigkeit der Absorption in Bezug auf die Halbleiter-Grenzfläche darin, dass der Photostrom von der Drift der Mi-



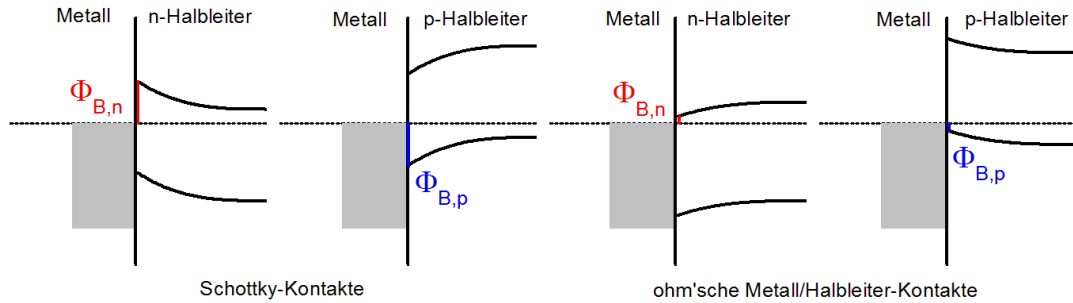
**Abbildung 1.14:** Bandschema einer typischen Dünnschichtsolarzelle, bestehend aus einem p-Typ-Absorber mit geeigneter Bandlücke, welcher rückseitig durch ein Metall kontaktiert ist, und einem  $n^+$ -dotierten Fenstermaterial mit großer Bandlücke. Um eine Ladungsinversion an der Kontaktfläche zu vermeiden, ist zusätzlich ein n-dotierter Puffer mit mittelgroßer Bandlücke, standardmäßig CdS, eingefügt (nach [9])

noritätsträger bestimmt wird, welche in einem p-dotierten Halbleiter die Elektronen sind. Bei diesen ist aufgrund der generell höheren Mobilität eine bessere Effizienz der Ladungssammlung zu erwarten. Wichtig für diese Struktur ist eine geeignete Ausbildung der Bandverbiegung sowie die Vermeidung unpassender Diskontinuitäten in Leitungs- und Valenzband.

### 1.3.2 Diskontinuitäten und Bandverbiegungen

Besitzen zwei unterschiedliche Materialien eine Grenzfläche, so bildet sich generell eine Barriere aufgrund unterschiedlicher elektronischer Parameter aus. Da sowohl bei auf Homodioden als auch bei auf Heterodioden basierenden Solarzellen die Ladungsträger abgeführt werden müssen, ist in beiden Fällen zusätzlich mindestens eine Kontaktierung zwischen Halbleiter und Metall notwendig. Im Falle eines solchen Halbleiter/Metall-Kontaktes tritt im Allgemeinen eine Diskontinuität zwischen Leitungsbandunter- und Valenzbandoberkante des Halbleiters einerseits und dem Fermienergie des Metalls andererseits auf. Diese werden als *Schottky*-Barrieren bezeichnet und abhängig von der betrachteten Ladungsträgerart mit  $\Phi_{B,n}$  und  $\Phi_{B,p}$  benannt, ihre Summe ist gleich der Bandlücke des Halbleiters  $E_G = \Phi_{B,n} + \Phi_{B,p}$ . Die Barrierenhöhen selbst sind dabei nicht abhängig von der Dotierung, sondern feste Größen einer Materialkombination. Lediglich Richtung und Größe der Bandverbiegung werden davon beeinflusst und bestimmen, ob der Kontakt ohmsch oder gleichrichtend (*Schottky-Kontakt*) ist (Abbildung 1.15).

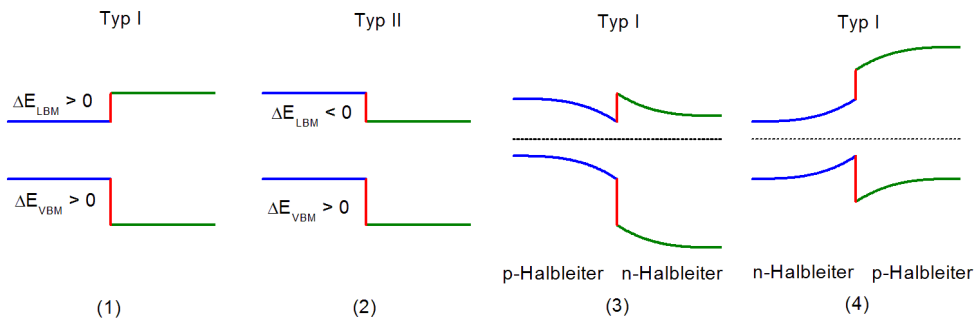
Analog verhält es sich bei der Kontaktierung zweier unterschiedlicher Halbleitermaterialien. Auch hier bilden sich zwei unterschiedliche Barrieren, die *Leitungsband-Diskontinuität*  $\Delta E_{LBM}$  und die *Valenzband-Diskontinuität*  $\Delta E_{VBM}$ , aus. Ebenso wie



**Abbildung 1.15:** Schottky- und ohmsche Kontakte an Metall/Halbleiter-Grenzflächen, jeweils für n- und p-dotierte Halbleiter

beim Halbleiter/Metall-Kontakt ist die Höhe der Barrieren dotierungsunabhängig, die Form der Bandverbiegung dagegen hängt vom Austausch elektrischer Ladungen ab. Gedanklich müssen also die Bandanpassung und die Bandverbiegung voneinander getrennt und nacheinander betrachtet werden.

Man kann zwischen zwei Formen der Bandanpassung unterscheiden, welche mit Typ I und Typ II bezeichnet werden (Abbildung 1.16 (1) und (2)). Bei ersterem sind die Vorzeichen der beiden Diskontinuitäten per Definition identisch, d.h. bei Übergang von einem Halbleiter in den anderen tritt für beide Ladungsträgersorten die Diskontinuität entweder als Barriere in Erscheinung oder für beide nicht. Bei Typ II dagegen unterscheiden sich die Vorzeichen. Die Darstellungen (3) und (4) in Abbildung 1.16 veranschaulichen unterschiedliche Bandverbiegungen bei gleicher Barrierenhöhe in Abhängigkeit von der Dotierung.



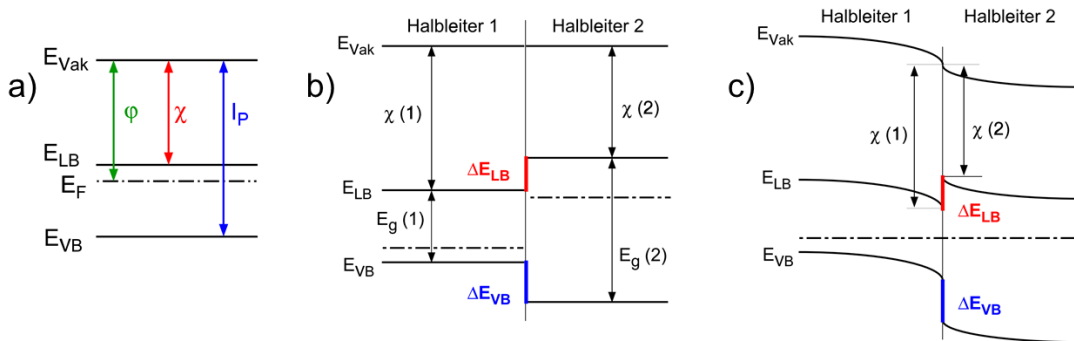
**Abbildung 1.16:** (1) Typ I- und (2) Typ II-Bandanpassungen an einer Halbleiter-Heterogrenzfläche. (3) und (4) zeigen schematisch die Bandverbiegungen von (1) bei unterschiedlichen Dotierungen der beiden Halbleiter. Vereinfachend wurden die Breiten der Raumladungszonen  $W_{p,n}$  dabei identisch gewählt

### 1.3.3 Modelle zur Bestimmung der Grenzflächeneigenschaften

Aufgrund ihrer Bedeutung in Halbleiterbauelementen ist eine Vorhersage der Bandanpassungen von hohem Interesse. Die Entwicklung eines Modells zur Beschreibung der auftretenden Phänomene liegt also nahe.

Eine erste Erklärung für die Barrieren an Halbleiter/Metall-Grenzflächen gab Walter Schottky mit dem nach ihm benannten Schottky-Modell [13]. Nach diesem geschieht die Bandanpassung in der Grenzfläche durch Anpassung der Vakuumenergien des Metalls und des Halbleiters.

Ein Modell, das die Anpassung an Halbleiter-Heterogrenzflächen beschreibt, wurde 1962 von R. Anderson vorgestellt [17]. In Analogie zum Schottky-Modell erfolgt die Bildung der Grenzfläche durch Angleichen der Vakuumniveaus. Wichtig zum Verständnis ist die Kenntnis dreier verschiedener Energien im Halbleiter (Abbildung 1.17 links). Neben der Austrittsarbeit  $\phi$ , welche den Abstand zwischen Fermienergie des Halbleiters und dem Vakuumniveau  $E_{Vak}$  beschreibt, sind dies die Ionisierungsenergie  $I_P$  und die Elektronenaffinität  $\chi$ . Erstere beschreibt den Abstand zwischen dem höchsten besetzten Zustand, also der Valenzbandoberkante  $E_{VBM}$ , und dem Vakuumniveau. Letztere ist der Abstand zwischen der Unterkante des Leitungsbandes  $E_{LBM}$  und dem Vakuum. Der Abstand zwischen  $I_P$  und  $\chi$  entspricht gerade der Bandlücke  $E_G$ . Bei Metallen sind alle diese Größen identisch. Während die Austrittsarbeit durch Hinzufügen zusätzlicher Ladungsträger verschoben werden kann, sind die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität Materialkonstanten. Wie in Abbildung 1.17 leicht zu erkennen, lassen sich



**Abbildung 1.17:** Bandanpassung für eine Halbleiter-Heterogrenzfläche gemäß dem Anderson-Modell. a) Kenngrößen eines Halbleiters:  $\phi$  Austrittsarbeit,  $\chi$  Elektronenaffinität und  $I_P$  Ionisierungsenergie. b) Bandverlauf an einer p-n-Heterogrenzfläche nach Angleichung der Vakuumniveaus vor und c) nach anschließend erfolgtem Ladungsaustausch (nach [9])

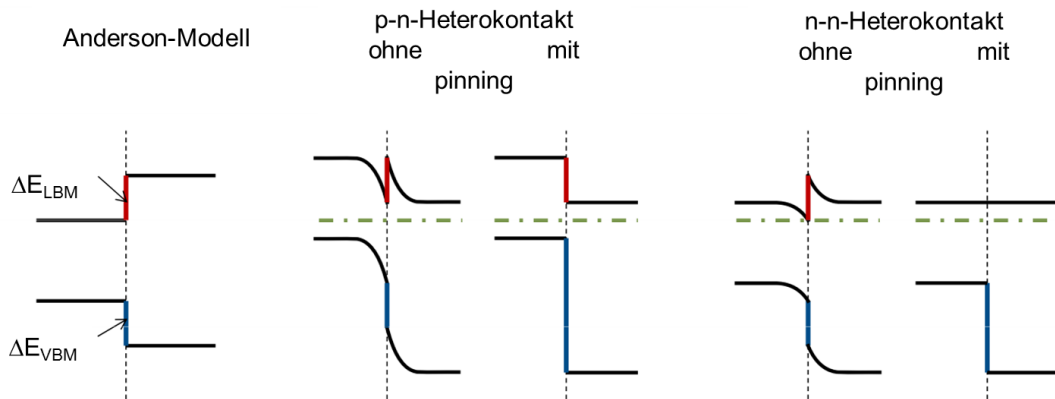
die Banddiskontinuitäten zwischen zwei Halbleitern direkt aus diesen Materialkonstan-

ten bestimmen.

$$\begin{aligned}\Delta E_{LBM}(1,2) &= \chi(1) - \chi(2) \\ \Delta E_{VBM}(1,2) &= I_P(2) - I_P(1)\end{aligned}\quad (1.33)$$

Die verwendeten Größen sind entweder über Messungen der Austrittsarbeit mittels Photoelektronenspektroskopie, Bestimmung der Bandlücke mittels Absorption und Transportmessungen, durch welche  $E_{LBM} - E_F$  bzw.  $E_F - E_{VBM}$  zu ermitteln sind, experimentell bestimmbar oder über Abschätzungen mithilfe der Elektronegativität [18] zugänglich und erlauben damit prinzipiell Berechnungen der Diskontinuitäten beliebiger Halbleiter-Grenzflächen.

In der Praxis zeigt sich allerdings, dass die experimentell bestimmten Barrierehöhen häufig von den mit dem Anderson-Modell berechneten abweichen. Dadurch wird ein prinzipieller Nachteil dieses Modells deutlich, da es zur Voraussage einer Grenzflächeneigenschaft wie der Banddiskontinuität Größen verwendet, die, wie die Austrittsarbeit, eine Oberflächeneigenschaft oder, wie die Elektronenaffinität, eine Volumeneigenschaft darstellen. An einer Grenzfläche sind aufgrund von Relaxations- und Rekonstruktionsprozessen im Allgemeinen die Kristallstruktur und damit auch die elektronischen Größen verändert. Eine weitere Konsequenz ist die Bildung von In-Gap-Zuständen, die die Ausformung eines Grenzflächendipoles zur Folge haben. Im Experiment zeigt sich in der Folge bei vielen Materialien, dass deren Bandverbiegung nur schwach von der Wahl des Kontaktmaterials beeinflusst wird; dieses Phänomen wird aufgrund der Unverrückbarkeit der Fermienergie auch als Fermi-level pinning bezeichnet. Anders als nach dem Anderson- und dem Schottky-Modell sind die Barrieren zwischen verschiedenen Materialien dadurch in der Tat von der Dotierung abhängig, wie in Abbildung 1.18 deutlich wird.



**Abbildung 1.18:** Darstellung der Bildung der Banddiskontinuitäten durch Angleichen der Vakuumniveaus. Nach dem Anderson-Modell bleiben diese unter Dotierung erhalten (links). Mit vollständigem Fermi-level pinning werden die Diskontinuitäten entsprechend der Dotierung der Halbleiter verändert (nach [14])



Aufgrund des Auftretens des Fermi-Level-Pinnings und den damit verbundenen Abweichungen vom Anderson-Modell wurden alternative, wenn auch komplexere Ansätze zur Grenzflächenmodellierung entworfen. Einer der verbreitetsten nutzt die sogenannten Ladungsneutralitätsniveaus. Ausgangspunkt dieses von J.Bardeen vorgestellten Modells ist die Überlegung, dass an Oberflächen von Halbleitern elektronische Defekte mit Energien innerhalb der Bandlücke liegen können [19]. Die Ursache dafür ist in nicht abgesättigten chemischen Bindungen zu suchen. Die zu diesen Defekten gehörenden Zustände sind im neutralen Zustand mit nur einem Elektron besetzt, können also entweder ein Elektron abgeben oder aufnehmen, was durch die Fermienergie bestimmt wird. Da das Gesamtsystem elektrisch neutral sein muss, wird sich  $E_F$  an der Grenzfläche gegebenenfalls so weit verschieben, dass eine etwaige Nettoladung an den ungesättigten Bindungen der Oberfläche durch eine Raumladungszone innerhalb des Halbleitervolumens ausgeglichen wird. In jedem Fall wird es aber genau eine Lage des Fermienergie geben, so dass die Oberflächenzustände ebenso viele positive wie negative Ladungen besteuern. Dies ist erfüllt, wenn es mit dem Ladungsneutralitätsniveau  $E_{CNL}$  übereinstimmt. Ausführlichere Berechnungen zeigen, dass bei Existenz von Grenzflächenzuständen die Barrierenhöhe an Metall/Halbleiter-Grenzflächen direkt durch den Wert von  $E_{CNL}$  des Halbleiters bestimmt ist (bei Metallen stimmt es immer mit  $E_F$  überein):

$$\begin{aligned}\Phi_{B,p} &= E_{CNL} - E_{VBM} \\ \Phi_{B,n} &= E_{LBM} - E_{CNL}\end{aligned}\quad (1.34)$$

Aufgrund der allgemeinen Transitivität von Halbleiterbarrieren bezüglich einer beliebigen Referenzenergie  $E_{Ref}$

$$\Delta E_{LBM}(1,2) = [E_{Ref} - E_{LBM}(1)] - [E_{Ref} - E_{LBM}(2)] \quad (1.35)$$

liegt es nahe, statt der Vakuumniveaus die Ladungsneutralitätsniveaus zweier Halbleiter gleichzusetzen:

$$\begin{aligned}\Delta E_{VBM} &= [E_{CNL}(2) - E_{VBM}(2)] - [E_{CNL}(1) - E_{VBM}(1)] \\ \Delta E_{LBM} &= [E_{LBM}(2) - E_{CNL}(2)] - [E_{LBM}(1) - E_{CNL}(1)]\end{aligned}\quad (1.36)$$

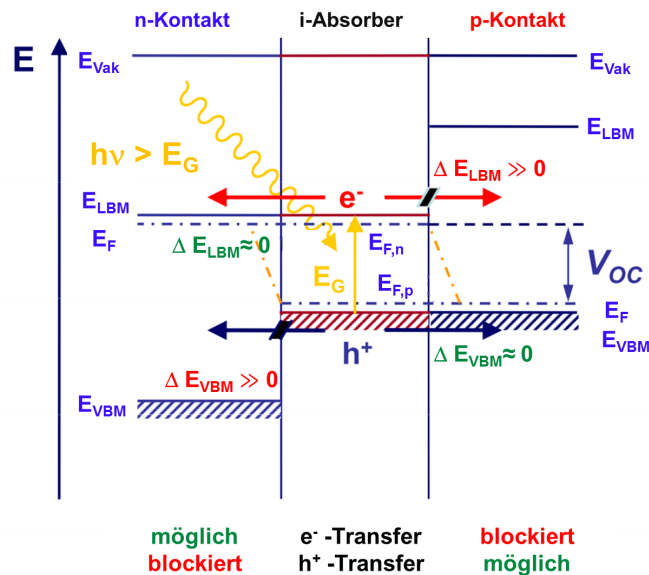
Berechnungen zeigen, dass für Grenzflächenzustandsdichten im Bereich von  $10^{13} - 10^{14} \text{ (cm}^2 \text{ eV)}^{-1}$  das Ladungsneutralitätsniveau und die Fermienergie zusammenfallen, die Halbleiter sind an ihrer Grenzfläche dementsprechend *gepinnt*.

Die mit diesem Modell gemachten Vorhersagen sind um einiges präziser als mit dem Anderson-Modell. Die Bestimmung des Ladungsneutralitätsniveaus setzt jedoch die genaue Kenntnis der Bandstruktur der Materialien voraus. Verschiedene Ansätze hierfür wurden bereits in den 1980er Jahren veröffentlicht [20, 21]. Aufgrund der komplexen Berechnungen von  $E_{CNL}$  wird für eine grobe Abschätzung dennoch häufig das Anderson-Modell verwendet. Letztlich sind beide Herangehensweisen auf eine experimentelle Bestätigung, z.B. durch Photoelektronenspektroskopie, angewiesen.

### 1.3.4 p-i-n-Solarzellen

Es wurde bereits gezeigt, dass bei einer realen Solarzelle auf Basis eines p-n-Kontaktes eine Verminderung der offenen Klemmenspannung durch einen endlichen Parallelwiderstand erzeugt wird (Abschnitt 1.2). Eine der Ursachen hierfür ist die Diffusion von Minoritätsladungsträgern außerhalb der Raumladungszone zu Front- bzw. Rückkontakten anstatt zum p-n-Übergang und damit dem Photostrom entgegen gerichtet.

In diesem Abschnitt 1.3 wurde deutlich, dass Halbleitergrenzflächen verschiedener Materialien im Allgemeinen zur Ausbildung von Banddiskontinuitäten führen, die zusammen mit entsprechenden Bandverbiegungen den Ladungsträgertransport in eine Richtung vollständig unterbinden können. Um der eingangs erwähnten Problematik der Ladungsträgerdiffusion in die falsche Richtung entgegenzuwirken, liegt es nahe, eine intrinsische Absorberschicht mit passender Bandlücke (d.h. 1-1,5 eV) mit hoch leitfähigen n- und p-dotierten Halbleitern mit großer Bandlücke zu kontaktieren, deren elektronische Parameter derart gewählt sind, dass im Absorber erzeugte Elektronen und Löcher beim Übergang in den n- bzw. p-Kontakt keine Barrieren überwinden müssen, beim jeweils gegenteiligen Kontaktmaterial durch eine große Diskontinuität jedoch behindert werden (Abbildung 1.19)



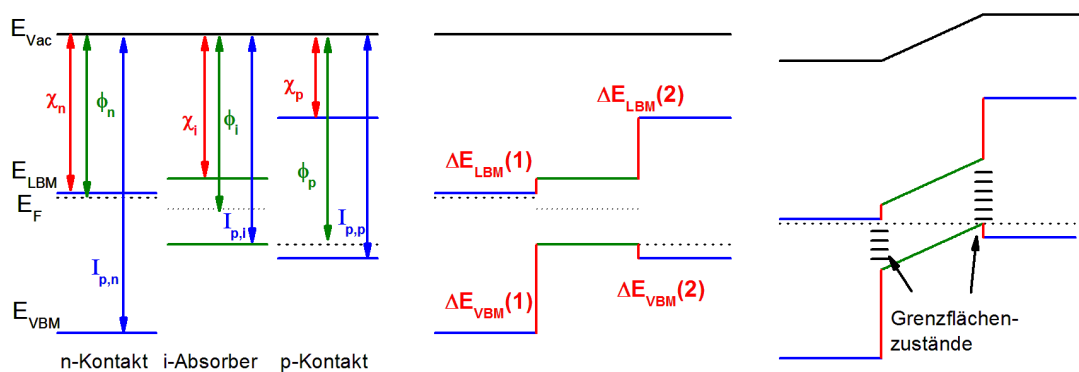
**Abbildung 1.19:** Schematisches Energiediagramm einer p-i-n-Heterokontakt-Solarzelle im Fall offener Klemmen. Dargestellt ist der optimale Fall mit perfekter Bandanpassung zum Leitungsband des n-Kontaktes und zum Valenzband des p-Kontaktes (nach [22])

Weitere Vorteile sind zum einen, dass im Vergleich zu Silizium-Solarzellen aufgrund der großen Bandlücke und Leitfähigkeit der Kontaktmaterialien kein Lichtverlust durch Absorption am Frontkontakt entsteht, bevor der photovoltaisch aktive Bereich erreicht wird. Die entscheidende Eigenschaft liegt jedoch in der Entkopplung von Lichtabsorp-

tion/Ladungsträgererzeugung und in der Abführung der Ladungsträger zu den metallischen Front- und Rückkontakten. Dadurch können die photoaktiven Schichten relativ dünn gehalten werden, zur Nutzung der generierten Ladungsträger an den Rückkontakten muss die Diffusionslänge nur länger als die Absorptionslänge sein. Aufgrund der geringen Dotierungsdichten ist zudem die Raumladungszone in der Absorberschicht im Vergleich zu normalen p-n-Heterodioden um ein Vielfaches größer. Die Zeit der Ladungsträgeremission einerseits und die Verhinderung unerwünschter Diffusion andererseits sind deutlich vermindert.

Gleichwohl gibt es einige technische Herausforderungen, die vor einer Nutzbarmachung optimiert werden müssen.

- Im Allgemeinen wird eine perfekte Bandanpassung ohne Diskontinuität nicht gegeben sein (siehe Abbildung 1.20). Die gezielte Modifikation von Grenzflächen wird dadurch notwendig.
- Da Kontaktmaterialien und potentielle Absorberschichten in der Regel nicht epitaktisch zueinander sind, ist mit nicht abgesättigten Bindungen und in der Folge mit der Bildung von Grenzflächenzuständen zu rechnen. Je nach Lage in der Bandlücke und Konzentration können diese als Rekombinationszentren für nicht-strahlende Shockley-Read-Hall-Rekombination wirken.
- Während für den n-seitigen Kontakt eine Reihe von entsprechend dotierbaren Materialien zur Verfügung steht ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ), ist die Problemstellung eines p-seitigen Kontaktes mit ausreichend hoher Leitfähigkeit derzeit noch Gegenstand der Forschung (siehe Abschnitt 2.1).



**Abbildung 1.20:** Bandanpassung in der realen p-i-n-Heterodiode: (links) Übersicht über die Parameter Elektronenaffinität, Austrittsarbeit und Ionisierungspotential der drei Konstituenten. (Mitte) Ausbildung von Banddiskontinuitäten aufgrund nicht-idealer Relationen der Parameter. (rechts) p-i-n-Solarzelle unter Beleuchtung im Kurzschlussfall. Durch Fehlstellen an den Grenzflächen kommt es zu Defektzuständen, die als Rekombinationskanäle wirken können.



## Kapitel 2

# Stand der Forschung an Bismutsulfid

### 2.1 Bismutsulfid im Verbundprojekt PINET

Die hier vorgestellten Untersuchungen hinsichtlich der Verwendung von Bismutsulfid als Solarzellenabsorber wurden im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projektes „PINET“ durchgeführt. Ziel dieses Forschungsvorhabens ist, die Basis möglicher Absorber für Dünnschichtphotovoltaik zu erweitern, da die bisher verwendeten Materialien (CdTe, CIGS, a-Si,  $\mu$ c-Si) aus unterschiedlichen Gründen (Wirkungsgrad, Materialreserven) nur bedingt geeignet für eine dominierende Primär-Energieerzeugung durch Photovoltaik sind. Im Rahmen des Projektes wurden neben den Arbeiten zu  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  an der Universität Mainz weitere Verbindungshalbleiter an der TU Darmstadt ( $\text{SnS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) sowie am Helmholtzzentrum Berlin ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) präpariert und auf ihre Eignung hin untersucht. Ergänzende Analysen der optischen Eigenschaften wurden von den Projektpartnern an der Universität Oldenburg durchgeführt.

Verschiedene Vorteile legen die Erforschung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  als eine Alternative zu derzeitigen Absorbermaterialien nahe:

- Bislang basiert ein nennenswerter Anteil der produzierten Dünnschichtsolarzellen auf der Verwendung von CdTe als absorbierendem Material. Obwohl die Materialmengen aufgrund der geringen Schichtdicken von wenigen Mikrometern bei nur einigen zehn Gramm pro Modul liegen und zudem während des Normalbetriebes das Entweichen sehr unwahrscheinlich ist, bergen die Herstellung und die Entsorgung gewissen Risiken. Dieses Problem könnte durch Verwendung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  umgangen werden, da Bismut aufgrund seiner sehr geringen Resorptionsrate für Lebewesen im Allgemeinen ungiftig ist.
- In den letzten Jahren haben auf  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (CIGS) basierende Solarzel-

len an Marktbedeutung gewonnen. Die bei der auf CdTe-Absorbern beruhenden Technologie offenkundigen Umweltprobleme werden hier bis auf einen CdS-Puffer weitestgehend vermieden, jedoch sind aufgrund der beschränkten Ressourcenlage der konstituierenden Elemente Indium und Gallium zukünftig Preissteigerungen zu erwarten. So liegen die Weltmarktpreise (jeweils für 99,99% reines Material) aktuell bei etwa 300 \$/kg für Gallium und 570 \$/kg für Indium [23]; insbesondere bei letzterem war in den letzten zehn Jahren eine enorme Preissteigerung zu verzeichnen, nicht zuletzt aufgrund der vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten von Indiumzinnoxid z.B. in Touchscreens und LEDs. Verglichen dazu liegt der aktuelle Preis für Bismut gleicher Reinheit bei etwa 20 \$/kg, somit besteht ein Potential zur Preisverminderung aufgrund niedrigerer Rohstoffkosten.

- Prinzipiell ist eine einfach zu synthetisierende Verbindung erstrebenswert für jedwede Anwendung. Der wesentliche Vorteil von Bismutsulfid besteht unter diesem Gesichtspunkt in seiner Eigenschaft als binäre Verbindung, d.h. nur zwei Elemente tragen zur Formung des Materials bei und müssen daher bei der Präparation stöchiometrisch aufeinander abgestimmt werden. Im Gegensatz dazu stehen die bereits erwähnten CIGS-Absorberschichten sowie die auch im PINET-Verbundprojekt erforschten Kesterite mit jeweils mindestens vier verschiedenen Elementen, die generell mit dem Problem der Bildung binärer oder tertiärer Subphasen behaftet sind. Zudem kommt Bismut durch den Inert-Pair-Effekt quasi ausschließlich in der Oxidationsstufe +III vor. Somit ist  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  dessen einzige bekannte Schwefel-Verbindung, die obendrein nur eine einzige Kristallmodifikation besitzt. Eine Koexistenz verschiedener Sulfide in einer Absorberschicht mit gänzlich verschiedenen Eigenschaften, wie zum Beispiel im Zinn-Schwefel-System ( $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ), ist demnach ausgeschlossen.

Ein weiteres Ziel des Forschungsvorhabens ist die Etablierung der untersuchten Materialien als quasi-intrinsische Absorberschicht in Solarzellen mit p-i-n-Struktur (siehe Abschnitt 1.3.4). Das wesentliche Merkmal dieser Konfiguration liegt in der Verwendung hoch p- bzw. n-dotierter Kontaktschichten mit einer intrinsischen Zwischenschicht. Bedeutsam ist dieses Konzept bislang vor allem in der Dünnschicht-Silizium-Technologie. Bei Verbindungshalbleitern lassen sich die dafür benötigten hohen Dotierungen im Allgemeinen nicht erreichen. Als mögliche Lösung kommt hier die Verwendung transparenter leitfähiger Oxide (TCOs) in Betracht. Während für den n-seitigen Kontakt mit Zinn-dotiertem Indiumoxid (ITO), Fluor-dotiertem Zinnoxid (FTO) und Aluminium-dotiertem Zinkoxid (AZO) bereits gut erforschte und auch kommerziell erhältliche Kontaktmaterialien vorhanden sind, ist für den p-seitigen Kontakt bislang keine zufriedenstellende Lösung gefunden worden. Diese soll im Verlauf des Projektes von den Projektpartnern am Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (IST) in Braunschweig erarbeitet und entsprechend beschichtete Substrate den Projektpartnern zur Verfügung gestellt werden. Als aussichtsreiche Kandidaten werden

zunächst  $\text{CuAlO}_2$  und  $\text{CuCrO}_2$  auf ihr Optimierungspotential hin untersucht.

## 2.2 Vorarbeiten zu Bismutsulfid

Schon frühe Experimente [24] und theoretische Bandstrukturrechnungen [25] zeigten eine Bandlückenenergie von etwa 1,2 eV bei  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  auf und schufen damit ein prinzipielles Interesse für eine Nutzung dieses Materials in Dünnschichtsolarzellen. Erste systematische Untersuchungen zu Depositionsmethoden wurden bereits Mitte der 1980er Jahre publiziert (siehe Tabelle 2.1):

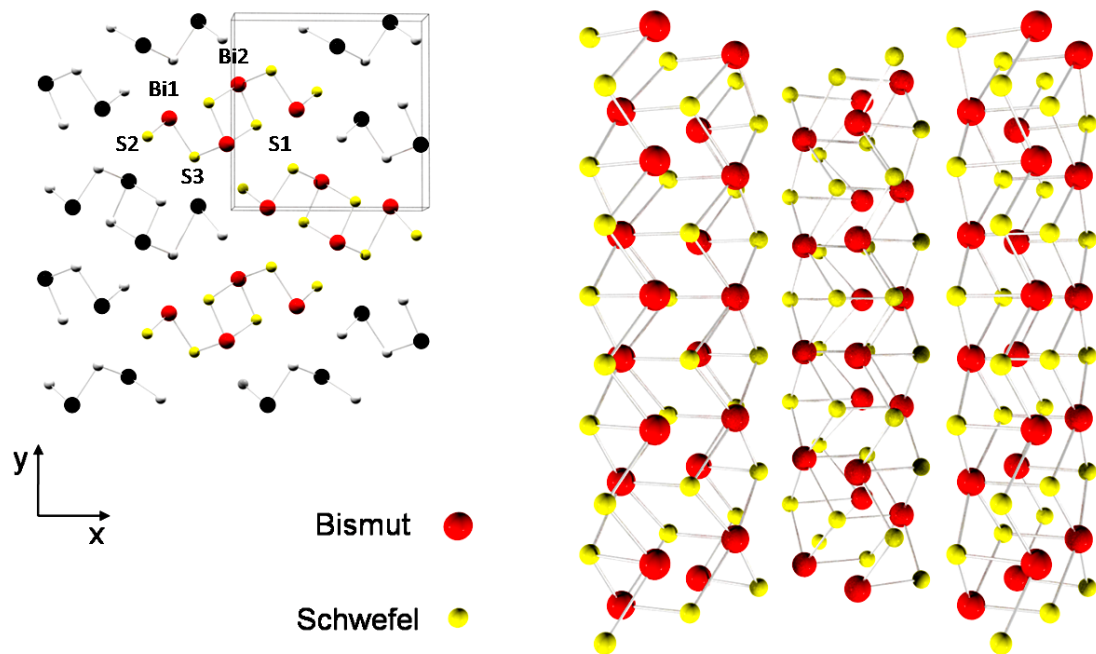
Depositionsmethode	Parameter	Filmqualität
Evaporation aus Verbindung	$T_{Quelle} = 730\text{-}1030^\circ\text{C}$ $T_{Substrat} = 20 - 230^\circ\text{C}$	Polykristallin mit S-Mangel bei hohem $T_{Substrat}$ Schichten inhomogen
Koverdampfung	Ratenverhältnis Bi:S von 1:14,5 $T_{Substrat} = 200^\circ\text{C}$	Polykristallin, stöchiometr. und einphasig präzise Ratenkontrolle nötig
Hot-Wall-Deposition	$T_{Quelle} = 630^\circ\text{C}$ $T_{Wand} = 280^\circ\text{C}$ $T_{Substrat} = 200^\circ\text{C}$	Polykristallin, stöchiometr. und einphasig
Sulfurisation von Bismut-Filmen	Bismutdeposition bei RT Sulfurisation bei $330^\circ\text{C}$	Unvollständige Reaktion → freies Bismut inhomogene Schichten
Interdiffusion in Doppelschicht	Deposition bei RT Annealing bei $180^\circ\text{C}$ a) Schwefel auf Bismut b) Bismut auf Schwefel	Schwefelevaporation → freies Bismut kein freies Bismut inhomogene Schichten

**Tabelle 2.1:** Übersicht über die verschiedenen getesteten Methoden der Dünnschichtdeposition von Bismutsulfid im Vakuum [26]

Neben den genannten Methoden zur Präparation im (Ultra-)Hochvakuum hat sich die Synthese auf nasschemischem Weg etabliert. Diese nutzt unter anderem die Abscheidung von Bismutsulfid aus einer Mischlösung von Bismutnitrat und Thioacetamid [27, 28, 29]. Auf diesem Wege konnten erste funktionstüchtige Solarzellen deponiert

werden (siehe Tabelle 2.2, [45, 46]). Besonderes Interesse an der Untersuchung von Bismutsulfid besteht in den letzten Jahren aufgrund seiner Eigenschaft, unter geeigneten Bedingungen quasi-eindimensionale Kristallite auszubilden [30, 31, 32], welche für Anwendungen in der Nanoelektronik von Bedeutung sein könnten.

Die Neigung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  zu einer derart ausgeprägten Bevorzugung einer bestimmten Wachstumsrichtung resultiert aus den besonderen anisotropen Bindungsverhältnissen, die innerhalb der Kristallstruktur vorliegen. Wie in Abbildung 2.1 illustriert, ist  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  innerhalb seiner a-b-Kristallebene nur über eine kurze Entfernung kovalent gebunden, in Richtung der c-Achse (rechte Abbildung) dagegen fortlaufend kovalent. Zwischen diesen quasi-eindimensionalen Strukturen liegt dagegen eine Bindung durch van-der-Waals-Kräfte vor, folglich ein deutlich reduziertes Bestreben des Materials, in dieser Richtung Bindungen einzugehen. Die Auswirkungen dieser Verhältnisse setzen sich bis in die makroskopische Skala als nadelförmiger Habitus von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Kristallen (ebenso bei dem homologen  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) und einer sehr vollkommenen Spaltbarkeit entlang deren kristallographischer ac-Ebene fort. Die Anisotropie des Materials zeigt nicht nur Aus-



**Abbildung 2.1:** Kristallstruktur von Bismutsulfid. Die linke Abbildung zeigt eine Aufsicht aus Richtung der c-Achse. Abgebildet sind insgesamt vier Einheitszellen (2x2x1); die farblich markierten Atome dienen als Basis zur Darstellung der quasi-1-dimensionalen Bindungsstruktur im rechten Bild (Sicht in x-Richtung, Gesamthöhe fünf Einheitszellen). Ergänzend ist im linken Bild eine Einheitszelle abgebildet ( $a = 11,32 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,18 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,97 \text{ \AA}$  [33])

wirkungen hinsichtlich des Kristallwachstums. Verschiedene Bandstrukturrechnungen zeigen beispielsweise eine Spannbreite der Bandlücke je nach Position in der Brillouinzone von 1,3 eV bis 2,0 eV [34, 35].



Durch Synthese einkristalliner Volumenproben war es weiterhin möglich, Transportmessungen entlang der beiden Hauptrichtungen des Materials durchzuführen und die Mobilitäten der Ladungsträger (bei einer Ladungsträgerdichte von  $n = 9,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )  $\mu_{\parallel}$  und  $\mu_{\perp}$  entlang der ab-Ebene und senkrecht dazu zu bestimmen [36]. Durch diese Messungen wurde für die Ladungsträger in Richtung der durchgehend kovalent gebundenen *c*-Achse eine Beweglichkeit von etwa  $\mu_{\perp} = 3480 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  ermittelt, innerhalb der ab-Ebene betrug sie mit  $\mu_{\parallel} = 138 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  nur etwa 4 % davon.

Zusammenfassend betrachtet könnte sich die Anisotropie von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sowohl positiv wie auch negativ auf das hier beschriebene Forschungsvorhaben auswirken. Generell ist für die geplante p-i-n-Solarzelle eine kompakte, dichte Schicht unerlässlich, um beim Deponieren des Rückkontaktmaterials ein direktes Zusammentreffen mit dem Frontkontakt zu vermeiden, da der daraus resultierende ohmsche Kontakt die Solarzelle unweigerlich kurzschließen würde. Eine zu schwache Bindung zwischen einzelnen Kristalliten in der Substratebene würde diese Problematik befördern. Auch für alternative Konzepte, wie die in Kapitel 1.2 beschriebene Kombination mit verschiedenen p-dotierten Materialien zu einer p-n-Diode, könnten aus der  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schicht aufragende nadelförmige Aggregate aufgrund einer möglichen unvollständigen Abdeckung durch den Kontaktpartner einen Kurzschluss durch einen direkten Kontakt mit dem in diesem Fall metallischen Kontakt verursachen. Die oben beschriebene hohe Mobilität in einer Richtung wäre, sofern eine entsprechende Ausrichtung der Kristallite auf dem Substrat erfolgreich ist, dagegen von hohem Wert für das p-i-n-Konzept, da damit die Trennung von Elektron-Loch-Paaren deutlich verbessert würde.

Angesichts der teils sehr unterschiedlichen Möglichkeiten zur Deposition dünner  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten lassen sich die für die innerhalb des PINET-Projektes angedachte Vorgehensweise der Dünnschichtdeposition im Ultrahochvakuum relevanten Vorarbeiten auf verhältnismäßig wenige Veröffentlichungen beschränken. Neben den in Tabelle 2.1 erfolgten Screenings verschiedener Materialien wurden vom selben Autor detailliertere Analysen sowohl zur Deposition mit der Hot-Wall-Methode [37] als auch zur komponentenweisen Verdampfung [38] durchgeführt. Zwar war es möglich, polykristalline, reine Bismutsulfidschichten zu deponieren; eine weiterführende Untersuchung hinsichtlich deren Anwendung in der Photovoltaik wurde allerdings nicht durchgeführt. Die nächste bedeutende Arbeit zu  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  wurde von Lukose et al. 1991 veröffentlicht [39]. Hierbei wurden die Schichten wiederum durch Deposition aus den Elementen hergestellt und erste Voranalysen der optischen und elektrischen Eigenschaften durchgeführt. Eine Abhängigkeit der Kristallqualität von der gewählten Substrattemperatur konnte beobachtet werden, ebenso eine direkte Bandlücke von 1,38 eV. Aus Transportmessungen konnte allerdings auch auf einen näherungsweise in der Mitte der Bandlücke liegenden Defektzustand geschlossen werden, welcher die Rekombination getrennter Ladungsträger fördern und damit einer Integration in Solarzellenstrukturen hinderlich sein dürfte. Weitere Fortschritte wurden auch von dieser Arbeitsgruppe nicht mehr publiziert. Rincon et al. veröffentlichten 1998 Untersuchungen zur Deposition aus der Verbindung

[40]. Es gelang ihnen, polykristalline Schichten sowohl auf unbeschichteten Gläsern als auch, mit Hinblick auf eine spätere Anwendung, auf SnO<sub>2</sub>-beschichteten Gläsern herzustellen, wobei auf letzteren eine generell geringere Kristallitgröße aus den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie abgeleitet werden konnte. Optische Messungen ließen auf eine deutlich geeignetere Materialqualität, verglichen mit den auf chemischem Wege abgeschiedenen, erkennen. Aus Vorarbeiten des selben Autors [41] ließ sich weiterhin ein Einfluss der Verwendungsdauer des Ausgangsmaterials auf die Schichteigenschaften, hervorgerufen durch fortschreitende Schwefelabreicherung, ableiten. Ergebnisse zu mit dieser Methode präparierten Solarzellen wurden allerdings erst kürzlich bekannt [42]. Die hinsichtlich ihrer Kristallqualität besten Filme wurden 2008 von Akhmedov et al. publiziert [43]. Wiederum mittels komponentenweiser Verdampfung wurde durch die Wahl von LiF als Substratmaterial und einer geeigneten Substrattemperatur die Bildung einkristalliner Dünnschichten erreicht. Eine weitergehende Charakterisierung von deren optischen oder elektrischen Eigenschaften unterblieb hierbei allerdings.

Trotz jahrelanger Forschung hinsichtlich seiner Materialeigenschaften sind erst in den letzten Jahren einige wenige erfolgreiche Versuche einer Verwendung von Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in Solarzellen bekannt. Ein Problem bei der Anwendung dieses Materials ist in der intrinsischen n-Dotierung des Materials zu sehen, die auch durch Einbringung von Fremdatomen nicht durch eine p-Dotierung ersetzt werden konnte [44], welche aber aufgrund einer generell größeren Mobilität der Elektronen für Solarzellen-Anwendungen vorteilhaft wäre. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die Kenngrößen aller bisherigen Veröffentlichungen. Mit Ausnahme des ersten Devices wurden sämtliche Solarzellenstrukturen dabei auf nasschemischem Weg synthetisiert.

Struktur	$V_{oc}$ [mV]	$I_{SC}$ [ $\frac{mA}{cm^2}$ ]	FF	$\eta$ [%]	Ref.
Ag/Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /c-Si	485	7,1	0,52	<b>1,7</b>	[42]
FTO/CdS/Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /PbS/Graphit/Ag	310	1,5	0,40	<b>0,22</b>	[45]
FTO/ZnS/Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /PbS/Graphit/Ag	310	1,9	0,40	<b>0,23</b>	[45]
FTO/Zn(S,O)/Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /PbS/Graphit/Ag	225	5,0	0,35	<b>0,4</b>	[45]
FTO/Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /PbS/Graphit/Ag	280	5,2	0,36	<b>0,5</b>	[46]
ITO/CdS/Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /P3OT/Au	480	0,035	-	-	[47]
ITO/nc-Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /PbS-QDs/Ag	460	5,2	0,51	<b>1,02</b>	[48]
ITO/PbS-QDs/nc-Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /Ag	440	8,2	0,44	<b>1,61</b>	[48]
ITO/(PbS-QDs)-(nc-Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )-Mischphase/Ag	400	24,2	0,50	<b>4,87</b>	[49]

**Tabelle 2.2:** Bisherige Forschungsergebnisse zu Solarzellen unter Verwendung von Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Bemerkenswerte Ergebnisse wurden hierbei von Rath et al. mithilfe von PbS-Quantenpunkten (*engl. quantum dot*, QD) erzielt [48, 49]. Dies sind besonders kleine Kris-

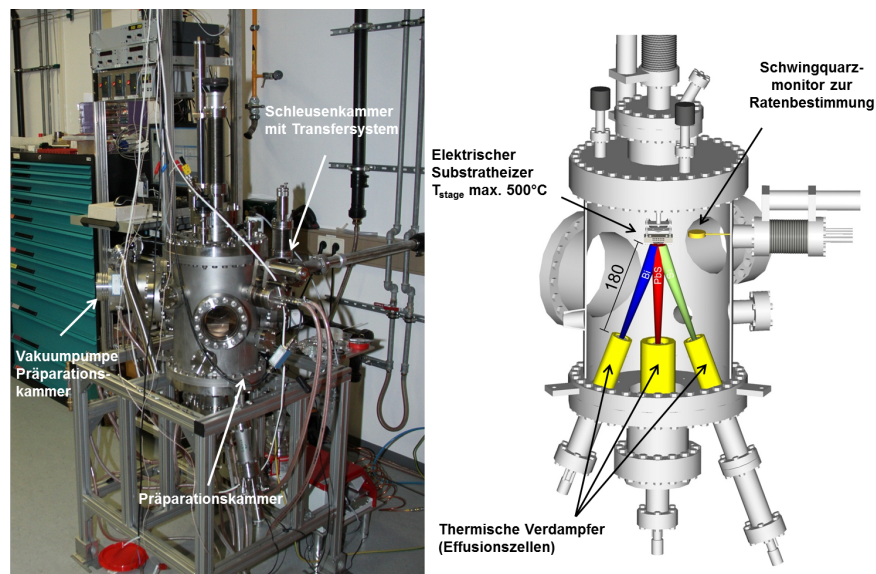
tallite, bei denen die Energieniveaus der Ladungsträger im Valenz- und Leitungsband aufgrund der stark eingeschränkten räumlichen Bewegungsmöglichkeit nur noch diskrete Werte annehmen können. Der zusätzliche Effekt, dass bei Halbleitern als Ausgangsmaterial eine Aufweitung der Bandlücke erfolgt, ermöglicht vergleichsweise große Werte für  $V_{oc}$ , welche ansonsten durch die geringe Bandlücke von Bleisulfid von maximal 0,5 eV stark nach oben beschränkt ist [45, 46]. Eine deutliche Steigerung des Kurzschlussstromes um einen Faktor 3 wurde durch die Einführung einer sogenannten Bulk-Nano-Heterojunction erreicht. Bei diesem Aufbau wird die photovoltaisch aktive PbS-QD/nc-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Doppelschicht um eine Übergangszone, in denen Kristallite beider Verbindungen in einer Mischphase vorliegen, erweitert. Rath et al. postulieren für diesen Fall eine räumliche Überlagerung der Bandstrukturen, somit einen verbesserten Übergang der Minoritätsladungsträger in das jeweils andere Material und damit eine nennenswerte Erhöhung der genutzten Elektron-Loch-Paare. Dieses Konzept dürfte derzeit das vielversprechendste für die Verwendung von Bismutsulfid in Solarzellenstrukturen sein.



# Kapitel 3

## Präparation von $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Dünnschichten

### 3.1 UHV-Depositionssystem



**Abbildung 3.1:** Links: Gesamtansicht des Präparationsaufbaus für Dünnschichtabsorber an der Universität Mainz. Der Aufbau besteht aus einer Hauptvakuumkammer mit Vorrichtungen für Verdampferquellen sowie einem davon abtrennbaren Schleusensystem. Rechts: Schnittzeichnung der Depositionskammer. Die Anordnung der Effusionsquellen entspricht dabei der zuletzt verwendeten Konfiguration (von links nach rechts: Bi, PbS,  $\text{S}_2$ )

Zur Deposition der  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Dünnschichten wird das sogenannte *PVD*-Verfahren (*Physical Vapour Deposition*, dt. physikalische Gasphasenabscheidung) verwendet. Bei dieser Methode werden Materialien, entweder als reine Elemente oder aus Verbindungen, in einer Ultra-Hochvakuumkammer thermisch verdampft und auf ein Substrat mit ge-

eigneter Temperatur und Oberflächeneigenschaft abgeschieden. Prinzipiell lassen sich beliebig viele Materialien in unterschiedlicher Konzentration überlagern, beschränkt wird dies nur durch den in der Depositionskammer zur Verfügung stehenden Raum. Um die hier benötigten Materialien zu verdampfen, werden sogenannte Effusions- oder Knudsenzellen eingesetzt. Diese beinhalten im Wesentlichen einen thermisch stabilen Tiegel, welcher den Ausgangsstoff aufnimmt (je nach benötigter Temperatur z.B. aus Quarzglas, Aluminiumoxid oder pyrolytischem Bornitrid (PBN), für besonders hohe Arbeitstemperaturen z.B. aus Wolfram), und eine um ihn herum angebrachte Anordnung von Molybdän- oder Wolframdraht. Diese wird elektrisch auf eine ausreichend hohe Temperatur geheizt, um das im Tiegel enthaltene Material zu verdampfen bzw. zu sublimieren. Für eine möglichst effiziente Energienutzung ist der zentrale Aufbau von mehreren Lagen dünnen Molybdänbleches gegenüber dem Rest der Depositionskammer abgeschirmt, optional noch ergänzt durch einen wassergekühlten Schild. Eigens für dieses Projekt wurde eine Ultrahochvakuumkammer konstruiert und in der Werkstatt des Institutes für Physik angefertigt (siehe Abbildung 3.1). Im Wesentlichen handelt es sich dabei um einen 250 mm durchmessenden Stahlzylinder mit entsprechend großem Deckel- und Bodenflansch, sowie diversen kleinen Flanschen an den Wänden. In den Boden sind weiterhin drei Stationen zur Aufnahme von Effusionszellen integriert, welche auf einen zentralen Punkt in der Kammer ausgerichtet sind, in dem sich der beheizbare Probenhalter befindet. Mit dieser Auslegung können folglich bis zu drei Molekularstrahlen überlagert werden. Zur Kontrolle der Auftreffraten der Materialien ist ferner ein Schwingquartzmonitor beweglich installiert, der vor der Deposition auf die Position des Probenhalters gefahren werden kann. Eine Regelung auf den hierbei gemessenen Wert erfolgt im Gegensatz zu anderen PVD-Verfahren nicht, vielmehr wird eine für die Zeit der Deposition konstante Rate angenommen und die Temperatur der Effusionszellen konstant gehalten.

Der Basisdruck der Kammer liegt im mittleren  $10^{-8}$  mbar-Bereich. Um dieses Vakuum nicht für das Laden neuer Substrate brechen zu müssen, ist zusätzlich ein Schleusensystem installiert, welches aus einer mit einem Plattenventil abtrennbaren und mit einer eigenen Membranpumpe und einer Turbomolekularpumpe separat evakuierbaren zweiten Kammer besteht.

## 3.2 Depositionsmethoden

### 3.2.1 Evaporation aus einzelner Quelle

#### Hot-Wall Depositionsmethode

Ausgehend von der aus der Literatur bekannten Problematik, Schwefel direkt zu evaporieren (siehe auch Abschnitt 3.2.2), wurde zunächst die Deposition aus der Verbindung untersucht. Da sich Bismutsulfid nur bedingt zur normalen Verdampfung eignet, wurde die in verschiedenen Publikationen beschriebene Hot-Wall-Konfiguration in der

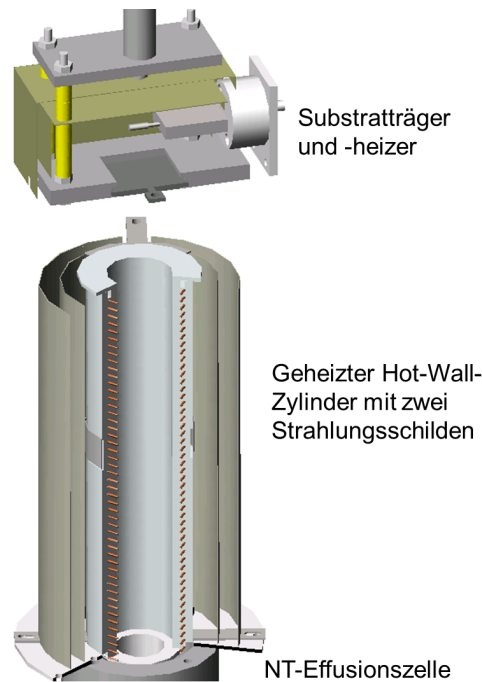
Kammer direkt implementiert. Prinzip dieses Verfahrens ist, dass der Raum zwischen Evaporationsquelle und Substrat kein offenes Vakuum darstellt, sondern von einer auf eine Temperatur oberhalb der Substrattemperatur geheizten Barriere abgeschlossen wird. Die Wirkung dieser Konfiguration besteht darin, dass bei Verbindungen, deren Konstituenten sowohl hohe als auch niedrige Dampfdrücke besitzen, die Reevaporation der flüchtigeren Komponente vom Substrat dadurch ausgeglichen wird, dass von allen sonstigen Bereichen des umschlossenen Raumes eine noch größere Reevaporation stattfindet, somit gleichsam eine Sättigung dieser Komponente eintreten kann und Filme mit idealer Stöchiometrie trotzdem möglich werden.

Die praktische Umsetzung des Hot-Wall-Prinzips ist in Abbildung 3.2 illustriert. Die geheizte Abschirmung besteht aus zwei coaxialen Glaskeramikzylindern, zwischen denen ein Kanthal-Heizdraht spiralförmig geführt ist. Um sowohl die Depositionskammer nicht aufzuheizen als auch die benötigte elektrische Heizleistung so gering wie möglich zu halten, wird die eigentliche Hot-Wall um zwei Edelstahl-Abschirmbleche ergänzt. Der gesamte Aufbau wird auf die Oberseite der Effusionszelle aufgesetzt und seine Bodenplatte mit dem Kühlzylinder verschraubt. Die Probenaufnahme für den Substrathalter ist entlang der vertikalen Achse der Hot-Wall von oben kommend installiert. Sie ist entlang dieser Richtung bis zu 150 mm verschiebbar und wird während des Betriebes vertikal auf die Öffnung des Glaskeramikzylinders abgesenkt. Während des Aufheizens der Hot-Wall sowie während des Probentransfers ist die direkte Sichtverbindung durch einen Shutter unterbrochen, um sowohl unkontrollierte Deposition zu vermeiden als auch beim unbeabsichtigten Lösen eines Substrates vom Halter ein Fallen in den Depositionsaufbau und infolgedessen eine Kontamination des Verdampfungsgutes zu verhindern.

Bei ersten Versuchen mit dem Hot-Wall-Aufbau zeigte sich, dass die Schichten bezüglich ihrer Morphologie unzureichend waren. Um das Wachstum ebenerer Schichten zu ermöglichen, wurde beschlossen, die Substrattemperatur während der Deposition niedrig zu halten. Dabei zeigte sich ein entscheidender Nachteil der Konstruktion. Aufgrund der extrem geringen Entfernung zwischen Probenaufnahme und Glaskeramikzylinder und einer deutlich höheren Temperatur an letzterem konnte eine niedrig gewählte Temperatur nicht gehalten werden; stattdessen war ein unkontrolliertes Ansteigen der Substrattemperatur zu beobachten. Dieser Effekt konnte durch eine Vergrößerung des Abstandes deutlich vermindert werden, allerdings liegt ein weitgehender Verlust der besonderen Vorteile der Hot-Wall-Konfiguration nahe. Insgesamt ließ sich folglich nicht gewährleisten, dass die Substrattemperatur, welche als entscheidender Parameter für die Schichtqualität angenommen wird, während der Deposition nicht variiert.

### **Standardevaporation**

Aufgrund der oben beschriebenen Problematik der Temperaturdrift am Substrathalter wurde auf eine direkte Verdampfung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ohne Ergänzung durch eine Hot-Wall



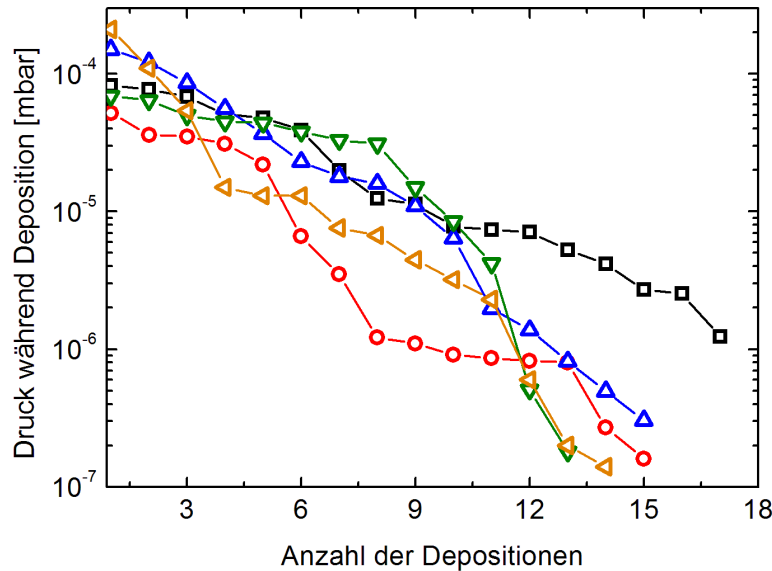
**Abbildung 3.2:** Querschnitt des Hot-Wall-Aufbaus, welcher auf eine kommerzielle Effusionszelle (unten) aufgeschraubt wird

zurückgegriffen. Prinzipiell besitzt  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  die für eine Deposition aus der Verbindung hinderliche Eigenschaft, nicht als stöchiometrisches Molekül zu sublimieren, sondern stattdessen in eine Reihe von kleineren Teilchen zu zerfallen [50]. Aufgrund des deutlich geringeren Dampfdrucks ist dabei die Emission bismuthaltiger Komponenten vermindert, was mit der Zeit zu dessen Anreicherung führt. Über den Effekt der variablen Stöchiometrie der Gasphase aufgrund des fortschreitenden Schwefelverlustes im Ausgangsmaterial ist bereits in der Vergangenheit berichtet worden (siehe z.B. [41]). Allerdings wurde ebenso festgestellt, dass die wesentlichen Eigenschaften der  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten über einen gewissen Zeitraum trotz eines offensichtlichen Unterschiedes in der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials unverändert blieben.

Ausgehend davon wurde beschlossen, die Deposition ohne Hot-Wall unter Beobachtung der Filmeigenschaften, insbesondere der Stöchiometrie, zu untersuchen, langfristig jedoch auf eine Deposition aus separaten Quellen umzustellen. Gegenüber dieser bietet die Evaporation aus der Verbindung zunächst den Vorteil, keine spezielle Effusionszelle zu benötigen. Somit kann der prinzipielle Nachteil einer variablen Elementzusammensetzung zum Vorteil der Erforschung der Materialeigenschaften in Abhängigkeit von der Stöchiometrie genutzt werden, ohne ein besonders komplexes System zur Schwefel- evaporation vorher optimieren zu müssen. Detailliert wird auf die Problematik der Schwefel- evaporation im folgenden Abschnitt 3.2.2 eingegangen werden.

Die Variation der Stöchiometrie äußerte sich in einer Veränderung des während des





**Abbildung 3.3:** Reduktion des Kammerdrucks während der Deposition in Abhängigkeit der Verwendungsdauer. Die verschiedenen Datenreihen repräsentieren separate Tiegfüllungen

Heizens des Verdampfungsgutes in der Kammer herrschenden Druckes. Dieser konnte bei Ersterhitzung frischen Bismutsulfids auf Werte deutlich über  $10^{-4}$  mbar ansteigen, d.h. mehr als drei Größenordnungen oberhalb des normalen Kammerdrucks. Ursächlich hierfür dürfte ein Schwefel-Überschuss im emittierten Teilchenstrahl sein, der bei Auftreffen auf die Kammerwand nicht durch eine entsprechende Stoffmenge gleichzeitig abgeschiedenen Bismuts chemisch gebunden wird, infolgedessen aufgrund seines hohen Dampfdrucks reevaporiert und in der Gasphase verbleibt. Abbildung 3.3 zeigt die sukzessive Verminderung dieses Druckes bei fortschreitender Verwendung verschiedener Tiegfüllungen. Zu beachten ist hierbei, dass die betrachteten Materialmengen im Allgemeinen nicht identisch sind. Ein langsamerer Abfall des Druckes im Falle größerer Ausgangsmasse ist naheliegend. Zudem ist die Differenz der Verwendungsdauer zwischen verschiedenen Depositionen aus mehreren Gründen nicht als konstant anzusehen (z.B. verschiedene Schichtdicken  $\rightarrow$  unterschiedliche Schwefel-Abreicherung pro Deposition). Um den Einfluss der Stöchiometrie, sofern gegeben, reproduzieren zu können, wurde der Kammerdruck als Kontrollparameter verwendet. Voraussetzungen dafür sind eine ähnliche Depositionsrate bei verschiedenen Depositionen sowie ein konstant gehaltener Abstand zwischen Quelle und Substrat.

### 3.2.2 Koevaporation aus separaten Quellen

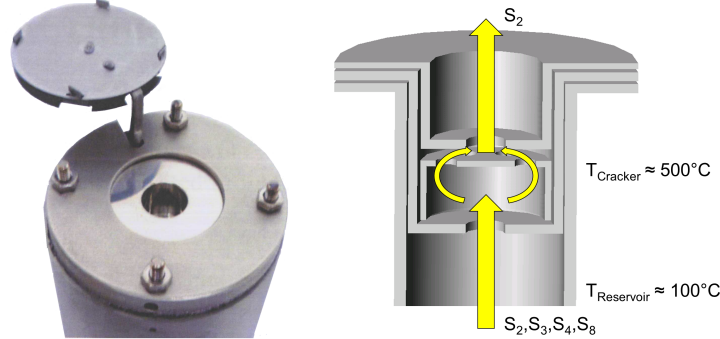
Um den wesentlichen Nachteil der unbefriedigenden Reproduzierbarkeit bei der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Depositionsmethode zu vermeiden, wurde im letzten Abschnitt dieses Projektes auf die Koevaporation aus separaten Quellen unter

Verwendung von elementaren Materialien (Bismut- und Schwefelgranulat mit 99,997 % bzw. 99,99% Reinheit) umgestellt.

Die Verdampfung von Bismut erfolgte dabei analog zu der von Bismutsulfid aus einer Standard-Effusionszelle bei Temperaturen von  $T_{EC} \approx 670 - 730^\circ\text{C}$ . Die Ratenmessung wurde mit einem Schwingquarzmonitor vorgenommen. Aufgrund einer Dichteanomalie des Bismuts, die eine Ausdehnung des Materials bei Übergang von flüssiger zu fester Phase am Schmelzpunkt ( $T = 271,3^\circ\text{C}$ ) bewirkt, wurde das Verdampfungsmaterial im Stand-by-Betrieb konstant auf einer Temperatur  $\geq 330^\circ\text{C}$  gehalten.

Komplexer hingegen gestaltete sich die Evaporation des Schwefels. Neben einem äußerst hohen Dampfdruck bereits bei niedrigen Temperaturen ( $p \approx 10^{-6}$  mbar bei  $T = 19^\circ\text{C}$ ) besitzt Schwefel in der Gasphase mehrere Allotrope, im Wesentlichen bestehend aus Molekülen mit 2, 3, 4 und 8 Schwefelatomen, die sich besonders hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit unterscheiden ( $S_2$  maximal  $\leftrightarrow$   $S_8$  minimal). Die relativen Anteile der einzelnen Allotrope sind abhängig von der Temperatur der Gasphase. Aufgrund des hohen Dampfdrucks ist eine Zelltemperatur von etwa  $100^\circ\text{C}$  für eine annehmbare Rate ausreichend, der überwiegende Anteil der Schwefelmoleküle würde bei dieser Temperatur allerdings als reaktionsträge  $S_8$ -Ringe vorliegen. Um die Reaktivität des Schwefels zu erhöhen, wird zwischen Schwefelreservoir und UHV-Kammervolumen eine sogenannte Crackerstufe geschaltet (siehe Abbildung 3.4). Es handelt sich dabei um eine separat geregelte Zone an der Spitze der Effusionszelle, die auf einer für die Aufspaltung der Schwefelmoleküle geeigneten Temperatur gehalten wird. Um die Aufnahme der Wärmeenergie und damit eine hohe Spalteffizienz zu gewährleisten, wird der aus dem Reservoir kommende  $S_8$ -Teilchenstrom mittels eines Tiegeleinsatzes mehrfach innerhalb der heißen Zone umgeleitet. Die Effizienz dieses Crackers kann prinzipiell mit Hilfe eines Massenspektrometers analysiert werden. Allerdings war ein solches nicht vorhanden und konnte weiterhin nicht in das bestehende System integriert werden. Von daher musste für die Wahl der Parameter auf Erfahrungswerte der Projektpartner vom Helmholtz-Zentrum Berlin zurückgegriffen werden. Die Crackerzonentemperatur wurde infolgedessen im Intervall zwischen  $450^\circ\text{C}$  und  $500^\circ\text{C}$  gewählt. Eine effizientere Aufspaltung wäre bei noch weiter erhöhter Crackertemperatur möglich. Aufgrund baulicher Gegebenheiten der Crackerzelle stieg die Temperatur im Schwefel-Reservoir und damit der Schwefelpartialdruck in der Vakuumkammer jedoch deutlich über den Grenzdruck der Effusionszellen an.

Bedingt durch den hohen Dampfdruck des Materials ist die Depositionsratenmessung mittels Schwingquarzmonitor nicht möglich, da ein nennenswerter Anteil des eintreffenden Schwefels instantan reevaporiert wird und somit keine Veränderung der Schwingquarzfrequenz erfolgt. Eine indirekte Abschätzung der  $S_2$ -Rate kann alternativ über den Kammerdruck erfolgen. Aus der allgemeinen Gasgleichung folgt, dass für die Auftreffrate  $\dot{n}_S$  von Teilchen aus der Gasphase auf einer Festkörperoberfläche gilt [51]:



**Abbildung 3.4:** Detailsaufnahme der Mündungsöffnung der Crackerzelle (links) und schematische Schnittzeichnung der Crackerstufe

$$\dot{n}_S = \frac{p}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \Rightarrow \dot{n}_S [\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}] = 2,7 \cdot 10^{22} \cdot \frac{p[\text{mbar}]}{\sqrt{M \cdot T[\text{K}]}} \quad (3.1)$$

mit dem Gasdruck  $p$ , der Masse  $m$  bzw. molaren Masse  $M$  der Gasteilchen und der Temperatur des Gases  $T$ .

Die Genauigkeit der Abschätzung wird durch zwei Faktoren erschwert: Einerseits ist die Effizienz des Crackvorgangs nicht genau bekannt. Etwaige Anteile höherwertiger Allotrope in der Schwefel-Gasphase tragen zwar zum Druck bei, stehen aber nur in reduzierter Weise für die Reaktion zur Verfügung. Tendenziell dürfte der Fluss an S<sub>2</sub>-Molekülen somit zu hoch eingeschätzt werden. Andererseits ist die Anfangstemperatur der Schwefelgasphase durch die Temperatur der Crackerzone determiniert. Es ist jedoch denkbar, dass die mittlere Temperatur der Moleküle durch Wärmeabgabe an der Oberfläche der Depositionskammer reduziert ist und somit am Ort der Druckmessung bzw. der Schichtabscheidung ein höherer tatsächlicher S<sub>2</sub>-Fluss vorliegen dürfte. Aufgrund dieser Überlegungen sind alle in diesem Projekt angegebenen absoluten Werte des S<sub>2</sub>-Flusses mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

### 3.3 Wahl der Substratmaterialien

Primär wurde mit Blick auf die spätere Verwendung in Solarzellen das Wachstumsverhalten von Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> auf mit transparenten, leitfähigen Oxiden (n-TCOs) beschichteten Gläsern untersucht.

Bei diesen handelt es sich um extrem n-dotierte ( $n^+$ ) Halbleiter mit großen Bandlücken, die folglich transparent für sichtbares Licht und damit für einen wesentlichen Teil des Sonnenspektrums sind, gleichzeitig aber aufgrund einer extrem hohen Dotierung ausreichende Leitfähigkeiten für die Verwendung in elektrischen Bauteilen aufweisen. Die hier verwendeten sind:

- (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,9</sub>·(SnO<sub>2</sub>)<sub>0,1</sub>, Indiumzinnoxid, engl. *indium tin oxide*, **ITO**

- $\text{ZnO}:\text{Al}$ , Aluminiumdotiertes Zinkoxid, **AZO**
- $\text{SnO}_2:\text{F}$ , fluordotiertes Zinnoxid, engl. *fluorine tin oxide*, **FTO**

Alle genannten Materialien sind prinzipiell polykristallin, in Falle von AZO allerdings mit einer ausgeprägten Textur entlang seiner kristallographischen  $c$ -Achse. Diese Substrate werden auch in kommerziellen Systemen verwendet und sind deshalb bei geringen Kosten gleichzeitig bereits hochoptimiert. Daneben wurde mit den vom IST Braunschweig zur Verfügung gestellten  $\text{CuAlO}_2$ -beschichteten Gläsern ein p-TCO verwendet, welches sich allerdings momentan in der Entwicklungsphase befindet und infolgedessen zur Zeit noch, im Hinblick auf die Verwendung in Solarzellen, unzureichende Transparenz und Leitfähigkeit aufweist. Wegen ihrer Leitfähigkeit eignet sich allerdings keines dieser Materialien dazu, die darauf abgeschiedenen Bismutsulfidschichten bezüglich des Ladungstransportverhaltens zu analysieren. Eigens für solche Untersuchungen wurden  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Filme auf verschiedenen unbeschichteten Gläsern abgeschieden.

### 3.4 Prinzipien des Schichtwachstums

Das Aufwachsen dünner Schichten ist ein Nichtgleichgewichtsprozess, bei dem mehr Teilchen aus der Gasphase auf einer Festkörperoberfläche adsorbieren als desorbieren. Formal kann der Weg von der Gasphase zur Dünnschicht in die drei Teilschritte Kondensation, Nukleation und Schichtwachstum aufgespalten werden [54, 55]. Bei der Kondensation gehen die auf die Oberfläche eintreffenden Teilchen der Gasphase in den festen Aggregatzustand auf der Substratoberfläche über, wo sie durch Adhäsion, chemische Bindung oder van-der-Waals-Kräfte anhaften. Auf der Oberfläche selbst können sie abhängig von der Temperatur in unterschiedlichem Maße diffundieren. Für die Schichtbildung ist nun essentiell, dass mehrere Atome aufeinandertreffen und Kondensationskeime bilden. Deren thermodynamische Stabilität ist direkt von der Größe abhängig. Die freie Enthalpie eines Keimes setzt sich zusammen aus je einem Beitrag des Volumens und der Oberfläche.

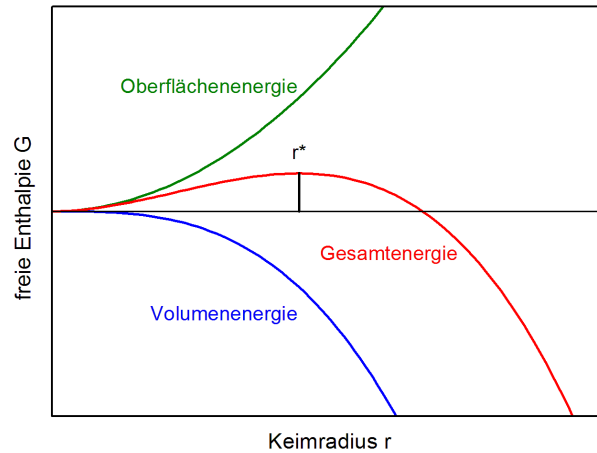
$$\Delta G_{ges} = \Delta G_{Vol} + \Delta G_{OF} \quad (3.2)$$

Unter der Näherung eines kugelförmigen Keimes ist der Volumenanteil proportional zu  $\frac{4}{3}\pi r^3$  und der Oberflächenanteil proportional zu  $4\pi r^2$ . Die Energie des Keimvolumens hängt weiterhin ab vom relativen Volumenbeitrag pro Atom  $\Omega$  und dem Beitrag pro Atom zur Bindungsenergie des gesamten Teilchenclusters  $\Delta\mu_r$ , welche direkt abhängig ist von der Übersättigung der Gasphase:

$$\Delta G_{Vol} = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{1}{\Omega} \cdot \Delta\mu_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{1}{\Omega} \cdot kT \cdot \ln \frac{p}{p_0} \quad (3.3)$$

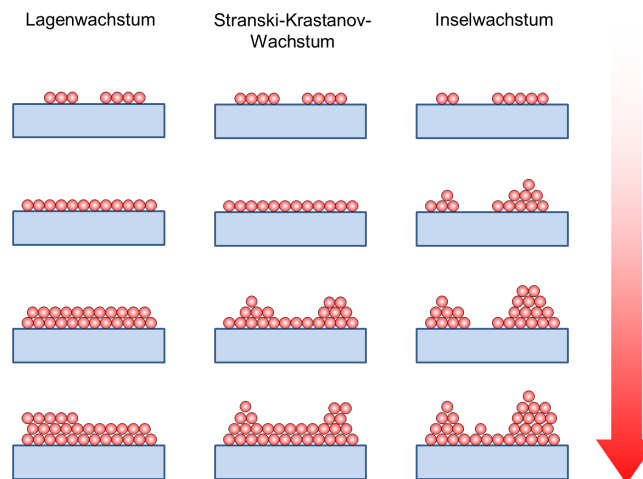
Die Änderung der Oberflächenenergie des Keims wiederum ist abhängig von der Oberfläche, multipliziert mit der Oberflächenspannung pro Fläche  $\gamma$ :

$$\Delta G_{OF} = 4\pi r^2 \gamma \quad (3.4)$$



**Abbildung 3.5:** Freie Enthalpie eines Nukleationskeims in Abhängigkeit seines Radius'

Das negative Vorzeichen des Volumenterms macht die Reduktion der Gesamtenergie des Systems durch Erhöhung des Volumens deutlich, eine relative Vergrößerung der Oberfläche führt dagegen zu einer Erhöhung der freien Enthalpie und damit zur Destabilisierung des Kondensationskeims. Wie Abbildung 3.5 zu entnehmen ist, erreicht die freie Energie zunächst ein Maximum bei einem kritischen Radius  $r^*$ . Erst nach Überschreiten dieses Punktes sinkt sie ab und der Keim wird thermodynamisch stabil. Die Schicht kann nun weiter wachsen, indem sich mehrere Keime zusammenschließen; weiterhin können einzelne Keime weitere Atome einfangen. Abhängig vom Oberflächendiffusionskoeffizienten können sich innerhalb einer sog. Einfangzone in der Folge keine weiteren Keime mehr bilden.



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi dünner Schichten auf Oberflächen: Lagen- oder Frank-Van-der-Merve-Wachstum (links); Stranski-Krastanov-Wachstum (Mitte); Insel- oder Volmer-Weber-Wachstum (rechts)

Abhängig von der Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat lassen sich drei verschiedene Wachstumsmodi unterscheiden. Ist die Summe aus Oberflächenspannung des deponierten Adsorbates  $\gamma_A$  und der Grenzflächenspannung  $\gamma_G$  kleiner als die Oberflächenspannung des Substrates  $\gamma_S$ , also  $\gamma_A + \gamma_G < \gamma_S$ , wächst die Schicht Lage für Lage auf (*Frank-Van-der-Merve-Wachstum*). Ist jedoch die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche schwach, diejenige der Adsorbatatome untereinander dagegen groß und es gilt  $\gamma_A + \gamma_G > \gamma_S$ , kommt es zur Bildung dreidimensionaler Keime, auch Inseln genannt. Als alternative Bezeichnung für diesen Wachstumsmodus wird auch der Begriff *Volmer-Weber-Wachstum* verwendet. Eine Mischform dieser beiden Wachstumsmodi stellt der sog. *Stranski-Krastanov-Modus* dar. Die Wechselwirkung an der Grenzfläche ist zunächst ausreichend groß, um einige Monolagen aufwachsen zu lassen. Beispielsweise aufgrund von Gitterfehlpassungen treten Spannungen in der sich formenden Schicht auf. Die Wechselwirkungen der auftreffenden Atome untereinander werden daher größer als in den ersten Lagen, was eine Fortsetzung des Wachstums in Form von Inseln zur Folge hat. Abbildung 3.6 stellt die drei verschiedenen Wachstumsmodi schematisch dar.

# Kapitel 4

## Analysemethoden

### 4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) / Energiedisper-sive Röntgenspektroskopie (EDX)

Das Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie basiert auf dem Beschießen eines zu untersuchenden Materials mit hochenergetischen Elektronen und der Analyse der von der Probe reemittierten Signale. Die Elektronen werden dabei zumeist aus einer Feldemissionskathode emittiert, durch eine Hochspannung im Bereich von 5-20 kV beschleunigt und mit Hilfe eines elektromagnetischen Linsensystems auf einer Probe fokussiert. Dabei treten verschiedene Effekte auf, von denen zwei für diese Studie verwendet wurden.

Zum einen ist dies die Mikroskopie unter Verwendung der Sekundärelektronen. Dabei handelt es sich um Elektronen des Leitungsbandes bzw. um Valenzelektronen, die durch die hochenergetischen primären Elektronen angeregt werden und in der Folge emittieren können. Aufgrund ihrer sehr geringen Energie von unter 50 eV besitzen sie nur eine sehr geringe mittlere freie Weglänge im Material, folglich stammen alle detektierten Sekundärelektronen aus oberflächennahen Bereichen, was die besondere Eignung zur Abbildung der Topographie nahelegt. Der Abbildungscontrast ergibt sich aus der Überlagerung zweier Effekte: Zum einen erscheinen Flächen, die zum Detektor geneigt sind, aufgrund der Winkelabhängigkeit der Intensität der emittierten Elektronen heller als solche, die in einem spitzen Winkel dazu ausgerichtet sind. Zum anderen erscheinen steil zum Primärelektronenstrahl ausgerichtete Kanten heller, da entlang des Strahls mehr Elektronen zur Kante hin aus dem Festkörper entweichen können. Die Auflösung des REM ergibt sich aus der Qualität der Fokussierung, Werte im Nanometerbereich sind bei neueren Geräten Standard.

Weiterhin entsteht beim Beschuss der Probe auch Röntgenstrahlung. Neben Bremsstrahlung mit kontinuierlicher Verteilung ist dies die charakteristische Röntgenstrahlung, die in der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (*EDX*) genutzt wird, um die konstituierenden Elemente einer Probe zu ermitteln. Die elementspezifische Lage und Intensität der Linien sind dabei katalogisiert und erlauben unter Verwendung spezieller

Software auch eine quantitative Auswertung der Probenzusammensetzung. Für dünne Schichten sind allerdings aufgrund einer Verfälschung durch die hohe Eindringtiefe des Primärelektronenstrahls wie auch der hohen Informationstiefe der Röntgenstrahlung gewisse Grenzen gesetzt.

## 4.2 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (engl. *X-Ray diffractometry*, XRD) wurde in diesem Projekt verwendet, um die präparierten Dünnschichten hinsichtlich ihrer kristallographischen Eigenschaften zu untersuchen. Neben der prinzipiellen Überprüfung der Bildung von Bismutsulfid können mit dieser Methode Rückschlüsse auf Fremdphasen, eine etwaig bevorzugte Ausrichtung der  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Kristallite und die laterale Ausdehnung der streuenden Volumina gezogen werden. Die Motivation, Röntgendiffraktometrie zur Abbildung kristalliner Strukturen zu nutzen, liegt in der Tatsache ähnlicher Dimensionen der Atomabstände im Festkörper und der Wellenlänge der Röntgenphotonen begründet, welche beispielsweise für die hier verwendete Cu- $K_\alpha$ -Strahlung  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$  beträgt.

Im Folgenden sollen die wesentlichen Elemente der Messprinzipien erläutert werden. Im Detail sei auf die Fachliteratur verwiesen [11, 12, 56]. Das Messprinzip der XRD nutzt die elastische Streuung von Röntgenstrahlung aus, d.h. der Betrag der Wellenzahl des einfallenden Strahls  $\vec{k}$  ist identisch mit dem des gestreuten Strahls  $\vec{k}'$ . Eine wichtige Größe ist dabei die Differenz der beiden Wellenvektoren  $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$ . Mit dem Ansatz für die Amplitude der monochromatischen Röntgenstrahlung

$$\vec{E}_0(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cdot e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (4.1)$$

und der Integration über das gesamte Streuvolumen, welches als periodisches Gitter von Streuzentren mit den Gittervektoren  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  angenommen wird und dessen Streudichte  $\rho(\vec{r})$  sich deshalb in eine dreidimensionale Fourierreihe der Form

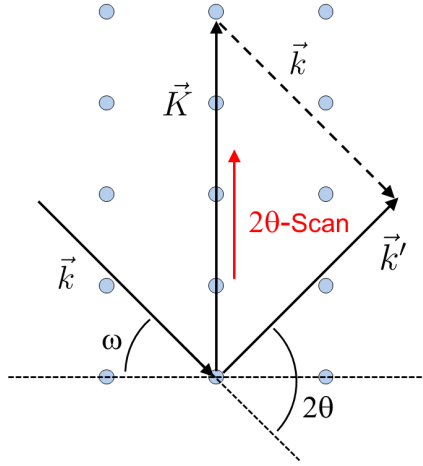
$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (4.2)$$

entwickeln lässt, gilt für die Streuintensität:

$$I(\vec{K}) \propto \left| \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} \int e^{i(\vec{G} - \vec{K}) \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right|^2 \quad (4.3)$$

$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$  ist hierbei der Gittervektor im reziproken Raum, welcher aufgespannt wird durch die Basis  $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$ , die der Bedingung  $\vec{g}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$  genügt. Es ist leicht einzusehen, dass das Integral nur Beiträge unter der Bedingung  $\vec{G} = \vec{K}$  liefert. Diese sogenannte *Laue-Bedingung* gibt nur an, ob unter einem bestimmten Winkel Reflexe auftreten. Für quantitative Aussagen müssen die Fourierkoeffizienten in Gleichung 4.2





**Abbildung 4.1:** Laue-Bedingung für Messungen in  $\theta - 2\theta$ -Geometrie. In dieser Geometrie verläuft  $\vec{K}$  immer entlang der rot markierten Richtung

berechnet werden. Diese berechnen sich mit einigen Umformungen zu:

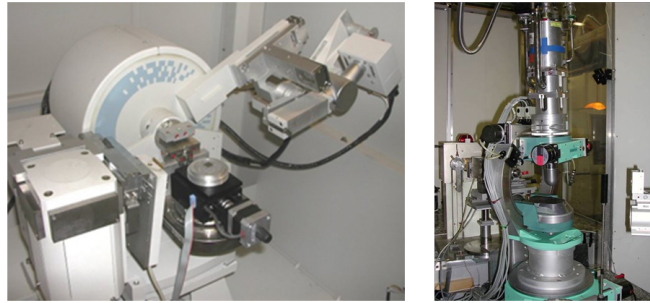
$$\rho_{hkl} = \frac{1}{V_Z} \sum_{\alpha} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_{\alpha}} \underbrace{\int \rho_{\alpha}(\vec{r}') e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}'}_{f_{\alpha} :=} \quad (4.4)$$

Die Koordinaten  $\vec{r}'$  beschreiben dabei die Streuung an den Elektronen eines einzelnen Atoms, von daher wird das Integral als *Atomfaktor*  $f_{\alpha}$  eingeführt. Die Summe berücksichtigt in der Folge alle Atome einer Elementarzelle. Sie lässt sich umformen zu:

$$S_{hkl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} e^{-i\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{r}_{\alpha}} \quad (4.5)$$

$S_{hkl}$  wird auch Strukturfaktor genannt.  $\vec{r}_{\alpha}$  beschreibt dabei jeweils den Basisvektor einzelner Atome im Kristallgitter. Aufgrund der prinzipiell unterschiedlichen Vorzeichen des Exponentialanteils wird die Abschwächung oder bisweilen auch auftretende Auslöschung einzelner Reflexe nachvollziehbar.

Zur Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen standen für diese Arbeit ein Zweikreis- und ein Vierkreisdiffraktometer zur Verfügung (Abbildung 4.2). Bei ersterem lassen sich nur der Einfallswinkel zur Probenebene  $\omega$  bzw.  $\theta$  und der Streuwinkel  $2\theta$  variieren, wodurch nur Reflexe detektiert werden können, die im reziproken Raum in der durch die beiden Richtungen gebildeten Ebene liegen. Für polykristalline Proben mit statistischer Ausrichtung der Kristallite ist dies ausreichend, da sich deren einzelne Punkte im reziproken Raum zu Sphären überlagern und so bei beliebiger Ausrichtung der Probe die Reflexe immer detektiert werden. Für einkristalline Proben muss zur Messung nicht-spekularer Reflexe, d.h. solcher, deren reziproker Gittervektor nicht senkrecht zur Normalen ist, die Probe mit einem Vierkreisdiffraktometer aus der Ebene um einen Winkel  $\chi$  herausgekippt werden. Zusätzlich ist eine Rotation entlang der Probennormalen um den Winkel  $\phi$  implementiert.



**Abbildung 4.2:** Abbildung des verwendeten Zweikreis- (links) und Vierkreisdiffraktometers (rechts)

### 4.3 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Die Photoelektronenspektroskopie stellt eine der wichtigsten Methoden zur Analyse der elektronischen Struktur dar und ermöglicht einen Einblick in die chemische Zusammensetzung und die Bindungsverhältnisse des zu erforschenden Materials. Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern, die je nach Energie und Material zwischen einigen Å bis zu 100 Å betragen kann, und der daraus resultierenden geringen Informationstiefe eignet sich die PES insbesondere zur Analyse von Materialgrenzflächen. Je nach Anregungsenergie der Strahlungsquelle wird unterschieden zwischen Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) mit Strahlungsenergien bis 40 eV, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), wofür standardmäßig Al  $K\alpha$ - oder Mg  $K\alpha$ -Strahlung mit 1486,6 eV bzw. 1253,6 eV Anregungsenergie verwendet wird, sowie Hochenergie-Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (**Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy**, HAXPES), welche frei durchstimmbar ist und Strahlungsenergien von bis zu 20 keV erreicht.

Im Folgenden werden die physikalischen Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie vorgestellt sowie die Auswertung der Messergebnisse, insbesondere in Hinblick auf die spezielle Analyse von Halbleitergrenzflächen, kurz referiert.

#### 4.3.1 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

##### Messprinzip

Die Photoelektronenspektroskopie nutzt den äußeren photoelektrischen Effekt, der erstmals 1905 von Albert Einstein beschrieben wurde und als erster Beleg für den Teilchencharakter elektromagnetischer Strahlung angesehen werden kann. Treffen diese Teilchen, die Photonen, auf ein Material, so werden sie von dessen Elektronen absorbiert und übertragen dabei ihre Energie. Überschreitet der Energiegewinn eines einzelnen Elektrons die Summe aus seiner Bindungsenergie und der materialspezifischen Austrittsarbeit, so wird es emittiert und kann mit entsprechenden Messapparaturen detektiert werden. Die kinetische Energie eines Elektrons bei einer eintreffenden Strahlungs-

energie von  $h\nu$  ergibt sich als

$$E_{kin,P}^k = h\nu - E_B^k - \Phi_P \quad (4.6)$$

mit  $E_B^k$  als Bindungsenergie des angeregten Elektrons im Zustand  $k$  in Bezug auf die Fermienergie,  $E_{kin,P}^k$  als kinetischer Energie desselben Elektrons bei Verlassen des Festkörpers und  $\Phi_P$  als Austrittsarbeit der Probe.

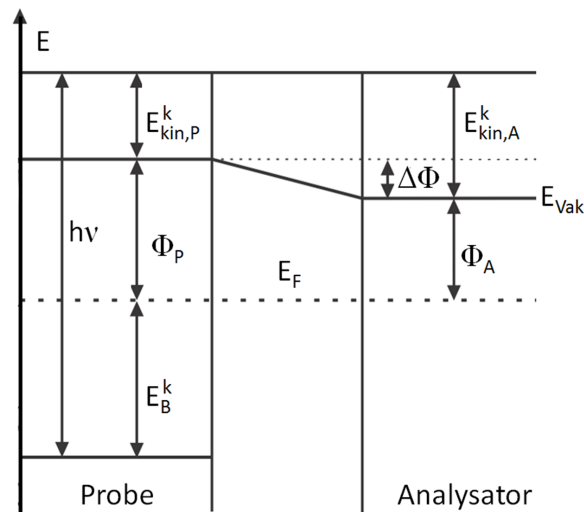
Während der Messung sind die Probe und die Analyseeinheit in elektrischem Kontakt, woraus eine Angleichung der Fermienergien resultiert (siehe Abbildung 4.3). Da die Austrittsarbeiten  $\Phi_A$  und  $\Phi_P$  von Analysator und Probe im Allgemeinen voneinander verschieden sind, entsteht ein Kontaktpotential  $\Delta\Phi$ , welches je nach Vorzeichen zu einer Verschiebung der detektierten Energien zu höheren oder niedrigeren Werten führt. Die Austrittsarbeit der Probe ist im Allgemeinen eine unbekannte Größe, kann jedoch aus Gleichung 4.6 eliminiert werden:

$$E_{kin,A}^k = h\nu - E_B^k - \Phi_P - (\Phi_A - \Phi_P) = h\nu - E_B^k - \Phi_A \quad (4.7)$$

$E_{kin,A}^k$  bezeichnet dabei die tatsächlich gemessene kinetische Energie bei Eintreffen auf dem Analysator. Auf die ebenfalls unbekannte Austrittsarbeit des Analysators  $\Phi_A$  kann mittels einer Kalibrierungsmessung einer metallischen Oberfläche zugegriffen werden, bei der deren Fermikante vermessen und per Definition einer Bindungsenergie von 0 eV zugeordnet wird. Da die Energieniveaus der reinen Elemente in der Regel sehr gut dokumentiert sind [70], werden zusätzliche Messungen an Kernniveaus der elementaren metallischen Folien durchgeführt. Als Standard hat sich hierbei aufgrund der chemischen Inertheit die Verwendung von Gold etabliert. Mit der Kenntnis des Korrekturwertes können anschließend sämtliche gemessenen Energien der Probe absolut bestimmt werden.

Ein wesentliches Charakteristikum der Photoelektronenspektroskopie ist die geringe Informationstiefe. Während des Transportes an die Oberfläche des Festkörpers können die erzeugten Elektronen an Atomrümpfen und gebundenen Elektronen des Materials gestreut werden und die Erzeugung von Phononen, Plasmonen sowie Übergänge von Valenzelektronen anregen. Dies führt zu einer Satellitenstruktur der Emissionslinien. Durch Mehrfachstreuung der Photoelektronen ist zudem ein unspezifischer Untergrund überlagert.

Aufgrund der inelastischen Streuung nimmt die Anzahl der emittierten Elektronen exponentiell mit der Weglänge ab, d.h. nach der mittleren freien Weglänge  $\lambda_e$  ist die Signalintensität auf  $1/e$  ihres ursprünglichen Wertes abgefallen. Die Größe von  $\lambda_e$  ist von der molekularen Zusammensetzung des Materials und in besonderem Maße von der Energie der erzeugten Elektronen abhängig. Bei den derzeit höchsten verwendeten Strahlenergien sind mittlere freie Weglängen im Bereich von etwa 100 Å erreichbar, d.h. nur die oberflächennahen Bereiche eines Festkörpers können analysiert werden. In Abbildung 4.4 sind die von Tanuma et al. theoretisch berechneten Energieabhängigkeiten der mittleren freien Weglängen von 41 reinen Elementen graphisch

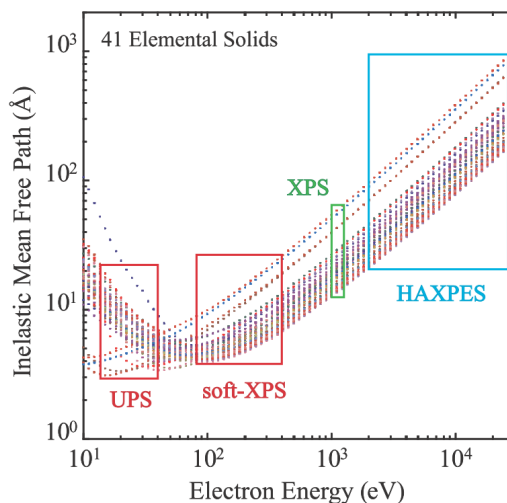


**Abbildung 4.3:** Schematisches Energiediagramm der PES zur Anregung (links) und Detektion (rechts) der Elektronen

dargestellt [57]. Wie aus der Simulation hervorgeht, bestehen enorme Unterschiede in der Informationstiefe je nach verwendeter Strahlungsenergie. Mit UPS und XPS sind nur Analysen bis maximal 3 nm bzw. 6 nm möglich, wodurch diese Methoden eine enorme Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen der Oberfläche besitzen und entsprechende Messaufbauten oftmals in-situ realisiert werden, d.h. ohne Transport der zu analysierenden Oberfläche unter Nicht-Vakuum-Bedingungen. Trotz offenkundiger instrumenteller Nachteile sowie des geringen Teils der elektronischen Zustände, auf den mit den geringen Anregungsenergien zugegriffen werden kann, bietet UPS den Vorteil einer vergleichsweise hohen Strahlenintensität sowie einer sehr hohen Auflösung (bis zu 20 meV), was bei Untersuchungen des Valenzbandes von Vorteil ist. Im Vergleich dazu sind mit XPS unter Verwendung von Al  $K\alpha$ - oder Mg  $K\alpha$ -Quellen Analysen energetisch wesentlich tiefer liegender Elektronenzustände möglich, allerdings mit einer geringeren spektralen Auflösung im Bereich von 700-800 meV, die auch durch den Einsatz von Monochromatoren nur bis auf einen Wert von etwa 400 meV gesteigert werden kann. Um gleichzeitig die Sensitivität auf die Struktur im Volumen des Festkörpers und die spektrale Auflösung zu erhöhen, hat sich in den letzten Jahren die Verwendung von Synchrotronstrahlung etabliert.

### Auswertung der Spektren

Wie eingangs erwähnt, lassen sich mit Hilfe der PES Informationen über die Bindungsverhältnisse im Festkörper gewinnen. Vergleicht man Spektren elementaren Materials mit denen von Verbindungen mit mindestens zwei verschiedenen Atomsorten, so lässt sich eine Veränderung der Bindungsenergien der Rumpfelektronen beobachten, die sogenannte *chemische Verschiebung*. Ursache dieses Effektes ist ein partiell ioni-



**Abbildung 4.4:** Berechnete mittlere freie Weglängen als Funktion der Elektronenenergie für 41 Elemente in festem Aggregatzustand [57]

scher Charakter der Bindungen zwischen unterschiedlichen Atomen. Die daraus resultierende Veränderung der Ladungsträgerdichte bewirkt eine Änderung des effektiven elektrostatischen Potentials im Atom, was eine Abschwächung oder Verstärkung der Bindung eines Rumpfelektrons an den Atomkern zur Folge hat. Eine grundlegende Abschätzung von Größe und Richtung der chemischen Verschiebung kann über die Verhältnisse der Elektronegativität erfolgen. Die jeweiligen Elemente mit höherer Elektronegativität besitzen eine erhöhte Ladungsträgerdichte, woraus eine Verschiebung zu geringeren Bindungsenergien abgeleitet werden kann. Entsprechend wird eine Verschiebung zu erhöhten Bindungsenergien bei den Rumpfniveaulinien des schwächer elektronegativen Elementes zu beobachten sein. Bestimmte Atomkombinationen weisen eine spezifische Größe der chemischen Verschiebung auf, die zumeist katalogisiert ist [58] und somit eine Identifikation der Bindungsstruktur in einem Material erlaubt.

Um die genaue Position der Spektrallinien zu ermitteln, müssen mathematische Modelle an die Messwerte angepasst werden. Generell ist es notwendig, vor der Anpassung eine Korrektur des Untergrundes durchzuführen. Die gängigste Methode ist hierbei das Anfitzen des sog. *Shirley*-Untergrundes. Dieser betrachtet hauptsächlich die Erhöhung des Untergrundsignals durch inelastisch gestreute Elektronen des Hauptpeaks (detailliertere Beschreibung siehe [59]).

Aus verschiedenen Gründen sind die mit der PES aufgenommenen Spektren keine diskreten Linien, sondern weisen eine gewisse Breite auf. Die Ursachen sind sowohl im apparativen Aufbau (Energieauflösung des Elektronendetektors, Linienbreite der Strahlungsquelle) als auch im spektroskopierten Material (Linienbreite des Zustands) selbst zu suchen. Die Linienform lässt sich mathematisch durch eine *Voigt*-Funktion

beschreiben, allgemein definiert als Faltung einer Lorentz- mit einer Gaussfunktion

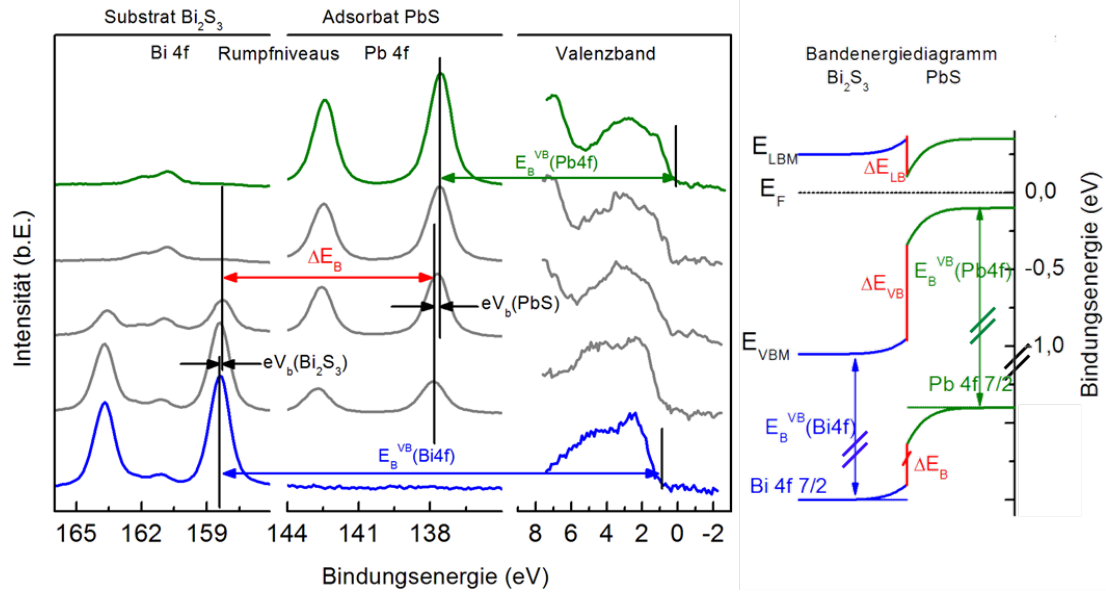
$$V(x) = L(x) * G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(\tau) G(x - \tau) d\tau, \quad (4.8)$$

wobei der Lorentzanteil durch die natürliche Linienbreite bestimmt wird, der Gaußanteil durch die apparativen Gegebenheiten; beide Anteile besitzen hierbei eigene Halbwertsbreiten. Analytisch ist das Integral in Gleichung 4.8 nicht bestimmbar; zur Verminderung des Rechenaufwands wird deswegen zur Anpassung ein sogenanntes *Pseudo-Voigt*-Profil

$$V_p(x) = \eta L(x) + (1 - \eta) G(x) \quad \text{mit } 0 \leq \eta \leq 1, \quad (4.9)$$

verwendet, welches durch einen Mischungsparameter  $\eta$  sowie eine gemeinsame Halbwertsbreite  $2\omega$  charakterisiert wird. Die Auswirkungen des apparativen Aufbaus auf das Auflösungsvermögen werden anhand des Vergleichs der Messungen mit Niedrig- und Hochenergie-Röntgen-Anlagen deutlich (siehe Abschnitt 4.3.3).

### 4.3.2 Photoelektronenspektroskopie an Halbleitergrenzflächen



**Abbildung 4.5:** Schema der experimentellen Bestimmung der Bandverbiegungen mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie am Beispiel einer  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ -Grenzfläche. Erkennbar sind die Bestimmung der Bindungsenergien ausgewählter Rumpfniveaus des Substrates ( $E_B^{VB}(\text{Bi } 4f)$ ) und des Adsorbates ( $E_B^{VB}(\text{Pb } 4f)$ ) und der daraus bestimmte Valenzbandoffset  $\Delta E_{VB}$  sowie die Bandverbiegungen  $V_b$  beider Materialien

Während die geringe Informationstiefe der Photoelektronenspektroskopie in der Regel einen deutlichen Nachteil dieser Methode darstellt und mit präparativem Aufwand

umgangen werden muss, wird dennoch erst dadurch die Messung der Bandanpassung an Halbleiter-Heterogrenzflächen ermöglicht, da eine hohe vertikale Ortsauflösung hierfür essentiell ist. Das für die Auswertung verwendete Verfahren wird im Folgenden erläutert (siehe auch [60, 61, 62]).

Bei der Untersuchung der Grenzflächen zweier Halbleiter wird eines der Materialien als Substrat verwendet, das zweite wird als Adsorbat mit wachsender Schichtdicke auf diesem abgeschieden. Die Schichtdicke der Deckschicht liegt dabei zu Beginn weit unterhalb der mittleren freien Weglänge der Elektronen und wird bei jedem Schritt um einen Faktor 2-3 erhöht. Mittels Photoelektronenspektroskopie werden anschließend für jede Adsorbatschichtdicke die Bindungsenergien der Rumpfniveaus aller Elemente der beiden Halbleiter sowie des Valenzbandes gemessen. Diese Prozedur wird wiederholt, bis erstens keine Spektrallinien des Substrates mehr zu beobachten sind und zweitens die Energieniveaus der Deckschicht keine weitere Verschiebung mehr zeigen. Die Auswertung des Grenzflächenexperimentes ist in Abbildung 4.5 am Beispiel einer  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ -Grenzfläche schematisch dargestellt. Aus dem Spektrum des  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Substrates wird mit der oben beschriebenen Methode die Bindungsenergie des Bi4f-Rumpfniveaus in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_B^{VB}(\text{Bi}4f)$  ermittelt. Diese Größe bleibt in der Regel konstant und unabhängig von der Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke, d.h. einer wechselnden Dotierung oder einer Bandverbiegung an Grenzflächen. Selbiges wird bei den Pb4f-Niveaus einer reinen Schicht des Bleisulfid-Adsorbates durchgeführt ( $E_B^{VB}(\text{Pb}4f)$ ). Die Diskontinuität des Valenzbandes  $\Delta E_{VB}$  bei Abwesenheit einer Bandverbiegung, d.h. bei vorliegendem Fermi-level pinning, ist daraus unter Verwendung der Bindungsenergie-differenz  $\Delta E_B$  direkt berechenbar durch

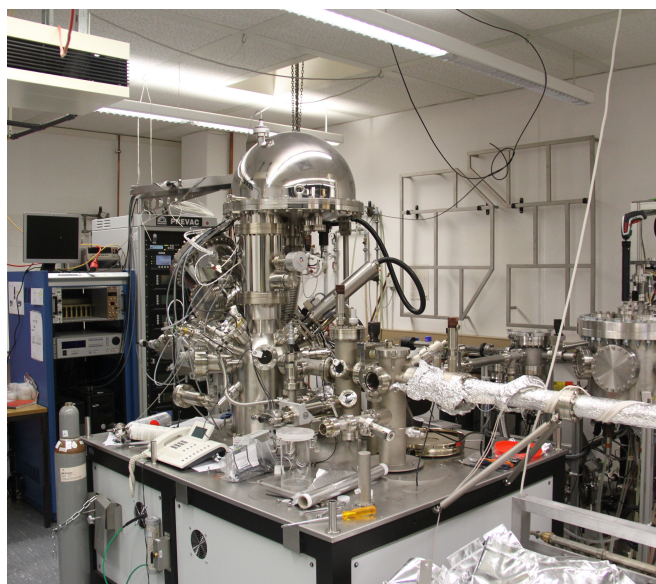
$$\Delta E_{VB} = |E_B^{VB}(\text{Bi}4f) - E_B^{VB}(\text{Pb}4f)| - |\Delta E_B| \quad (4.10)$$

Aus den Verläufen der bei verschiedenen Schichtdicken aufgenommenen Spektren lässt sich nun ermitteln, ob die Rumpfniveaus und damit die Valenzbandmaxima zu höheren oder niedrigeren Bindungsenergien verschoben werden. Zum einen können dadurch Größe und Richtung der Bandverbiegung in den jeweiligen Schichten analysiert werden. Eine notwendige Voraussetzung ist hierbei eine parallele Verschiebung aller in der Verbindung beteiligten Elemente. Zum anderen ist aus dem im Allgemeinen veränderten Wert von  $|\Delta E_B|$  eine Reduktion oder Vergrößerung des Valenzbandoffsets abzuleiten. Eine sinnvolle Aussage zu Letzterem ist jedoch prinzipiell nur möglich, wenn die Verschiebung der Rumpfniveaus parallel erfolgt, d.h.  $|\Delta E_B|$  über einen wesentlichen Schichtdickenbereich konstant bleibt. Aufgrund der Tatsache, dass mit PES nur besetzte Zustände spektroskopiert werden können, ist ein direkter Zugang zum Leitungsbandoffset  $\Delta E_{LB}$  nicht möglich. Unter der Prämisse, dass die Lage der Niveaus von Substrat und Adsorbat konstant bleibt, kann die Lage und die Verbiegung der Leitungsbänder in der Grenzfläche mithilfe der Bandlücke bestimmt werden, welche mit anderen Methoden, z.B. Transmissions- oder Photolumineszenzmessungen, zugänglich ist.

Das beschriebene Verfahren lässt nur eindeutige Schlüsse zu, sofern keine chemischen Reaktionen an den Grenzflächen stattfinden, da ein paralleler Verlauf der Bandverbiegung in einem solchen Fall im Allgemeinen nicht gegeben ist (d.h.  $|\Delta E_B| \neq konst.$ ).

### 4.3.3 Verwendete Messaufbauten

Die in den Kapiteln 5 und 6 vorgestellten Messungen der Photoelektronenspektroskopie wurden an zwei verschiedenen Messstationen aufgenommen. Zum einen ist dies ein Standard-XPS-Aufbau, welcher vor Ort an der Universität Mainz installiert ist (Abbildung 4.6), zum anderen eine HAXPES-Messstation an der Synchrotronquelle PETRA III am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) in Hamburg (Abbildung 4.7).

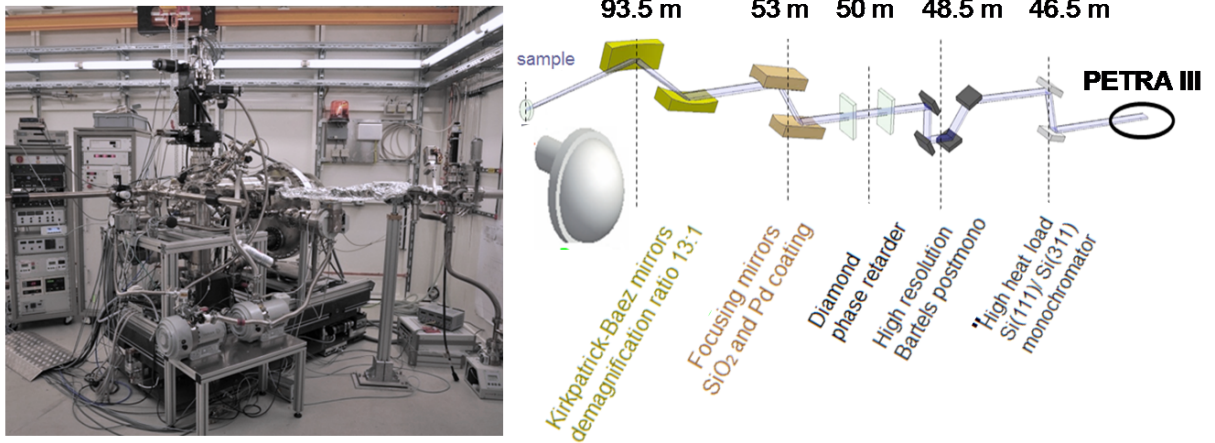


**Abbildung 4.6:** Foto des XPS/ESCA-Messaufbaus des Arbeitskreises Felser

Die physikalischen Hintergründe der Spektroskopie sind bei beiden Anlagen gleichermaßen durch die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Prinzipien erklärbar, unterscheiden sich aber in zwei Punkten deutlich voneinander. Zum einen ist dies die Anregungsenergie, d.h. die Energie der eingestrahltten Röntgenphotonen. Bei der XPS wird Strahlung verwendet, die durch Elektronen-Übergänge in einer metallischen Anode erzeugt werden. Standardmäßig wird hierfür Mg  $K\alpha$ - oder Al  $K\alpha$ -Strahlung mit 1253,6 eV und 1486,6 eV verwendet. Bei HAXPES wird dagegen die Bremsstrahlung, welche Elektronen in einem Synchrotron bei Passage eines Undulators emittieren, monochromatisiert und auf die Proben eingestrahlt. Die Energie ist dabei im Prinzip frei durch Einstellung des Synchrotrons variierbar, der für dieses Projekt verwendete Aufbau ist für eine Energie von  $h\nu = 6$  keV optimiert. Da die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen und damit die Informationstiefe, wie in Abbildung 4.4 dargestellt,



oberhalb eines Minimums bei  $h\nu = 50 - 100$  eV stark mit ihrer Energie ansteigt, bietet HAXPES gegenüber Standard-XPS den Vorteil, weniger von an der Oberfläche auftretenden Effekten beeinflusst zu werden.



**Abbildung 4.7:** Foto des HAXPES-Messaufbaus an der Petra III Beamline am DESY in Hamburg (links) sowie ein nichtmaßstäbliches Schema des optischen Aufbaus zwischen Elektronenspeicherung und Messplatz (rechts) [63]

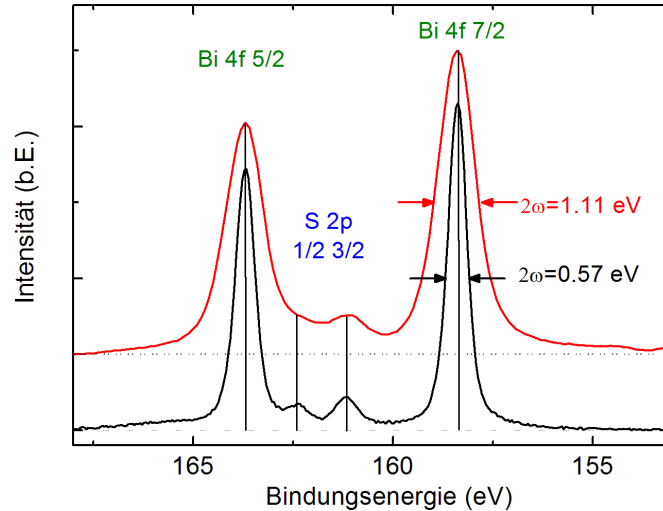
Der zweite bedeutsame Unterschied liegt in der Auflösung der beiden Messapparaturen. Wie bereits erwähnt, sind die Spektren eines Rumpfniveaus keine diskreten Linien, sondern entsprechen einem Voigt-Profil. Dessen Breite  $\Delta E$  wird berechnet als

$$\Delta E = (\Delta E_x^2 + \Delta E_A^2 + \Delta E_B^2)^{1/2} \quad (4.11)$$

mit  $\Delta E_x$  als Linienbreite der anregenden Röntgenquelle,  $\Delta E_A$  als Auflösungsvermögen des Analysators und  $\Delta E_B$  als natürliche Linienbreite des spektroskopierten Zustandes [64]. Letztgenannte hängt über die Unschärferelation mit der Lebensdauer des ionisierten Zustandes zusammen und ist nicht modifizierbar. Der Hauptunterschied zwischen den hier genutzten Aufbauten liegt in der Linienbreite der Anregungsquelle. Die Breite der in diesem Projekt für die Standard-XPS verwendeten Al  $K\alpha$ -Strahlung beträgt  $\Delta E_x = 850$  meV [64], die der Synchrotronquelle für HAXPES nach Durchlaufen sämtlicher Monochromatoren nur noch  $\Delta E_x = 70$  meV.

Die Auswirkungen der unterschiedlichen apparativen Parameter sind anhand einer Aufnahme der überlagerten Bi4f- und S2p-Spektren in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Auflösung beispielsweise des Bi4f<sub>7/2</sub> wird durch Verwendung von HAXPES um den Faktor 2 verbessert.

Ein wesentlicher Grund, XPS mit niedrigerer Energie zu verwenden, liegt im enormen apparativen Aufwandes, der für den Betrieb eines Elektronenspeicherrings für HAXPES von Nöten ist, woraus eine geringe Verfügbarkeit resultiert. Für einen Teil der in diesem Projekt angefertigten Analysen wurde daher auf den XPS-Aufbau des AK Felser an der Universität Mainz zurückgegriffen.



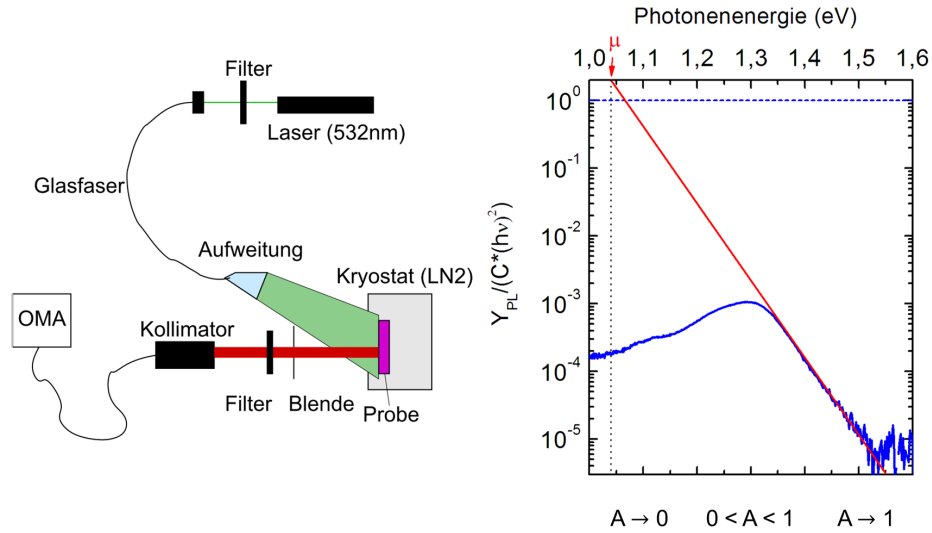
**Abbildung 4.8:** Vergleich des Auflösungsvermögens der verwendeten Röntgen-Photoelektronenspektroskopieaufbauten, illustriert am Beispiel der Bi4f-Rumpfniveaus in  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Dünnschichten. Oben: Standard XPS mit nicht-monochromatisierter Al  $K\alpha$ -Anregungsquelle ( $h\nu = 1486,6$  eV). Unten: HAXPES am Petra III Synchrotron, DESY ( $h\nu \approx 6000$  eV)

#### 4.4 Photolumineszenzspektroskopie

In Zusammenarbeit mit Projektpartnern innerhalb des PINET-Verbundprojektes wurden Messungen der Photolumineszenz von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten an der Universität Oldenburg durchgeführt.

Die Photolumineszenzspektroskopie nutzt die Eigenschaften der durch strahlende Rekombination emittierten elektromagnetischen Strahlung, um Informationen über die elektronische Beschaffenheit des untersuchten Halbleiters zu gewinnen. Hierfür wird eine Probe mit einem Laser angeregt, wodurch Elektron-Loch-Paare erzeugt werden. Die Intensität des bei deren Rekombination emittierten Lichtes wird energieaufgelöst gemessen und kann weiter analysiert werden. Ein Schema des Aufbaus zur kalibrierten Photolumineszenz ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Da das Verhältnis des Signals zum Hintergrundrauschen bei tieferen Temperaturen deutlich besser ist, wird die Probe in einem Kryostaten angebracht, der bis auf Temperaturen von etwa 20 K abkühlbar ist.

Ergänzend wurden Messungen mit einem Aufbau für konfokale Photolumineszenzspektroskopie durchgeführt, der sich vom abgebildeten Aufbau darin unterscheidet, dass die Anregungsquelle gebündelt auf die Dünnschicht eingestrahlt wird und die Datenaufnahme mit derselben Optik konfokal erfolgt. Absolute Werte können mit diesem System bauartbedingt zwar nicht aufgenommen werden, allerdings kann durch die enorme



**Abbildung 4.9:** (links) Schematische Darstellung des Messaufbaus der kalibrierten Photolumineszenzspektroskopie. (rechts) Typisches Spektrum einer Photolumineszenzmessung mit gemäß Gleichung 4.15 für hohe Energien angepasster Fitfunktion zur Bestimmung der QFN-Aufspaltung. Zur Verfügung gestellt von H.Sträter, Carl von Ossietzky - Universität Oldenburg [65]

Bündelung auf Flächen unterhalb von  $1 \mu\text{m}^2$  eine hohe laterale Auflösung bei gleichzeitig hoher Anregungsintensität von bis zu  $10^5$ -facher Intensität der Sonnenstrahlung erreicht werden, d.h. im Gegensatz zur kalibrierten Photolumineszenz sind hier nicht nur Summenspektren einer makroskopischen Probe analysierbar, sondern auch lokale Variationen auf der Oberfläche und die Zusammenhänge mit der Oberflächenstruktur generell zugänglich.

Verschiedene Erkenntnisse können aus der Messung der Photolumineszenz gewonnen werden. Da die strahlende Rekombination in direkter Konkurrenz zu anderen Rekombinationspfaden steht, insbesondere der Rekombination über Defektzustände innerhalb der Bandlücke (siehe Abschnitt 1.1), kann aus der Intensität und der Verteilung der gemessenen Lumineszenz-Strahlung zunächst auf die generelle Schichtqualität geschlossen werden.

Es lassen sich mithilfe dieser Messmethode, ergänzt durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen, aber auch quantitative Aussagen hinsichtlich Größe der Bandlücke und Quasi-Ferminiveau-Aufspaltung treffen. Im Folgenden werden die Grundprinzipien zusammenfassend dargestellt, eine detaillierte Ausführung ist der Literatur zu entnehmen [66, 67]. Ausgangspunkt der Überlegungen ist das Planck'sche Gesetz zur Photolumineszenz

$$Y_{PL}(\hbar\omega) = \underbrace{\frac{\Omega}{4\pi^3 \hbar^3 c^2}}_{C:=} \cdot \frac{A(\hbar\omega) \cdot (\hbar\omega)^2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (4.12)$$

Da für den relevanten Energiebereich die Differenz  $\hbar\omega - \mu$  deutlich größer als die thermische Energie  $k_B T$  ist, welche bei Raumtemperatur einen Wert von etwa 25 meV annimmt, gilt näherungsweise:

$$\exp\left(\frac{\hbar\omega - \mu}{k_B T}\right) - 1 \approx \exp\left(\frac{\hbar\omega - \mu}{k_B T}\right) \quad (4.13)$$

Durch Umformung erhält man demnach den folgenden Ausdruck:

$$\ln\left(\frac{Y_{PL}(\hbar\omega)}{C \cdot (\hbar\omega)^2}\right) = \ln(A(\hbar\omega)) - \frac{\hbar\omega - \mu}{k_B T} \quad (4.14)$$

mit der Photolumineszenzausbeute  $Y_{PL}$  bei definiert bekannter Strahlungsintensität, der energieabhängigen Absorption  $A(\hbar\omega)$  und dem Raumwinkel  $\Omega$ . Das chemische Potential  $\mu$  entspricht bei Halbleitern außerhalb ihres thermodynamischen Gleichgewichts der Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus  $E_{F,n} - E_{F,p}$ . Für Energien jenseits der Bandlücke  $\hbar\omega > E_G$  geht der Absorptionskoeffizient gegen 1, folglich gilt dort:

$$\ln\left(\frac{Y_{PL}(\hbar\omega)}{C \cdot (\hbar\omega)^2}\right) = -\frac{\hbar\omega - \mu}{k_B T} \quad (4.15)$$

Im hochenergetischen Bereich ist damit der logarithmische Anteil eine lineare Funktion der Photonenenergie. Wird an diesen eine Geradenfunktion angepasst, so kann auf den Wert zurückextrapoliert werden, an dem

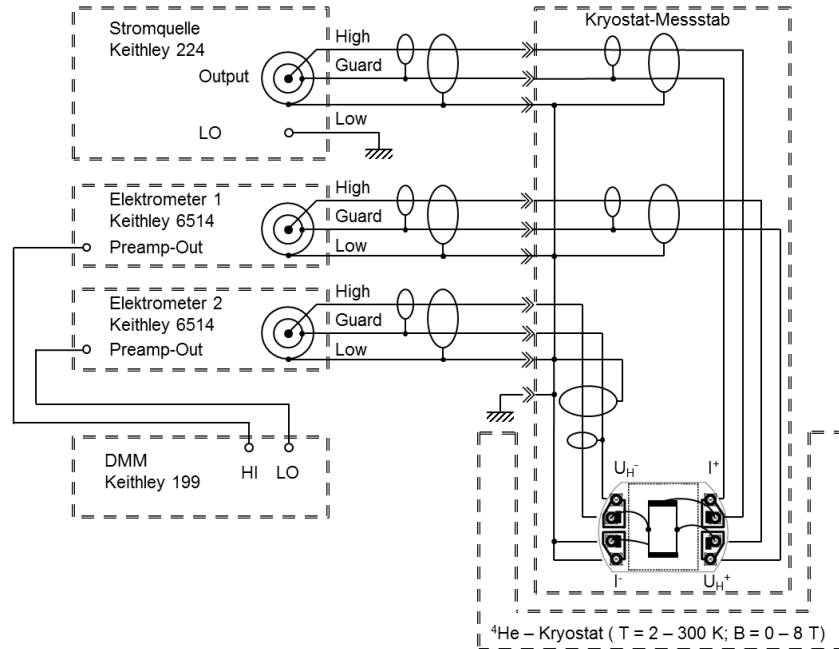
$$\ln\left(\frac{Y_{PL}(\hbar\omega)}{C \cdot (\hbar\omega)^2}\right) = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{Y_{PL}(\hbar\omega)}{C \cdot (\hbar\omega)^2} = 1 \quad (4.16)$$

gilt. Da diese Bedingung für  $\hbar\omega = \mu$  erfüllt ist, lässt sich auf diesem Wege die Quasi-Ferminiveau-Aufspaltung berechnen (siehe Abbildung 4.9 (rechts)). Ist diese bekannt, kann durch Umstellung von 4.14 des Weiteren die Absorption aus der PL-Ausbeute bestimmt werden als:

$$A(\hbar\omega) = \frac{Y_{PL}(\hbar\omega)}{C \cdot (\hbar\omega)^2} \exp\left(\frac{\hbar\omega - \mu}{k_B T}\right) \quad (4.17)$$

Die sog. *Pseudo-Bandlücke* wird hierüber als derjenige Wert von  $\hbar\omega$  definiert, bei dem die Absorption auf einen Wert von  $1/e$  abgefallen ist.

Eine genaue Kenntnis der eingestrahlt Leistung, der geometrischen Faktoren und der Verlustmechanismen ist essentiell für die genaue Bestimmung der QFN-Aufspaltung. Für die zusätzlich verwendete konfokale Photolumineszenzspektroskopie ist dies allerdings nicht gegeben, eine absolute Bestimmung der Aufspaltung ist damit nicht möglich. Der aus diesen Spektren ermittelte Verlauf der Absorption und die daraus bestimmte Bandlückenenergie ist hiervon nicht betroffen, da ein Korrekturfaktor der Photolumineszenz nur eine Verschiebung der logarithmischen Skala bedeutet und folglich die Betrachtung verschiedener  $A(\hbar\omega)$ -Werte relativ zueinander nicht beeinflusst. Ebenso kann die Veränderung der Quasi-Ferminiveau-Aufspaltung einzelner Bildpunkte bei der konfokalen PL sicher bestimmt werden, da hierfür nur die Verschiebung der Fitgerade von Bedeutung ist, nicht aber ein genaue Kenntnisse des absoluten Wertes für eine bestimmte Energie  $\hbar\omega$ .

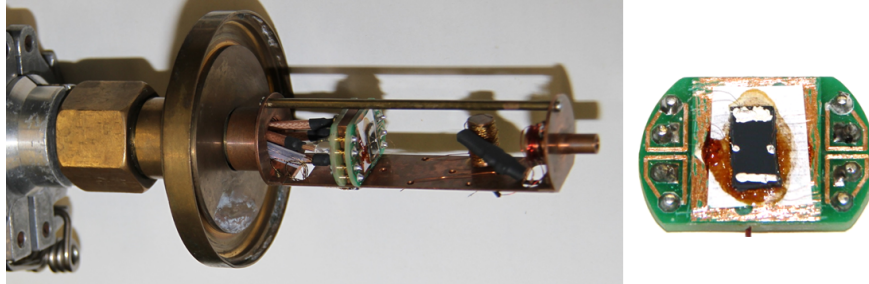


**Abbildung 4.10:** Schaltplan des Halleffekt-Messplatzes für Proben mit hohen Widerständen im Kryostaten

## 4.5 Transportmessungen

Ein Messplatz zur Messung des Halleffektes bei tiefen Temperaturen bis 2 K und hohen Magnetfeldern bis 8 T ist in der Arbeitsgruppe bereits vorhanden. Die Anforderungen an die Messtechnik sind allerdings stark vom Widerstand und der Ladungsträgerbeweglichkeit der Probe abhängig. Der bestehende Messaufbau ist für zumeist metallische Proben mit kleinem Widerstand ( $R \leq 1 \text{ k}\Omega$ ) optimiert, d.h. die Zielsetzung liegt auf der Messung kleiner Hallspannungen, bedingt durch die gegenüber den meisten Halbleitern um einige Größenordnungen höheren Ladungsträgerdichten und entsprechend reduzierten Hallkonstanten  $R_H$ . Die im Verlauf dieser Studie vermessenen  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Proben weisen dagegen je nach verwendeten Depositionsparametern Dunkelwiderstände im Bereich von einigen  $\text{M}\Omega$  bis über  $10 \text{ G}\Omega$  auf. Aufgrund dessen sind die Innenwiderstände von etwa  $10 \text{ M}\Omega$  der für sehr leitfähige Proben verwendeten Voltmeter (Nanovoltmeter Keithley 2128, Multimeter Keithley 2400) nicht vernachlässigbar und verursachen Leckströme, die insbesondere bei tiefen Temperaturen den dominanten Teil des eingepprägten Stromes aufnehmen.

Um die Messung hochohmiger Proben dennoch zu ermöglichen, wurde im Projektverlauf ein speziell für hohe Probenwiderstände ausgelegter Messaufbau konzipiert und aufgebaut. Ein schematischer Schaltplan ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Statt normaler Voltmeter werden zur Spannungsmessung zwei Elektrometer mit einem sehr großen Eingangswiderstand ( $> 200 \text{ T}\Omega$ ) verwendet. Diese messen an den Ausgängen ihrer



**Abbildung 4.11:** Spitze des Hochohm-Messstabes zum Einbau in den  $^4\text{He}$ -Kryostaten (die linke Seite befindet sich nach dem Einbau oben). Erkennbar ist die Vierfach-Triaxialkabel-Zuführung direkt oberhalb der Messplattform. Weiterhin ist der Messstab mit einer Temperaturmessung und einer separaten Heizung am unteren Ende ausgestattet. Die modulare Messplattform ist in der rechten Abbildung im Detail dargestellt. Die Guards in Form umlaufender Leiterbahnen um den eigentlichen Messkontakt sind deutlich zu erkennen

Operationsverstärker das jeweils anliegende Potential gegenüber Erde. Die eigentliche Bestimmung der Hallspannung erfolgt differentiell mit einem Multimeter, in welches die ausgegebenen Signale der Vorverstärkerausgänge der beiden Elektrometer eingespeist werden.

Um eine Verfälschung der Messergebnisse durch Leckströme zu unterdrücken, werden sowohl für die Spannungsfolger der Elektrometer als auch für die Stromzuführung Triaxialkabel verwendet, bei denen der innere Schirm (*guard*) auf demselben Potential wie die Seele gehalten wird. Somit entstehen durch die fehlende Potentialdifferenz keine Leckströme am Innenleiter. Eine Abschirmung gegen äußere Störsignale wird durch den geerdeten Außenleiter sichergestellt, der Kryostatenstab selbst und damit auch die kupferne Hülle um die Probenposition sind auf Erdpotential festgelegt. Um die Vorteile dieses Aufbaus konsequent zu nutzen, sind sowohl die Kabelverbindungen zwischen Messgeräten und Kryostatenstab als auch die interne Verkabelung innerhalb des Messstabes triaxial ausgeführt. Eine neu konzipierte Probenplattform sorgt zudem durch entsprechende Leiterbahnen für eine Leckstromvermeidung nach dem Prinzip eines Guards.

Ein vereinfachter Messplatz nach demselben Schaltungsprinzip wurde des Weiteren für einen Raumtemperatur-Elektromagneten aufgebaut. Ein wesentlicher Vorteil hierbei lag in der verkürzten Vorbereitungszeit für einzelne Messungen sowie einer gegenüber den vor Ort installierten Kryostaten deutlich besseren Verfügbarkeit.

## 4.6 Sonstige Messmethoden

### 4.6.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. *Atomic Force microscopy*, AFM) wird zur Darstellung der Oberfläche einer Probe verwendet. Im Gegensatz zur normalen Mikroskopie

oder der Rasterelektronenmikroskopie nutzt sie nicht reemittierte Photonen oder Elektronen, sondern tastet die Oberfläche direkt mit einer feinen Nadel ab. Sie stellt eine Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie (engl. *Scanning tunneling microscopy*, STM) dar, ist im Gegensatz zu dieser aber nicht auf leitfähige Proben beschränkt.

Ein Rasterkraftmikroskop besteht in erster Linie aus einer feinen Spitze aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder hoch dotiertem Silizium mit einem Radius in der Größenordnung von 10-50 nm auf einem Federarm (Cantilever), der in einem piezoelektrischen Aufbau eingebaut ist und in der Vertikalen sehr definiert positionierbar ist; des Weiteren kann in der Ebene ein linienförmiges Muster abgerastert werden.

Die Messung kann nun nach zwei verschiedenen Prinzipien erfolgen: Steht die Spitze in einem gewissen Abstand zur Probe, wirken die attraktiven van-der-Waals-Kräfte zwischen den Atomen der Spitze und der Schichtoberfläche. Der Cantilever wird hierfür in eine resonante Schwingung versetzt. Die anziehende Kraft bewirkt nun eine Verstimmung von deren Frequenz. Beim Abrastern der Probe wird die vertikale Position des Cantilevers in der Art nachjustiert, dass die Verstimmung konstant bleibt. Die Größe der Auslenkung wird detektiert und ist mit der Topographie identisch. Da sich die Messspitze und die Oberfläche nicht berühren, spricht man hierbei vom *Non-contact-Mode*.

Alternativ kann die Spitze auch näher zur Oberfläche geführt werden, bis sich die Elektronenhüllen der Spitzen- und Probenatome überlappen und sich aufgrund des Pauli-Prinzips eine repulsive Kraftkomponente entwickelt. Dieser Betriebsmodus wird als *Contact-Mode* bezeichnet. Für diese Arbeit wurden ausschließlich Topographien im Non-contact-Mode aufgenommen.

#### 4.6.2 Transmissionsmessungen

Mit dem Ziel, die Größe der Bandlücke zu bestimmen, wird das wellenlängenabhängige Transmissionsverhalten der Dünnschichten bestimmt. Hierzu werden monochromatisierte Lichtstrahlen aus verschiedenen Quellen mit Wellenlängen von 300-2000 nm verwendet. Parallel dazu wird die Transmission von Substraten ohne die zu untersuchende Schicht gemessen. Die Bestimmung des energieabhängigen Absorptionskoeffizienten erfolgt durch

$$I(\hbar\omega, d) = I_0 \cdot e^{-\alpha(\hbar\omega)d} \quad (4.18)$$

mit der Schichtdicke  $d$  der Probe. Die Bestimmung der Bandlücke erfolgt aufgrund der Relation  $\alpha\hbar\omega = A(\hbar\omega - E_G)^{1/2}$  durch Abszissenextrapolation der Größe  $(\alpha\hbar\omega)^2$  an der Absorptionskante [68].

#### 4.6.3 Messung der Solarzelleneffizienz

Die Projektverlauf präparierten Solarzellen (siehe Kapitel 6) wurden an einem speziellen Messplatz, der bei den PINET-Projektpartnern der TU Darmstadt implementiert ist,

auf ihre Effizienz hin überprüft.

Kern dieses Aufbaus ist ein Solarsimulator. Dieser besteht aus einer Xenonlampe, deren Licht über einen ellipsoiden Reflektor gesammelt und mittels eines Linsen-/Spiegelsystems homogen auf eine Messposition eingestrahlt wird. Die Besonderheit hierbei besteht darin, dass durch einen in den Strahlengang eingeschobenen Filter bestimmte Linien des Lampenspektrums absorbiert werden, um das AM1.5-Spektrum, welches den Standard zum Vergleich von Solarzelleneffizienzen darstellt, näherungsweise nachzubilden (siehe Abbildung 1.12). Die Strahlungsleistung beträgt hierbei ungefähr  $100 \text{ mW/cm}^2$ , diese wird vor den Messungen mit einer Standardzelle kalibriert.

Die zu untersuchende Solarzelle wird im Strahl des Solarsimulators an einer Position, bei der die Strahlungsintensität derjenigen des AM1.5-Spektrums entspricht, angebracht und durch Messspitzen, welche auf die aufgesputterten Front- und Rückkontakte abgesenkt werden, mit den Ausgängen eines Strom-Spannungsmessgerätes des Typs Keithley 2400 verbunden. Zur Messung der Effizienz werden Spannungen zwischen  $-1,0$  und  $+1,2 \text{ V}$  an die Kontakte angelegt und der resultierende Stromfluss anschließend gemessen und gespeichert.

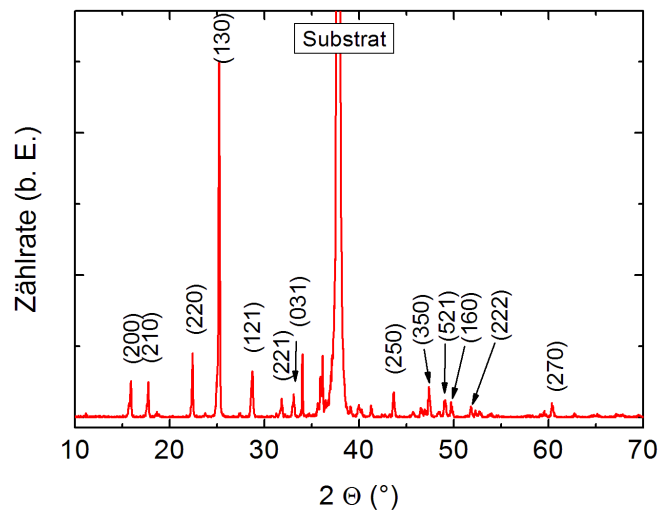


# Kapitel 5

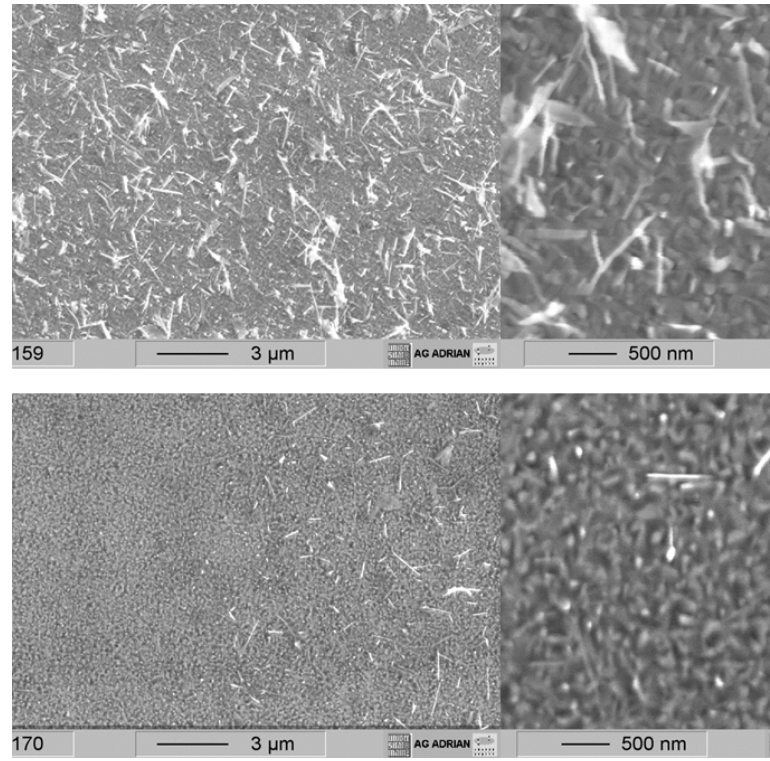
## Analyse von $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten

### 5.1 Deposition mit Hot-Wall-Aufbau

Erste Versuche der Materialoptimierung wurden mit dem in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Hot-Wall-Aufbau realisiert. Es konnte ermittelt werden, dass Quelltemperaturen von  $T_Q = 540^\circ\text{C} - 570^\circ\text{C}$  für eine angestrebte Depositionsrate notwendig sind. Mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie wurde zunächst die Bildung der kristallinen Phase überprüft. Wie dem in Abbildung 5.1 als Beispiel abgebildeten Diffraktogramm zu entnehmen ist, konnten polykristalline Filme deponiert werden. Elementares Bismut oder Bismutoxid als mögliche Fremdphasen wurden nicht detektiert, sämtliche Reflexe können anhand der mit dem Programm PowderCell simulierten Diffraktogramm der einzigen bekannten  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Struktur zugeordnet werden. Die Kristallitgröße betrug dabei 50 - 60 nm.



**Abbildung 5.1:** Röntgendiffraktogramm einer mit dem Hot-Wall-Verfahren hergestellten Schicht. Als Substrat wurde hier  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $11\bar{2}0$ ) verwendet

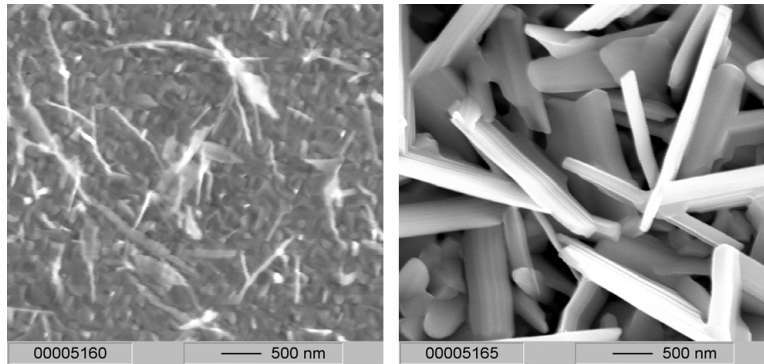


**Abbildung 5.2:** REM-Aufnahmen zweier mit dem Hot-Wall-Verfahren hergestellter Schichten. Depositionsparameter:  $T_{Sub} = 200^\circ\text{C}$ ,  $T_{HW} = 410^\circ\text{C}$ ,  $T_Q = 540^\circ\text{C}$ ,  $p = 3,6 \cdot 10^{-5}$  mbar (oben) und  $p = 2,9 \cdot 10^{-5}$  mbar (unten)

Jedoch zeigte sich bereits in dieser frühen Projektphase ein entscheidender Nachteil von Bismutsulfid bezüglich der Verwendung in Mehrschichtsystemen. Aufgrund seiner speziellen Bindungsverhältnisse (siehe Abbildung 2.1) neigt diese Verbindung zur Ausformung quasi-eindimensionaler Kristallite. Wie aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 5.2 ersichtlich, variiert die Tendenz, diese auszubilden, selbst bei mutmaßlich identisch gewählten Parametern beachtlich.

Als eine mögliche Ursache wurde hier die Substrattemperatur in Betracht gezogen. Es erscheint naheliegend, dass eine höhere Substrattemperatur, und damit eine erhöhte Mobilität der Atome nach Eintreffen auf das Substrat, das Kristallwachstum in dieser Form befördert. Aufgrund des geringen Abstandes zwischen Hot-Wall und Substratheizer sowie der Temperaturdifferenz von mehr als  $200^\circ\text{C}$  ist jedoch zu erwarten, dass die tatsächliche Substrattemperatur nicht der gemessenen entspricht. Da die Entfernung zwischen Substrathalter und Hot-Wall maximal bis auf eine Genauigkeit von 1 mm einstellbar war, könnte damit eine gewisse Unsicherheit hinsichtlich der beschriebenen Beeinflussung vorliegen und damit die aus Abbildung 5.2 ersichtlichen Unterschiede in der Nadelbildung erklären.

Vergleicht man das Wachstum für unterschiedliche Einstellungen der Hot-Wall-



**Abbildung 5.3:** Einfluss unterschiedlicher Hot-Wall-Temperaturen auf die Morphologie. Die Substrattemperaturen waren hierbei identisch ( $T_{Sub} = 200^{\circ}\text{C}$ ). Die Temperaturen des Hot-Wall-Aufsatzes wurden dabei auf  $T_{HW} = 410^{\circ}\text{C}$  (links) und  $T_{HW} = 450^{\circ}\text{C}$  (rechts) gesetzt

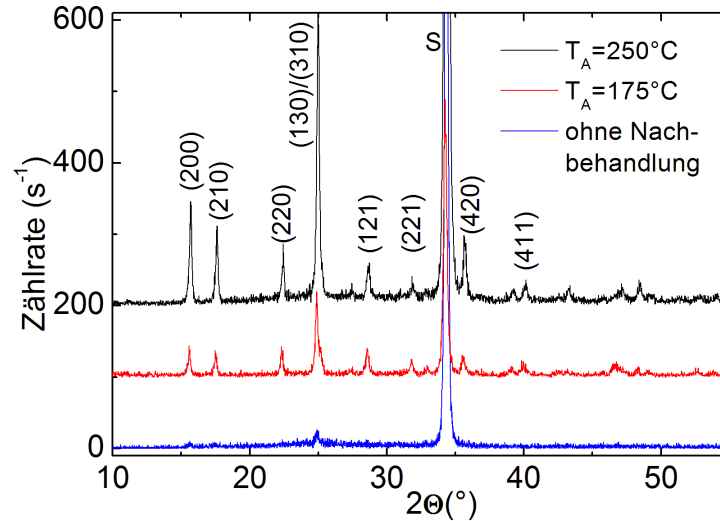
Temperatur  $T_{HW}$ , so lässt sich ebenfalls ein deutlicher Unterschied in der Ausscheidung nadelförmiger Aggregate feststellen. Wie Abbildung 5.3 zeigt, steigt diese bei höherer Hot-Wall-Temperatur signifikant an. Letztlich kann jedoch nicht eindeutig abgeleitet werden, ob hierbei ein erhöhter Schwefelanteil durch gesteigerte Reevaporation oder vielmehr eine durch Wärmestrahlung unterschiedlich gesteigerte Substrattemperatur für die beobachteten Unterschiede verantwortlich ist. Aus diesem Grunde und vor allem wegen der mutmaßlichen Verminderung der Ausscheidung nadelförmiger Kristalle wurde beschlossen, die Hot-Wall zu demontieren und auf Standardevaporation bei niedrigen Substrattemperaturen, welche einem Schwefelverlust ebenso entgegenwirken und gleichzeitig ebenere Schichten ermöglichen sollen, umzusteigen.

## 5.2 Deposition durch Standardevaporation aus der Verbindung mit $T_{Sub} < 100^{\circ}\text{C}$

### 5.2.1 Strukturelle, optische und stöchiometrische Analyse

Zur Vermeidung der Bildung nadelförmiger Aggregate wurde als erster Ansatz die Deposition bei geringen Substrattemperaturen versucht, da wie aus der Literatur bekannt hier mit der Abscheidung einer amorphen Schicht zu rechnen ist [40]. In der Regel wurden während der Abscheidung Temperaturen von  $T_{Sub} = 80^{\circ}\text{C}$ – $90^{\circ}\text{C}$  gewählt, da aufgrund der hohen Quelltemperaturen von  $T_Q = 570^{\circ}\text{C}$ – $600^{\circ}\text{C}$  mit einer unkontrollierten Aufheizung der Substrate bei gänzlich ungeheiztem Substrathalter zu rechnen ist. Die deponierten Schichten wurden ausgeschleust und in einem Röhrenofen bei Temperaturen bis zu  $250^{\circ}\text{C}$  über einen Zeitraum von 1 h nachgetempert. Als Umgebungsgas wurde Argon gewählt. Damit sollte zum einen einer möglichen Oxidation der Oberfläche, wie sie zum Beispiel bei Annealing an Luft einträte, zum anderen einem zu

großen Schwefelverlust, der bei Heizen im Vakuum zu beobachten ist [41], entgegengewirkt werden.



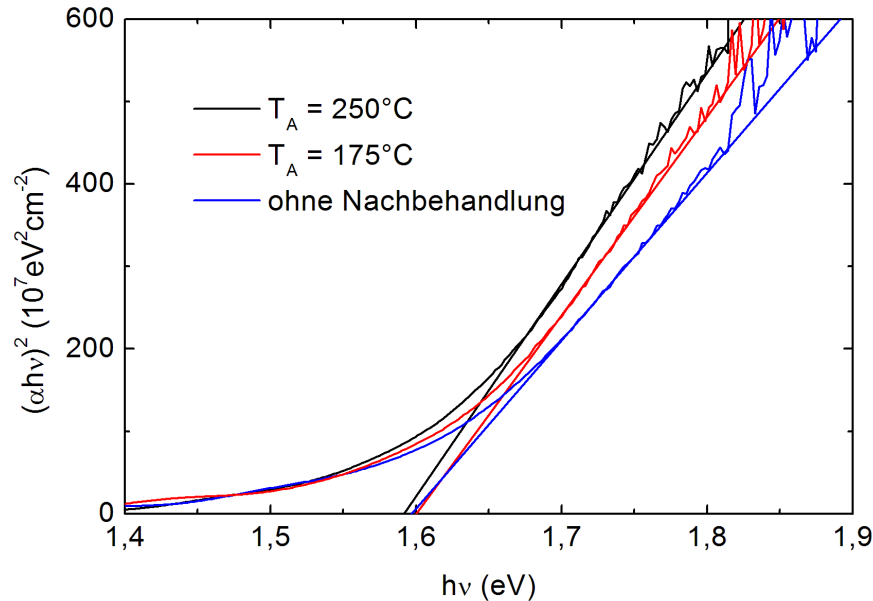
**Abbildung 5.4:** Röntgendiffraktogramme in  $\theta - 2\theta$ -Geometrie für niedrige Substrattemperaturen (blau) und für verschiedene Annealingtemperaturen (rot/schwarz). Die Abscheidung erfolgte auf AZO-beschichteten Gläsern. Der hochintensive Peak bei  $2\theta = 34,4^\circ$  ist dem (002)-Reflex der ZnO-Phase der Beschichtung zuzuordnen [69]

Sowohl der amorphe Charakter der unbehandelten Schichten als auch der Übergang in die polykristalline Phase sind aus den Röntgendiffraktogrammen für zwei verschiedene Annealingtemperaturen in Abbildung 5.4 ablesbar. Abgesehen von einem starken Substratreflex des ZnO sind sämtliche entstehenden Reflexe dem orthorhombischen  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  zuzuordnen. Nebenphasen, insbesondere elementares Bismut sowie  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , können aus Röntgendiffraktogrammen nicht abgeleitet werden. Auffällig ist hier jedoch, dass Reflexe mit Indizes (hk0) in der hier verwendeten  $\theta - 2\theta$ -Konfiguration enorm überrepräsentiert sind, d.h. die Kristallisation durch Annealing erfolgt bevorzugt mit der kovalent gebundenen c-Achse in Richtung der Substratoberfläche. Über dieses Phänomen wurde bereits in der Vergangenheit mehrfach berichtet (z.B. von Becerra et al. [42]). Unter Verwendung der Scherrer-Formel

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad (5.1)$$

mit  $\Delta(2\theta)$  als Halbwertsbreite der XRD-Reflexe konnte die Kristallitgröße zu  $46 \pm 3$  nm bei  $T_A = 175^\circ\text{C}$  sowie  $57 \pm 4$  nm bei  $T_A = 250^\circ\text{C}$  bestimmt werden.

Ein wichtiger Gesichtspunkt war weiterhin die Veränderung der Filmzusammensetzung unter Einfluss der Nachbehandlung, welche mit EDX untersucht wurde. Amorphe Filme wiesen einen beachtlichen Schwefelüberschuss auf, entsprechend einer Stöchiometrie von  $\text{Bi}_2\text{S}_{3.34}$ . Dieser reduzierte sich zu  $\text{Bi}_2\text{S}_{3.11}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_{3.08}$  nach einem einstündigen Annealingschritt bei  $T_A = 175^\circ\text{C}$  bzw.  $T_A = 250^\circ\text{C}$ .



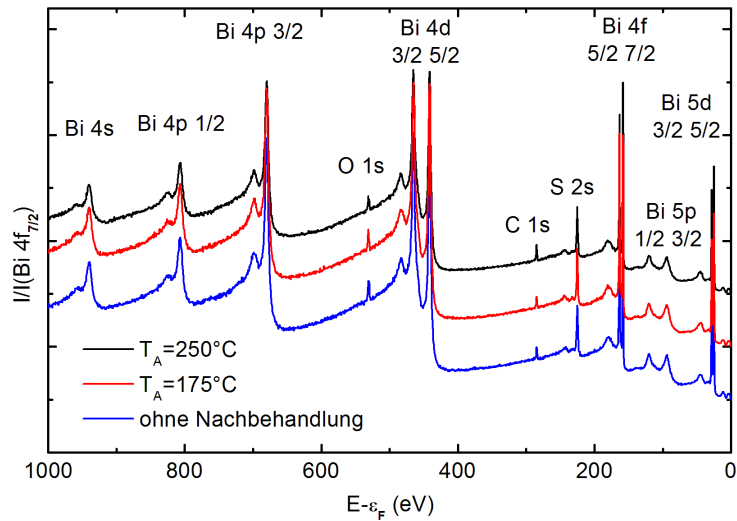
**Abbildung 5.5:**  $(\alpha h\nu)^2$  für kalt abgeschiedene und anschließend annealte Schichten sowie daran angepasste Fitgerade zur Bestimmung der Bandlücke

Durch Berechnung des Absorptionskoeffizienten aus dem Transmissionsverhalten gemäß Gleichung 4.18 kann die Größe der Energielücke  $E_G$  durch die Relation  $\alpha h\nu = A(h\nu - E_G)^{1/2}$  abgeleitet werden, wobei  $A$  ein konstanter Faktor und  $h\nu$  die Energie des eingestrahlt Lichtes sind. Die Energielücke konnte damit zu  $E_G = 1,60$  eV für amorphe und bei  $T_A = 175^\circ C$  annealte Schichten bestimmt werden, bei  $T_A = 250^\circ C$  dagegen zu  $E_G = 1,59$  eV, was unter Berücksichtigung von Messunsicherheiten auf eine Unveränderlichkeit der Bandlücke bei Nachbehandlungsschritten schließen lässt.

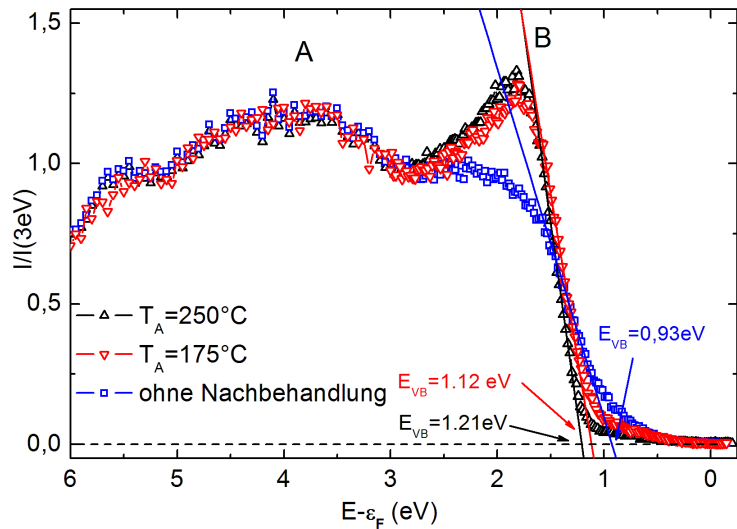
### 5.2.2 Analyse der elektronischen Struktur mit HAXPES

Die oben vorgestellten Schichten wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis Felser an der HAXPES-Messstation in Hamburg untersucht, um detailliertere Informationen über die Energiezustände zu gewinnen. Abbildung 5.6 zeigt eine Übersicht der aufgenommenen Spektren der Dünnschichten mit den den einzelnen Rumpfniveaus der Konstituenten zugeordneten lokalen Maxima. Des Weiteren sind die Hauptmaxima von Kohlenstoff und Sauerstoff erkennbar, welche auf atmosphärische Adsorbate zurückzuführen sind, da die Experimente nicht in-situ stattfanden. Für detailliertere Informationen wurden höher aufgelöste Spektren ausgewählter Energieintervalle aufgenommen. Im Falle der Rumpfniveaus beschränkte man sich hierbei auf die schmalsten und/oder intensivsten Signale.

Die Modifikation der elektronischen Struktur durch die thermische Nachbehandlung wird besonders deutlich bei näherer Betrachtung der Spektren der Valenzbänder



**Abbildung 5.6:** HAXPES-Übersichtspektren für amorphe, bei niedrigen Temperaturen abgeschiedene Schichten (blau) sowie für verschiedene Annealingtemperaturen (rot/schwarz). Ergänzend ist die Zuordnung der detektierbaren Signale durch Vergleich mit Literaturwerten angegeben [70]



**Abbildung 5.7:** HAXPES-Spektren des Valenzbandmaximums für amorphe, bei niedrigen Temperaturen abgeschiedene Schichten (blau) sowie für verschiedene Annealingtemperaturen (rot/schwarz). Die angegebenen Werte der Valenzbandmaxima ergeben sich aus der Extrapolation der Valenzbandkanten

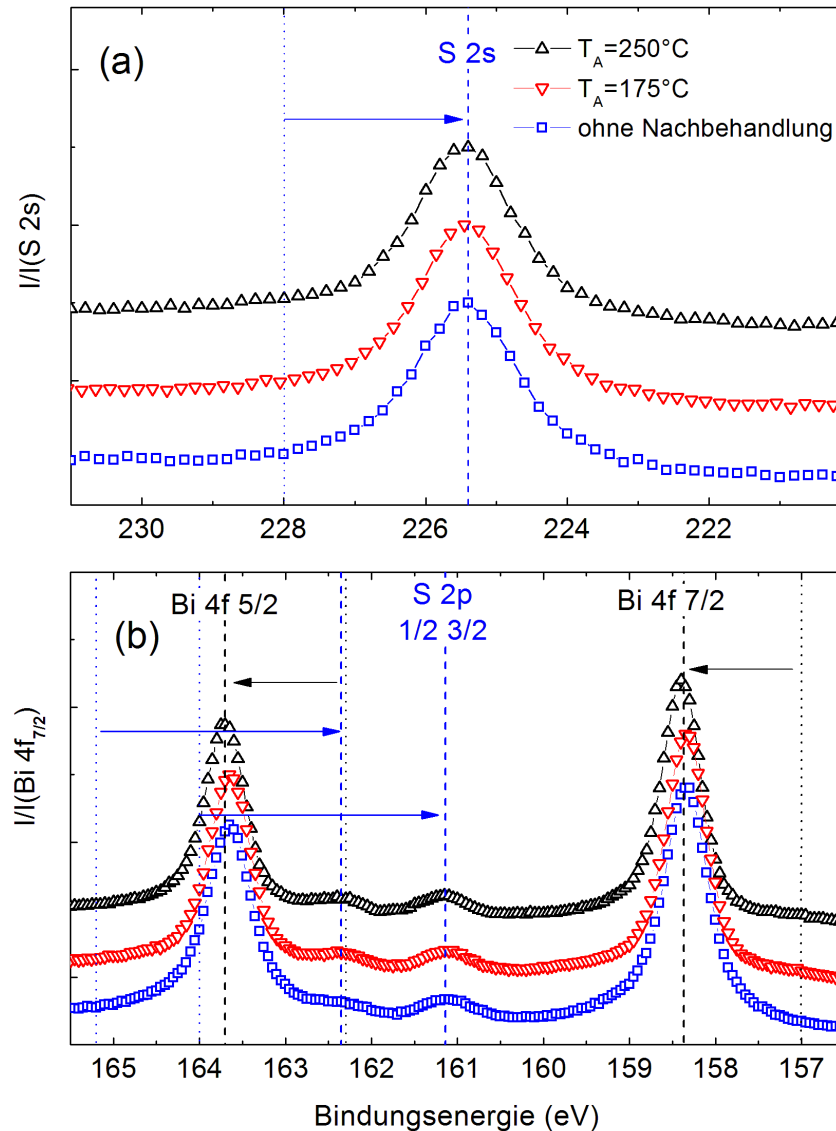
(Abbildung 5.7). Durch Extrapolation der Bandkante auf das Nullniveau lässt sich das Valenzbandmaximum in Bezug auf die Fermienergie bestimmen zu  $E_{VBM} = 0,93 \text{ eV}$ . Zieht man den aus der Messung der Transmission und Absorption bestimmten Wert der Bandlücke von  $E_G = 1,6 \text{ eV}$  hinzu, kann auf eine Lage des Fermi-niveaus nahe der

Mitte der Bandlücke geschlossen werden. Durch einen Nachbehandlungsschritt wird das Valenzbandmaximum zu höheren Bindungsenergien von  $E_{VBM} = 1,12$  eV bzw.  $E_{VBM} = 1,21$  eV für die beiden Annealingtemperaturen verschoben, was mit dem Wert der Bandlücke auf eine Lage des Fermi-niveaus 0,48 eV bzw. 0,38 eV unterhalb des Leitungsbandes schließen lässt und damit eine deutliche n-Dotierung beweist. Diese Werte liegen jedoch signifikant oberhalb des Abstandes von 0,11 eV, der bei chemisch deponierten Schichten ähnlicher Bandlücke gemessen wurde [46]. Zusätzlich zur generellen Absenkung des Valenzbandmaximums ist eine Reduktion der Breite des Übergangs als Folge des Annealings zu beobachten, woraus eine höhere Homogenität der Schichten sowie eine Reduktion der Dichte der Zustände in der Bandlücke abzuleiten sind.

Zwei charakteristische Maxima des Valenzbandes bei Bindungsenergien von 4,0 eV (A) und 1,8 eV (B) sind zu erkennen. Anhand des Vergleichs mit früheren Publikationen sind diese mit Bi6p<sub>3/2</sub>- und hybridisierten (Bi6p<sub>1/2</sub> + S3p)-Orbitalen zu identifizieren [25, 71], wobei deren Positionen bei den vorliegenden Messungen zu geringeren Bindungsenergien verschoben sind, was zum einen durch Abweichungen von der idealen Stöchiometrie herrühren kann, mit hoher Wahrscheinlichkeit jedoch auch durch den reduzierten Einfluss von Oberflächenzuständen zu erklären ist. Ein Vergleich der gemessenen Zustandsdichten mit den über die Dichtefunktionaltheorie errechneten [34] zeigt Feature (A) übereinstimmend mit den theoretischen Berechnungen, jedoch konnte eine Aufspaltung in eine Doppelppeakstruktur im lokalen Maximum (B) trotz an sich ausreichender Auflösung nicht detektiert werden. Die Auswirkungen des Annealings werden hier als ein stärker ausgeprägter Charakter der Bi6p<sub>3/2</sub>-Zustände beobachtet, was eine teilweise Entfernung der Elektronen aus diesem Zustand durch den Schwefelüberschuss vor Erhitzung andeutet.

Abbildung 5.8 zeigt die Spektren ausgewählter Rumpfniveaus der beiden Elemente, zum einen das S2s-Niveau, zum anderen das Bi4f-Niveau und die damit überlappenden S2p-Zustände. Die Positionen der Rumpfniveaus wurden durch Anpassung von Pseudo-Voigt-Funktionen bestimmt zu 163,65 eV und 158,35 eV für Bi4f<sub>5/2</sub> und Bi4f<sub>7/2</sub>, 162,4 eV und 161,2 eV für S2p<sub>1/2</sub> und S2p<sub>3/2</sub>, sowie 225,2 eV für S2s. Durch Vergleich mit den für die reinen Elemente publizierten Daten konnten die chemischen Verschiebungen mit  $\Delta E_{B,Bi} = 1,35$  eV und  $\Delta E_{B,S} = -2,80$  eV ausgewertet werden. Diese Werte weichen von bereits publizierten, mit niedriger Energie aufgenommenen Spektren ab, welche chemische Verschiebungen von +1,2 eV / -3,0 eV [25] und +1,0 eV / -3,0 eV [72], jeweils für Bismut und Schwefel, angaben. Die Ursache dieser Abweichung ist in der Verwendung hochenergetischer Synchrotronstrahlung mit geringer Frequenzbreite zu suchen, welche nicht nur eine genauere Bestimmung der Maxima aufgrund schmalere Spektrallinien, sondern aufgrund der enormen Eindringtiefe auch einen geringeren Einfluss oberflächennaher Modifikationen der elektronischen Zustände auf das Gesamtsignal bewirkt.

Ein bemerkenswertes Ergebnis der hier vorgestellten Messungen ist, dass weder oberflächlich entstandenes Bismutoxid noch elementarer Schwefel bzw. Bismut vor-

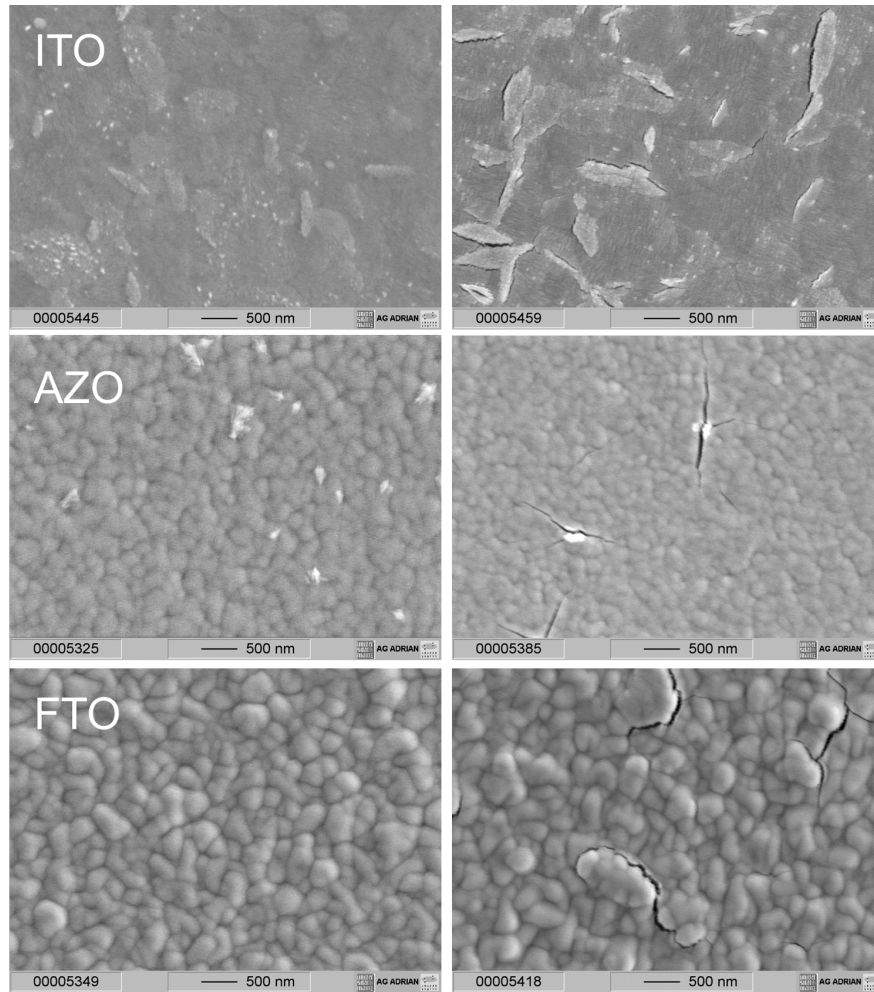


**Abbildung 5.8:** HAXPES-Spektren (a) des S2s-Rumpfniveaus von Schwefel sowie (b) der Bi4f- und S2p-Rumpfniveaus von Bismut und Schwefel. Größe und Richtung der chemischen Verschiebungen sind durch Pfeile indiziert, zudem sind die Bindungsenergien der konstituierenden Reinmaterialien (gepunktete Linien) angegeben

handen sind, da diese anhand zusätzlicher Signale zu erkennen wären. Im Falle des  $\text{Bi}4f_{7/2}$ -Niveaus wären dies  $E_B = 158,8 - 159,8$  eV [73, 74, 75] für Bismutoxid sowie 157,0 eV für elementares Bismut [74, 76], für elementaren Schwefel wiederum 164,0 eV für  $\text{S}2p_{3/2}$  und 228 eV für S2s [58]. Eine nennenswerte Oxidation des Materials durch eine Nachbehandlung kann damit ebenso wie eine thermische Zersetzung ausgeschlos-



sen werden. Gleichzeitig ist eine Verringerung der Peakbreite zu beobachten (0,59 eV  $\rightarrow$  0,57 eV  $\rightarrow$  0,53 eV für  $\text{Bi}4f_{7/2}$  und 1,78 eV  $\rightarrow$  1,70 eV  $\rightarrow$  1,68 eV für S2s), was auf eine Verbesserung der Materialqualität schließen lässt.

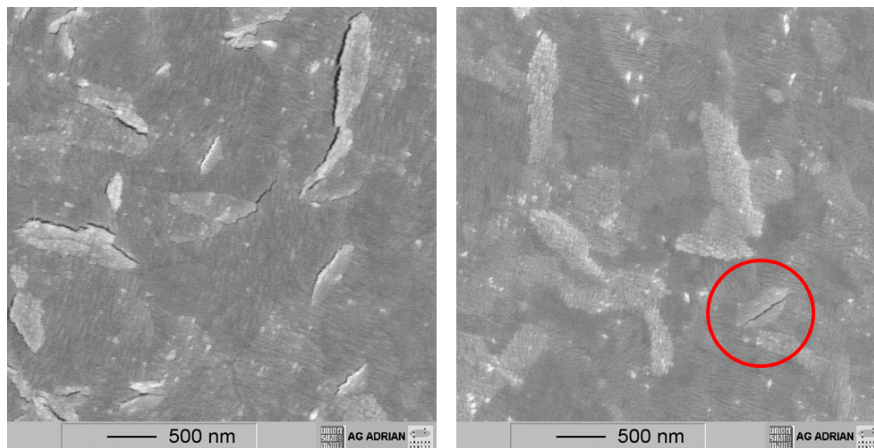


**Abbildung 5.9:** REM-Aufnahmen amorph deponierter und nachgetemperter  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten auf verschiedenen leitfähigen Oxiden. Zu sehen sind links die Schichten ohne Nachbehandlung und rechts nach einem Temperschritt bei  $T_A = 250^\circ\text{C}$  unter Argonfluss (Haltezeit 15 min, Heiz-/ Kühlrate  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )

### 5.2.3 Probleme der Abscheidung amorpher Schichten

Die Entscheidung, die Deposition von Hot-Wall-Konfiguration auf Standarddeposition umzustellen, war maßgeblich von der Reproduzierbarkeit einer glatten Morphologie bestimmt, welche sich ohne ein erhöhtes Risiko auf Kurzschlüsse in eine Solarzellenstruktur integrieren ließe. Aus diesem Grunde war die Untersuchung der Oberflächenstruktur auch für amorph deponierte Schichten essentiell.

Abbildung 5.9 zeigt REM-Aufnahmen von unbehandelten (links) sowie getemperten Schichten (rechts) auf verschiedenen leitfähigen Oxiden. Aus Aufnahmen der amorphen Schichten wird deutlich, dass die Benetzung der Substrate durch das  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Adsorbat unterschiedlich ausgeprägt ist. So zeigt sich bei ITO eine gute Benetzung mit Formierung einiger leicht erhabener Bereiche. Auf AZO und FTO zeigt sich dagegen eine deutlich erkennbare Struktur voneinander abgegrenzter Bereiche, wobei dieses Phänomen auf FTO ausgeprägter vorliegt. Daraus abzuleiten ist eine schwache Wechselwirkung zwischen  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  einerseits und den oxidischen Substratmaterialien andererseits, was bevorzugt zu einem Inselwachstum im Anfangsstadium der Schichtabscheidung führen wird. Im Gegensatz dazu lässt sich aus den Aufnahmen von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  auf ITO eine große Wechselwirkung und damit ein geringer ausgeprägter Charakter des Insel- bzw. Volmer-Weber-Wachstums ablesen. Aufgrund der prinzipiellen Anfälligkeit von Schichten mit deutlich abgegrenzten und stark eingeschnittenen Korngrenzen für Kurzschlüsse in Mehrschichtsystemen zeigt sich, dass FTO als Substrat zumindest für eine Abscheidung mit PVD ungeeignet ist.



**Abbildung 5.10:** Reduktion der Rissbildung während des Nachtemperns durch Verringerung der Heiz- und Kühlraten. Die linke Probe wurde mit einer Rate von  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , die rechte mit  $0,55^\circ\text{C}/\text{min}$  abgekühlt. Als Substratmaterial wurde in beiden Fällen ITO gewählt. Maximaltemperatur und Dauer des Annealings betragen  $T_A = 250^\circ\text{C}$  bzw. 15 Minuten

Ein schwerwiegendes Problem wird bei Betrachtung der getemperten Schichten deutlich: Als offensichtliche Konsequenz einer Volumenreduktion der getemperten Schichten ist eine Rissbildung zu beobachten. Da auch dies zu Kurzschlüssen mit anderen Kontaktpartnern führen dürfte und damit eine deutliche Reduzierung des Shuntwiderstandes zu erwarten ist, sind die auf diesem Wege synthetisierten Schichten nicht für eine weitere Anwendung in einer Solarzellenstruktur geeignet. Durch eine Verringerung der Heiz- und Kühlraten bei der Nachbehandlung auf Werte bis zu  $0,55^\circ\text{C}/\text{min}$  konnte die Dichte der Risse zwar vermindert werden, dennoch waren sie weiterhin in

nennenswerter Anzahl vorhanden (Abbildung 5.10).

Für eine vertiefte Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden die Schichten von den Projektpartnern an der Universität Oldenburg auf ihre Photolumineszenz hin untersucht. Es zeigte sich, dass diese zum einen eine sehr schwache Gesamtintensität aufwiesen und zum anderen die dennoch detektierbare Ausbeute hauptsächlich von mindestens einem strahlenden Übergang von einem Defektzustand in die Bänder oder von mehreren Defekten untereinander beigetragen wurde. Eine daraus zu schließende hohe Defektdichte und damit stark eingeschränkte Möglichkeiten einer effizienten Nutzung in Solarzellen lassen gemeinsam mit den oben beschriebenen Problemen hinsichtlich der Morphologie keine Niedertemperaturdeposition für eine Solarzellenherstellung zu.

### 5.3 Deposition durch Standardevaporation aus der Verbindung mit $T_{Sub} \rightarrow 480^\circ C$

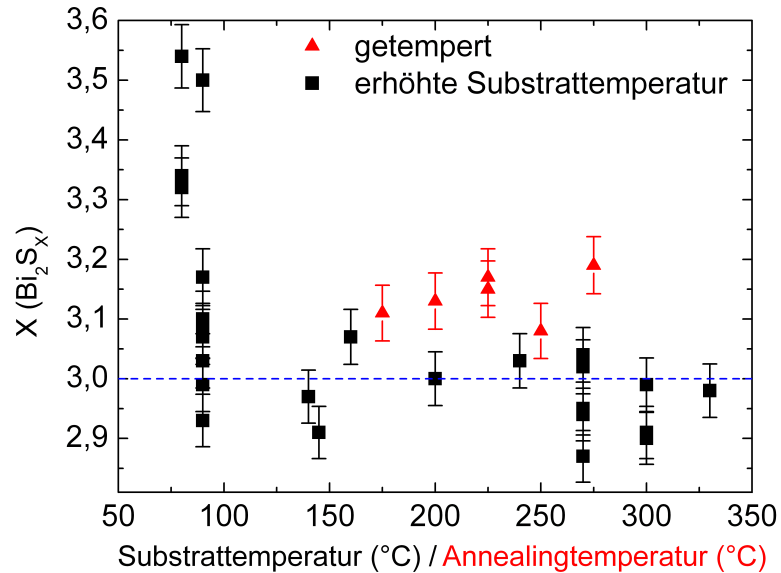
#### 5.3.1 Stöchiometrie bei erhöhter Substrattemperatur

Ein wesentlicher Motivationsgrund sowohl zur Konzipierung des Hot-Wall-Aufbaus als auch der Verwendung niedriger Substrattemperaturen war die Vermeidung einer Reevaporation des deponierten Schwefels und damit der Präparation einer Schicht mit deutlichem Schwefelmangel, da jede Fehlstelle im Kristallgitter potentiell die Bildung eines Defektzustandes zur Folge haben kann. Von Lukose et al. veröffentlichte Daten konnten bereits zeigen, dass bei Substrattemperaturen von  $150^\circ C$  -  $200^\circ C$  das Verhältnis der Teilchenflussdichten von  $S_2$ -Molekülen zu Bi-Atomen im Bereich von 12 - 24 liegen muss, um stöchiometrische Filme deponieren zu können [39]. Röntgendiffraktogramme anderer, ebenfalls durch Evaporation aus der Verbindung hergestellter Schichten zeigten weiterhin, dass bei Substrattemperaturen von über  $300^\circ C$  die Bildung einer Phase elementaren Bismuts eintritt [40].

Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse wurde zunächst die elementare Zusammensetzung der bei verschiedenen Temperaturen deponierten Schichten unter Verwendung von EDX ermittelt. Die auf makroskopische Bismutsulfid-Kristalle kalibrierten Messwerte sind in Abbildung 5.11 wiedergegeben. Es wurde deutlich, dass auch für höhere Substrattemperaturen prinzipiell die Deposition dünner Schichten mit innerhalb der Messgenauigkeit optimaler Stöchiometrie bzw. nur leichtem Schwefelmangel möglich ist.

Zwei weitere Ergebnisse sind des Weiteren auffällig: Zum einen ist die Spannweite des Schwefelgehaltes bei amorph abgeschiedenen Schichten deutlich vergrößert, zum anderen zeigen die ebenfalls angegebenen Stöchiometrien amorph abgeschiedener und durch Nachbehandlung kristallisierter Schichten einen um mindestens drei Prozent zu hohen Schwefelgehalt. Beides ist ein Hinweis darauf, dass eine deutlich verstärkte Schwefelrate vorliegt, die niedrige Substrattemperatur allerdings nicht ausreicht, den Überschuss wieder zu reevaporieren. Der Nachbehandlungsschritt kann diese Fehlstöchiome-

trie nicht gänzlich ausgleichen.



**Abbildung 5.11:** Variation des Schwefelanteils bei verschiedenen Substrattemperaturen (■). Zum Vergleich dazu sind die entsprechenden Größen für amorph abgeschiedene und bei unterschiedlichen Temperaturen nachbehandelte Schichten angegeben (▲). Die Kalibrierung der EDX-Messwerte erfolgte auf  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Ausgangsmaterial des Herstellers Alfa Aesar. Die optimale Stöchiometrie liegt in dieser Darstellung bei  $y = 3$  vor

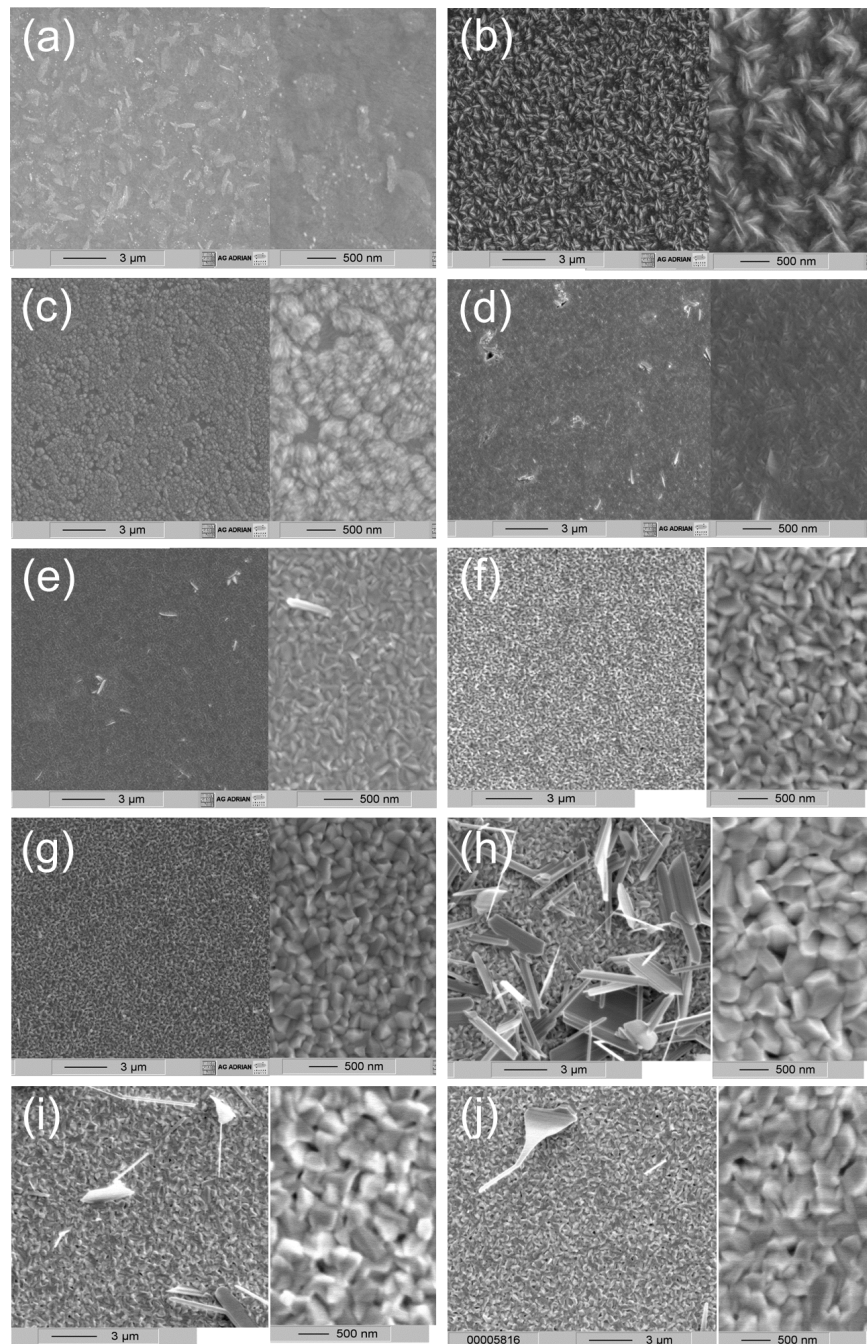
In Kapitel 3.2 wurde bereits berichtet, dass der Druck in der Depositionskammer während der Deposition stark anstieg. Aufgrund von EDX-Messungen des restlichen Verdampfungsgutes und dem langsamen Rückgang des Druckanstiegs wurde geschlossen, dass zunächst ein drastisch erhöhter Schwefelfluss vorlag. Damit dürften sich die vorliegenden Messergebnisse einer optimalen Stoffzusammensetzung in dieses Bild fügen.

Der beobachtete Kammerdruck bei den ausgewerteten Proben deckte dabei einen Bereich von zwei Größenordnungen ab (beginnend bei  $p \approx 5 \cdot 10^{-5}$  mbar bis  $p \approx 6 \cdot 10^{-7}$  mbar). Depositionsraten und geometrische Faktoren wurden dabei konstant gehalten. Unterhalb dieser Grenze sank der Schwefelanteil rapide ab (im Bild nicht dargestellt,  $x \approx 2,1$  bei  $p = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar).

Obwohl die Stöchiometrie innerhalb des genannten Bereiches unverändert blieb, waren dennoch Effekte zu beobachten, worauf im nächsten Abschnitt im Detail eingegangen wird.

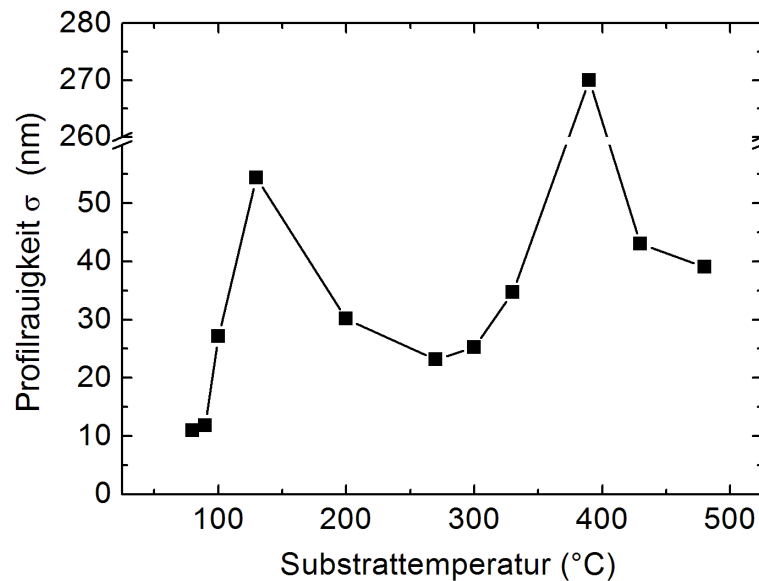
### 5.3.2 Morphologie und Kristallstruktur

Aufgrund der Ergebnisse der Abscheidungen bei niedrigen Substrattemperaturen galt das besondere Augenmerk der Entwicklung der Morphologie unter Verwendung höherer



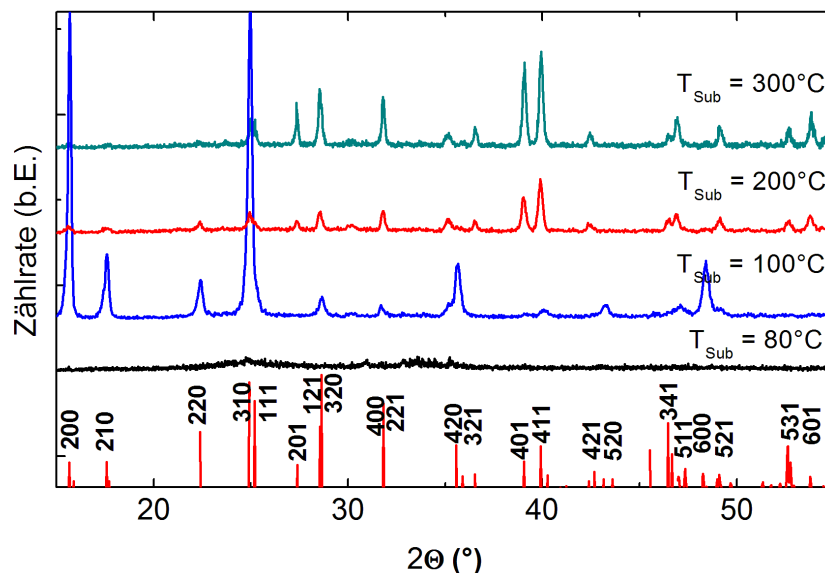
**Abbildung 5.12:** REM-Aufnahmen von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten zur Illustration des Einflusses der Depositionstemperatur auf die Morphologie (a)  $T_{Sub} = 80^{\circ}\text{C}$  (b)  $T_{Sub} = 100^{\circ}\text{C}$  (c)  $T_{Sub} = 130^{\circ}\text{C}$  (d)  $T_{Sub} = 200^{\circ}\text{C}$  (e)  $T_{Sub} = 270^{\circ}\text{C}$  (f)  $T_{Sub} = 300^{\circ}\text{C}$  (g)  $T_{Sub} = 330^{\circ}\text{C}$  (h)  $T_{Sub} = 390^{\circ}\text{C}$  (i)  $T_{Sub} = 430^{\circ}\text{C}$  (j)  $T_{Sub} = 480^{\circ}\text{C}$ . Sonstige Parameter: Depositionsrate  $\approx 1 \text{ \AA/s}$ , Substratmaterial ITO, Schichtdicken 500-550 nm,  $p \approx 1 - 2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$

Substrattemperaturen. Abbildung 5.12 zeigt den Übergang von einer amorphen Struktur zu einer solchen mit kleinen nadelförmigen Kristalliten, was sich in den Untersuchungen mittels AFM in einem ersten Maximum der Rauigkeit bei  $130^\circ\text{C}$  äußerte (Abbildung 5.13). Weiteres Erhöhen der Substrattemperatur führte zu einem Übergang der Bismutsulfidschicht in eine Phase aus dichtgepackten kompakten Körnern mit Größen von  $\approx 100 - 500 \text{ nm}$  mit einem lokalen Minimum der Unebenheit. Eine weitere Temperaturerhöhung führte zunächst zu einem Wachstum größerer Körner, ab einer Substrattemperatur von  $T_{Sub} = 390^\circ\text{C}$  zeigten sich jedoch flache, auf der weiterhin aus kompakten Körnern bestehende Grundschrift aufliegende Kristalle. Bei noch höheren Temperaturen von  $T_{Sub} \geq 500^\circ\text{C}$  konnte kein Material deponiert werden. Die thermische Energie reichte demnach aus, die auftreffenden Atome wieder zu sublimieren. Vor dem Hintergrund der zukünftigen Anwendung müssen von daher hohe Substrattemperaturen ebenfalls als ungeeignet angesehen werden, das Optimum liegt damit im Bereich  $T_{Sub} = 270^\circ\text{C} - 330^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 5.13:** Rauigkeit von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  bei verschiedenen Substrattemperaturen, definiert durch die Standardabweichungen der AFM-Profile. Der stark erhöhte Wert bei  $T_{Sub} = 390^\circ\text{C}$  spiegelt die gesteigerte Ausscheidung großer Kristallite bei dieser Temperatur wieder

Mit der Wahl der Substrattemperatur während der Deposition wird neben der Form der Oberfläche auch die bevorzugte Ausrichtung der Kristallachsen der Schicht bestimmt. Wie aus den in Abbildung 5.14 dargestellten Röntgendiffraktogramme ersichtlich ist, sind bei Filmen direkt oberhalb der minimalen Kristallisationstemperatur Reflexe mit den Indizes  $(hk0)$  stark überrepräsentiert, was sowohl bei nachgetemperten Schichten (siehe Abbildung 5.4 in Abschnitt 5.2) beobachtet werden konnte als auch bereits von anderen Forschergruppen in der Vergangenheit berichtet wurde. Daraus wurde bereits ein bevorzugtes Wachstum nadelförmiger Kristallite in der Ebene abgeleitet.



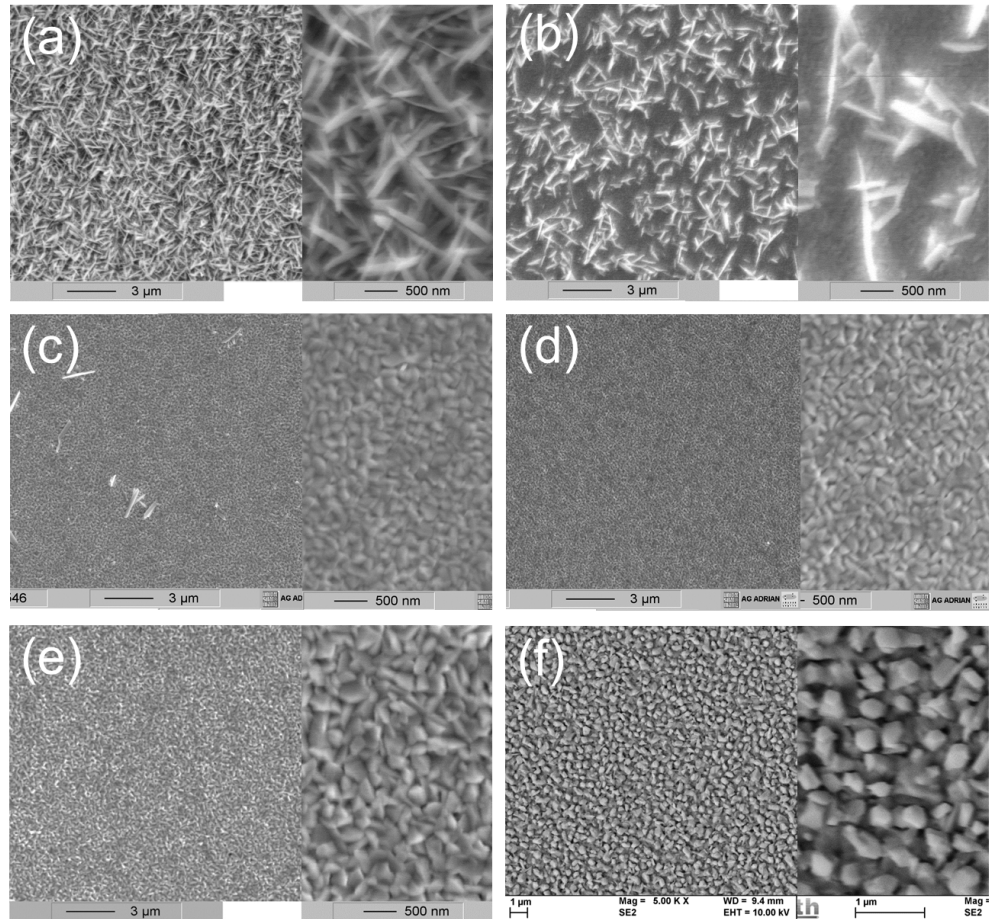
**Abbildung 5.14:** Unterschiede der Wachstumsrichtung auf ITO in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei verschiedenen Substrattemperaturen zwischen  $80^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$ . Zum Vergleich die mit dem Programm *Powder Cell* simulierten relativen Intensitäten der einzelnen Reflexe. Die Messungen erfolgten in  $\theta - 2\theta$ -Geometrie.

Im Gegensatz dazu sind bei Schichten, die auf ITO oberhalb von  $T_{Sub} = 200^\circ\text{C}$  deponiert wurden, diese Wachstumsrichtungen nahezu vollständig unterdrückt. Hier sind insbesondere die Reflexe für die Orientierungen (201), (221), (321), (401) und (411) verglichen zu statistisch verteilten Kristalliten hervorgehoben, was eine Verkippung von etwa  $45^\circ$  aus der waagerechten Richtung indiziert.

Messungen an Einkristallen haben in der Vergangenheit bereits gezeigt, dass in Bismut-sulfid eine deutliche Anisotropie bezüglich der Ladungsträgermobilität in Abhängigkeit von der Kristallrichtung vorliegt [36]. Der Ladungstransport ist entlang der auf van-der-Waals-Kräften basierenden Bindungen in der ab-Ebene gegenüber der kovalent gebundenen  $c$ -Achse deutlich erschwert. Da für eine Anwendung als Absorber in einer Dünnschichtstruktur ein effizienter Ladungsträgertransport in Richtung der Grenzflächen notwendig ist, dürfte die gefundene Ausrichtung in diesem Sinne vorteilhaft sein.

Im Gegensatz zur Ausrichtung wird die räumliche Ausdehnung der streuenden Kristallite von der Substrattemperatur wenig beeinflusst. Mit der Scherrer-Formel 5.1 konnte aus nicht überlappenden Linien die Kristallitgröße bestimmt werden. Bei niedrigen Substrattemperaturen  $T_{Sub} = 100^\circ\text{C}$  ergab sich mit dem (210)-Reflex eine Kristallitgröße von  $40,5 \pm 3$  nm. Bei  $T_{Sub} = 300^\circ\text{C}$  ergab sich ein näherungsweise identischer Wert von  $44,2 \pm 4$  nm, wobei hier der (411)-Reflex verwendet wurde.

Als zweiter wichtiger Parameter wurde das Verhältnis der Teilchenstromdichten untersucht, wofür wie beschrieben der mutmaßlich auf überschüssigen Schwefel zurück-



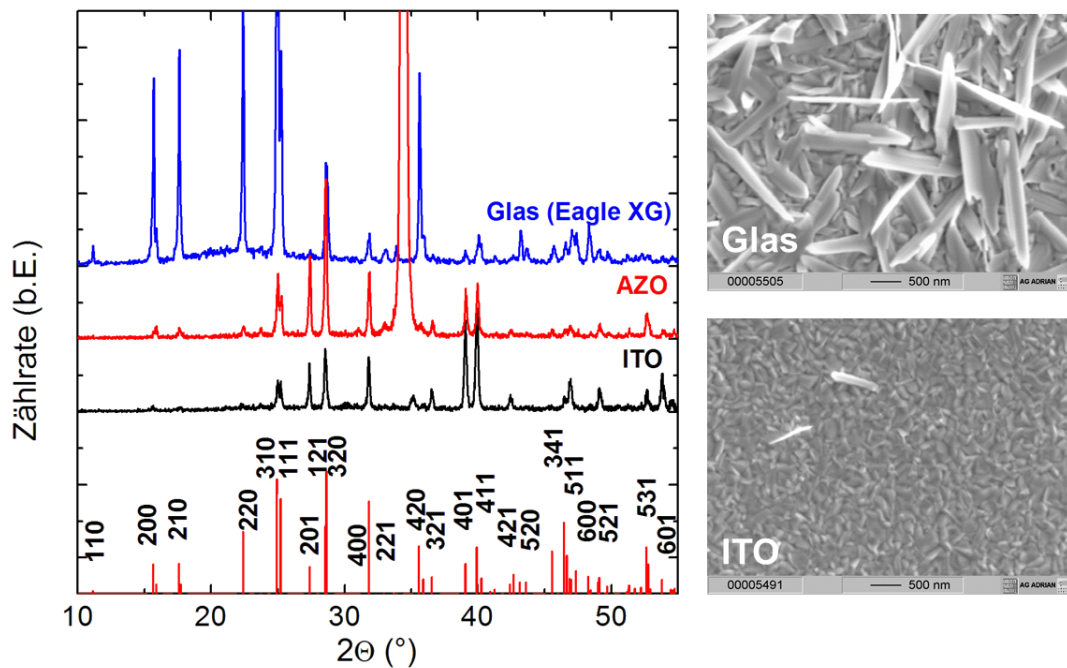
**Abbildung 5.15:** REM-Aufnahmen von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten zur Illustration des Einflusses des Schwefeldampfdruckes auf die Morphologie. (a)  $p = 7,2 \cdot 10^{-5}$  mbar (b)  $p = 1,8 \cdot 10^{-5}$  mbar (c)  $p = 5,6 \cdot 10^{-6}$  mbar (d)  $p = 3,5 \cdot 10^{-6}$  mbar (e)  $p = 8,7 \cdot 10^{-7}$  mbar (f)  $p = 2,1 \cdot 10^{-7}$  mbar. Sonstige Parameter:  $T_{Sub} = 300^\circ\text{C}$ , Depositionsrate  $\approx 1 \text{ \AA/s}$ , Substratmaterial ITO, Schichtdicken 500-550 nm

zuführende Überschussdruck in der Depositionskammer als Kontrollparameter verwendet wurde. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Da sich in der Reihenuntersuchung zum Einfluss der Substrattemperatur auf die Morphologie bereits eine Wahl von  $T_{Sub} = 300^\circ\text{C}$  als vorteilhaft erwiesen hat, wurde im Folgenden die Substrattemperatur konstant auf diesem Wert gehalten.

Es wird deutlich, dass das Wachstum sich in drei verschiedene Phasen unterteilen lässt: Bei besonders hohem Schwefelanteil im eintreffenden Teilchenstrahl bilden sich lose Kristallite mit stark eindimensionalem Charakter und hoher Rauigkeit aus (Bild 5.15(a)). Sinkt bei längerer Verwendung des Ausgangsmaterials der Überschussdruck während der Deposition und damit der angebotene Schwefel, geht die deponierte Schicht in eine relativ ebene Phase aus kompakten Kristalliten über. Der Übergang zwischen diesen beiden Phasen ist dabei graduell mit einer sich verringernenden Dichte nadelförmiger



ger Kristallite verbunden. Unterhalb eines bestimmten Druckes tritt die geschlossene, kompakte Schicht zugunsten einer lockeren Schicht mit vergrößerter Rauigkeit zurück. Untersuchungen der Elektronenzustände zeigten, dass es sich hierbei bereits um eine Bi-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Mischphase handelt. Zusammenfassend kann damit gesagt werden, dass eine Reduktion des Schwefels im Adsorbat die Anisotropie der Bindungsverhältnisse und damit die Bevorzugung eines verstärkt eindimensionalen Kristallwachstums abschwächt.



**Abbildung 5.16:** (links) Röntgendiffraktogramme in  $\theta - 2\theta$ -Geometrie von Bismutsulfidschichten, abgeschieden bei  $T_{Sub} = 300^\circ C$  und  $p \approx 2 \cdot 10^{-6}$  mbar auf alkalifreiem, unbeschichtetem Glas sowie solchen mit AZO- und ITO-Beschichtungen. Zum Vergleich dazu sind die erwarteten Intensitäten der einzelnen Reflexe von Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> angegeben. Zu beachten ist das deutliche (002)-Signal des texturierten AZO-Substrats. (rechts) REM-Aufnahmen der auf Glas sowie auf einem TCO (hier: ITO) abgeschiedenen Bismutsulfidschichten bei näherungsweise gleichen Präparationsbedingungen

Ein vergleichbarer Effekt auf die Beeinflussung des Schichtwachstums ließ sich beim Vergleich der Adsorbate auf verschiedenen Substraten feststellen. In Abbildung 5.16 sind sowohl Röntgendiffraktogramme als auch REM-Aufnahmen von Schichten abgebildet, welche bei gleichen Parametern (Substrattemperatur, Stöchiometrie, Schichtdicke), jedoch auf unterschiedlichen Substraten abgeschieden wurden. Zum einen waren dies ITO und AZO als anwendungsrelevante Materialien, zum anderen Corning Eagle XG. Letzteres ist ein spezielles Alumosilikatglas, welches beispielsweise als Trägermaterial

für TCOs Verwendung findet und hier als Substrat für Bismutsulfidschichten verwendet wird, die explizit eine isolierende Unterlage benötigen (z. B. bei Transportmessungen). Es zeigte sich, dass auf Glas eine Phase mit langen, untereinander wenig verbundenen Kristalliten vorlag, die gemäß XRD zudem eine deutliche Ausrichtung in der Substratebene zeigten. Im Gegenzug dazu war bei gleichen Parametern die Abscheidung einer kompakten, ebenen Schicht auf den TCOs möglich, bei denen, wie bereits beschrieben, Reflexe mit Indizes (hk0) stark unterdrückt sind. Die mit der Scherrer-Formel bestimmte Kristallitgröße beträgt  $75 \pm 6$  nm auf Glas und liegt damit deutlich oberhalb der beiden auf ITO bestimmten Werte.

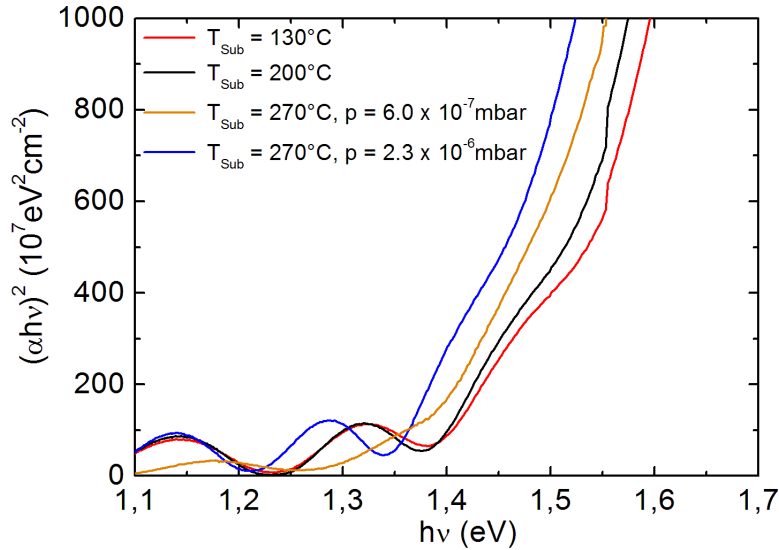
Da aufgrund der gleichen Depositionsbedingungen die chemische Zusammensetzung näherungsweise identisch sein dürfte, kann abgeleitet werden, dass die Oberflächenspannung  $\gamma_A$  der entstehenden Keime sich in beiden Fällen nicht unterscheidet. Aus den in Abschnitt 3.4 gegebenen Relationen gilt, dass die Art des Wachstums von der relativen Größe von  $\gamma_A$  gegenüber der Differenz aus Oberflächenspannung des Substrates  $\gamma_S$  und Grenzflächenspannung  $\gamma_G$  abhängt. Sollte ersteres kleiner sein, erfolgt das Wachstum schichtweise, andernfalls inselförmig. Aus der vorliegenden Oberflächenstruktur kann demnach geschlossen werden, dass sich bei der Kombination von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  mit Glas die Oberflächenspannung des Substrates unter und/oder die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Kontaktmaterialien über einen kritischen Schwellenwert verschiebt und damit der Übergang zum Insel- bzw. Volmer-Weber-Wachstum stattfindet.

Auf die in diesem Projekt durchgeführten Transportmessungen wirkt sich der gefundene Unterschied im Schichtwachstum auf zwei verschiedene Weisen aus. Zum einen ist, wie bereits im Detail erwähnt, eine Anisotropie in der Ladungsträgermobilität vorhanden. Da die Kristallite eine spezielle Ausrichtung auf Glas besitzen, die nicht mit der auf TCOs übereinstimmt, dürfte sich hier eine leichte Verfälschung der gefundenen Werte hin zu größeren Mobilitäten ergeben. Weiterhin wird der gemessene Widerstand durch die eher lose Anordnung auf dem Substrat leicht zu groß eingeschätzt werden, was wiederum eine Fehleinschätzung der Mobilität in die entgegengesetzte Richtung zur Folge hat.

### 5.3.3 Optische Eigenschaften

In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern der Universität Oldenburg wurden Messungen der optischen Eigenschaften zur Überprüfung der Materialqualität durchgeführt.

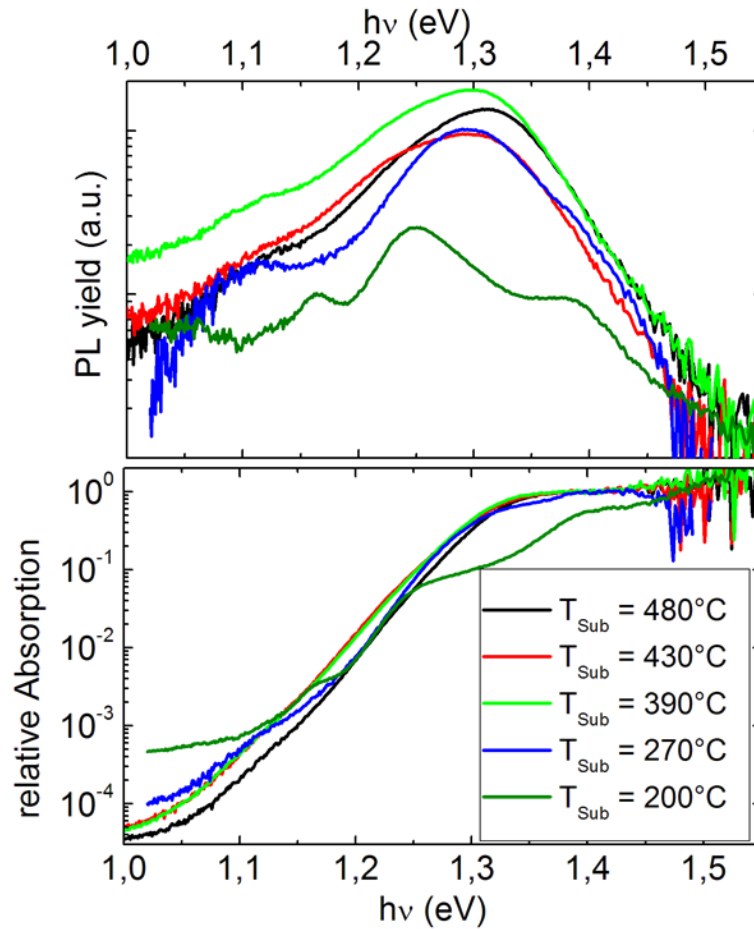
Zum einen waren dies Transmissionsmessungen an mit verschiedenen Parametern abgeschiedenen Bismutsulfidschichten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Es zeigte sich, dass Filme, die bereits kristallin abgeschieden werden, eine prinzipiell geringere Bandlücke aufweisen als amorph deponierte und nachträglich durch einen Tempersschritt in eine Kristallstruktur überführte Schichten. Die Größe der Bandlücke nimmt dabei Werte von  $E_G \approx 1,35 - 1,40$  eV an. Eine ge-



**Abbildung 5.17:**  $(\alpha h\nu)^2$  für Schichten mit erhöhten Substrattemperaturen zur Bestimmung der Bandlücke. Während der Messungen war keine Korrektur um den Reflexionsanteil möglich, daraus folgt ein Auftreten von Interferenzen

naue Auswertung wurde hierbei erschwert, da zum einen die Messaufbauten nicht für Substrate der hier verwendeten Größe geeignet waren, so dass ein zusätzlicher Aufbau zur Korrektur um die Reflexion nicht verwendet werden konnte; dies zeigt sich in Abbildung 5.17 als auftretendes Interferenzmuster, verursacht durch teils konstruktive, teils destruktive Überlagerung reflektierter Teilstrahlen der verschiedenen Grenzflächen. Zum anderen war aufgrund der extrem hohen Rauigkeit auf Glas (siehe Abbildung 5.16) die Transmission auf diesen Substraten durch eine besonders hohe Streuung auch für Photonenenergien unterhalb der Bandlückenenergie stark vermindert, weswegen diese Spektren nicht verwertet werden konnten. Die Transmission auf TCOs wird dagegen von den in diesen vorhandenen Ladungsträgern im Leitungsband verfälscht, weswegen eine vollständige Auswertung auf Basis dieser Messungen nicht durchgeführt werden konnte. Weiterhin konnte für Photonen mit Energien von über 1,8 eV der Absorptionskoeffizient auf vergleichsweise hohe Werte von  $\alpha \approx 1,25 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt werden.

Alternativ lässt sich die Bandlücke jedoch auch bei ausreichender Signalintensität durch Messung der Photolumineszenz bestimmen. Messungen hierzu mit einer Anregungsintensität von bis zu  $10^5$  Sonnen sind in Abbildung 5.18 gezeigt. Die in der oberen Bildhälfte dargestellten Photolumineszenzausbeuten bei verschiedenen Depositionstemperaturen zeigen, dass für Temperaturen von  $T_{Sub} \geq 270^\circ\text{C}$  eine spektrale Verteilung mit einem deutlichen Maximum bei etwa 1,3 eV vorliegt, was auch unter Berücksichtigung der Transmissionsspektren sowie Messergebnissen anderer Gruppen den Schluss zulässt, dass es sich hierbei um einen direkten Leitungsband-Valenzband-

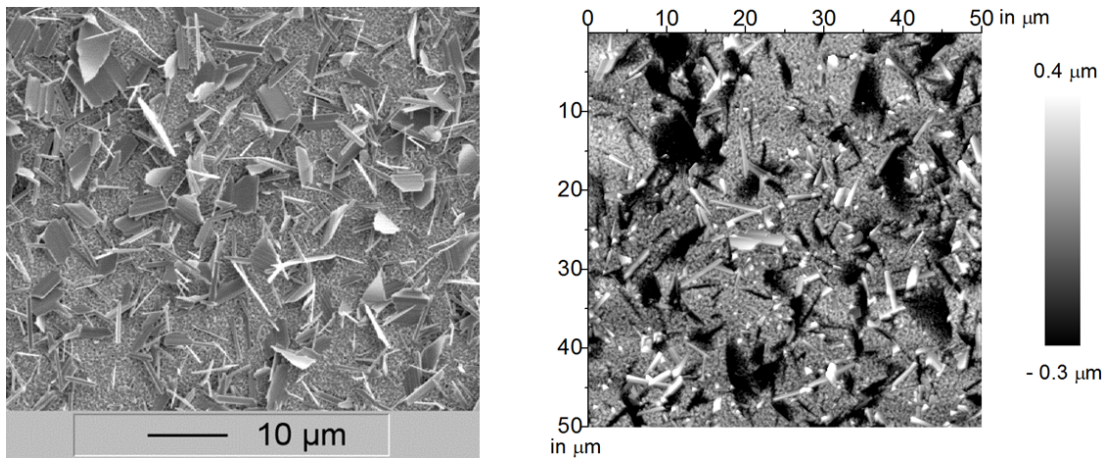


**Abbildung 5.18:** Messungen der konfokalen Photolumineszenz an Schichten mit verschiedenen Substrattemperaturen (oben), integriert über eine Fläche von  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  sowie daraus mit Gleichung 4.17 bestimmte relative Absorption (unten). Als Substrat wurde in allen Fällen ITO verwendet

Übergang handelt. Die maximale Ausbeute konnte bei  $T_{Sub} = 390^\circ\text{C}$  gefunden werden. Schichten mit Substrattemperaturen oberhalb des aus der Studie der Morphologie abgeleiteten optimalen Bereiches zeigten demnach die besten optischen Eigenschaften. Ein direkter Zusammenhang zwischen Temperatur und maximaler PL-Intensität ist allerdings nicht erkennbar. Die Ergebnisse bei  $T_{Sub} = 200^\circ\text{C}$  offenbarten dagegen eine Struktur mit deutlich ausgeprägten Sekundärpeaks, was auf eine hohe Defektdichte in der Nähe der Bandkanten und eine verminderte Materialhomogenität schließen lässt. Gleichwohl ist auch bei höheren Substrattemperaturen stets eine Schulter bei Energien von etwa 1,1 eV vorhanden, so dass auch hier eine nennenswerte Störung durch unerwünschte Energieniveaus zu erwarten ist. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl Form und Ausbeute auch bei der Schicht mit der maximalen Intensität weit unterhalb derer von kommerziell verwendetem Material und auch unterhalb der von dem

im Projekt erforschten  $\text{Cu}_2\text{S}$  liegen [77], was eine weitere Verwendung für die kalibrierte Photolumineszenzspektroskopie bedeutend einschränkt.

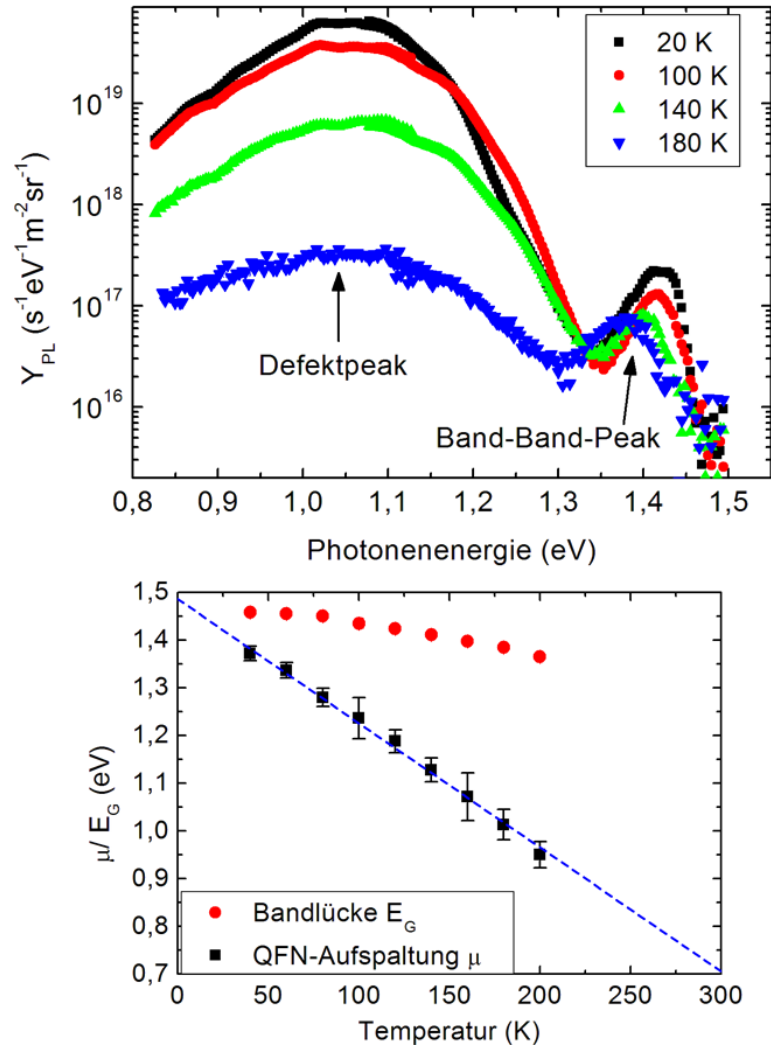
Mit dem in Kapitel 4.4 erläuterten Verfahren und unter Verwendung von Gleichung 4.17 lassen sich aus den vorliegenden Ausbeuten die relativen Absorptionskoeffizienten ( $A \rightarrow 1$  für  $h\nu \gg E_G$ ) des Schichtmaterials bestimmen. Die Resultate dieser Berechnungen sind in Abbildung 5.18 (unten) gezeigt. Die sog. *Pseudo-Bandlücke* ( $A = 1/e$ ) ergab sich hiermit zu einem Wert von  $E_G \approx 1,32$  eV, was sich in guter Übereinstimmung zu den aus den Transmissionsexperimenten abgeschätzten Werten befindet.



**Abbildung 5.19:** Morphologie der Schicht mit der höchsten Photolumineszenz mit Rasterelektronenmikroskopie (links) und Atomkraftmikroskopie (rechts)

Die bei  $T_{Sub} = 390^\circ C$  abgeschiedene Schicht, die bei der konfokalen Photolumineszenzspektroskopie die maximale Ausbeute erzielte, wurde von unseren Projektpartnern mit kalibrierter Photolumineszenz weiter untersucht, um auf diesem Wege quantitative Informationen über die Größe der Quasi-Ferminiveau-Aufspaltung zu erlangen. Da die Anregungsenergie bei dieser Messmethode mit etwa vierfacher Sonnenintensität bedeutend niedriger ist, liegt der Schwellenwert der Materialqualität für auswertbare Messergebnisse deutlich höher als bei der konfokalen Photolumineszenzspektroskopie. Aufgrund der generell schwachen Ausbeute bei den in diesem Projekt präparierten  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten eignete sich nur die genannte Schicht überhaupt zu einer quantitativen Bestimmung mittels kalibrierter Photolumineszenzspektroskopie. Für eine verbesserte Signal-zu-Rausch-Relation wurde die Messung auch bei tiefen Temperaturen durchgeführt.

In Anbetracht der morphologischen Eigenschaften dieser Schicht, welche in Abbildung 5.19 wiedergegeben ist, muss jedoch angemerkt werden, dass sich diese aufgrund der massiven Formierung nadel- und blattförmiger Kristallite mit einem maximalen Höhenunterschied von über 700 nm nicht für die Integration in Solarzellenstrukturen eignen dürfte. Die im Folgenden dargelegten Resultate stellen damit vielmehr eine obere Grenze für die zu erwartende QFN-Aufspaltung dar.



**Abbildung 5.20:** Messungen der kalibrierten Photolumineszenzspektroskopie an BS 92 sowie daraus bestimmte temperaturabhängige Bandlücken und Quasi-Ferminiveau-Aufspaltungen zwischen 20 K und 200 K. Ergänzend wurde eine Extrapolation zur Ermittlung der zu erwartenden QFN-Aufspaltung bei Raumtemperatur durchgeführt

Die Ergebnisse der Messungen bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 5.20 (oben) dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur vier der insgesamt neun verschiedenen Messkurven gezeigt, die grundlegenden Tendenzen sind dennoch erkennbar. Auffällig ist ein deutlich ausgeprägter strahlender Übergang unter Beteiligung eines Defektzustandes bei Energien von 1,0 - 1,1 eV, welcher bei tiefen Temperaturen bei weitem dominiert. Eine deutlich nachlassende Intensität der Ausbeute ist weiterhin auffällig.

Unter Verwendung von Gleichung 4.14 wurden durch Extrapolation die Werte für die QFN-Aufspaltung  $\mu$  bei den einzelnen Temperaturen ermittelt. Weiterhin war ana-

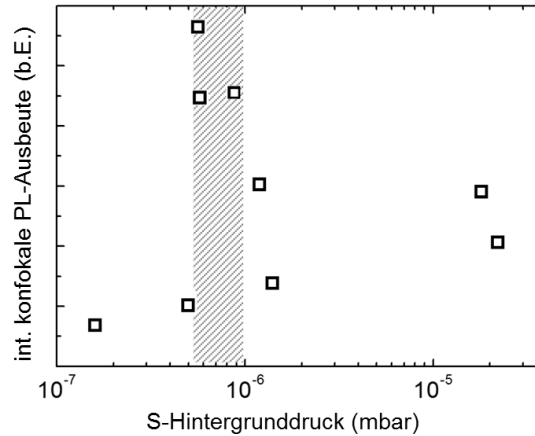
log zu den Messungen mit konfokaler PL die Bestimmung der Absorption und damit der Pseudo-Bandlücke bei verschiedenen Temperaturen möglich. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind Abbildung 5.20 (unten) zu entnehmen.

Die für die Anwendung in einer Solarzelle ausschlaggebende QFN-Aufspaltung bei Raumtemperatur wurde durch Extrapolation der temperaturabhängigen Messwerte auf  $T = 300$  K durchgeführt, was aufgrund der linearen Abhängigkeit der offenen Klemmenspannung  $V_{oc}$  gerechtfertigt ist [78]. Die mit dieser Vorgehensweise bestimmte QFN-Aufspaltung beträgt  $\mu \approx 700$  meV, sie liegt damit durchaus in vergleichbaren Größenordnungen zu bereits kommerziell genutzten Materialien vergleichbarer Bandlücke. So liegt die QFN-Aufspaltung bei CIGS bei einer Bandlücke von  $E_G = 1,28$  eV bei etwa 750 meV [79].

Im Widerspruch dazu steht ein unerwartet deutliches Nachlassen der Lumineszenzausbeute bei einer Temperatur oberhalb von 200 K, welche die Messempfindlichkeit unterschreitet, ebenso die insgesamt geringe Intensität. Ursächlich für diese konträren Erkenntnisse sind mit hoher Wahrscheinlichkeit einer oder mehrere Defekte unterhalb der Fermienergie. Solange bei niedrigen Temperaturen die Fermikante ausreichend schmal ist, sind diese Zustände mit Elektronen aufgefüllt, können also nicht als Rekombinationskanäle wirken. Wird die Temperatur erhöht, vergrößert sich die Breite der Fermikante, etwaige Defektzustände unterhalb davon werden ionisiert und stehen damit für Rekombination via Shockley-Read-Hall-Rekombination zur Verfügung. Diese Vermutung ist insofern gerechtfertigt, als dass bereits mit Photolumineszenzspektroskopie insgesamt vier verschiedene strahlende Defektübergänge, welche bei  $T = 20$  K Energien von 0,94 eV, 1,06 eV, 1,13 eV und 1,21 eV aufweisen, nachweisbar sind. Die Existenz zusätzlicher, nicht strahlender Übergänge ist von daher naheliegend. Eine detaillierte Beschreibung dieser Analysen sind der Veröffentlichung des Projektpartners zu entnehmen [80].

Betrachtet man die durchgeführten Experimente vor dem Hintergrund des Vorhabens, die deponierten Schichten in eine Solarzellenstruktur zu integrieren, lassen die hier gewonnenen Erkenntnisse eine deutliche Beschränkung der maximal zu erwartenden offenen Klemmspannung erwarten, da diese nach oben durch die Aufspaltung des Fermi-niveaus limitiert ist. Zudem wiesen die von ihrer Morphologie geeignet erscheinenden Schichten eine weitaus geringere Ausbeute und daraus abzuleitende Materialqualität auf.

Ergänzend zu den Messungen der Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Substrattemperatur wurde wiederum die Abhängigkeit von der Stöchiometrie der verfügbaren Adsorbatatome, repräsentiert durch den in der Kammer während der Deposition herrschenden und vornehmlich auf Schwefel zurückzuführenden Hintergrunddruck, überprüft. Aufgrund der im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Reihenuntersuchungen zum Einfluss der Substrattemperatur auf die Morphologie, welche die Bildung einer ungeeignet rauen Oberfläche mit aufwachsenden Aggregaten bei Substrattemperaturen von  $T_{Sub} \geq 390^\circ C$  ergab, wurden die Versuchsreihen zur Druckabhängigkeit nur



**Abbildung 5.21:** Vergleich der maximalen PL-Ausbeute bei  $T_{Sub} = 270 - 300^\circ\text{C}$  auf TCOs

im Temperaturbereich  $T_{Sub} = 270 - 300^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Maxima der erreichten Ausbeuten sind in Abbildung 5.21 aufgetragen. Trotz einer nennenswerten Streuung auch bei ähnlichen Drücken ist erkennbar, dass ein Optimum im Bereich zwischen  $5,7 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $1,0 \cdot 10^{-6}$  mbar erkennbar ist, wenn auch insgesamt die Ausbeute verhältnismäßig niedrig ausfällt. Eine Analyse der Elektronenzustände (siehe folgender Abschnitt) wird zeigen, dass die optimale Stöchiometrie damit kurz vor Einsetzen der Bismutausscheidung im Material zu finden ist.

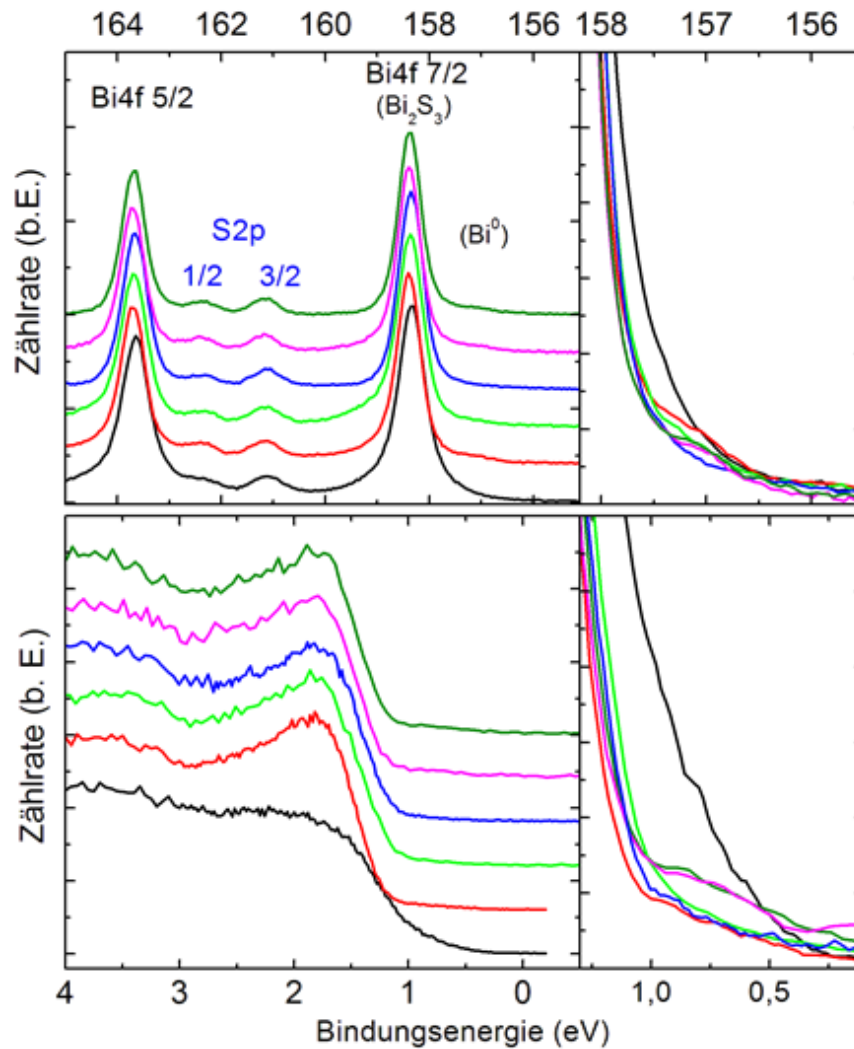
### 5.3.4 Elektronische Struktur

Im Zuge zweier weiterer Strahlzeiten an der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III am DESY in Hamburg wurden Photoemissionsspektren von bei hohen Substrattemperaturen abgeschiedenen Schichten aufgenommen und analysiert. Ziel dieser Untersuchungen war die Klärung, ob sich die Effekte der Parameter Substrattemperatur und Depositionsdruck ebenfalls auf die Zustände der Elektronen im Material auswirken.

Die Photoemissionsspektren der Rumpfniveaus von Bismut sowie der obere Bereich des Valenzbandes sind in Abbildung 5.22 gegeben. Die bereits in Abschnitt 5.2 diskutierte hohe Breite sowohl der Rumpfniveaus als auch der Valenzoberkante bei amorphen Schichten und deren Reduzierung beim Übergang in die kristalline Phase ist auch hier deutlich erkennbar.

Resultate anderer Forschergruppen zu mit PVD hergestellten Bismutsulfidschichten hatten bereits deutliche Hinweise darauf geliefert, dass bei Substrattemperaturen oberhalb von  $T_{Sub} = 300^\circ\text{C}$  die Bildung freien Bismuts einsetzt [40]. Aus den Rumpfniveaus kann dies nicht abgeleitet werden, da ein entsprechender Sekundärpeak bei einer Bindungsenergie von  $E_B = 157,0$  eV nicht mit einer messbaren Intensität vorliegt. Bei der detaillierten Aufnahme des Valenzbandes ist dagegen zu erkennen, dass aus der Wahl erhöhter Substrattemperaturen von  $T_{Sub} = 390^\circ\text{C}$  und  $T_{Sub} = 480^\circ\text{C}$  eine Erhöhung der elektronischen Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke resultiert, die nicht durch eine

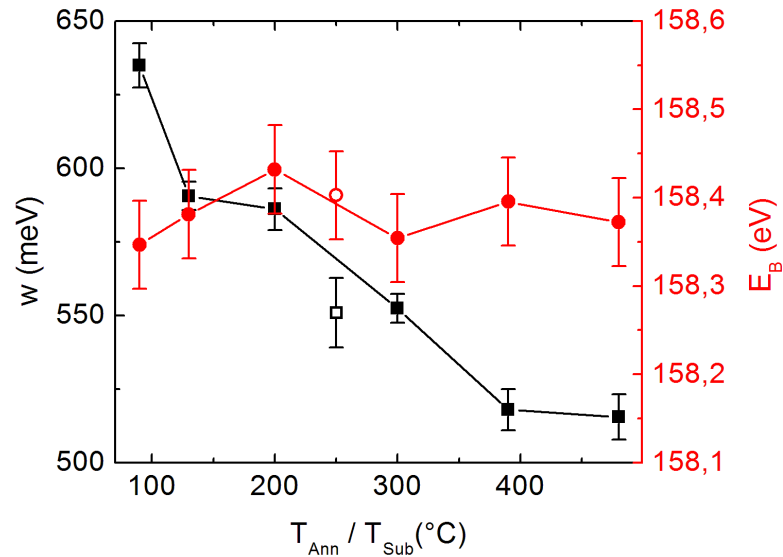




**Abbildung 5.22:** Einfluss der Depositionstemperatur auf die elektronischen Zustände des Bismutsulfids, illustriert am Beispiel der Bi4f-Zustände (oben), sowie auf die Valenzbandkante. Die Depositionstemperaturen betragen jeweils von unten nach oben:  $T_{Sub} = 80^\circ\text{C}$ ;  $T_{Sub} = 80^\circ\text{C}$ / Nachbehandlung bei  $250^\circ\text{C}$ ;  $T_{Sub} = 130^\circ\text{C}$ ;  $T_{Sub} = 300^\circ\text{C}$ ;  $T_{Sub} = 390^\circ\text{C}$ ;  $T_{Sub} = 480^\circ\text{C}$

generelle Verbreiterung des Übergangs zu erklären ist. Als mögliche Ursache kommt nur eine zumindest teilweise Bildung freier Bismutatome in Frage. Dies ist umso bemerkenswerter, als die beiden hier spektroskopierten Schichten die maximale während des Projektes gemessene Photolumineszenzausbeute zeigten, somit also als qualitativ beste Schichten im Sinne der Defektdichten betrachtet werden können.

Diese intuitiv als gegensätzlich zu betrachtenden Ergebnisse sind jedoch nicht gänzlich unvereinbar. So ist aus der REM-Aufnahme der bei  $T_{Sub} = 390^\circ\text{C}$  deponierten Schichten (Abbildung 5.19) eine deutlich ausgeprägte Inhomogenität in Bezug auf das



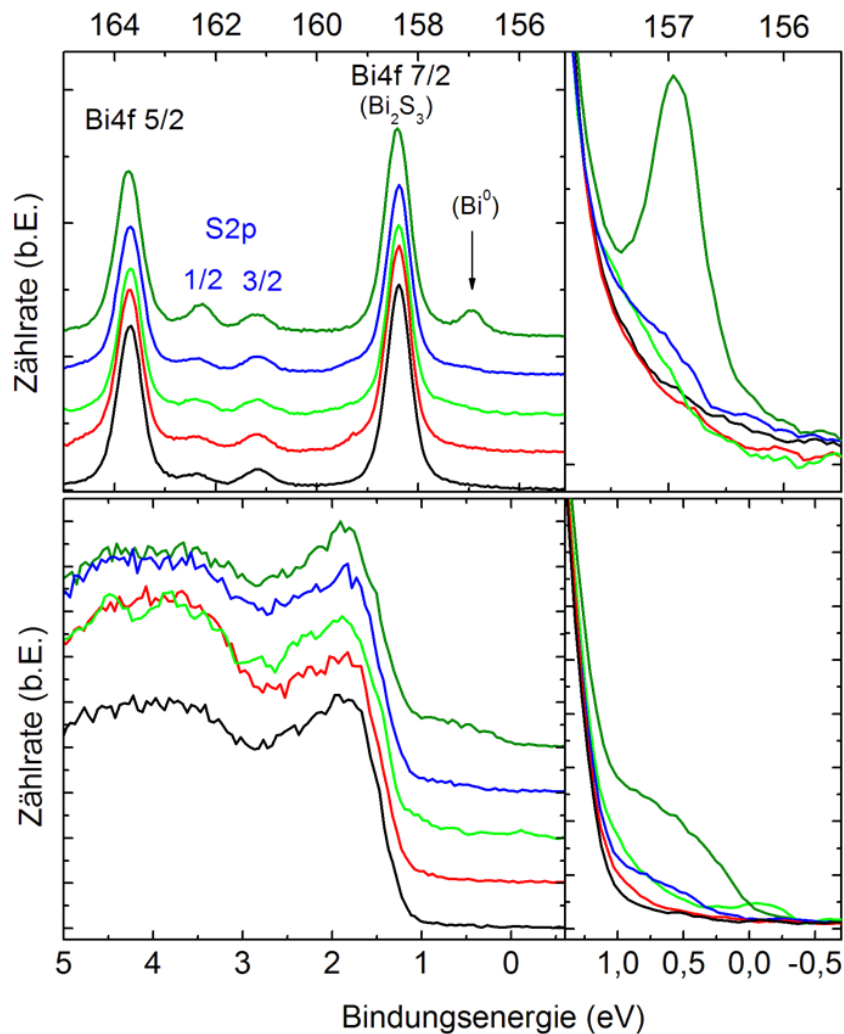
**Abbildung 5.23:** Linienbreite und -positionen von  $\text{Bi}4f_{7/2}$  in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur. Nicht ausgefüllte Bildpunkte repräsentieren hierbei die jeweiligen Werte der bei  $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$  nachbehandelten Schicht

Kristallwachstum erkennbar. Die dabei auftretenden Längenskalen liegen unterhalb derjenigen der beiden Messmethoden. Somit ist nicht ausgeschlossen, dass die hohe Photolumineszenz auf Bereiche zurückzuführen ist, in denen lokal keine Bismutausscheidung erfolgt.

Zur weiteren Untersuchung wurde bei dieser Reihenuntersuchung die Positionen der Rumpfniveaus am Beispiel des  $\text{Bi}4f_{7/2}$ -Zustandes näher untersucht, wobei gemäß der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Vorgehensweise Pseudo-Voigt-Funktionen an die in Abbildung 5.22 gezeigten Spektren angepasst werden.

Die in Abbildung 5.23 gezeigten Ergebnisse verdeutlichen eine enorme Verringerung der Linienbreite dieses Niveaus. Als ursächlich hierfür dürften eine stetige Verbesserung der Materialqualität durch erhöhte Korngröße und geringere Defektdichten sein. Die Position der Linien bleibt dabei innerhalb der Messgenauigkeiten konstant, Tendenzen sind hier nicht zu erkennen. Ein analoges Verhalten war für die Position des Valenzbandmaximums zu erkennen, welches keine signifikanten Abweichungen in Abhängigkeit von den Depositionsparametern erkennen ließ.

Als zweiter wichtiger Parameter wurde den bisherigen Untersuchungen entsprechend der Schwefeldampfdruck betrachtet. Wie im vorangegangenen Abschnitt beschränkt sich dies vor dem Hintergrund der Morphologie auf eine Substrattemperatur von  $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ . Abbildung 5.24 zeigt die Entwicklung der Zustände bei Schichten, welche (von unten nach oben betrachtet) bei immer weiter reduziertem Dampfdruck, also fortschreitender Verwendungsdauer des Tiegelmaterials, deponiert wurden, d.h. eine stetige Re-



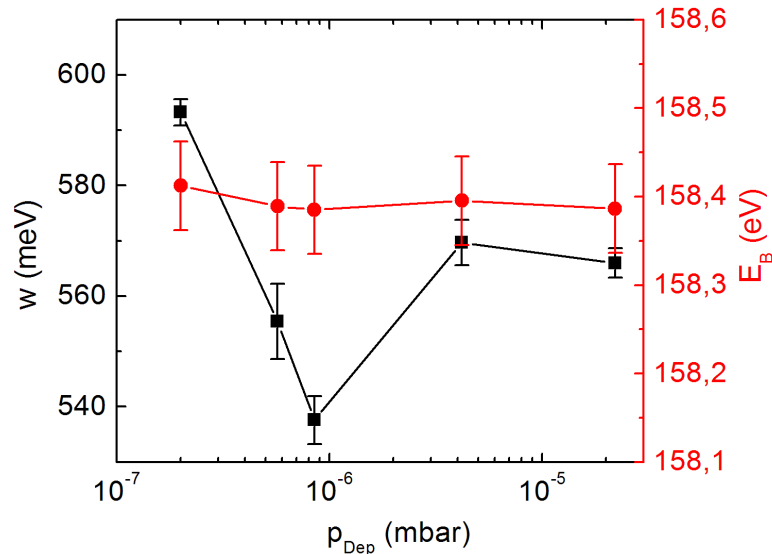
**Abbildung 5.24:** Einfluss des Depositionsdruckes auf die elektronische Zustandsdichte des Bismutsulfids, illustriert am Beispiel der Bi4f-Zustände (oben) sowie auf die Valenzbandkante. Die Depositionsdrücke betragen jeweils von unten nach oben:  $p = 2, 2 \cdot 10^{-5}$  mbar;  $4, 2 \cdot 10^{-6}$  mbar;  $8, 5 \cdot 10^{-7}$  mbar;  $5, 7 \cdot 10^{-7}$  mbar;  $2, 0 \cdot 10^{-7}$  mbar

duktion des zur Bindung zur Verfügung stehenden Schwefels grenzt die betrachteten Schichten voneinander ab.

Zwei Veränderungen fallen innerhalb dieser Versuchsreihe besonders auf: Zum einen zeigt sich bei fortschreitender Abreicherung des Schwefels im Evaporationsmaterial in den Rumpfniveaus des Bismuts eine zusätzliche Komponente, die aufgrund ihrer Position bei  $E_B \approx 157,0$  eV eindeutig dem Bi4f<sub>7/2</sub>-Niveau elementaren Bismuts zuzuordnen ist. Die entsprechende, zum Bi4f<sub>5/2</sub>-Niveau gehörende Komponente ist bei 162,3 eV zu erwarten [58] und überlagert von daher mit dem S2p<sub>1/2</sub>-Niveau, was sich in einer deutlich erhöhten Intensität bei dieser Bindungsenergie äußert. Mit den Veränderun-

gen in den Rumpfniveaus einhergehend erfolgt eine Modifikation des Valenzbandes. Zwar bleibt die Position des Valenzbandes mit  $E_{VBM} \approx 1,17$  eV innerhalb der Messgenauigkeit konstant, jedoch steigt die Zustandsdichte zwischen Valenzbandkante und Fermienergie signifikant an. Zudem wird die Breite der Kante signifikant erhöht. Dies unterstützt die Annahme, dass aufgrund eines zu geringen Schwefelangebotes die Ausscheidung elementaren Bismuts eingesetzt hat.

Vergleicht man die Ergebnisse der HAXPES-Analysen mit den bei den Projektpartnern an der Universität Oldenburg aufgenommenen Photolumineszenzspektren, so ist bemerkenswert, dass die maximale Ausbeute, welche innerhalb der Reihenuntersuchung bei einem Depositionsdruck von  $p \approx 6 \cdot 10^{-7}$  mbar gemessen werden konnte, direkt an der Grenze zur eindeutig verifizierbaren Ausscheidung elementaren Bismuts zu finden ist. Auch ist bereits aus dem Spektrum dieser Schicht (in Abbildung 5.24 blau dargestellt) aus einer Schulter in der Flanke der  $\text{Bi}4f_{7/2}$ -Linie bei etwa 157,0 eV sowie aus der erhöhten Zustandsdichte oberhalb der Valenzbandkante, also innerhalb der Bandlücke, abzulesen, dass ein Übergang in eine Mischphase bereits teilweise stattgefunden hat.



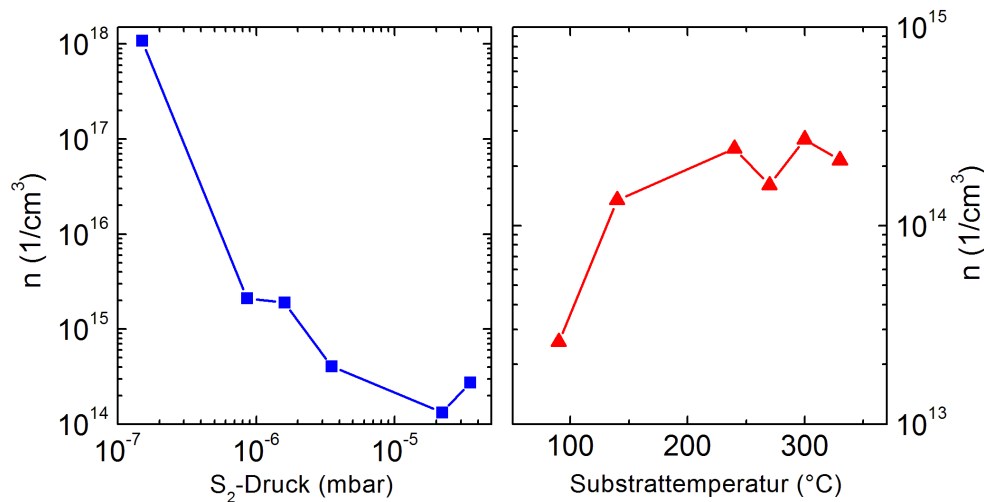
**Abbildung 5.25:** Linienbreite und -positionen von  $\text{Bi}4f_{7/2}$  in Abhängigkeit vom Depositionsdruck

Analysiert man die Linienbreiten und -positionen bei verschiedenen Parametern, so fällt wiederum auf, dass letztere innerhalb der Messgenauigkeit praktisch nicht variieren (Abbildung 5.25). Die anhand der Halbwertsbreiten  $2\omega$  der angepassten Pseudo-Voigt-Funktionen definierten Linienbreiten durchlaufen unterhalb von  $10^{-6}$  mbar ein lokales Minimum, steigen aber beim Übergang in die Mischphase wiederum stark an. Dieser Bereich korreliert mit der Region maximaler PL-Ausbeute in Abhängigkeit vom Depositionsdruck, kann also mithin als weiteres Zeichen optimaler Schichtqualität bei

dieser Substrattemperatur, d.h.  $T_{Sub} = 300^\circ\text{C}$  angesehen werden.

### 5.3.5 Ladungstransport

Mit dem Ziel, die Dotierungsdichte und die Ladungsträgermobilitäten des präparierten Materials zu bestimmen, wurden Messungen der Hallspannung sowie des Widerstandes durchgeführt. Hierfür wurde die in Abbildung 4.10 dargestellte Schaltung verwendet. Die Reihenuntersuchungen lassen sich prinzipiell in zwei unterschiedliche Abschnitte unterteilen: Zum einen wurde an einem Raumtemperaturmagneten die Auswirkungen von Substrattemperatur und Depositionsdruck untersucht. Der Messaufbau entspricht dem oben genannten, mit dem Unterschied, dass die Messposition nicht im Kryostaten, sondern in einer geschirmten Stahlbox realisiert wurde. Die Messung wurde in einem klimatisierten Labor mit einer Temperatur von etwa  $20^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die im Folgenden angegebenen Ladungsträgerdichten sind damit auf diese Temperatur bezogen. Aufgrund der einfachen und schnellen Messmethodik konnten hierbei ausgedehntere Messreihen aufgenommen werden. Vertiefend wurden zum anderen Messungen am  $^4\text{He}$ -Kryostaten durchgeführt, wobei hier aufgrund der beschränkten Verfügbarkeit des Messplatzes sowie der zeitaufwändigen Prozedur eine Beschränkung auf die wichtigsten Aspekte vorgenommen werden musste. Beide Messmethoden erlaubten ausschließlich die Messung von Dunkelladungsträgerdichten. Analog zu den bisherigen Untersuchun-



**Abbildung 5.26:** Ladungsträgerdichten in Abhängigkeit der beiden Parameter Depositionsdruck (links) und Substrattemperatur (rechts)

gen wurden die Auswirkungen der beiden Parameter Substrattemperatur und Depositionsdruck auf die Ladungsträgerdichten analysiert. Abbildung 5.26 zeigt die Ergebnisse dieser Messreihen. Dabei wurde bei der links dargestellten Analyse der Auswirkungen des Depositionsdruckes jeweils eine Substrattemperatur von  $T_{Sub} = 300^\circ\text{C}$  gewählt.

Zur Auswertung der Wirkung verschiedener Substrattemperaturen wurden Schichten verwendet, die bei Kammerdrücken von  $p = (3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$  mbar deponiert wurden.

Beide Messreihen offenbarten eine negative Hallkonstante  $R_H$  und damit eine negative Dotierung des Materials, ein Ergebnis, dass sich mit den bisherigen veröffentlichten Messungen zu Bismutsulfid deckt. Aus der Messung der Abhängigkeit vom Kammerdruck lässt sich erkennen, dass eine zunehmend geringer werdende Auftreffrate des Schwefels einen Anstieg von anfänglich einigen  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  um etwa eine Größenordnung zur Folge hat. Ursächlich hierfür dürfte die gestiegene Konzentration von Schwefelstellen sein, welche eine Quelle negativer Dotierung in  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  darstellt [81]. Verringert sich der Druck weiter bis unterhalb  $p \approx 6 \cdot 10^{-7}$  mbar, ist ein rascher Anstieg der Dunkeladungsträgerdichte auf  $n > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  zu beobachten. Dieses Ergebnis unterstützt die bereits aus den Ergebnissen der HAXPES-Untersuchungen geschlossene Bildung einer Mischphase aus Bismutsulfid und elementarem Bismut. Die Auswirkungen unterschiedlicher Substrattemperaturen bei konstantem Druck, d.h. identischen Stoffmengenverhältnissen der deponierten Elemente, fallen deutlich weniger gravierend aus. Die bei amorphen Schichten gefundene geringe Ladungsträgerdichte von  $n \approx 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  geht einher mit einer deutlich erhöhten Schwefelkonzentration im Material (siehe auch EDX-Analysen in Abbildung 5.11). Bei Erhöhung der Temperatur steigt die Ladungsträgerdichte auf Werte von  $n > 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  an, geht aber dann in einen Sättigungsbereich bis zum Ende des analysierten Substrattemperaturspektrums über. Die hier naheliegende Vermutung ist die eines ähnlichen Verhaltens bei einer Reihenuntersuchung mit verändertem Kammerdruck.

Im Gegensatz zu den Ladungsträgerdichten selbst zeigte sich bei beiden Messreihen keine eindeutige Tendenz in Bezug auf die Ladungsträgermobilitäten. Diese lagen jeweils im Bereich von  $4\text{-}8 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , mit einer Messungenauigkeit von  $\pm 1,5 - 2 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ .

Die gefundenen Werte der Ladungsträgerdichten liegen je nach Wahl der Parameter bis zu einer Größenordnung unterhalb der für  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Dünnschichten publizierten. So konnte mit chemischer Deposition aus wässriger Lösung ein Wert von  $n = 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  erreicht werden [46]. Dieser Grad der Dotierung wurde in den hier durchgeführten Messungen erst unmittelbar vor Übergang in die Mischphase beobachtet. Für die projektierete p-i-n-Solarzellen-Struktur ist indes die Dotierungsdichte von geringerer Wichtigkeit im Vergleich zur Ladungsträgermobilität und der im vorausgegangenen Abschnitt referierten Quasi-Ferminiveau-Aufspaltung. Erstere konnte an den genannten Schichten zu  $5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  bestimmt werden; die Mobilitäten der in diesem Projekt deponierten Schichten befinden sich damit in einer vergleichbaren Größenordnung. Dennoch liegt dieser Wert deutlich unterhalb derjenigen kommerziell genutzter Halbleiter wie CIGS ( $\mu_h = 48 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  [82] und  $\mu_e = 271 - 386 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  [83]) oder CdTe ( $\mu_h = 50 - 60 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  [84] und  $\mu_e = 180 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  [85]). Bei der Verwendung in p-n-Dioden spielt die Dotierung wiederum eine größere Rolle, da eine zu geringe Dotierung die maximal mögliche Klemmspannung reduziert und zudem aufgrund der geringeren Bandverbiegung erzeugte Minoritäten länger bis zum Übergang über die p-n-Grenzfläche benötigen, was die Rekombinationsrate erhöht

und damit den Kurzschlussstrom reduziert. Simulationen zeigen, dass ein optimaler Bereich bei Dotierungsdichten von  $10^{15} \text{ cm}^{-3} < N_D < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  erreicht ist [86], die Bismutsulfidschichten liegen damit am unteren Ende des Optimums bzw. leicht darunter.

An  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Einkristallen konnten Ladungsträgerdichten von  $n = 9,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  gemessen werden [36]. Die dabei bestimmten Mobilitäten offenbarten eine deutliche Anisotropie je nachdem, ob der Ladungstransport parallel zur nur schwach über van-der-Waals-Kräfte gebundenen ab-Ebene oder senkrecht dazu entlang der kovalent gebundenen c-Achse stattfindet. In letzterem Fall betrug die Mobilität  $\mu_{n,\perp} = 3485 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  und damit das 25-fache der Mobilität in die anderen Kristallrichtungen ( $\mu_{n,\parallel} = 138 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ ). Die Beweglichkeiten der Löcher, welche mit der Messung der Hallspannung allein nicht bestimmt werden können, lagen um Faktoren 4,37 (c-Achse) und 1,95 (ab-Ebene) niedriger.

Aufgrund der Polykristallinität der untersuchten Schichten kann einerseits die Anisotropie nicht untersucht werden, des Weiteren entstehen durch Korngrenzen und Fehlstellen im Kristall Defekte, an denen Ladungsträger gestreut werden. Die Mobilität von Ladungsträgern mit der Ladung  $q$  steht in direkter Verbindung mit der effektiven Elektronenmasse  $m_e^*$  und der Relaxationszeit  $\bar{\tau}$ , d.h. der mittleren Zeitspanne zwischen zwei Streuprozessen des Ladungsträgers. [87]:

$$\mu = \frac{q}{m_e^*} \bar{\tau} \quad (5.2)$$

Prinzipiell hängt die Mobilität damit von zwei variablen Größen des Materials ab. Eine Verringerung um zwei bis drei Größenordnungen ist allerdings nicht alleine auf eine erhöhte effektive Elektronenmasse zurückzuführen. Von daher signalisieren die ermittelten geringen Mobilitäten ein deutliches Maß an Defektzuständen, was sich mit den aus den Messungen der Photolumineszenz abgeleiteten Resultaten deckt.

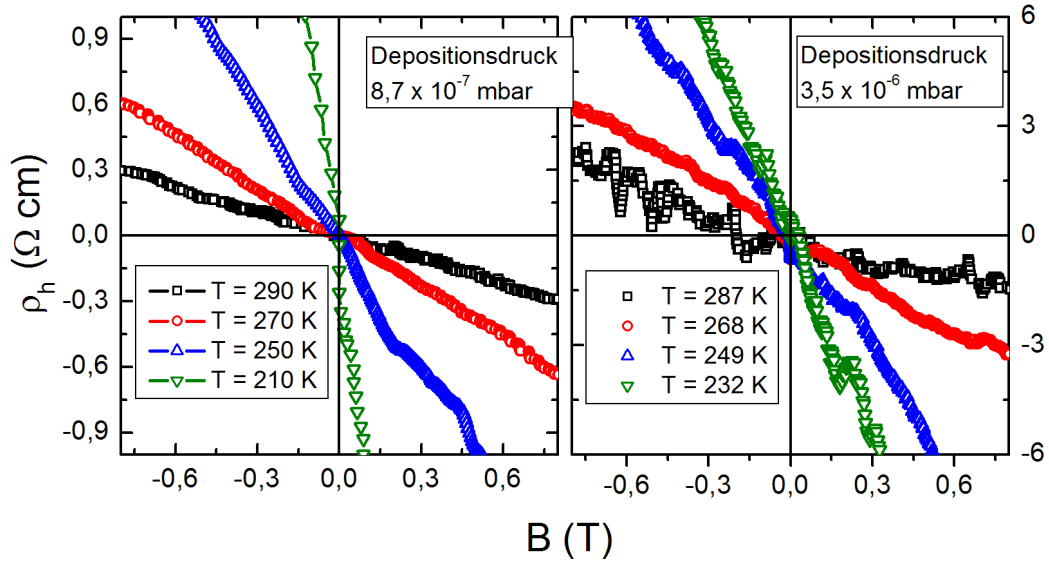
Um ein weitergehendes Verständnis der Transportmechanismen in Bismutsulfid zu erhalten, wurden an ausgewählten Proben Hallspannungsmessungen bei tiefen Temperaturen vorgenommen. Da sich bei den obigen Messreihen am Raumtemperaturmagneten offenbarte, dass der Kammerdruck einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration besitzt als die Substrattemperatur, wird im Folgenden das Ergebnis der Variation dieses Parameters gezeigt.

Der temperaturabhängige Verlauf der Ladungsträgerdichten ermöglicht unter Verwendung von Gleichung 1.7 eine zusätzliche Bestimmung des Abstandes zwischen Fermienergie und Leitungsbandminimum sowie über die mathematische Beschreibung der effektiven Zustandsdichten (Gleichung 1.9) eine Abschätzung der effektiven Elektronenmassen  $m_e^*$ . Hierzu wurde an die  $n\left(\frac{1}{T}\right)$ -Plots der verschiedenen Proben eine Funktion mit zwei Parametern der Form

$$f(x) = A \cdot \exp(-\alpha x) \quad (5.3)$$

angepasst. Die Distanz der Fermienergie zum Leitungsbandminimum entspricht direkt

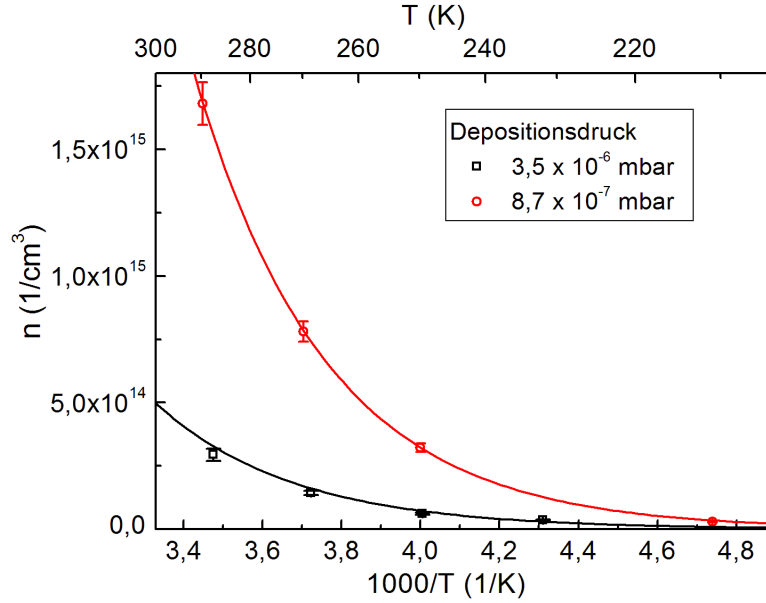
$\alpha$ , aus dem Wert von  $A$  kann mit Gleichung 1.9 auf die effektive Zustandsdichte  $N_L$  und damit auf die effektive Elektronenmasse  $m^*$  im Material geschlossen werden.



**Abbildung 5.27:** Messung der Hallspannung im Kryostaten an durch direkte Evaporation aus der Verbindung hergestellten Schichten mit verschiedenen Depositionsdrücken während der Deposition, aufgenommen bei jeweils vier verschiedenen Temperaturen. Die Substrattemperatur betrug jeweils  $T_{Sub} = 300^\circ\text{C}$ , Gesamtdepositionsrate  $\approx 1 \text{ \AA}$

Die Abbildungen 5.27 und 5.28 zeigen die Messungen der Hallspannungen bei verschiedenen Temperaturen bzw. die jeweiligen aus diesen Messungen bestimmten Ladungsträgerdichten. Die angegebene Darstellung von  $n(T)$  wurde gewählt, um die exponentielle Abhängigkeit der Ladungsträgerdichten vom Reziproken der Temperatur zu verdeutlichen. Es zeigte sich, dass diese für beide Schichten innerhalb der Messgenauigkeit erfüllt ist. Die wesentlichen aus der Anpassung der Exponentialfunktion gemäß Gleichung 5.3 gewonnenen Daten sind in Tabelle 5.1 angegeben. Der Abstand zwischen Leitungsbandminimum und Fermienergie konnte daraus zu 0,25 eV bzw. 0,26 eV berechnet werden. Dieser energetische Abstand konnte alternativ auch aus der Energiedifferenz zwischen Valenzbandmaximum und Fermienergie, bestimmt mit HAXPES, und einem Wert für die Bandlücke, bestimmt durch Transmissionsmessungen und Photolumineszenzspektroskopie, rechnerisch ermittelt werden. Erstere betrug für Schichten ohne elementaren Bismutanteil durchgängig etwa  $E_{VBM} = 1,17\text{eV}$ . Die Größe der Bandlücke beträgt  $E_G = 1,35 - 1,40 \text{ eV}$  (mit Transmission ermittelt) bzw.  $E_G = 1,32 \text{ eV}$  (mit Photolumineszenzspektroskopie ermittelt). Der daraus rechnerisch ermittelte Wert für  $(E_{LB} - E_F)$  liegt damit etwas unterhalb des aus den Hallmessungen bestimmten. Neben einer möglichen anzunehmenden Messgenauigkeit müssen die unterschiedlichen Substratmaterialien berücksichtigt werden. Während bei den Transportmessungen kein





**Abbildung 5.28:**  $n(\frac{1}{T})$ -Kurven von mittels direkter Evaporation aus der Verbindung bei verschiedenen Depositionsdrücken hergestellten  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten sowie angepasste Exponentialfunktionen. Die Substrattemperatur betrug jeweils  $T_{Sub} = 300^\circ\text{C}$ , die Gesamtdpositionsrate  $\approx 1 \text{ \AA}$

leitfähiges Material verwendet werden kann, ist dies bei Analysen mit Photoelektronenspektroskopie zur Verhinderung einer elektrostatischen Aufladung aufgrund des hohen Widerstandes von Bismutsulfid unbedingt erforderlich. Eine Anhebung des Fermi-niveaus Ladungsträgerinjektion aus dem Substrat ist damit prinzipiell möglich.

$p(\text{S}_2)[\text{mbar}]$	$(E_{LB} - E_F)[\text{eV}]$	$N_L[\cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}]$	$n(300 \text{ K})[\text{cm}^{-3}]$
$3,5 \cdot 10^{-6}$	$0,25 \pm 0,01$	$(0,7 \pm 0,2)$	$4,3 \cdot 10^{14}$
$8,7 \cdot 10^{-7}$	$0,26 \pm 0,01$	$(5,2 \pm 0,5)$	$2,4 \cdot 10^{15}$

**Tabelle 5.1:** Übersicht über die aus temperaturabhängigen Hallmessungen bestimmten Positionen der Fermi-niveaus bezüglich des Leitungsbandes ( $E_{LB} - E_F$ ) und effektiven Zustandsdichten von Filmen mit variablem Dampfdruck während der Deposition aus der Verbindung, zusätzlich die aus dem Verlauf extrapolierten Werte der Ladungsträgerdichten bei Raumtemperatur ( $T = 300 \text{ K}$ )

An den gefundenen Ergebnissen ist weiterhin bemerkenswert, dass trotz der Zunahme der Ladungsträgerdichte um etwa eine Größenordnung das Fermi-niveau bei Verringerung des Schwefelangebotes nicht in Richtung des Valenzbandes verschoben wird, was sich mit den Beobachtungen der HAXPES-Analysen deckt. Die erhöhte Zahl von Elektronen im Leitungsband dürfte von daher aus einer Modifizierung der effektiven Zustandsdichte  $N_L$  im Material herrühren. Diese kann direkt mit dem Parameter

$A$  identifiziert werden. Die daraus berechneten effektiven Elektronenmassen betragen  $m_e^* = (0,46 \pm 0,2)m_e$  für die bei  $3,5 \cdot 10^{-6}$  mbar bzw.  $m_e^* = (1,8 \pm 0,3)m_e$  für die bei  $8,7 \cdot 10^{-7}$  mbar abgeschiedene Schicht. Messungen an makroskopischen, polykristallinen Proben ergaben eine effektive Elektronenmasse von  $m_e^* = 0,59m_e$  [88]. Innerhalb der relativ großen Ungenauigkeit stimmt der Wert der bei höherem Dampfdruck präparierten Schicht mit diesem Literaturwert überein. Eine Reduktion der verfügbaren Schwefelrate bewirkt eine deutliche Erhöhung der effektiven Elektronenmasse. Aufgrund ähnlicher Mobilitäten beider Schichten ( $5,8 \frac{cm^2}{Vs}$  bzw.  $6,4 \frac{cm^2}{Vs}$ ) deutet dies aufgrund des mathematischen Zusammenhangs in Gleichung 5.2 auf eine deutliche vergrößerte Relaxationszeit bei höher dotierten Schichten hin.

Aus der Größe der effektiven Masse eines Materials können auch Rückschlüsse auf die Bandstruktur gezogen werden. Für die tensorielle effektive Masse  $m_{ij}^*$  gilt [11]:

$$m_{ij}^* = \hbar^2 \cdot \left( \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right)^{-1} \quad (5.4)$$

Für eine quantitative Berechnung ist allerdings eine kristallin geordnete Struktur notwendig, die nach den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie hier nicht vorliegt.

## 5.4 Deposition durch Koevaporation

Die in Abschnitt 5.3 dargestellten Ergebnisse legen nahe, dass sich bei der Deposition aus nur einer Verdampfungsquelle aufgrund der zunehmenden Anreicherung von Bismut im Ausgangsmaterial unter fortschreitender Verwendung die Materialeigenschaften verändern. Wenn auch damit die Auswirkungen variabler Stöchiometrien untersucht werden können, so ist dieser Effekt bei der Optimierung eines Mehrschichtsystems, bei der z. B. der Einfluss unterschiedlicher Schichtdicken u. ä. ermittelt werden muss, als inakzeptabel zu betrachten.

Aus diesem Grunde wurde eine Präparation mittels Koverdampfung der verschiedenen Ausgangsmaterialien, also elementarem Bismut bzw. Schwefel, untersucht. Eine genaue Beschreibung der Besonderheiten der hierfür benötigten Depositionstechniken ist Kapitel 3.2.2 zu entnehmen. Die Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen flossen in die Prozessoptimierung dahingehend ein, dass die geeigneten Bereiche der beiden Parameter Substrattemperatur und Depositionsdruck nun bekannt waren. Während erstere von der Umstrukturierung des Präparationsprozesses naheliegenderweise nicht betroffen ist, kann dies für die bei der Deposition zur Verfügung stehende Schwefelrate aus verschiedenen Gründen nicht ohne Weiteres übernommen werden.

Im Falle der Verdampfung aus der Verbindung wurden beide Elemente gemeinsam mit einer schmalen Winkelverteilung auf ein Substrat, welches in einer relativ geringen Entfernung von etwa 65 mm platziert ist, emittiert. Als Kontrollparameter zur Reproduktion bereits erzielter Ergebnisse wurde dabei der gemessene Druckanstieg während

der Deposition verwendet, welcher sich im Wesentlichen aus dem zwar evaporierten, aber nicht chemisch gebundenen Schwefel zusammensetzt. Aufgrund der Platzierung in einem relativ schmalen Molekularstrahl dürfte die tatsächliche Schwefelrate dabei oberhalb derer liegen, die sich aus der Abschätzung mit der allgemeinen Gasgleichung (Gleichung 3.1) ergeben würde.

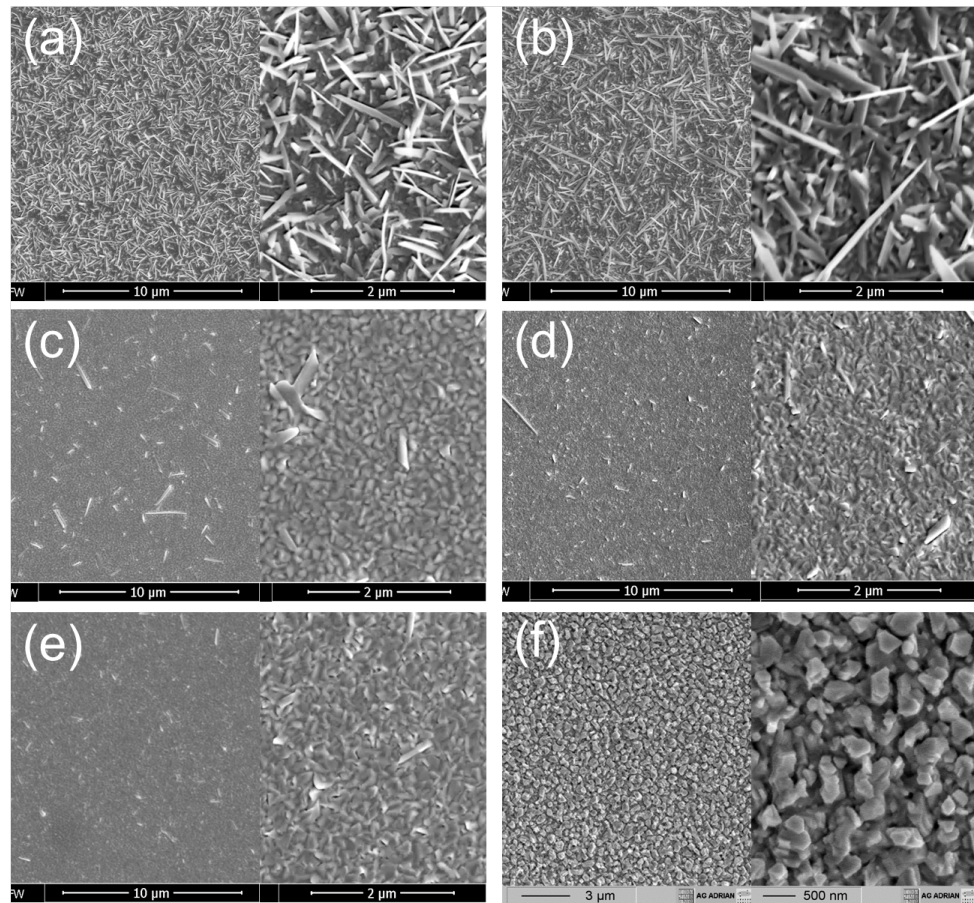
Diese Überlegungen stellen sich dagegen bei der Koverdampfung etwas verändert dar. Aufgrund des Designs der Öffnung der Crackerstufe ist mit einem wesentlich weniger gerichteten Strahl zu rechnen. Zudem ist wegen der baulichen Gegebenheiten der Depositionskammer, d.h. der Notwendigkeit, drei Evaporationsquellen zuzüglich Abschirmung unterzubringen, die Entfernung von Tiegelöffnung bis zur Substratposition im Kreuzungspunkt aller Teilchenstrahlen mit 180 mm deutlich größer, der relevante Raumwinkel des Substrats also entsprechend kleiner. Aus diesen Gründen ist die Bedeutung des indirekten  $S_2$ -Flusses, welcher mit der allgemeinen Gasgleichung zu beschreiben wäre, dominierend einzuschätzen, die Bestimmung der Rate erfolgt von daher auf diesem Wege. Die Anpassung der Raten erfolgt danach unter Verwendung der aus dem vorangegangenen Abschnitt bekannten tendenziellen Veränderungen bei unterschiedlicher Stöchiometrie.

#### 5.4.1 Morphologie und Kristallstruktur

Wichtiges Kriterium für die Verwendung in Solarzellen - und von daher im Verlauf dieses Projektes wesentlicher Kontrollparameter - ist die Morphologie der  $Bi_2S_3$ -Schichten. Bei der erfolgten Implementierung der Deposition aus elementaren Quellen diene ihre Analyse aus diesem Grunde als ein Hauptcharakteristikum zur Reproduktion der aus der Evaporation aus der Verbindung gewonnenen Ergebnisse, dann jedoch mit dem Vorteil der beliebigen Reproduktion.

Aus den Untersuchungen des Schichtwachstums konnte bereits eine Substrattemperatur von  $T_{Sub} = 300^\circ C$  als Optimum ermittelt werden, wobei sie sich als Kompromiss ergab einerseits aus den Ergebnissen der Photolumineszenz, welche eine Wahl möglichst hoher Substrattemperaturen nahelegt, und andererseits aus der Oberflächenstruktur, welche oberhalb dieser Temperaturen eine deutliche Zunahme der Rauigkeit sowie Bildung großer Kristallite ergab.

Abbildung 5.29 zeigt den Effekt einer Variation der relativen Teilchenflussdichten auf das Schichtwachstum. Die drei grundlegenden Phasen, die sich bei Bismutsulfid, welches direkt durch Evaporation aus der Verbindung hergestellt wurde, beobachten ließen, sind hier analog zu erkennen (vgl. auch Abbildung 5.15). Starker Schwefelüberschuss führt demnach zu einer verstärkten Bildung nadelförmiger Kristallite mit teils über 1  $\mu m$  Länge. Geringerer Schwefelfluss bewirkt wiederum eine Bildung kompakter, dicht gepackter Kristallite, wobei auch hier eine Übergangsphase zu beobachten ist. Bei zu geringer Schwefelrate ist eine weitere Phase zu beobachten, die durch Vergleich mit den Ergebnissen des vorangegangenen Abschnittes als  $Bi_2S_3$ -Bi-Mischphase

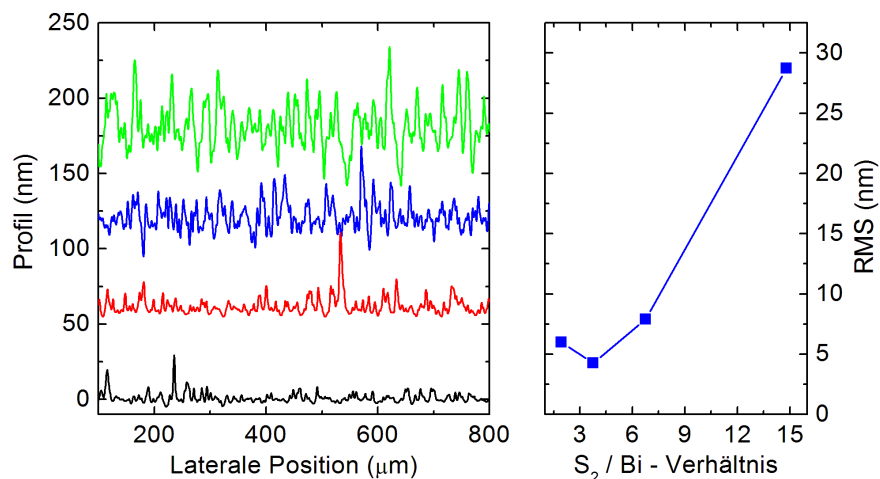


**Abbildung 5.29:** Veränderung der Morphologie in Abhängigkeit der Verhältnisse der Teilchenflussdichten von  $S_2$  und Bismut. Die Schwefelflussdichte nimmt hierbei von (a) nach (f) jeweils ab, die Bismutraterate wird konstant gehalten. Ratenverhältnisse: (a) 22,6:1; (b) 14,7:1; (c) 8,7:1; (d) 7,2:1; (e) 3,6:1; (f) 1,5:1

zu bewerten ist.

Aus einer bei den Projektpartnern an der TU Darmstadt durchgeführten Profilometriemessreihe ist die sukzessive Reduktion nadelförmiger Aggregate deutlich aus der fortschreitenden Reduktion der Rauigkeit der Schichtoberflächen abzuleiten (Abbildung 5.30).

Aus den vorliegenden Forschungsergebnissen ist zu schließen, dass die hinsichtlich der Morphologie geeigneten Flussratenverhältnisse bei der hier verwendeten Depositionsrate von etwa 1  $\text{\AA}/s$  in einem relativ breiten Fenster zwischen 7,2:1 und 3,6:1 zu finden sind. Aus den veröffentlichten Ergebnissen anderer Forschergruppen sind dagegen deutlich höhere Verhältnisse zu entnehmen. So gaben Krishna Moorthy et al. hierzu einen präzisen Wert von 14,5:1 an [26] an, Lukose et al. dagegen eine breite Verteilung von 12:1 bis 24:1 für eine geeignete Bildung der Bismutsulfid-Phase [39]. Der Nachweis einer Eignung dieser Schichten für die Anwendung in Solarzellen wurde von den jeweili-

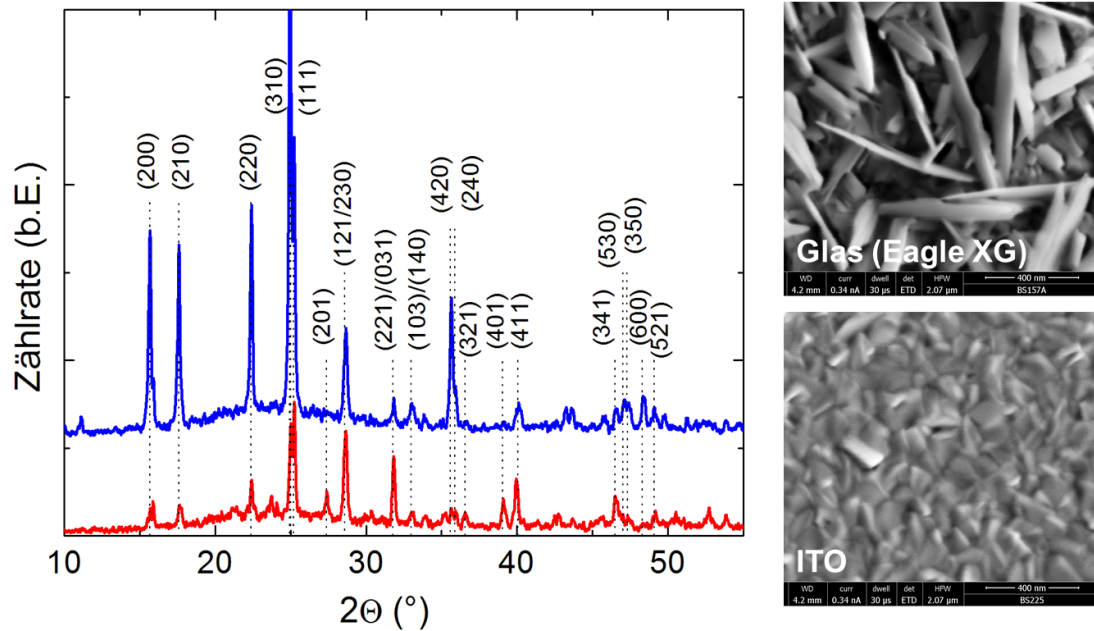


**Abbildung 5.30:** (links) Höhenprofil von mit Koverdampfung deponierten Schichten bei verschiedenen  $S_2$ /Bi-Ratenverhältnissen. Schwefelanteil von unten nach oben ansteigend.  $T_{sub} = 300^\circ\text{C}$ , Substratmaterial ITO,  $R = 1 \text{ \AA}/\text{s}$ ,  $d = 360 \text{ nm}$ . (rechts) Aus den Höhenprofilen berechnete mittlere quadratische Abweichungen in Abhängigkeit von der relativen Teilchenflussdichte.

gen Autoren ebensowenig erbracht wie eine detaillierte Untersuchung der Morphologie.

Analog zu den in Kapitel 5.3 analysierten unterschiedlichen Wachstumsrichtungen auf verschiedenen Substratmaterialien soll ein möglicher Unterschied auch hier untersucht werden. Die in Abbildung 5.31 dargestellten Messungen mittels Röntgendiffraktometrie offenbarten, dass bei simultan hergestellten Schichten mit definit identischen Parametern auf Glas wiederum eine deutliche Bevorzugung des Wachstums entlang der kovalent gebundenen (001)-Achse stattfindet, repräsentiert durch die überproportionalen Intensitäten von Maxima mit Indizes der Form (hk0). Die entsprechende Schicht auf ITO zeigt dagegen keine bevorzugten kristallinen Ausrichtungen, die Peakintensitäten entsprechen im Wesentlichen den für ideal polykristalline Proben simulierten Verteilungen. Damit ist im Gegensatz zu den mittels Evaporation aus der Verbindung hergestellten Schichten keine Bevorzugung einer besonderen Wachstumsrichtung erkennbar (vgl. Abbildung 5.16). Da die Parameter Substrattemperatur und -material sowie Gesamtdepositionsrate identisch geblieben sind, spricht vieles für eine Beeinflussung durch die Effizienz der Aufspaltung der Schwefelmoleküle in der Crackerstufe der Effusionszelle.

Die Bestimmung der Größen der streuenden Kristallite mit der Scherrer-Formel 5.1 ergab für Glassubstrate Größen von  $58 \pm 5 \text{ nm}$ , auf ITO dagegen  $41 \pm 4 \text{ nm}$ , wobei jeweils die (210)- und (411)- Reflexe verwendet wurden. Die Bildung großer Kristallite ist damit auf beiden Substraten leicht vermindert ausgeprägt, wobei der Unterschied auf Glas deutlich größer ist. Der Wert für ITO-Substrate ist zwar ebenfalls verringert, jedoch könnte er aufgrund seiner großen Variationsbreite ebenfalls im gleichen Größen-



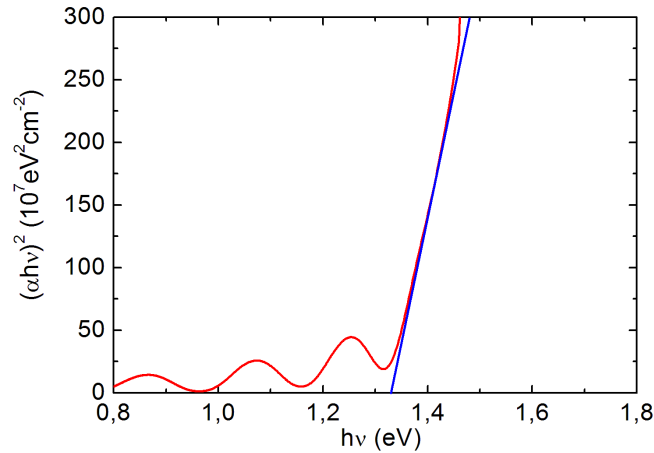
**Abbildung 5.31:** (links) Röntgendiffraktogramme in  $\theta - 2\theta$ -Geometrie von Bismutsulfidschichten, simultan abgeschieden bei  $T_{Sub} = 300^\circ\text{C}$  mit Teilchenflussdichtenverhältnis von  $\text{S}_2/\text{Bi} \approx 6,8$  auf alkalifreiem, unbeschichtetem Glas (blau) sowie mit einer zusätzlichen ITO-Beschichtung (rot). (rechts) REM-Aufnahmen der auf Glas sowie auf ITO abgeschiedenen Schichten mit den oben angegebenen Parametern.

bereich wie bei aus der Verbindung deponierten Schichten liegen.

#### 5.4.2 Optische Eigenschaften

Mit dem Ziel, die Größe der Bandlücke zu überprüfen, wurden wiederum Transmissionsmessungen durchgeführt. Abbildung 5.32 zeigt den daraus ermittelten Verlauf von  $(\alpha h\nu)^2$  als Funktion der Photonenenergie bei einer auf Glas deponierten Schicht. Die durch Extrapolation gewonnene Energie der Bandlücke liegt mit  $E_G \approx 1,33$  eV in der selben Größenordnung wie der aus Transmissionsmessungen und Photolumineszenzspektroskopie bestimmte Wert für  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten, die durch Verdampfung aus der Verbindung hergestellt wurden. Ebenso geht der Wert des Absorptionskoeffizienten für Photonenenergie oberhalb von  $h\nu = 1,8$  eV gegen einen Wert von  $\alpha \approx 1,25 \cdot 10^5$   $\text{cm}^{-1}$ .

Allerdings zeigte sich bei den Messungen mit Photolumineszenzspektroskopie, dass die mit Koevaporation hergestellten Schichten durchweg eine um 1 - 1,5 Größenordnungen schlechtere Photolumineszenzausbeute aufwiesen als solche, die bei ansonsten gleichen Parametern aus der Verbindung deponiert wurden. Die im vorangegangenen Abschnitt diskutierte geringere Kristallitgröße könnte eine mögliche Ursache hierfür sein, da zusätzliche Korngrenzen mit einer Erhöhung von Defektzuständen und damit einer verstärkten, nicht-strahlenden Rekombination über diese einhergehen dürfte.



**Abbildung 5.32:** Aus der Messung der energieabhängigen Transmission berechneter Verlauf von  $(\alpha h\nu)^2$  im Bereich der Bandlücke und daraus gemäß Abschnitt 4.6.2 angepasste Extrapolation zur Bestimmung von  $E_G$

### 5.4.3 Ladungstransport

Die temperaturabhängigen Messungen der Ladungsträgerdichten in Kapitel 5.3.5 offenbarten einen besonderen Einfluss des Depositionsdruckes auf die Transporteigenschaften der Bismutsulfidschichten, der eine deutliche ausgeprägtere Signifikanz als die Wahl der Substrattemperatur aufwies.

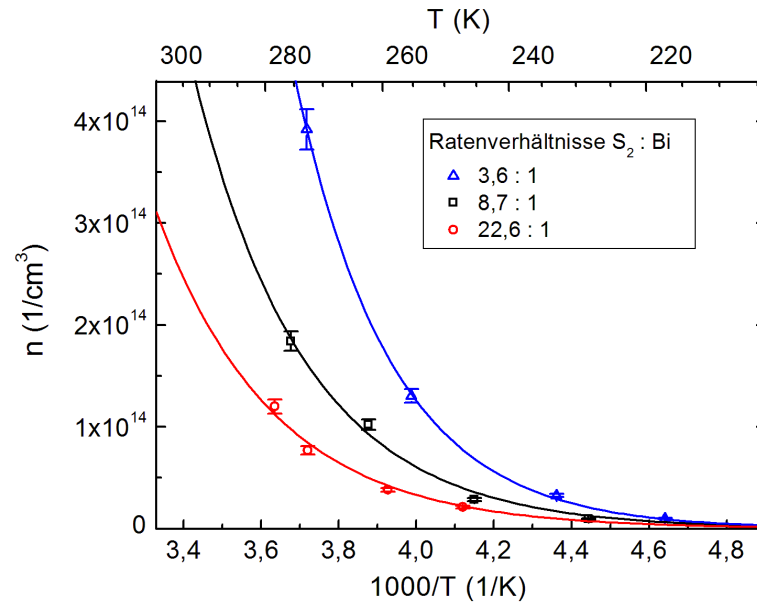
Mit der Umstellung auf die Deposition mittels Koverdampfung bot sich prinzipiell die Möglichkeit, die oben dargestellten, aufgrund der Verwendung des Überschussdruckes nur relativ zueinander aussagekräftigen Ergebnisse genauer zu quantifizieren.

Auch wurde sich auf eine Betrachtung bei einer Substrattemperatur von  $T_{Sub} = 300^\circ\text{C}$  beschränkt, da aus Kapitel 5.3 eine Wahl dieses Parameters als Kompromiss aus möglichst intensiver Photolumineszenz und hoher Kristallinität einerseits und einer für eine spätere Verwendung ausreichend ebener Morphologie andererseits abgeleitet werden konnte.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Ladungstransportes von der Stöchiometrie wurden drei auf Glassubstraten mit verschiedenen Ratenverhältnissen abgeschiedene Schichten untersucht. Die  $S_2$ -Raten betragen hierbei das 22,6-fache, 8,7-fache und 3,6-fache der Bismutraten. Dies entspricht jeweils den Raten der auf ITO abgeschiedenen Schichten, die in den REM-Aufnahmen (a), (c) und (e) in Abbildung 5.29 dargestellt sind.

Die aus den hier wiederum eindeutig negativen Hallkonstanten  $R_H$  abgeleiteten Ladungsträgerdichten als Funktion des Reziproken der Messtemperatur sowie die daran angepassten Exponentialfunktionen sind in Abbildung 5.33 angegeben.

Die Berechnungen der Abstände zwischen Fermi-niveau und Leitungsbandunterkante ( $E_{LB} - E_F$ ) erfolgten analog zu denen an Schichten aus Einzelquellenevaporation gemäß



**Abbildung 5.33:**  $n(\frac{1}{T})$ -Kurven für mit Koverdampfung bei verschiedenen  $\text{S}_2$ -Dampfdrücken hergestellte  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten sowie angepasste Exponentialfunktionen. Substrattemperatur jeweils  $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ , Gesamtdpositionsrate  $\approx 1 \text{ \AA}$

dem funktionalen Zusammenhang 5.3. Die so bestimmten Parameter der drei Schichten sind in Tabelle 5.2 wiedergegeben.

$\text{S}_2/\text{Bi}$ - Verhältnis	$(E_{LB} - E_F)$ [eV]	$N_L [\cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}]$	$n(300 \text{ K}) [\text{cm}^{-3}]$	$\mu (300 \text{ K}) [\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}]$
22,6	$0,28 \pm 0,01$	$(2,1 \pm 0,7)$	$3,2 \cdot 10^{14}$	$2,2 \pm 0,3$
8,7	$0,30 \pm 0,03$	$(6,6 \pm 2,0)$	$6,9 \cdot 10^{14}$	$3,9 \pm 0,4$
3,2	$0,34 \pm 0,01$	$(18 \pm 5)$	$2,2 \cdot 10^{15}$	$4,5 \pm 0,2$

**Tabelle 5.2:** Übersicht über die aus temperaturabhängigen Hallmessungen bestimmten Fermi-niveaupositionen  $(E_{LB} - E_F)$  und effektiven Zustandsdichten  $N_L$  von Filmen hergestellt mit unterschiedlichen Flussdichtenverhältnissen, zusätzlich die aus dem Verlauf extrapolierten Werte der Ladungsträgerdichten bei Raumtemperatur ( $T = 300 \text{ K}$ )

Mehrere Unterschiede im Vergleich zu den mittels Einzelquellenevaporation hergestellten Schichten fallen hierbei auf. Der Abstand des Fermi-niveaus zum Leitungsband ist bei Verwendung der Koevaporation signifikant erhöht. Zudem steigt dieser Abstand bei sich verringerndem Schwefelangebot stetig an, was für eine Reduzierung von Schwefeldefektzuständen spricht. Dem steht eine fortwährend ansteigende Dotierungsdichte gegenüber, die damit analog zu den Ergebnissen in Abschnitt 5.3 eine Zunahme der Schwefeldefektstellen oder einen sukzessiven Abbau von Störstellen durch Schwefelüberschuss vermuten lassen. Die ansteigende Ladungsträgermobilität der Schichten bei re-



lativ vermindertem Schwefelanteil unterstützt diese Annahme.

Die effektiven Elektronenmassen stellen den deutlichsten Unterschied zur Evaporation aus der Verbindung dar. Sie berechnen sich zu  $m_e^* = 0,97m_e$ ,  $2,1m_e$  und  $4,2 m_e$ . Die unterschiedlichen Depositionsbedingungen spiegeln sich damit ebenso in der Bandstruktur wieder.

## 5.5 Zusammenfassung

Unter den zahlreichen Forschungsarbeiten zu Bismutsulfiddünnschichten stellt die Synthese unter Ausnutzung von Ultrahochvakuumtechnologie weiterhin die Ausnahme dar, wie sich aus der verhältnismäßig geringen Anzahl von Publikationen hierzu im Vergleich zur Herstellung besonders durch nasschemische Abscheidung ergibt. Daher war eine genaue Analyse verschiedener Wege der Präparation von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten und deren Auswirkungen auf die relevanten Parameter mit Blick auf eine folgende Anwendung essentiell.

Insgesamt wurden vier verschiedene Vorgehensweisen erforscht. Die Hot-Wall-Methode verspricht im Prinzip, ohne Verlust von Schwefel während der Deposition stöchiometrische Schichten abzuscheiden. Es zeigte sich jedoch, dass aufgrund der spezifischen Gegebenheiten des Kristallwachstums bei  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nadelförmige Kristallite abgeschieden wurden und eine niedrigere Substrattemperatur aus diesem Grunde zu favorisieren ist. Zudem offenbarte sich, dass aufgrund der baulichen Gegebenheiten eine isolierte Betrachtung der beiden essentiellen Parameter Substrattemperatur und Stöchiometrie der Gasphase nur eingeschränkt möglich ist.

Eine Deposition ohne Verwendung der Hot-Wall bei niedrigen Temperaturen hatte zum Ziel, eine ebenere und damit geeignetere Morphologie zu erreichen. Dies sollte durch die Abscheidung amorpher Schichten geschehen, die erst durch einen Nachbehandlungsschritt in die kristalline Phase überführt werden. Polykristalline Schichten mit einer Bandlücke von  $E_G = 1,6$  eV konnten hiermit präpariert werden. An diesen Schichten konnten die ersten HAXPES-Messungen von Bismutsulfid-Dünnschichten überhaupt publiziert werden. Mit dieser Methode war es möglich, die Auswirkung thermischer Nachbehandlungsschritte auf die Elektronenzustandsdichte zu spektroskopieren. Jedoch zeigte Studien der Morphologie eine verstärkte Rissbildung durch die thermische Nachbehandlung auf, des Weiteren war mittels Photolumineszenz auf eine hohe Defektdichte auch nach dem Annealingschritt zu schließen.

Um dem zu begegnen, wurde die direkte Abscheidung kristalliner Filme bei erhöhten Substrattemperaturen untersucht. Aufgrund eines hohen Schwefelüberschusses bei der Sublimation aus der Verbindung war es möglich, auch ohne Hot-Wall-Aufsatz erfolgreich einphasige, stöchiometrische Filme zu erzeugen. Durch die geänderte Konfiguration bot sich nun die Gelegenheit, die Auswirkungen der Depositionsparameter unabhängig voneinander zu untersuchen.

Es zeigte sich, dass optimale Bereiche sowohl für die Substrattemperatur als auch für die Stöchiometrie existieren. Mit den zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden wurde ermittelt, dass mit steigender Substrattemperatur die Ausscheidung nadel- bis blattförmiger, aus der Schicht herausragender und damit für ein Mehrschichtsystem ungeeigneter Kristallite entstehen. Gegenläufig dazu entwickelte sich die Qualität der Photolumineszenzausbeute, welche bei etwa  $390^\circ\text{C}$  ein Maximum erreichte. Eine Substrattemperatur von  $T_{sub} = 300^\circ\text{C}$  wurde aus diesen Ergebnissen als Kompromiss dieser entgegengesetzten Tendenzen ermittelt. Gleichzeitig ergab die Abscheidung bei höheren Temperaturen eine deutlich reduzierte Bandlücke von  $E_G = 1,35 \text{ eV} - 1,40 \text{ eV}$ .

Die fortschreitende Schwefel-Abreicherung im Verdampfungsgut wurde zur Analyse verschiedener Stöchiometrien genutzt. Signifikante Auswirkungen waren für die Morphologie zu beobachten. Ein hoher Anteil von Schwefel im Molekularstrahl begünstigte das Wachstum loser, nadelförmiger Aggregate. Erst dessen Reduktion ermöglichte die Deposition ebener und dichter Schichten. Durch Vergleich mit HAXPES-Analysen ergab sich, dass diese bezüglich ihrer Anwendungsrelevanz erstrebenswerte Phase an der Grenze zu einer Mischphase von elementarem Bismut und Bismutsulfid zu finden ist.

Die mit dieser Methode deponierten Schichten konnten mit kalibrierter Photolumineszenzspektroskopie erfolgreich analysiert werden. Es wurden mindestens vier verschiedene Defektübergänge innerhalb der Bandlücke identifiziert. Der beobachtete Rückgang der Intensität lässt weiterhin die Existenz mindestens eines weiteren, nicht-strahlenden Übergangs vermuten. Mit dem eigens für dieses Projekt erstellten Messplatz für hochohmige Schichten konnte zudem ermittelt werden, dass die Stöchiometrie einen deutlich größeren Einfluss auf die Dotierung besitzt als die Substrattemperatur.

Die Evaporation aus der Verbindung bot die Möglichkeit, mit einer einfachen Depositionstechnik alle relevanten Parameter wie Substrattemperatur, Stöchiometrie und etwaige Nachbehandlungsschritte zu analysieren. Für die Präparation von Solarzellen ist es jedoch unerlässlich, eine jederzeit ohne Wiederauffüllung des Ausgangsmaterials reproduzierbare Depositionsmethode für  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  zu implementieren. Dies wurde durch die Umstellung auf Koevaporation aus einer reinen Bismut-Quelle und einer Schwefelcrackerzelle sowie einer anschließenden weitgehenden Reproduktion der bereits erzielten Ergebnisse erreicht. Die unterschiedlichen Wachstumsmodi konnten kontrolliert synthetisiert und zudem bestimmten Ratenverhältnissen zugeordnet werden. Die Bandlücke lag mit  $E_G \approx 1,3 \text{ eV}$  ebenfalls in einem vergleichbaren Bereich. Hinsichtlich der Kristallqualität und der optischen Eigenschaften konnten die Ergebnisse jedoch nicht gänzlich reproduziert werden, woraus auf eine erhöhte Defektdichte bei Koevaporation geschlossen wurde. Eine tragende Rolle dürfte an dieser Stelle die Effizienz der Schwefelaufspaltung durch die Crackerzelle besitzen. Die Etablierung der Koevaporation ermöglicht insgesamt jedoch erst, die im folgenden Kapitel beschriebenen Reihenuntersuchungen zu Solarzellen mit  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  durchzuführen.

# Kapitel 6

## Analyse von Mehrschichtsystemen

### 6.1 Solarzellenstrukturen

Im folgenden Abschnitt werden die Versuche und Ergebnisse vorgestellt,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  in Solarzellenstrukturen zu integrieren und die Funktionalität des Materials für die Energiegewinnung mittels Photovoltaik zu überprüfen.

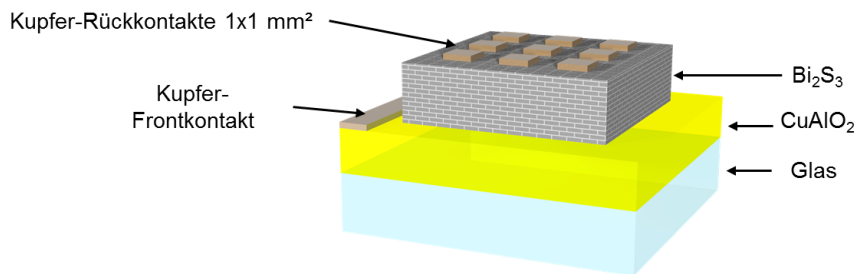
Mit Blick auf die ursprünglich projektierte p-i-n-Solarzelle wird  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  zunächst mit einem p-TCO der Projektpartner vom Fraunhofer-Institut in Braunschweig kombiniert. Zusätzlich soll das Verhalten von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  in normalen p-n-Dioden untersucht werden. Da Bismutsulfid im Gegensatz zu den gängigen Dünnschichtabsorbieren keine p-Dotierung zulässt, sondern mit einer Elektronendichte von  $n_e \geq 10^{14} \text{cm}^{-3}$  ein eindeutiger n-Leiter ist, kann es nicht ohne weiteres in Standard-Solarzellenstrukturen der Form n<sup>+</sup>-Frontkontakt/n-Puffer/p-Absorber/metallischer Rückkontakt (siehe Kapitel 1.2) integriert werden. Stattdessen ist die Optimierung eines zusätzlichen p-dotierten Kontaktpartners notwendig. Aufbauend auf bereits veröffentlichten Strukturen wurde in-situ die Abscheidung von PbS als Gegenelektrode implementiert. Um die Materialbasis zu erweitern, wurde zusätzlich auf die von den Projektpartnern an der TU Darmstadt erforschten Materialien, SnS und  $\text{Cu}_2\text{O}$ , zurückgegriffen.

#### 6.1.1 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ mit $\text{CuAlO}_2$

Die Planung des Verbundprojektes PINET sah neben der Erforschung alternativer Absorbermaterialien auch die Etablierung der p-i-n-Solarzellenstruktur für Verbindungshalbleiter vor (siehe Abschnitt 1.3.4). Für den n-leitenden Kontaktpartner besteht bereits eine ausreichende Basis entsprechend dotierbarer Materialien (z.B.  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}$ ). Im Falle des p-Kontaktes ist dagegen bislang keine zufriedenstellende Lösung gefunden worden, weshalb potentielle Kandidaten immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung sind.

Von den Partnern am Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (IST) in Braunschweig wurden im Projektzeitraum zwei oxidische Materialien auf ihre Eignung hin untersucht,  $\text{CuAlO}_2$  und  $\text{CuCrO}_2$ . Letzteres wurde einerseits aufgrund mangelnden Fortschritts bei relevanten Kenngrößen, insbesondere Ladungsträgerdichte und -beweglichkeiten, andererseits aufgrund von Sicherheitsbedenken ( $\text{Cr}^{6+}$ -Bildung bei Öffnung der Depositionskammern) zunächst zurückgestellt und  $\text{CuAlO}_2$  verstärkt untersucht.

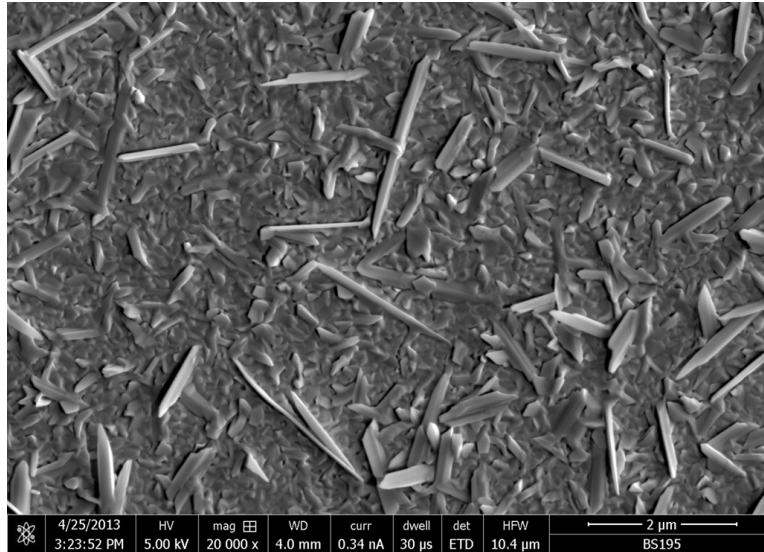
Am Fraunhofer IST wird dieses durch reaktives Co-Sputtern von hochreinen Kupfer- und Aluminiumtargets in einem Argon-Sauerstoff-Mischgas und anschließendes Tempern in Argon bei  $600^\circ\text{C}$  synthetisiert [89]. Bei einer Bandlücke von 3,0 eV konnte bisher eine Transmission von 80% erreicht werden. Die elektrischen Eigenschaften sind demgegenüber bislang als nicht zufriedenstellend zu betrachten. So lag der geringste erreichte spezifische Widerstand mit  $\rho = 0,3 \Omega\text{cm}$  etwa drei Größenordnungen oberhalb der entsprechenden Werte für ITO und AZO ( $1 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  bzw.  $2 - 4 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  [90]), was hauptsächlich der geringen Löchermobilität von  $\mu_H = 4,2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  geschuldet ist. In einer Solarzellenstruktur führt dieser Umstand zu einer deutlichen Reduktion des Kurzschlussstromes sowie des Füllfaktors (siehe Abschnitt 1.2.2). Da die offene Klemmenspannung von einem großen Widerstand alleine nicht negativ beeinflusst wird, wurden Versuche der Abscheidung auf  $\text{CuAlO}_2$  unternommen mit dem Ziel, diese auch auf hochohmigen Substraten bereits zu bestimmen.



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung der Solarzellenstruktur aus der Kombination des p-TCOs der Projektpartner vom IST Braunschweig und an der Universität Mainz präparierter  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schicht. Die gezeigten Schichtdicken sind nicht maßstabsgetreu. Die Beleuchtung erfolgt von unten.

Die deponierte Struktur ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Verwendung des p-TCOs in Kombination mit Bismutsulfid sollte zunächst in einer p-n-Heterodiode erprobt werden. Als Rückkontaktmaterial wurde Kupfer verwendet, da es aufgrund seiner Austrittsarbeit von 4,7 eV [91] eine geringe Schottky-Barrierenhöhe erwarten lässt und damit einen ohmschen Kontakt mit  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ergeben sollte. Die Schichten hierfür wurden durch Evaporation aus einer Einzelquelle synthetisiert.

In Abbildung 6.2 ist die REM-Aufnahme einer  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schicht auf einem  $\text{CuAlO}_2$ -Substrat wiedergegeben. Da die Abscheidung noch aus der Verbindung erfolgte, dient



**Abbildung 6.2:** Oberflächenstruktur von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  auf  $\text{CuAlO}_2$ . Depositionsparameter:  $T_{sub} = 300^\circ\text{C}$ , Rate  $1 \text{ \AA/s}$ ,  $p = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  $d \approx 570 \text{ nm}$ .

hier der Druck während der Deposition als Kontrollparameter, welcher etwa  $p = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  betrug. Vergleichbare Drücke ermöglichten auf ITO und AZO bereits relativ ebene Schichten. Dagegen zeigt sich hier die Bildung nadelförmiger Aggregate, was auf eine nachteilige Konstellation der Grenz- und Oberflächenspannungen von  $\text{CuAlO}_2$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  hindeutet. Die unvollständige Abdeckung der Spitzen des Bismutsulfids scheidet aufgrund der Schichtstruktur zwar aus, dennoch dürfte die Formierung grober, nicht dichtgepackter Kristallite eine erhöhte Shuntichte zur Folge haben.

Die Messung der I-U-Kennlinien an  $\text{CuAlO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Cu}$ -Multilayerstrukturen ergab, dass diese ausnahmslos eine lineare Struktur aufwiesen, eine Photostromdichte ist nicht nachweisbar, damit konnte auch keine offene Klemmenspannung gemessen werden. Der eingeprägte Gesamtstrom blieb weiterhin aufgrund des hohen Serienwiderstandes gering.

Der aus der REM-Aufnahme in Abbildung 6.2 bereits vermutete geringe Shuntwiderstand verhindert damit eine Abführung etwaiger erzeugter Ladungsträger und wirkt zusätzlich zur hohen Rekombinationsrate, welche aus den Photolumineszenzmessungen in Kapitel 5 abgeleitet werden kann.

Sowohl aus den Studien der Morphologie als auch den Transportmessungen muss geschlossen werden, dass eine direkte Deposition von Bismutsulfid auf  $\text{CuAlO}_2$  nicht möglich ist, sondern stattdessen zusätzliche Puffermaterialien erforscht werden müssten.

### 6.1.2 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ mit $\text{SnS}$ und $\text{Cu}_2\text{O}$

Im Rahmen des PINET-Projektes wurden an der TU Darmstadt die p-dotierten Materialien  $\text{SnS}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  hinsichtlich ihrer Eignung zur Integration in eine p-i-n-Solar-

zellenstruktur untersucht.

SnS mit einer Bandlücke von  $E_{G,indir} = 1,0$  eV ( $E_{G,dir} = 1,3$  eV)[92] wurde in den letzten Jahren verstärkt in der Solarzellenforschung untersucht. Bisherige Rekordzellen erreichten unter Ausnutzung des CdS-SnS-Heterokontaktes für eine p-n-Diode Effizienzen von bis zu 2,5%, wobei diese Zellen chemisch abgeschieden wurden [93]. Mit vakuumbasierten Depositionsverfahren wurden bis zum Beginn des PINET-Projektes verhältnismäßig geringe Effizienzen von maximal 0,3% erreicht [94]. Im Verlauf des Verbundprojektes konnte dieser Wert auf 1,42% gesteigert werden [95], die Schichtfolge war dabei AZO/CdS(100nm)/SnS(1,5 $\mu$ m)/Au bei einer Solarzellenfläche von 1 mm<sup>2</sup>.

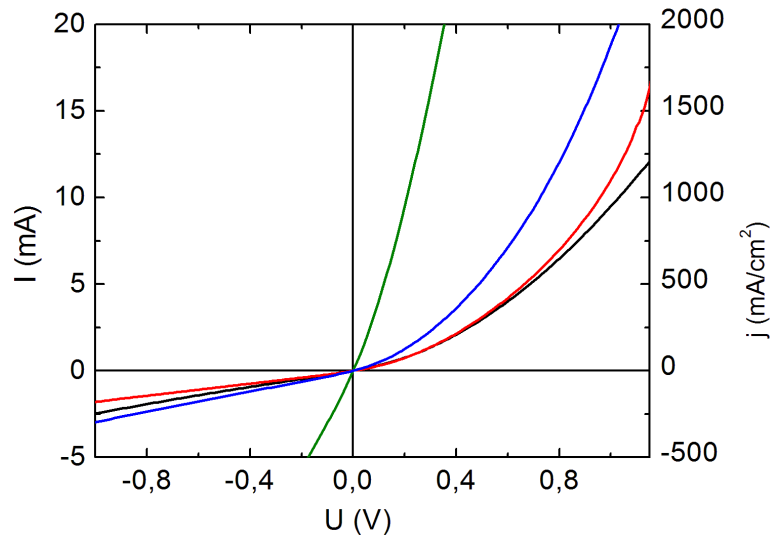
Die Synthese von Cu<sub>2</sub>O durch reaktives Sputtern wurde von den Projektpartnern an der TU Darmstadt in der Vergangenheit bereits weitgehend optimiert [96]. Mit einer Bandlücke von  $E_G = 2,17$  eV [97] liegt es zwar oberhalb des optimalen Bereichs (siehe Abschnitt 1.2.3), dennoch konnten mit Solarzellen auf Basis eines thermisch oxidierten Kupferblechs mit ZnO/AZO-Frontkontakt bereits Effizienzen von 4,08% erreicht werden [98]. Innerhalb des PINET-Projektes wurde dieses Material als möglicher Rückkontakt für p-i-n-Solarzellen mit Cu<sub>2</sub>S-Absorber untersucht, da aufgrund der um etwa 1 eV größeren Bandlücke [99] sowie entsprechender energetischer Lage des Leitungsbandminimums bzw. Valenzbandmaximums ein großer Leitungsbandoffset am p-Rückkontakt zu erwarten ist. Die gesamte Schichtstruktur ist damit AZO/ZnO/Cu<sub>2</sub>S/Cu<sub>2</sub>O/Au. Mittels Photoelektronenspektroskopie der Halbleitergrenzflächen konnte der Leitungsbandoffset zu  $\Delta E_{CB} = 0,7$  eV bestimmt werden [100] und ist damit ausreichend groß, um eine unerwünschte Ladungsdiffusion zu verhindern. Eine identische Struktur soll unter Verwendung von Bismutsulfid als Absorber präpariert werden.

### **Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/SnS-Heterokontakte**

Zur Untersuchung der erreichbaren Effizienzen der auf dem Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/SnS-Heterokontakt basierenden Solarzelle wurde die Schichtfolge AZO/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/SnS/Au deponiert, was der von den Projektpartner deponierten Konfiguration unter Ersetzung von CdS durch Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> entspricht. Vorarbeiten zu einer solcher Struktur sind bislang nicht veröffentlicht worden; der wesentliche Vorteil zur bereits in der Literatur beschriebenen Solarzelle auf Basis des Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PbS-Heterokontaktes besteht darin, dass die maximal erreichbare offene Klemmenspannung nicht durch die relativ kleine Bandlücke des Bleisulfids von  $E_G = 0,5$  eV limitiert ist.

Zur Präparation der Solarzellenstruktur wurden Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Schichten mit einer Dicke von 200 nm an der Depositionsanlage an der Universität Mainz unter Verwendung von AZO/i-ZnO-Substraten bei einer Substrattemperatur von  $T_{sub} = 300^\circ\text{C}$  hergestellt, sodann ausgeschleust und nach Darmstadt gebracht. Am Depositionssystem DAISY-SOL (Darmstädter Integrated System for Solar Cell Research) wurden sie in den Präparationsaufbau für SnS wieder eingeschleust. Dessen Deposition erfolgt ebenfalls durch thermische Verdampfung mittels einer Effusionszelle. Die Herstellungsparameter kristalliner

einphasiger Zinnsulfid-Schichten wurde bereits von den Projektpartnern optimiert [95]. Die Substrattemperatur betrug hierbei  $T_{Sub} = 150^\circ\text{C}$  mit einer Rate von etwa  $1,8 \text{ \AA/s}$ , die gesamte Schichtdicke von SnS etwa  $500 \text{ nm}$ . Im Anschluss daran wurden  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  große Gold-Rückkontakte an einem Sputtercoater deponiert.



**Abbildung 6.3:** I-U-Kennlinien verschiedener Solarzellen mit der Schichtfolge AZO/i-ZnO/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/SnS/Au und Flächen von je  $1 \times 1 \text{ mm}^2$

In Abbildung 6.3 sind verschiedene I-U-Kennlinien von AZO/i-ZnO/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/SnS/Au-Solarzellen dargestellt. Effizienzen konnten hierbei nicht gemessen werden; eine Diodenstruktur ist dennoch erkennbar, wobei sich aus der hohen Stromdichte in Sperrrichtung ein sehr geringer Shuntwiderstand ableiten lässt.

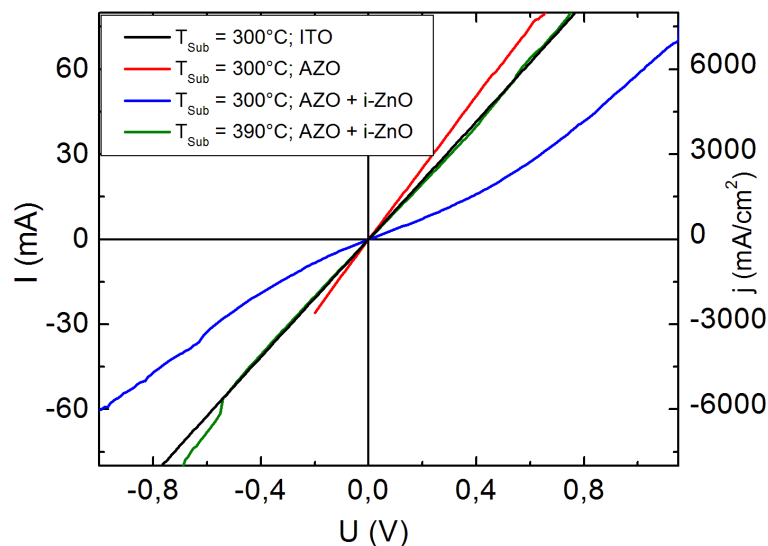
Mögliche Ursache dieser Beobachtung könnte zum einen ein direkter Kontakt zwischen nadelförmigen Bismutsulfidaggregaten und dem Goldrückkontakt sein. Da der ohmsche Kontakt jedoch nicht vollständig ausgeprägt ist, dürfte diese Kurzschlussdichte relativ klein sein. Ein direkter Kontakt zwischen SnS und dem ZnO-Puffer ist eine weitere mögliche Erklärung für die beobachtete Charakteristik, da in diesem Fall zwar kein ohmscher Kontakt, aber dennoch ein geringer Shuntwiderstand zu beobachten wäre [101].

Die Ursache für das vollständige Fehlen eines Photostromes jedoch könnte zum anderen auch in der elektronischen Struktur selbst zu finden sein. Die Austrittsarbeit für an der TU Darmstadt präpariertes SnS liegt bei  $\Phi = 4,6 \text{ eV}$ ; die Austrittsarbeit von Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> konnte innerhalb dieses Projektes nicht zuverlässig gemessen werden, da hierfür eine in-situ-UPS-Anlage benötigt würde. Aus der Literatur sind gemessene Werte von  $4,93 \text{ eV}$  bekannt [102], diese wurden allerdings an der {001}-Oberfläche gemessen und müssen demnach nicht zwangsläufig für polykristallines Material gültig sein. Mit Hilfe von Abschätzungen über die Elektronegativitäten und dem gemessenen Abstand zwischen Leitungsbandunterkante und Fermineau ließe sich ein ähnlicher Wert von  $4,95$

eV ermitteln. Dem steht ein mit UPS gemessener Wert der Austrittsarbeit an den in diesem Projekt deponierten Schichten von  $\Phi = 4,4$  eV gegenüber. Da hierzu die Proben allerdings außerhalb des Vakuums transportiert werden mussten, ist dieser Wert nur bedingt zuverlässig. Folglich ist es nicht ausgeschlossen, dass die Austrittsarbeit des Bismutsulfids gleich oder höher ist als die des Zinnsulfids. Sollte die Bandanpassung gemäß dem Anderson-Modell erfolgen, würden sich damit bei Kontakt Diffusionsspannungen ausbilden, die einem Übergang erzeugter Minoritätsladungsträger über die Grenzfläche entgegenstehen und damit die Erzeugung eines Photostromes verhindern.

### $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ -Heterokontakte

Für die Deposition der  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten wurden AZO, AZO mit intrinsischem ZnO-Puffer sowie ITO als Substrate verwendet. Neben  $T_{sub} = 300^\circ\text{C}$  wurden in Anbetracht der hohen Photolumineszenzausbeute, welche durch die Projektpartner an der Universität Oldenburg für Schichten mit  $T_{sub} = 390^\circ\text{C}$  ermittelt wurden, ebenfalls Schichten bei dieser Temperatur abgeschieden. Die Deposition des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kontaktes erfolgte gemäß der in [100] beschriebenen Vorgehensweise mittels reaktivem RF-Magnetron-Sputtern eines hochreinen Kupfertargets in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Im Anschluss wurden  $1 \times 1$  mm<sup>2</sup> große Goldkontakte in einem Sputtercoater abgeschieden.



**Abbildung 6.4:** I-U-Kennlinien verschiedener Solarzellen mit  $\text{ITO}/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SnS}/\text{Au}$ -Heterokontaktstruktur.

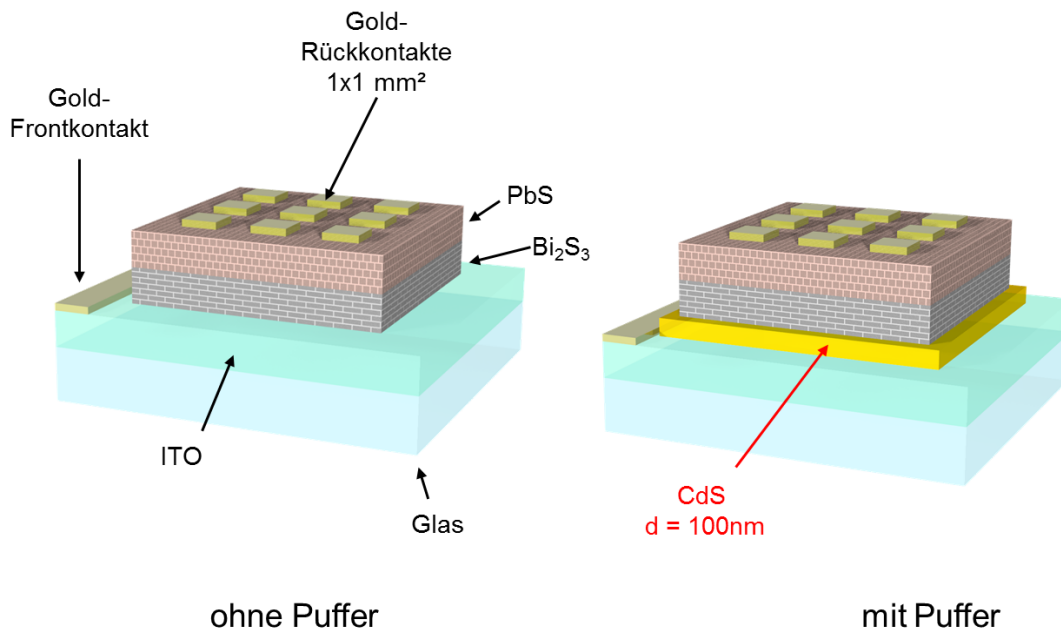
Abbildung 6.4 zeigt die Strom-Spannungskennlinien der verschiedenen Ansätze. Wie bei der Kombination mit SnS ist auch hier keine Effizienz der Solarzellenstrukturen messbar gewesen. Zusätzlich zeigte sich jedoch, dass keine Diodencharakteristik erkennbar ist, sämtliche Solarzellen folglich kurzgeschlossen sind. Die Ursache hierfür ist



aus den Messungen nicht eindeutig erkennbar;  $\text{Cu}_2\text{O}$  bildet mit  $\text{ZnO}$  einen ohmschen Kontakt aus, eine Deposition in Risse und Löcher in der Bismutsulfidschicht ist folglich denkbar. Möglich scheint auch eine unvollständige Abdeckung möglicher nadelförmiger Strukturen auf der Oberfläche des Bismutsulfids. Ausgehend von diesen Ergebnissen und dem komplexen Herstellungsverfahren wurde auf eine weitere Erforschung dieses Ansatzes im Folgenden verzichtet.

### 6.1.3 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ mit PbS

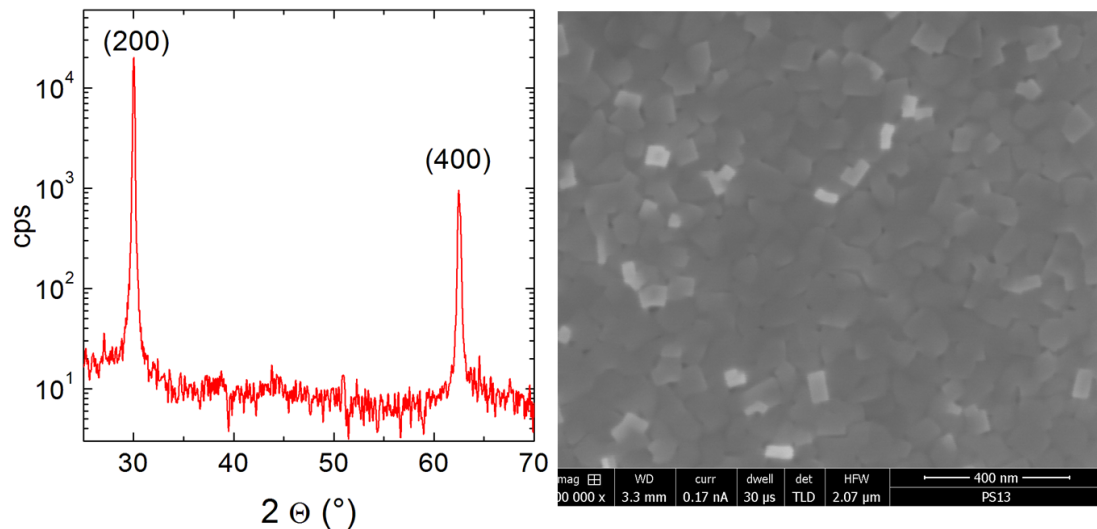
Vor dem Hintergrund bereits publizierter Ergebnisse anderer Forschungsgruppen wurde beschlossen,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  mit p-leitendem PbS zu einer p-n-Diode zu kombinieren. Bislang wurden Solarzellen mit diesem Heterokontakt ausschließlich durch nasschemische Verfahren hergestellt, die Effizienzen betragen dabei maximal 0,5 % [46]; Versuche mit physikalischer Gasphasenabscheidung sind nicht bekannt, so dass ein Verbesserungspotential mit dieser hier verwendeten Methode naheliegt. Aufgrund der geringen Bandlücke des Bleisulfides, für welche verschiedene voneinander abweichende Werte zwischen 0,41 eV [8] und 0,49 eV [46] publiziert wurden, ist die maximal erreichbare Spannung jedoch auf verhältnismäßig geringe Werte limitiert.



**Abbildung 6.5:** Schematische Darstellung von Solarzellenstrukturen auf Basis des  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ -Heterokontaktes; in der rechten Darstellung wird die Einführung eines zusätzlichen CdS-Puffers zur Verbesserung der Kontakteigenschaften verdeutlicht. Die abgebildeten Schichtdicken sind nicht maßstabsgetreu. Die Beleuchtung erfolgt von unten.

Die zunächst projektierte Struktur verwendet im Prinzip die von Moreno-Garcia

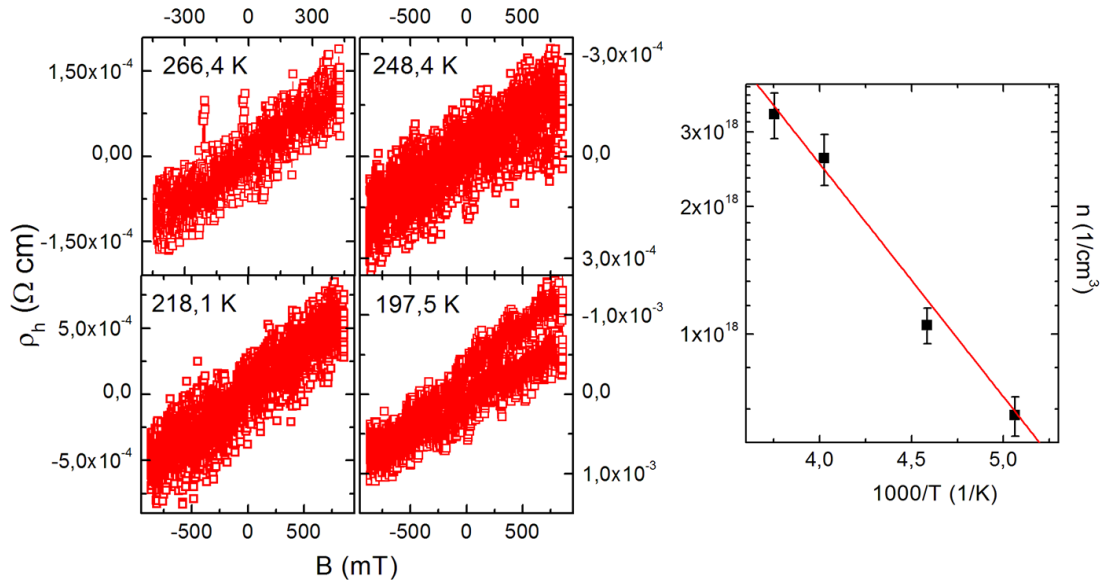
et al. vorgestellte Schichtfolge in Superstratkonfiguration. Vor dem Hintergrund der Ergebnisse aus Kapitel 5 wurde als Substrat jedoch nicht FTO, sondern ITO gewählt. Abbildung 6.5 (links) stellt diese graphisch dar. Einige Vorarbeiten zur Deposition von Bleisulfid mit PVD sind in der Literatur verfügbar. Es konnte gezeigt werden, dass eine stöchiometrische Abscheidung durch Evaporation der Verbindung möglich ist; typische Substrattemperaturen lagen hier im Bereich von 250-300°C [103, 104, 105].



**Abbildung 6.6:** (links) Röntgendiffraktogramm von Bleisulfid auf Glassubstraten, gemessen in der  $\Theta - 2\Theta$ -Konfiguration. Aus den auftretenden Reflexen kann auf eine Textur entlang der (100)-Achse geschlossen werden. (rechts) REM-Aufnahme von Bleisulfid.

Abbildung 6.6 zeigt sowohl das Röntgendiffraktogramm als auch eine morphologische Analyse einer auf Glas abgeschiedenen PbS-Schicht bei einer Substrattemperatur von  $T_{sub} = 250^\circ\text{C}$ . Aus ersterem ist eine deutliche Textur entlang der (100)-Richtung der kubischen PbS-Einheitszelle ableitbar; die Größe der Strukturen kann aus der REM-Aufnahme auf Werte von 50-100 nm abgeschätzt werden. Weiterhin wurden temperaturabhängige Hallmessungen durchgeführt, die eine p-Dotierung nachwiesen. Der unter Verwendung von Gleichung 1.8 bestimmte Abstand zwischen Valenzbandoberkante und Fermienergie ergab sich zu 0,11 eV. Zudem konnte die Raumtemperaturladungsträgerdichte zu  $p = 5,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  berechnet werden. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung zu bereits veröffentlichten Werten für mit PVD deponierte PbS-Schichten [104]. Dagegen konnte die Bandlücke im Verlauf dieses Projektes nicht direkt bestimmt werden, da die verfügbaren Messgeräte sowohl für die Transmission als auch für die Photolumineszenzspektroskopie nicht für den notwendigen Wellenlängenbereich von  $\lambda \approx 2,5 \mu\text{m}$  ausgelegt sind. Eine Überprüfung der Materialqualität und der QFN-Aufspaltung mit letzterer schied aus diesem Grund ebenfalls aus.

Um eine Solarzellenstruktur gemäß 6.5 zu präparieren, wurden auf ITO-Substrate unter Verwendung der Koverdampfung zunächst Bismutsulfidschichten mit einer Dicke

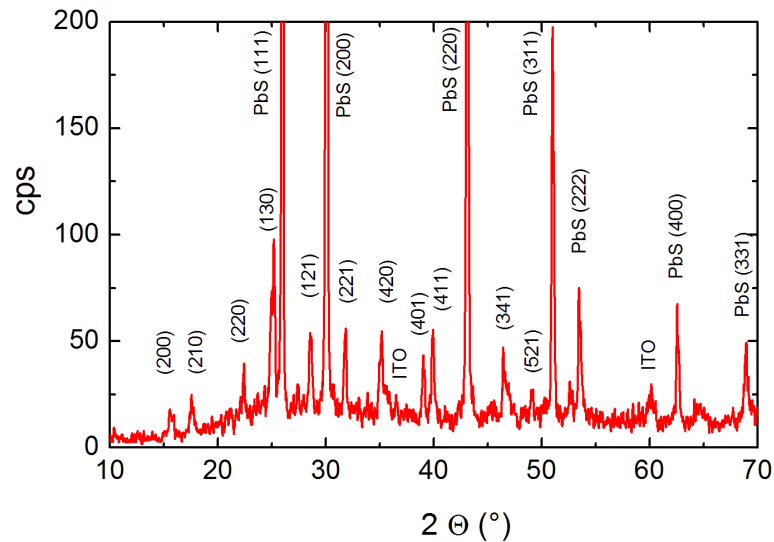


**Abbildung 6.7:** Spezifischer Widerstand von PbS-Dünnschichten bei verschiedenen Temperaturen im  $^4\text{He}$ -Kryostaten (links) und die daraus bestimmten Ladungsträgerdichten in Abhängigkeit von der Temperatur mit angepasster Exponentialfunktion (rechts)

von 100 - 150 nm abgeschieden. Die Dicke wurde vor dem Hintergrund gegenläufiger Tendenzen gewählt: Einerseits ist eine möglichst vollständige Absorption im Bismut-sulfid wünschenswert, andererseits liegt die Grenzfläche, über die die erzeugten Ladungsträger driften müssen, aus Sicht des einfallenden Lichtes hinter der absorbierenden Schicht. Aus der exponentiellen Abnahme der Intensität in der Schicht folgt, dass der Großteil der Elektron-Loch-Paare demnach im vorderen Bereich des Bismut-sulfides entsteht. Der davon nutzbare Anteil ist maßgeblich von der mittleren freien Weglänge der Löcher im  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  bestimmt, welche mit den vorhandenen Messgeräten allerdings nicht spektroskopiert werden kann. Die optimale Schichtdicke als Kompromiss zwischen Eindringtiefe und freier Weglänge ist damit nur abschätzbar und wurde mit Hilfe von Literaturwerten funktionstüchtiger Solarzellen gewählt [42, 45, 46]. Ausgehend von den Analysen aus Kapitel 5 wurden weiterhin Substrattemperaturen von  $T_{\text{sub}} \geq 300^\circ\text{C}$  gewählt sowie Teilchenflussdichten, die nach Abschnitt 5.4 eine Deposition ebener Schichten, welche für eine Mehrschichtstruktur essentiell sind, ermöglichen.

Im Anschluss daran wurde ohne Bruch des Vakuums eine Bleisulfidschicht deponiert, wobei die oben genannten Substrattemperaturen gewählt wurden. Auch hier erfolgte die Auswahl der Schichtdicke aus drei zum Teil gegenläufigen Überlegungen: Einerseits ist zur Verringerung der Rekombination vor Übergang in den Rückkontakt eine möglichst geringe Schichtdicke erstrebenswert. Unter Berücksichtigung der bereits im vorangegangenen Kapitel ausführlich diskutierten Tendenz von Bismut-sulfid, an der Oberfläche Ausscheidungen zu bilden, ist andererseits eine hinreichend dicke Schicht zu deren möglichst vollständiger Abdeckung ratsam. Weiterhin ist der Absorptions-

koeffizient von Bleisulfid ein entscheidender Faktor. In der Literatur sind hierzu verschiedene Werte angegeben, die zwischen  $\alpha_{PbS} = 3,4 \cdot 10^4 (E - 0,41)^{1/2} \text{cm}^{-1}$  [106] und  $\alpha_{PbS} = 4,3 \cdot 10^4 (E - 0,41)^{1/2} \text{cm}^{-1}$  [107] für Photonen mit der Energie  $E$  in eV liegen. Für Photonen mit einer Energie von  $h\nu \leq 1,35$  eV, die aufgrund der Bandlücke von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ausschließlich in PbS absorbiert werden, ergibt sich damit eine Eindringtiefe von  $d \geq 241 - 299$  nm. Für die deponierte Solarzellenstruktur wurden ausgehend von diesen Gegebenheiten Schichtdicken von 600 - 1200 nm gewählt. Abschließend wurden ex-situ  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  große Goldrückkontakte mit einer Schichtdicke von 200 nm aufgesputtert.

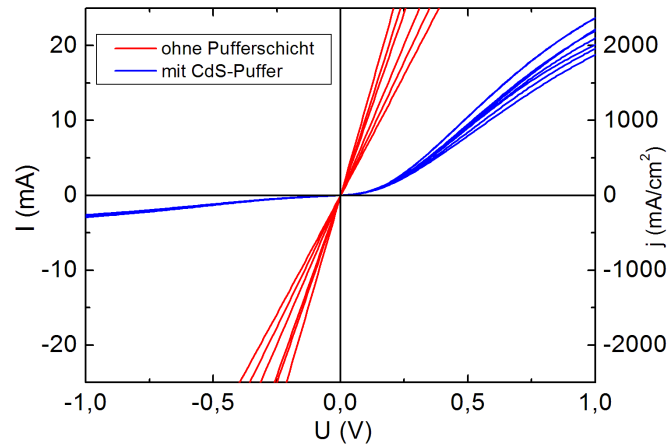


**Abbildung 6.8:** Röntgendiffraktogramm einer Solarzellenstruktur mit der Schichtfolge ITO/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ (150nm)/PbS(600nm). Die Textur der PbS-Schicht zeigt annähernd statistische Wachstumsrichtungen

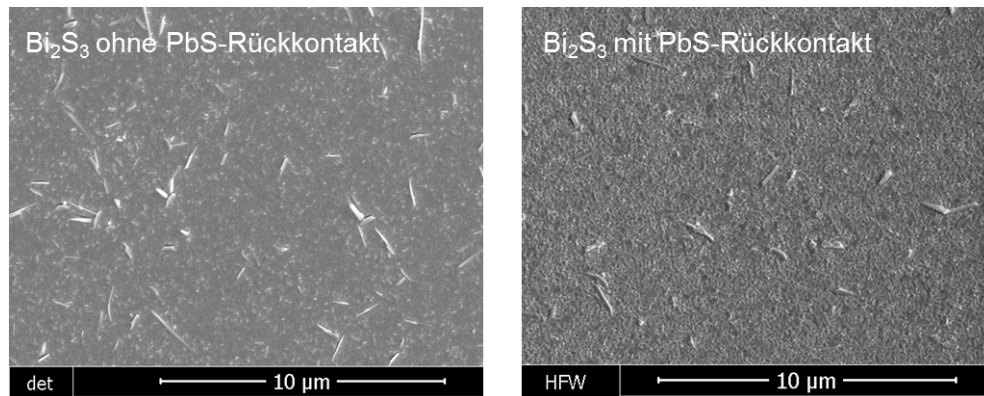
Abbildung 6.8 zeigt ein Röntgendiffraktogramm der Schichtstruktur ITO/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ /PbS. Wie aus den auftretenden Reflexen erkannt werden kann, wächst PbS auf  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  in ausreichend guter Kristallqualität. Die oben beschriebene Textur entlang der (100)-Achse ist hier jedoch nicht detektierbar.

In Abbildung 6.9 sind die aufgenommenen Strom-Spannungskennlinien der Schichtfolge ITO/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ /PbS/Au dargestellt (rote Kurven). Eine lineare und symmetrische Form ist deutlich und lässt eindeutig die Bildung einer hohen Dichte an Kurzschlüssen erkennen, welche einen ohmschen Ladungstransport zwischen Front- und Rückkontakt ermöglichen. Ein Vergleich von REM-Aufnahmen freiliegender Bismutsulfidschichten sowie nach erfolgter Bleisulfid-Deposition (Abbildung 6.10) lässt eine unzureichende Bedeckung nadelförmiger  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Kristallite vermuten, welche nach anschließend erfolgter Au-Deposition mit diesem direkt in Kontakt stehen und dementsprechend die Solarzelle kurzschließen.

Um das Wachstumsverhalten zu verbessern und kontrollierbarer zu machen, war die Einführung eines zusätzlichen Puffermaterials zwischen ITO und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  notwen-



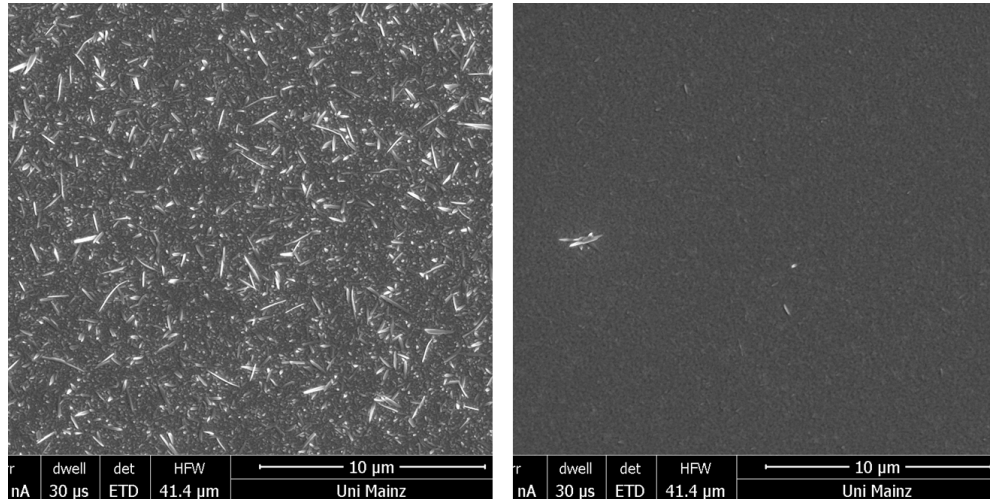
**Abbildung 6.9:** I-U-Kennlinien von Solarzellenstrukturen unter Ausnutzung des  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ -Heterokontaktes direkt auf ITO-Substrat (rot) und mit zusätzlicher CdS-Pufferschicht (blau). Dicke der Schichten:  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  150 nm, PbS 600 nm.



**Abbildung 6.10:** REM-Aufnahme der ITO/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichtfolge ohne und mit zusätzlichem PbS-Rückkontakt.

dig. Infolge der geplanten Anwendung zwischen hochleitendem n-Frontkontakt und n-Absorber in einer Solarzellenstruktur muss das Material ebenfalls eine n-Dotierung und außerdem eine ausreichend große Bandlücke aufweisen, um unerwünschte Absorption zu verhindern. In der Solarzellenforschung hat sich hierfür CdS mit einer Bandlücke von  $E_G = 2,4 \text{ eV}$  [108] als Standardmaterial bewährt. Eine reproduzierbare Deposition dünner CdS-Filme mittels RF-Sputtern ist an der TU Darmstadt etabliert, wodurch für diese Studie qualitativ hochwertige Beschichtungen mit dieser Pufferschicht zur Verfügung standen. Typische Schichtdicken betragen hier zwischen 100 und 180 nm. Die modifizierte Solarzellenstruktur entspricht der in Abbildung 6.5 (rechts) dargestellten. Vorarbeiten zu dieser Schichtfolge sind ebenfalls vorhanden, wobei die Deposition aller Schichten durch chemische Abscheidung aus der Lösung erfolgte. Die maximal erreichte Effizienz war mit  $\eta = 0,22 \%$  allerdings trotz erhöhter  $V_{oc}$  und größerem

Füllfaktor deutlich reduziert, da die Kurzschlussstromdichte um über 70 % reduziert wurde, was dem erhöhten Serienwiderstand sowie einer teilweisen Absorption im CdS geschuldet ist.

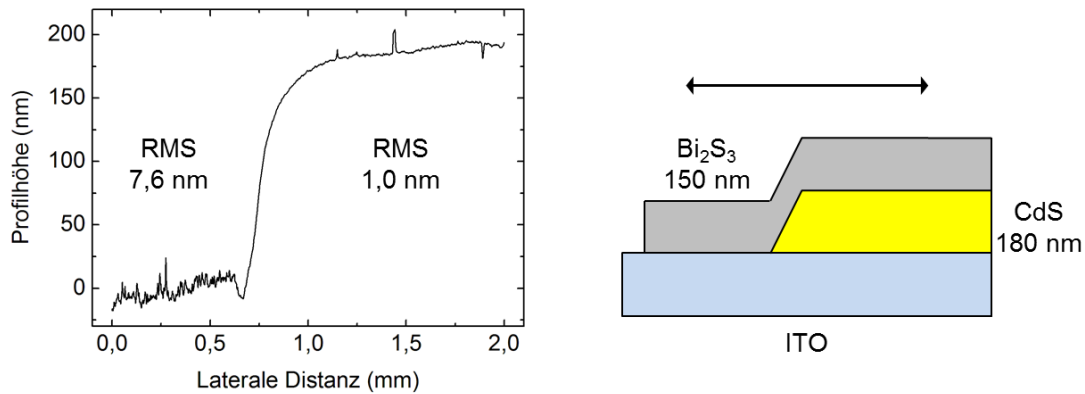


**Abbildung 6.11:** REM-Aufnahmen von Bismutsulfid auf blankem ITO und unter Verwendung einer zusätzlichen CdS-Pufferschicht (vgl. Abb. 6.5). Die Depositionen erfolgten simultan auf einem nur teilweise mit CdS bedeckten Substrat mittels Koevaporation. Depositionsparameter:  $T_{sub} = 300^{\circ}\text{C}$ , Rate  $1 \text{ \AA/s}$ ,  $p(\text{S}_2) = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  (entspricht  $\text{S}_2/\text{Bi}$ -Verhältnis von  $\approx 5:1$ ),  $d \approx 150 \text{ nm}$

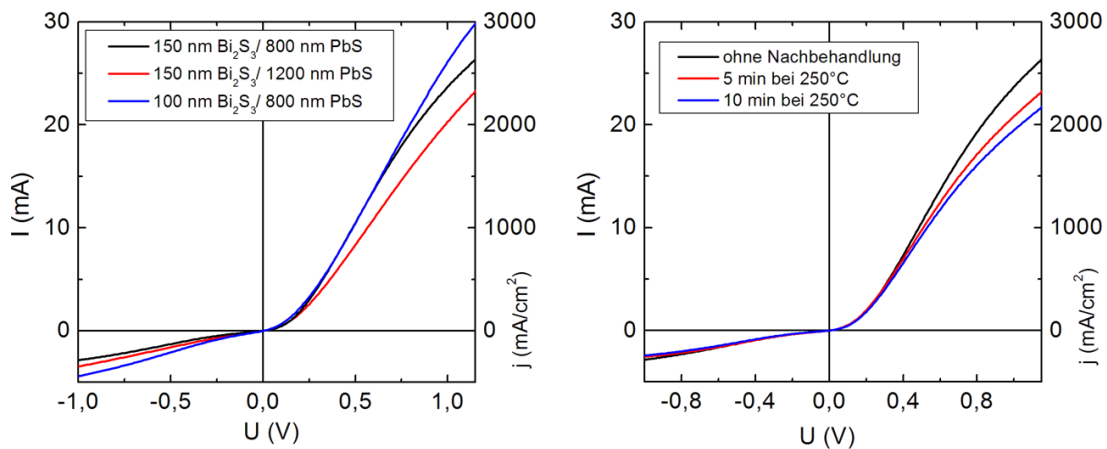
Der Effekt der Pufferschicht auf das Wachstumsverhalten des  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ist mit REM klar erkennbar, die Dichte der Ausscheidungen ist bei ansonsten gleichen Parametern deutlich reduziert (Abbildung 6.11). Gleichwohl sind einzelne Kristallite auf der weitgehend glatten Schicht auch hier zu erkennen. Diese Befunde werden durch Messungen mit Profilometrie an dieser Schicht unterstützt (Abbildung 6.12). Die mittlere quadratische Abweichung vom durchschnittlichen Niveau (RMS) wird durch die Ergänzung um CdS von 7,6 nm auf 1,0 nm reduziert. Die Bildung einzelner besonders hervorstechender Strukturen ist jedoch auch hier nicht vollständig ausgeschlossen.

Wie aus der Darstellung der I-U-Kennlinien in Abbildung 6.9 hervorgeht, können durch die Pufferschicht vollständige Kurzschlüsse der  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Heterokontakte}$  vermieden werden. Jedoch ist kein erzeugter Photostrom messbar. Zudem zeigen die Strukturen weiterhin eine relativ hohe Sperrstromdichte, was auf einen geringen Shuntwiderstand schließen lässt. Um diese offensichtlich nicht funktionstüchtigen Solarzellen zu verbessern, werden verschiedene Maßnahmen zur Abhilfe getestet.

Als erster Parameter wird die Konstellation der Schichtdicken verändert. Wie oben beschrieben, erfolgt deren Wahl als Kompromiss aus verschiedenen gegenläufigen Überlegungen. Zunächst wird die Schichtdicke von Bismutsulfid reduziert, wodurch sich zwar der Anteil der Absorption vermindert, die Anzahl der ins Bleisulfid überführten Löcher jedoch ansteigen sollte. Die Schichtdicke wird in der Folge auf 100 nm verringert.



**Abbildung 6.12:** Profilometriemessungen zum Vergleich des Wachstums bei direkter Abscheidung auf ITO und unter Einführung eines zusätzlichen CdS-Puffers



**Abbildung 6.13:** Modifikationen der I-U-Kennlinien durch Variation der Schichtdicke (links) und Nachbehandlung durch Annealing an Luft bei 250°C (rechts)

Veröffentlichungen von Moreno-Garcia et al. [45, 46] zeigten bereits, dass dieser Wert bessere Ergebnisse gegenüber einer Schichtdicke von 150 nm erbrachte. Des Weiteren wird eine Erhöhung der Dicke des Bleisulfid-Kontaktes auf Werte von 800 und 1200 nm durchgeführt, um die mutmaßlich hohe Shunt-dichte zwischen Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Goldrückkontakt zu vermindern. Wie Abbildung 6.13 (links) zu entnehmen ist, kann auch durch diese Maßnahmen keine photovoltaische Effizienz erzielt werden. Lediglich naheliegende Auswirkungen auf den Serienwiderstand mit der Erhöhung der Schichtdicke sind aus den Kennlinien ablesbar, zudem wird durch eine dünnere Bismutsulfidschicht die Sperrstromdichte erhöht.

Weiterhin wurden die Auswirkungen eines Annealingschrittes getestet. Ziel ist die Ausheilung möglicher Defekte an der Grenzfläche. Die Ergebnisse dieses Vorgehens, dargestellt in Abbildung 6.13 (rechts), zeigten jedoch, dass auf diesem Wege keine Verbesserung der Effizienz erreicht werden kann. Vielmehr war auf eine Erhöhung des

Serienwiderstandes aus einer Verringerung der Stromdichte in Durchlassrichtung zu schließen.

Ein alternativer Nachbehandlungsschritt wurde von Becerra et al. zu Solarzellen auf Basis des  $\text{Bi}_2\text{S}_3/c\text{-Si}$ -Heterokontaktes veröffentlicht [42]. Die  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten wurden dabei ebenfalls im Vakuum deponiert. Zusätzlich wurden diese Schichten durch Annealing bei  $160^\circ\text{C}$  in Formiergas, einer Mischung aus einem Inertgas und Wasserstoff nachbehandelt. Die Effizienz konnte dadurch von  $\eta = 0,5\%$  auf  $\eta = 1,7\%$  gesteigert werden, wofür eine Absättigung etwaiger Defekte durch angelagerte Wasserstoffatome ursächlich sein dürfte. Die entsprechende Reproduktion dieses Prozessschrittes brachte hier allerdings keine Verbesserung, sondern führte vielmehr zu einer deutlich gestiegenen Stromdichte in Sperrichtung.

Da sich bei Untersuchungen mit Photolumineszenzspektroskopie erwiesen hatte, dass erhöhte Substrattemperaturen ein signifikant vermindertes Auftreten von Defektzuständen zur Folge hat, wurde weiterhin die Auswirkung auf die Effizienz bei  $T_{sub} = 360^\circ\text{C}$  und  $T_{sub} = 430^\circ\text{C}$  untersucht. Zwar traten bei diesen Substrattemperaturen mit höherer Wahrscheinlichkeit große, nadel- bis blattförmige Kristallite auf. Die zusätzlich CdS-Pufferschicht konnte deren Dichte jedoch nennenswert reduzieren. Mit diesen veränderten Parametern hergestellte Schichten zeigten jedoch ebenfalls keine messbare Effizienz, lediglich eine deutliche Verminderung des Shuntwiderstands aufgrund dennoch auftretender großer Aggregate war zu beobachten.

Aufgrund des fortgeschrittenen Zeitraums innerhalb des PINET-Projektes wurde auf weitere Optimierungsversuche dieser Solarzellenstruktur verzichtet.

## 6.2 Analyse von Halbleiter-Heterogrenzflächen

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zu Solarzellenstrukturen haben gezeigt, dass im Rahmen dieses Teilprojektes keine photovoltaischen Bauelemente präpariert werden konnten. Eine nähere Untersuchung der in den Mehrschichtsystemen relevanten Grenzflächen wurde in der Folge mit dem Ziel durchgeführt, etwaige Probleme hinsichtlich einer Verwendung zu identifizieren, die sich aus Grenzflächeneigenschaften von Bismutsulfid mit den verwendeten Kontaktpartnern ergeben.

Für die Experimente wurden verschiedene Messapparaturen verwendet. Die Analysen der Bismutsulfid-Dünnschichten auf TCOs wurden in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Felser an der HAXPES-Messstation am Beschleuniger PETRA III am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt. Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit dieses Messaufbaus wurden die Grenzflächen von Bismutsulfid mit Bleisulfid und Cadmiumsulfid dagegen am Standard-XPS-Aufbau an der Universität Mainz unter Verwendung von  $\text{Al-K}\alpha$ -Strahlung spektroskopiert. Die Auswertung der Messungen erfolgte gemäß der in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Vorgehensweise.



### 6.2.1 Grenzflächen von $\text{Bi}_2\text{S}_3$ mit transparenten leitfähigen Oxiden

Die Kontaktfläche von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  mit stark n-dotierten, transparenten Oxiden ist für verschiedene untersuchte Solarzellenstrukturen relevant. Zum einen für das ursprüngliche Ziel des PINET-Verbundprojektes, nämlich die Herstellung einer p-i-n-Struktur mit Bismutsulfid als quasi-intrinsischem Absorber zwischen zwei gegensätzlich dotierten TCOs, zum anderen für die im Teilprojekt untersuchten alternativen Strukturen unter Ausnutzung eines p-n-Heterokontaktes.

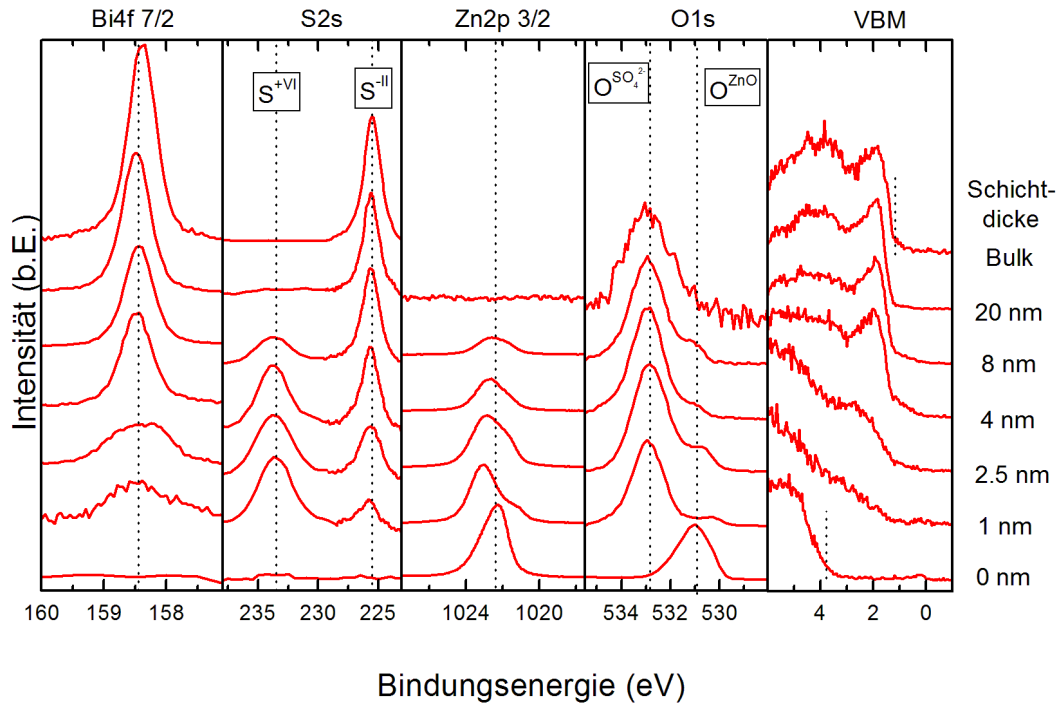
Die Vorgehensweise wurde bei AZO und ITO analog durchgeführt. Mit dem jeweiligen TCO beschichtete Gläser wurden mit Lösungsmitteln gereinigt, zudem mit einem Plasmaverascher unter Sauerstoffatmosphäre von organischen Rückständen befreit. Die Bismutsulfidschichten wurden wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben aus der Verbindung ohne Verwendung des Hot-Wall-Aufsatzes deponiert. Um die Vergleichbarkeit zu den deponierten Solarzellenstrukturen zu gewährleisten, wurde weiterhin eine Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  gewählt. Da Nachbehandlungsschritte erwiesenermaßen keine Vorteile hinsichtlich der Solarzelleneffizienz mit sich brachten, wurde für die Grenzflächenexperimente hierauf verzichtet.

#### Grenzfläche $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AZO}$

Für die Grenzfläche von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und AZO wurden vom IST in Braunschweig zur Verfügung gestellte beschichtete Gläser verwendet. Auf diese wurden Bismutsulfidschichten mit verschiedenen Schichtdicken zwischen 1 nm und 20 nm abgeschieden, des Weiteren wurden Messungen an einer dicken Schicht zur Bestimmung des Abstandes zwischen Valenzbandoberkante und Rumpfniveaus verwendet. Der Kammerdruck während der Deposition lag bei  $p \approx 3 \cdot 10^{-6}$  mbar, die Rate betrug jeweils etwa  $1 \text{ \AA}/\text{s}$ .

In Abbildung 6.14 sind die Spektren der für die Bestimmung der Grenzfläche verwendeten Rumpfniveaus angegeben. Die erwartete Abschwächung des Signals des AZO-Substrates ist zu beobachten, ab einer Schichtdicke von 20 nm sind ausschließlich die Spektren der  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Deckschicht messbar.

Insbesondere beim S2s-Rumpfniveau ist eine deutliche Abweichung von der erwarteten Struktur erkennbar. Neben dem Peak bei  $E_B \approx 225,5 \text{ eV}$ , der sowohl nach in der Literatur angegebenen Werten als auch nach den bisherigen Ergebnissen aus Kapitel 5 eindeutig dem in Bismutsulfid gebundenen Schwefel in der Oxidationsstufe -II zuzuordnen ist, zeigt sich bei  $E_B \approx 233,5 \text{ eV}$  eine weitere Komponente, die bei dünnen Schichten sogar die höhere Intensität aufweist. Das 2s-Niveau elementaren Schwefels liegt bei  $E_B = 228 \text{ eV}$ , folglich kann aus der starken Verschiebung zu höheren Energien auf eine positive Oxidationsstufe geschlossen werden. Die einzige bei der hier verwendeten Präparationsmethode sinnvolle Erklärung für diese Beobachtung ist die Formierung eines Sulfatanions, welche je nach beteiligtem Kation chemische Verschiebungen von 4,5 bis 7 eV erreichen kann. Unterstützt wird diese Annahme durch die Aufspaltung des O1s-Niveaus. Während beim blanken Substrat eine Bindungsenergie von  $E_B \approx 530,8 \text{ eV}$



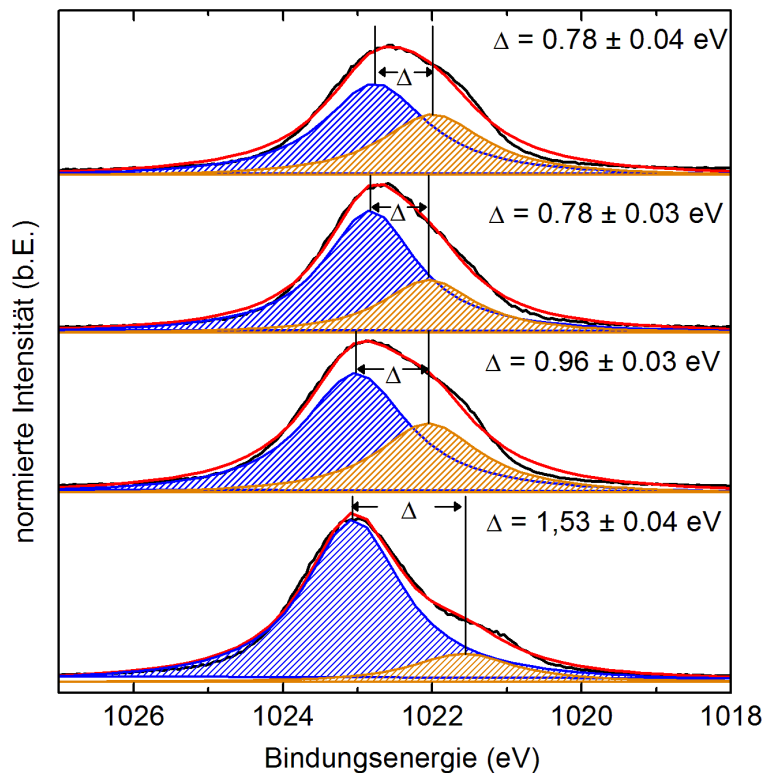
**Abbildung 6.14:** Photoemissionsspektren der Grenzfläche von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und AZO, präpariert durch sukzessives Abscheiden von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  in der angegebenen Schichtdicke auf AZO-Substraten

messbar ist, die sich in guter Übereinstimmung zu anderen bereits an diesen Schichten gemessenen Werten befindet [101], zeigt sich bei Deposition von Bismutsulfid eine zweite Komponente, die gegenüber der ersten um etwa 2 eV zu einer Bindungsenergie von  $E_B \approx 532,8$  eV verschoben ist. Die O1s-Niveaus in verschiedenen Sulfaten zeigen vergleichbare Abweichungen. Die Bildung eines oder mehrerer Sulfate in der Grenzfläche hat somit höchstwahrscheinlich stattgefunden.

Von Interesse ist im Folgenden, welches der beiden zur Verfügung stehende Metalle die kationische Komponente in den Sulfaten bildet. Die hypothetisch auftretenden Verbindungen sind in diesem Fall  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{ZnSO}_4$ . Im Fall des Bismuts beträgt die Aufspaltung der Bindungsenergie der Bi4f-Rumpfniveaus zwischen Sulfid und Sulfat  $E_{B,\text{Bi4f}}(\text{Bi}_2\text{S}_3) - E_{B,\text{Bi4f}}(\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3) = -2,3$  eV [74]. Für Zink ist je nach Quelle eine Differenz von  $E_{B,\text{Zn2p}}(\text{ZnO}) - E_{B,\text{Zn2p}}(\text{ZnSO}_4)_3 = 0,6$  eV [109, 110] - 1,3 eV [111, 70, 110] angegeben.

In den Bi4f-Spektren ist eine zusätzliche Komponente nicht detektierbar. Gleichwohl ist eine teilweise Formierung von Bismutsulfat in geringer Konzentration, deren Beitrag zum Spektrum nicht detektierbar wäre, nicht prinzipiell ausgeschlossen. Die Ergebnisse des S2s- und des O1s-Rumpfniveaus sind hierbei widersprüchlich, da ein dem Sulfat-

Anion zuzuordnender Peak bei ersterem nicht mehr erkennbar ist, jedoch die Sauerstoff-Komponente einen messbaren, wenn auch mit einer schwachen Intensität behafteten Sulfatanteil aufweist. Da die Proben allerdings vor der Messung bereits an Luft waren, ist eine oberflächliche Reaktion nach der Deposition mit dem Luftsauerstoff ebenfalls eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung.

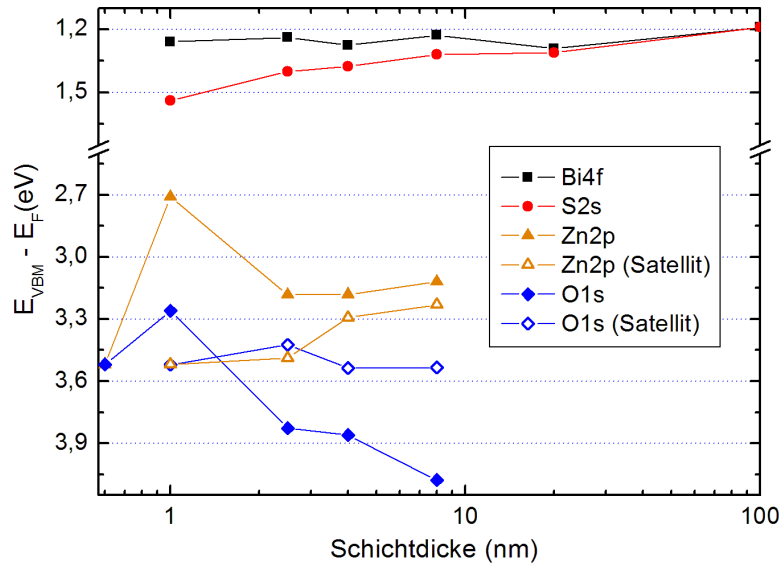


**Abbildung 6.15:** Aufspaltung des Zn2p-Rumpfniveaus durch Abscheidung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  auf einem AZO-Substrat bei verschiedenen Schichtdicken. Dargestellt sind zum einen die gemessene Intensität (schwarz) sowie eine Fitkurve (rot) mit zwei Komponenten, die sich mutmaßlich Zinksulfat (blau) und Zinkoxid (orange) zuordnen lassen

Eindeutiger verhält sich die Situation bei Betrachtung des Zn2p-Rumpfniveaus. Das Substrat zeigt hier einen asymmetrischen Peak bei 1022,2 eV, welcher ebenfalls den Erwartungen entspricht [101]. Unter Einfluss der schwefelhaltigen Deckschicht bildet sich hierbei eine Doppelpeakstruktur aus, die sich aufgrund der geringen Aufspaltung jedoch stark überlagert.

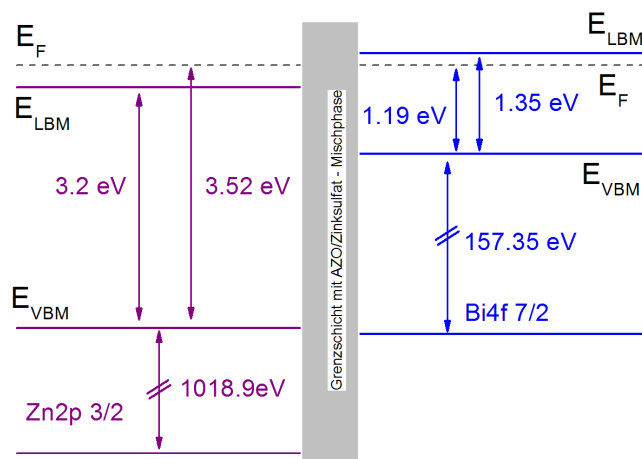
Abbildung 6.15 zeigt, inwiefern sich das Spektrum des Zn2p-Rumpfniveaus als Überlagerung zweier Komponenten mit unterschiedlicher Intensität und Position ergibt. Zwei Aspekte sind hier besonders auffällig: Zum einen ist der Abstand zwischen den Peaks nicht konstant. Von anfänglich 1,5 eV reduziert sich dieser auf 0,78 eV, bevor das Signal des Substrates nicht mehr detektierbar war. Zum anderen ist das Verhältnis der Peakfläche, welches der stöchiometrischen Relation der beiden unterschiedlich gebundenen

Zinkatome entspricht, nicht mit der Schichtdicke und damit mit der Menge des auf dem Substrat eingebrachten Schwefels korreliert.



**Abbildung 6.16:** Verschiebung der Rumpfniveaupositionen an der Grenzfläche von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und AZO, bezogen auf die Valenzbandmaxima der jeweiligen Reinmaterialien

Da die adsorbierte Bismutsulfidschicht nach den vorliegenden Ergebnissen nicht mit Bismutsulfat gemischt ist, ist eine Bestimmung der Bandverbiegung prinzipiell möglich. Aus den vorliegenden Positionen der Rumpfniveaus lässt sich schließen, dass die Position von Leitungs- und Valenzband näherungsweise konstant bleibt.



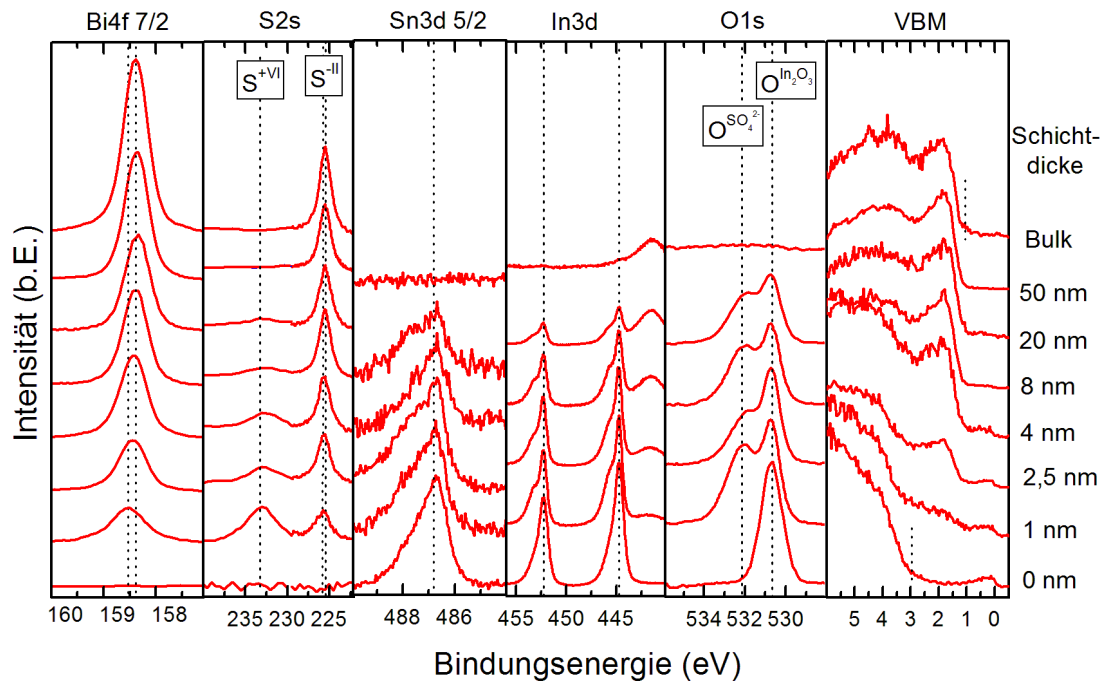
**Abbildung 6.17:** Bandverlauf an der Grenzfläche von AZO und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$

Unter Verwendung der mit Absorptions-/Transmissionsmessung sowie mit Photolumineszenz bestimmten Bandlücke für  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  lässt sich das in Abbildung 6.17 dargestellte Bandschema zeichnen. Die Lage der Valenzbandmaxima wurde hierbei durch die

Extrapolation der Valenzbandoberkante bestimmt, bei AZO liegt das Leitungsbandmaximum aufgrund der hohen Deposition unterhalb des Fermi-niveaus und wurde analog ausgewertet.

Generell dient die Kontaktfläche  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AZO}$  der Abführung negativer Ladungen, die im Bismutsulfid selbst bzw. in einem etwaigen p-Kontaktpartner erzeugt wurden, durch Übergang vom Leitungsband des Bismutsulfids in dasjenige des Aluminiumzinkoxids. Eine diesen Prozess behindernde Anhebung der Bänder ist zumindest nicht zu beobachten. Allerdings ist aufgrund der Mischphase an der Grenzfläche mit einer hohen Dichte an Defektzuständen zu rechnen, die als Rekombinationszentren wirken können.

### Grenzfläche $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ITO}$

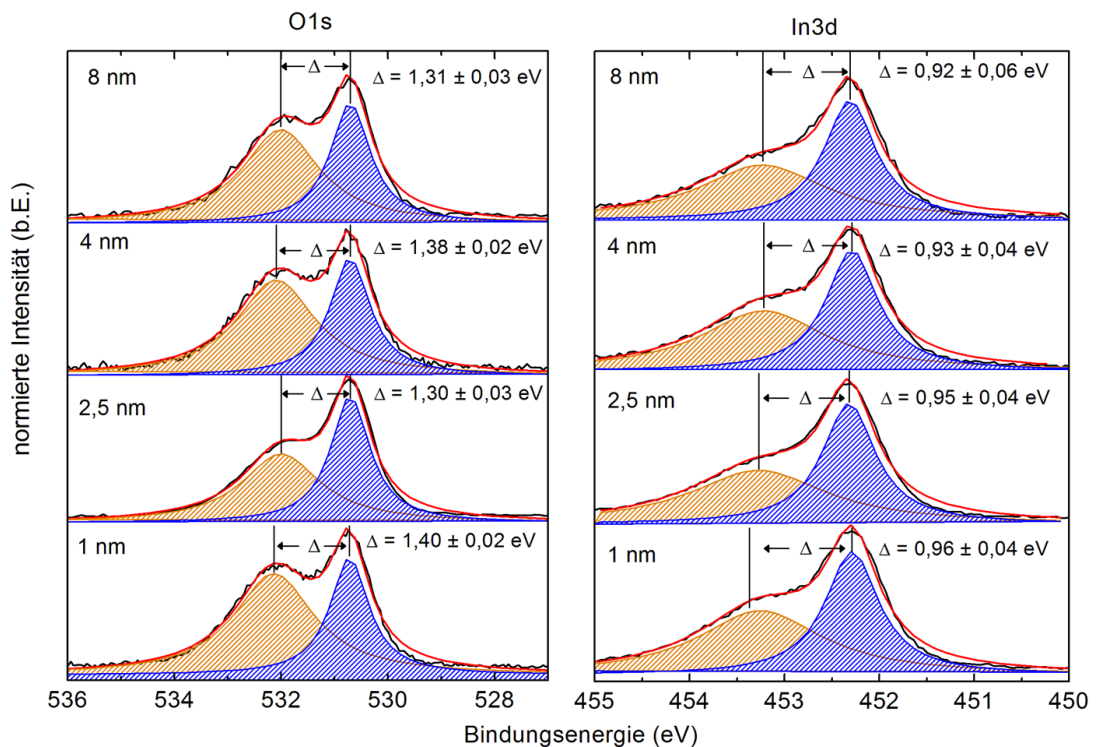


**Abbildung 6.18:** Photoemissionsspektren der Grenzfläche von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und ITO, präpariert durch sukzessives Abscheiden von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  in der angegebenen Schichtdicke auf ITO-Substraten. Zu beachten ist, dass sich die In3d-Niveaus in unmittelbarer Nähe zu den Bi4d-Niveaus befinden und mit diesen teilweise überlappen (am niederenergetischen Ende zu erkennen)

Um die Bandanpassung von Bismutsulfid mit ITO zu bestimmen, wurden Substrate des Herstellers Solaronix mit einem Flächenwiderstand von  $10 \Omega/\square$  verwendet. Die Abscheidung erfolgte parallel zu den Dünnschichten auf AZO, somit sind Rate, Substrattemperatur und Depositionsdruck identisch. Zusätzlich war eine Schicht mit 50 nm

Bismutsulfid vorhanden (diese wurde auf AZO zwar auch abgeschieden, jedoch wegen beschränkter Zeit am HAXPES-Messplatz nicht mehr vermessen). Der Vergleich mit einer dicken Schicht erfolgt analog zum letzten Abschnitt. Abbildung 6.18 zeigt die Spektren der relevanten Rumpfniveaus.

Das bereits bei der Grenzfläche  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AZO}$  beobachtete Verhalten zeigt sich in vergleichbarer Form auch hier. Der S2s-Peak besitzt ebenfalls eine zweite Komponente, hier bei  $E_B \approx 233,5$  eV. Anders als bei der oben beschriebene Grenzfläche ist diese allerdings nur für sehr dünne Deckschichten dominant. Da mit ITO ebenfalls ein oxidisches Substrat vorliegt, ist auch hier von der Bildung von Sulfatanionen auszugehen. Wiederum wird dies gestützt durch die Spektren des O1s-Niveaus, welches eine Doppelpeakstruktur mit einer Aufspaltung zwischen 1,3 eV und 1,4 eV aufweist (Abbildung 6.19 [links]). Es ist zu erkennen, dass die einem Sulfat zuzuordnende Komponente bei weitem nicht die Dominanz wie im Falle der  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AZO}$ -Grenzfläche aufweist.



**Abbildung 6.19:** Aufspaltung des O1s- und des In3d-Rumpfniveaus durch Abscheidung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  auf einem ITO-Substrat bei verschiedenen Schichtdicken. Dargestellt sind zum einen die gemessene Intensität (schwarz) sowie eine Fitkurve (rot) mit zwei Komponenten, die Indiumsulfat (orange) und Indiumoxid (blau) entsprechen

Ebenso wie oben diskutiert stellt sich hier die Frage, ob die Bildung des Sulfates vom Substrat oder von der deponierten Schicht ausging. Im Bi4f-Niveau in Abbildung 6.18 ist ausschließlich eine Verschiebung des Signals zu geringeren Bindungsenergien zu beobachten, eine Veränderung der Peakform ist nicht auszumachen. Bei den metalli-

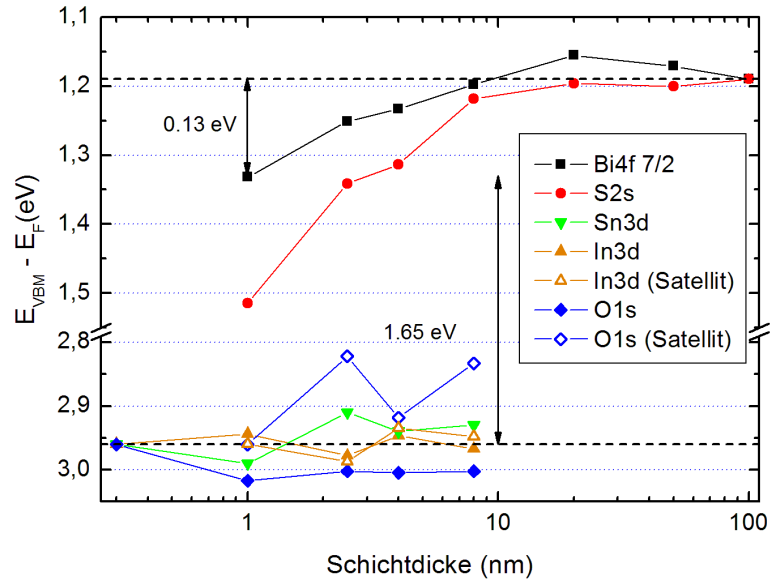
schen Konstituenten des ITO-Substrates zeigt sich qualitativ dagegen eine Veränderung der spektralen Form. Im Falle des Sn3d-Niveaus war die Intensität aufgrund des geringeren Zinngehaltes im Substrat, welcher nur 5% der Indium-Stoffmenge beträgt, jedoch zu schwach, um quantitative Aussagen machen zu können. Bei Indium dagegen lässt sich zuverlässig die Position eines zweiten Rumpfniveaus mit einem Abstand von 0,92 - 0,96 eV ermitteln (Abbildung 6.19 rechts), wobei die Abweichungen jeweils innerhalb der einzelnen Fehlertoleranzen liegen. Zu beachten ist hierbei, dass für die Bestimmung der Aufspaltung das  $\text{In}3d_{3/2}$ -Niveau anstelle des  $\text{In}3d_{5/2}$ -Niveaus verwendet wurde, da letzteres teilweise mit dem  $\text{Bi}4d_{3/2}$ -Niveau überlagert, was die Anpassung einer Fitfunktion erschweren würde. Die in der Literatur angegebenen Werte für  $\text{In}3d_{5/2}$  wurden entsprechend um die Spin-Bahn-Aufspaltung von 7,54 eV [58] korrigiert. Für  $\text{In}_2\text{O}_3$  sind Bindungsenergien von  $E_{B,\text{In}3d_{5/2}} = 444,3 - 444,9$  eV gegeben [70, 112, 113, 114, 115, 116], für das hier betrachtete  $\text{In}3d_{3/2}$ -Niveau entsprechend  $E_{B,\text{In}3d_{3/2}} = 451,8 - 452,4$  eV, was der in Abbildung 6.19 blau dargestellten Komponente entspricht. Die mutmaßlich in der Grenzfläche entstandenen Sulfate sind Zinnsulfat ( $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ ) und Indiumsulfat ( $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Quantitative Aussagen konnten für ersteres nicht gemacht werden, für letzteres sind keine chemischen Verschiebungen der In3d-Niveaus veröffentlicht. Vor dem Hintergrund der Ergebnisse für die Sauerstoff- und Schwefel-Rumpfniveaus sowie der mit anderen Sulfaten vergleichbaren Bindungsenergie-differenz ist eine Zuordnung der zweiten Komponente zu Indiumsulfat bei  $E_B \approx 453,4$  eV durchaus gerechtfertigt.

Ähnlich wie bei der Grenzfläche mit AZO ist auch hier zu beobachten, dass das Verhältnis der Peakflächen nicht mit der deponierten Materialmenge korreliert ist. Dies gilt sowohl für die O1s- als auch für die In3d-Niveaus, jedoch sind die Unterschiede im Gegensatz zur  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AZO}$ -Grenzfläche deutlich geringer ausgeprägt.

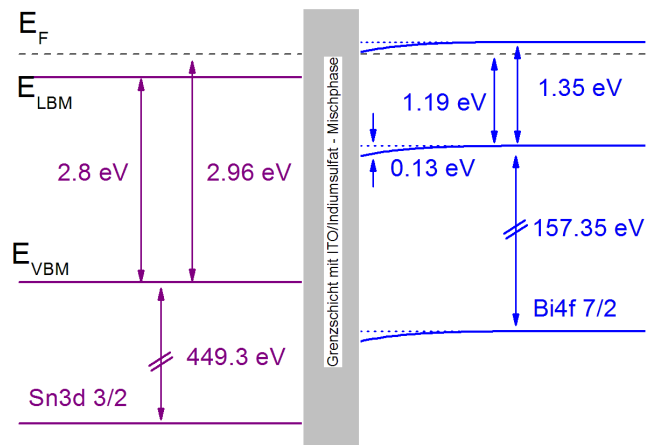
Die aus den Spektren gewonnenen Positionen der Rumpfniveaus und deren Verschiebung bei zunehmender Schichtdicke sind in Abbildung 6.20 gezeigt. Die Konsequenzen der chemischen Reaktion an der Grenzfläche treten analog zu den im vorausgegangenen Abschnitt an der  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AZO}$ -Grenzfläche diskutierten auf. Anders als bei dieser ist allerdings eine deutliche Bandverbiegung des Bismutsulfids zu größeren Bindungsenergien hin zu beobachten (Abbildung 6.21), welche an der Grenzfläche eine in Richtung des positiven Kontaktes gerichtete Driftspannung für etwaige erzeugte Löcher zur Verfügung stellt. Dennoch ist auch hier durch das Phasengemisch aus Oxiden und Sulfaten an der Grenzfläche mit hohen Defektdichten und damit Grenzflächenrekombination zu rechnen.

### Diskussion der Ursachen der chemischen Grenzflächenreaktionen und daraus abzuleitende Konsequenzen

Berücksichtigt man, dass die Formierung von Sulfatanteilen ausschließlich in der Grenzfläche zwischen Bismutsulfid und den TCOs auftritt, kann ausgeschlossen werden, dass



**Abbildung 6.20:** Verschiebung der Rumpfniveaupositionen an der Grenzfläche von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und ITO, bezogen auf die Valenzbandmaxima der jeweiligen Reinmaterialien



**Abbildung 6.21:** Bandverlauf an der Grenzfläche von ITO und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$

die Verbindung von Schwefel mit Sauerstoff auf eine Reaktion des evaporierten Materials mit Restgasen in der Kammer zurückzuführen ist. In einem solchen Fall müsste sich in jeder analysierten Schicht eine ähnliche Peakaufspaltung für die Schwefelniveaus zeigen. Die einzig verbleibende Quelle ist damit eine Sauerstoffemission aus den Substraten selbst.

Zwei Aspekte fielen bei beiden Grenzflächenexperimenten auf. Zum einen konnte aus den Messdaten keine Bildung von Bismutsulfat abgeleitet werden, zum anderen waren die Verhältnisse von Sulfaten zu Oxiden nicht mit der Schichtdicke korreliert. Diese Ergebnisse lassen nur den Schluss zu, dass die Sulfatbildung bereits abgeschlossen



war, bevor die eigentliche Deposition stattfand. Der an der Reaktion beteiligte Schwefel entstammt somit nicht dem direkten Teilchenstrahl aus der Effusionszelle, sondern vielmehr der auch vor der Deposition bereits bestehenden Gasphase aus verschiedenen Schwefelallotropen. Der unterschiedliche Grad der Reaktion ließe sich damit als eine Folge der Verweildauer in der S<sub>2</sub>-Atmosphäre erklären. Die Zeit zwischen Erreichen der Zieltemperatur und Beginn des Depositionsprozesses war nicht konstant, sondern wurde zum Beispiel durch Kontrolle der Depositionsraten verzögert.

Eine Erklärung für die Entstehung der Sulfate ist in der ausgeprägteren thermodynamischen Stabilität zu finden. Vergleicht man Zinkoxid und das unter Schwefeleinwirkung gebildete Zinksulfat, so steht der Bildungsenthalpie des ersteren mit  $\Delta_F H^0(\text{ZnO}) = -348,0 \text{ kJ/mol}$  eine deutlich größere beim Sulfat von  $\Delta_F H^0(\text{ZnSO}_4) = -982,8 \text{ kJ/mol}$  [117] gegenüber. Die Bildungsenthalpie des Schwefels ist mit  $\Delta_F H^0(\text{S}_2) = -425,3 \text{ kJ/mol}$  angegeben [118]. Aufgrund der Tendenz von Zinkoxid, unter Erhitzung Sauerstoff aus dem Kristallgitter abzugeben, steht dieser ebenfalls für eine Verbindung zur Verfügung.

Die in ITO vorliegenden Oxide In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SnO<sub>2</sub> sind mit  $\Delta_F H^0(\text{In}_2\text{O}_3) = -931,56 \text{ kJ/mol}$  [119] und  $\Delta_F H^0(\text{SnO}_2) = -581,0 \text{ kJ/mol}$  [117] zwar stabiler als Zinkoxid, aber dennoch geht die Formierung der Sulfate aufgrund der höheren Bildungsenthalpien von  $\Delta_F H^0(\text{In}_2(\text{SO}_4)_3) = -4077,0 \text{ kJ/mol}$  [120] und  $\Delta_F H^0(\text{Sn}(\text{SO}_4)_2) = -1646 \text{ kJ/mol}$  [121] mit einer deutlichen Energieverringern einher.

Um die hier geschilderten Probleme zu umgehen, sind verschiedene alternative Wege möglich.

- Durch Verringerung der Substrattemperatur könnte die Reaktivität der oxidischen Oberflächen reduziert werden. Vor dem Hintergrund der Ergebnisse aus Kapitel 5 ist eine nennenswerte Reduzierung der Substrattemperatur während der Deposition allerdings suboptimal.
- Eine weitere Möglichkeit stellt die bereits in Abschnitt 6.1 zusätzlich eingeführte CdS-Pufferschicht dar. Diese wäre einerseits gegenüber einer S<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre inert, andererseits wird dadurch wie gezeigt die Morphologie entscheidend verbessert und damit die Wahrscheinlichkeit von Kurzschlüssen deutlich vermindert.
- Schließlich könnte die Umkehrung der Schichtstruktur Abhilfe schaffen. Die in diesem Projekt gezeigte Herangehensweise betrachtet aufgrund der technischen Möglichkeiten ausschließlich die Deposition von Bismutsulfid auf TCO-beschichteten Gläsern. Prinzipiell ist jedoch auch möglich, Bismutsulfid auf ein p-dotiertes Substrat zu deponieren und dann bei entsprechender Substrattemperatur TCOs aufzusputtern. Unwägbarkeiten hierbei sind allerdings zum einen Grenzflächenreaktionen mit dem Rückkontakt und zum anderen eine mögliche Reaktion des Bismutsulfids mit dem Sauerstoff während der TCO-Deposition. Sollte bei der

erfolgreichen Umsetzung des ursprünglichen p-i-n-Konzeptes als p-TCO wie geplant  $\text{CuAlO}_2$  verwendet werden, ist eine derartige Depositionsreihenfolge unvermeidlich, da dieses mit seiner Präparationstemperatur von etwa  $600^\circ\text{C}$  [89] weit oberhalb der Zersetzungstemperatur von Bismutsulfid liegt.

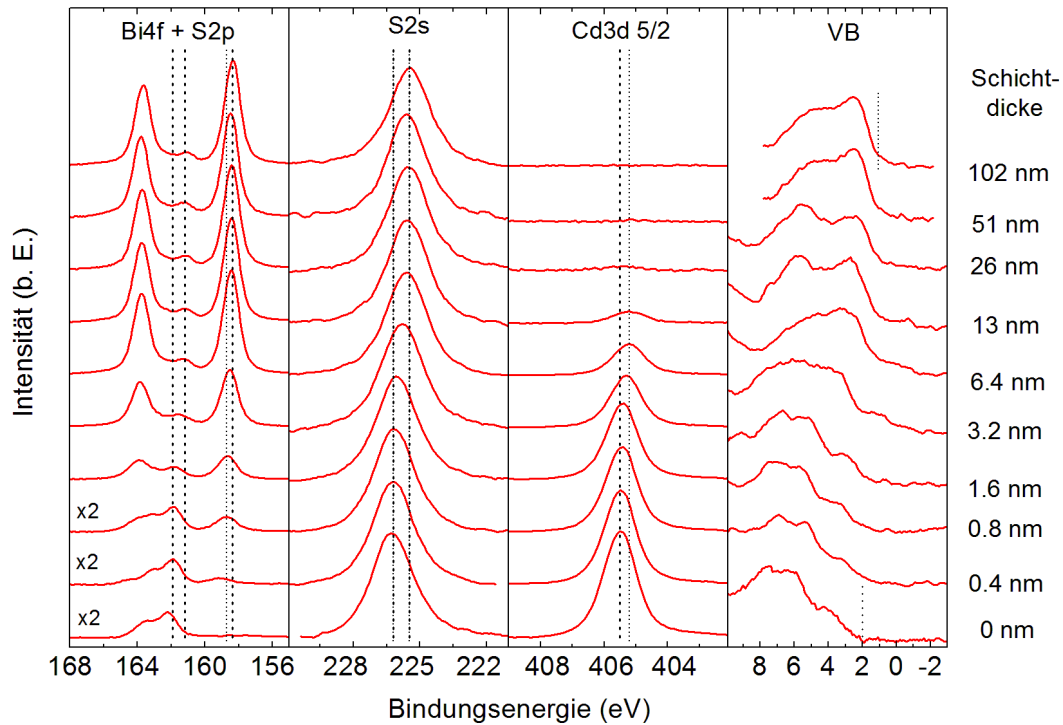
### 6.2.2 Grenzfläche von $\text{Bi}_2\text{S}_3$ und CdS

In Abschnitt 6.1.3 konnte bereits gezeigt werden, dass eine zusätzliche Pufferschicht das Wachstumsverhalten von Bismutsulfid entscheidend verbessert und durch die verringerte Rauigkeit der Oberfläche die Wahrscheinlichkeit für Kurzschlüsse reduziert wird. Vor dem Hintergrund der oben beschriebenen Grenzflächenreaktionen von leitfähigen Oxiden mit der bei Depositionen herrschenden schwefelhaltigen Atmosphäre gewinnt die Verwendung eines CdS-Puffers eine zusätzliche Bedeutung. Dennoch konnten, wie bereits gesehen, auch hiermit keine effizienten Solarzellen präpariert werden. Von daher ist die Grenzfläche CdS/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$  im Hinblick auf die Identifizierung einer möglichen Ursache für die beobachteten Effekte von besonderem Interesse.

Die von den Projektpartnern aus Darmstadt zur Verfügung gestellten CdS-beschichteten ITO-Gläser wurden für diese Probenreihe als Substrate verwendet. Anders als bei den Experimenten zu den  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ /TCO-Grenzflächen wurden die  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Dünnschichten hier mittels Koevaporation wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben deponiert. Die Substrattemperatur wurde mit  $T_{sub} = 300^\circ\text{C}$  analog zu den bisherigen Grenzflächenexperimenten gewählt, die Gesamtdpositionsrate wurde auf etwa  $1 \text{ \AA}/\text{s}$  gesetzt. Der Druck während der Deposition lag bei  $p_{\text{S}_2} \approx 7,0 - 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ , was sich mit Gleichung 3.1 in ein Ratenverhältnis von Bi zu  $\text{S}_2$  von 5,0 - 5,8 umrechnen lässt.

Die aufgenommenen XPS-Spektren der verschiedenen Schichten sind in Abbildung 6.22 dargestellt. Zur Auswertung der Bandverbiegungen werden das  $\text{Bi}4f_{7/2}$ -Niveau von Bismut und das  $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Niveau von Cadmium verwendet, des Weiteren die beiden Schwefelniveaus  $\text{S}2p_{3/2}$  und  $\text{S}2s$ , wobei ersteres aufgrund der teilweisen Überlagerung mit  $\text{Bi}4f$  nur bedingt aussagekräftig ist. Da sowohl Substrat als auch Adsorbat Sulfide sind, ergeben sich die detektierbaren Photoemissionssignale des Schwefels als Überlagerung aus den jeweiligen Beiträgen der beiden Verbindungen. Aufgrund der verhältnismäßig geringen Differenzen der Bindungsenergien des Schwefels in  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und CdS (für  $\text{S}2p_{3/2}$  161,2 eV zu 161,7 eV [122]) liegt der Abstand der Maxima unterhalb der Auflösung des Messaufbaus, eine Aufspaltung dürfte von daher schwierig zu erkennen sein. Die gemessenen Spektren können daher nur in Verbindung mit entsprechenden Verschiebungen der Metall-Rumpfniveaus interpretiert werden.

Wie zu erkennen ist, sind außer den Verschiebungen und Veränderungen der Intensitäten keine Modifikationen der Peakformen erkennbar; chemische Reaktionen an der Grenzfläche können damit ausgeschlossen werden. Es ist weiterhin gut zu erkennen, dass sowohl das  $\text{Bi}4f$ - als auch das  $\text{Cd}3d$ -Rumpfniveau bei steigender Bedeckungsdicke zu geringen Bindungsenergien schieben. Die quantitativen Auswertungen durch An-

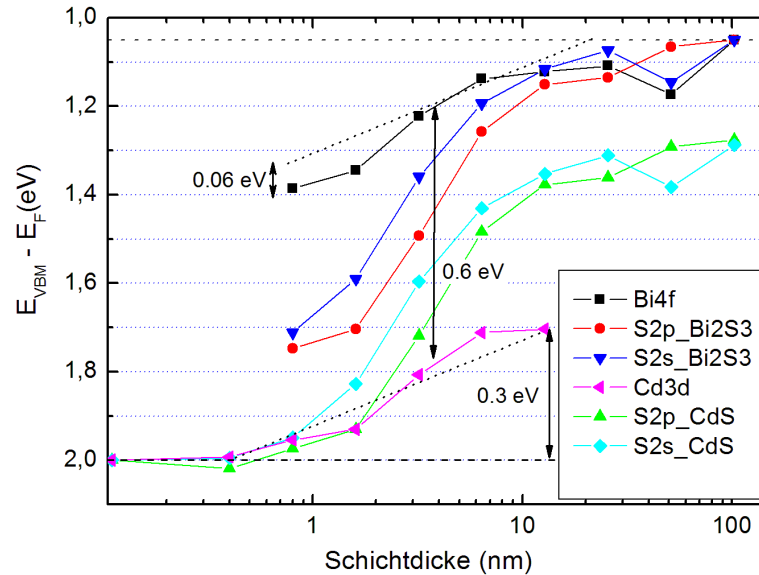


**Abbildung 6.22:** Photoemissionsspektren der Grenzfläche von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und CdS, präpariert durch sukzessives Abscheiden von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  in der angegebenen Schichtdicke auf CdS-Substraten

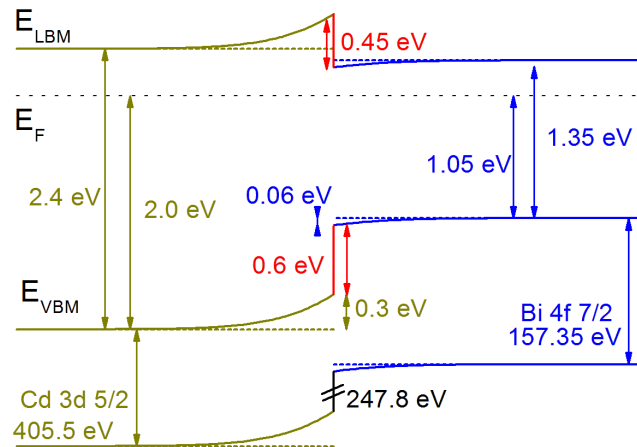
fiten der Pseudo-Voigt-Kurven sind in Abbildung 6.23 in Bezug auf die jeweiligen Valenzbandmaxima von  $E_{VBM}(\text{CdS}) = 2,0 \text{ eV}$  und  $E_{VBM}(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 1,05 \text{ eV}$  gezeigt.

Die Ergebnisse lassen auf eine asymmetrische Bandverbiegung an der Grenzfläche schließen. Leitungs- und Valenzband des Cadmiumsulfids biegen sich um insgesamt 0,3 eV nach oben, der Bismutsulfid-Deckschicht ist dagegen nur eine relativ kleine Bandverbiegung von 0,06 eV zuzuordnen. Die Positionen der Schwefelniveaus sind ebenfalls eingezeichnet und verdeutlichen nochmals die Problematik der Zuordenbarkeit dieser Signale.

Unter Zuhilfenahme der Literaturwerte für die Bandlücke von  $E_G = 2,4 \text{ eV}$  für CdS und der bereits ermittelten Bandlücke von  $E_G = 1,35 \text{ eV}$  von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  lässt sich das Banddiagramm der Grenzfläche wie in Abbildung 6.24 darstellen. Mit Hinblick auf das p-i-n-Konzept ist die Barriere von 0,6 eV im Valenzband vorteilhaft, da die Diffusion von im  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  erzeugten Löchern in unerwünschter Richtung effizient unterbunden werden dürfte. Besonderes Augenmerk hinsichtlich der Transporteigenschaften der Grenzfläche muss allerdings auf die enorme Diskontinuität des Leitungsbandes von etwa  $\Delta E_{LBM} = 0,45 \text{ eV}$  gelegt werden. In einer Solarzellenstruktur erfolgt der Transport der im  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  zusätzlich erzeugten Elektronen entlang dieses Übergangs. Eine Diskontinuität in dieser Richtung wird auch in anderen Solarzellenstrukturen beobachtet. So bildet sich an der



**Abbildung 6.23:** Verschiebung der Rumpfniveaupositionen an der Grenzfläche von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{CdS}$ , bezogen auf die Valenzbandmaxima der jeweiligen Reinmaterialien. Die nicht eindeutig einer Verbindung zuzuordnenden Schwefel-Signale sind je zweimal angegeben, bezogen auf die Valenzbandmaxima beider Materialien



**Abbildung 6.24:** Bandverlauf an der Grenzfläche von  $\text{CdS}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$

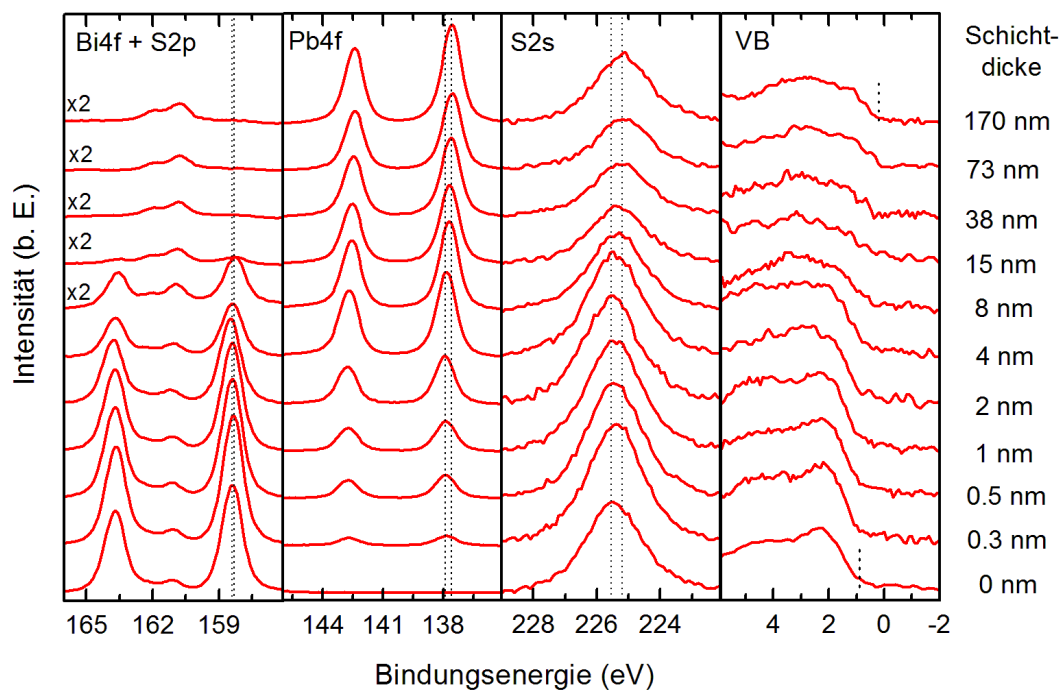
Grenzfläche zwischen  $\text{CdS}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ebenfalls eine Barriere von 0,3-0,5 eV [7]. Bei ausreichend dünner Pufferschicht kann diese zwar von den Ladungsträgern durchtunnelt werden, allerdings ist die Effizienz der Ladungsträgerkollektion bei Barrieren von über 0,4 eV deutlich vermindert, ein negativer Effekt auf die gesamte Leistung der Solarzelle ist aus diesem Grunde anzunehmen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass durch die Ergänzung des Schichtsystems  $\text{TCO}/\text{Bi}_2\text{S}_3$  um einen  $\text{CdS}$ -Puffer zwar sowohl das Wachstum verbessert als

auch unerwünschte Grenzflächenreaktionen unterbunden werden konnten. Die gefundene Leitungsbanddiskontinuität, die insbesondere auf eine Bandverbiegung des Cadmiumsulfids zurückzuführen ist, legt allerdings die zukünftige Verwendung alternativer Puffermaterialien nahe.

### 6.2.3 Grenzfläche von $\text{Bi}_2\text{S}_3$ und PbS

Im Folgenden soll die zweite wichtige Grenzfläche der auf dem Heterokontakt von  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$  basierenden Solarzellenstruktur aus Abschnitt 6.1.3 analysiert werden. Hier werden Bismutsulfid-Dünnschichten aus ITO-beschichteten Gläsern unter Verwendung der Koevaporation deponiert. Die Depositionsparameter entsprechen dabei weitestgehend denen der im letzten Abschnitt 6.2.2 beschriebenen Herstellung, die Schichtdicke der  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Substrate beträgt jeweils etwa 400 nm. Auf diese Schichten wurden anschließend PbS-Schichten mit Schichtdicken zwischen 0,3 nm und 170 nm deponiert. Die Quelltemperatur wurde so gewählt, dass eine Depositionsrate von  $1,2 \text{ \AA/s}$  erreicht wurde, die Substrattemperatur betrug  $250^\circ\text{C}$ . Wesentlicher Vorteil dieser Grenzfläche ist weiterhin, dass ein Bruch des Vakuums zwischen den Depositionen des Substrates und des Adsorbates verhindert werden kann, da die Synthetisierung beider Materialien im System implementiert ist und nicht von andernorts installierten Systemen abhängt.

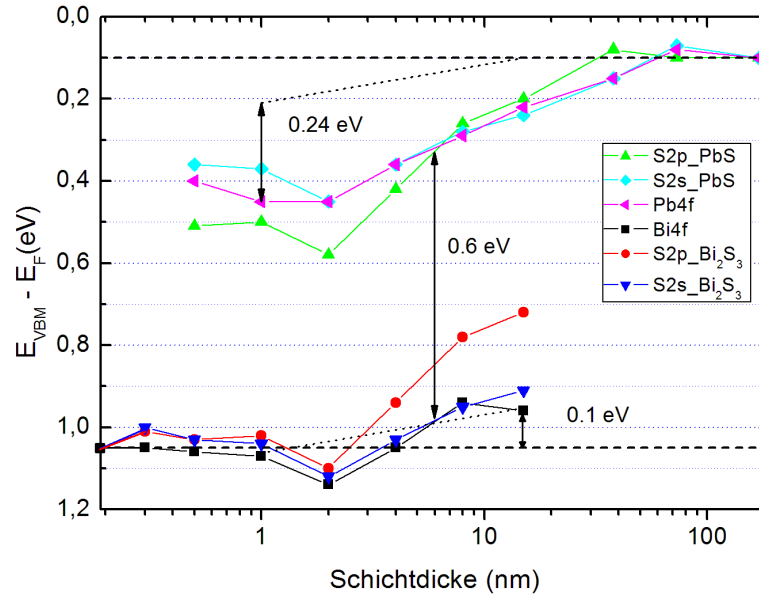


**Abbildung 6.25:** Photoemissionsspektren der Grenzfläche von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und PbS, präpariert durch sukzessives Abscheiden von PbS in der angegebenen Schichtdicke auf  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Substraten

Abbildung 6.25 zeigt die XPS-Spektren der jeweiligen Mehrschichtstrukturen. Die

Bestimmung der Bandverbiegung des Bleisulfid-Adsorbates erfolgt über das  $Pb4f_{7/2}$ -Niveau. Die im letzten Abschnitt erwähnten Einschränkungen der Aussagekraft der Schwefel-Rumpfniveaus gelten hier ebenso, da dessen chemische Verschiebung in  $Bi_2S_3$  und PbS wiederum relativ ähnlich ausfällt (161,2 eV zu 160,8 eV[123]), bezogen auf das S2p-Niveau.

Auch hier zeigen sich keine Anzeichen in den gemessenen Intensitäten, die auf eine chemische Reaktion in der Grenzfläche hindeuten würden. Ebenso schieben die Rumpfniveaus der beiden Metallkomponenten wiederum zu geringeren Bindungsenergien. Quantitativ ist die Verschiebung der Peakpositionen in Abbildung 6.26 gezeigt, wofür das Valenzbandmaximum von PbS bei einer Energie von  $E_{VBM}(PbS) = 0,1$  eV lokalisiert wurde, was im Rahmen der Messgenauigkeit dem durch temperaturabhängige Halleffekt-Messungen bestimmten Abstand  $E_F - E_{VBM} = 0,11$  eV entspricht.



**Abbildung 6.26:** Verschiebung der Rumpfniveaupositionen an der Grenzfläche von  $Bi_2S_3$  und PbS, bezogen auf die Valenzbandmaxima der jeweiligen Reinmaterialien

Im in Abbildung 6.27 gezeigten Banddiagramm ist zu erkennen, dass eine Gesamtbandverbiegung von  $V_{bi} = 0,34$  eV gebildet wird, die allerdings zum überwiegenden Teil im Bleisulfid mit  $V_{d,p} = 0,24$  eV auftritt, gegenüber einer relativ geringen Bandverbiegung im Bismutsulfid  $V_{d,n} = 0,1$  eV. Aus den Eigenschaften der Dünnschichten für sich genommen wäre dieses Verhalten nicht erwartet worden. Das Verhältnis der Bandverbiegung als Funktion der Dotierungsdichten in Gleichung 1.22 modifiziert sich bei Heterokontakten zu

$$\frac{V_{d,n}}{V_{d,p}} = \frac{\epsilon_p N_A}{\epsilon_n N_D} \quad (6.1)$$

wobei  $\epsilon_{p,n}$  die Dielektrizitätskonstanten der beiden Kontaktmaterialien sind. Aufgrund der um 3,5 Zehnerpotenzen höheren Dotierungsdichte in Bleisulfid und dessen weiter-

hin deutlich größeren Dielektrizitätskonstante (relative Permittivität  $\epsilon_r = 169$  [124], verglichen dazu bei  $\text{Bi}_2\text{S}_3$   $\epsilon_{r\parallel} = 120$  parallel [125] bzw.  $\epsilon_{r\perp} = 38$  [126] senkrecht zur c-Achse) ist eine Bandverbiegung bei Abwesenheit von Fermi-level pinning ausschließlich im Bismutsulfid zu erwarten. Ein starker Hinweis auf eine hohe Defektdichte an der  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Oberfläche ist damit gegeben.

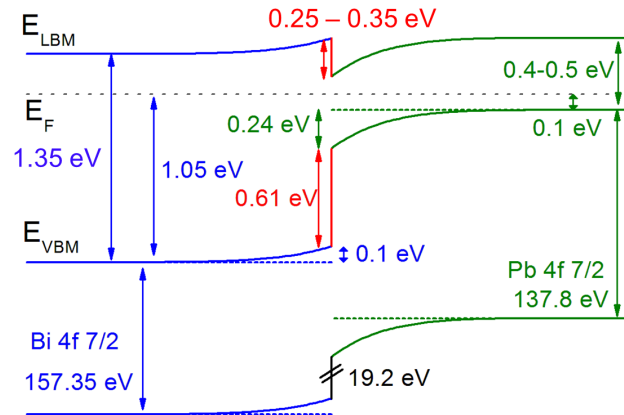


Abbildung 6.27: Bandverlauf an der Grenzfläche von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und PbS.

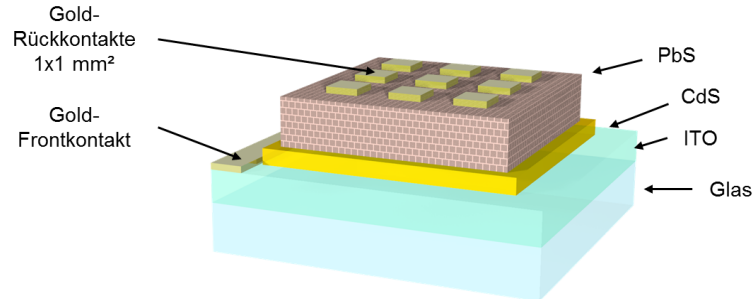
Die Auswirkungen der Bandstruktur an der Grenzfläche sind verschieden zu bewerten. Prinzipiell sind Richtung und Größe der Bandverbiegungen für die Drift durch Lichtabsorption erzeugter Minoritäten geeignet. Jedoch ist die im Leitungsband gebildete Diskontinuität für die Generierung eines hohen Photostroms hinderlich. Zum einen wird sich der Anteil der nutzbaren Ladungsträgerpaare, die durch Absorption im Bleisulfid erzeugt werden, verringern, zum anderen wird die erhöhte Elektronendichte direkt an der Grenzfläche eine erhöhte Rekombinationsrate der injizierten Löcher zur Folge haben. Beides wird die Effizienz einer Solarzelle, welche diesen Heterokontakt nutzt, nochmals verringern.

### 6.3 Solarzellen mit CdS-PbS-Heterokontakt

Die in Abschnitt 6.1.3 beschriebene Präparation dünner PbS-Schichten wurde zusätzlich genutzt, um unter Verwendung von CdS-Substraten Solarzellen auf Basis des CdS/PbS-Heterokontaktes herzustellen. In der Literatur finden sich bereits einige erfolgreiche Versuche zu dieser Struktur. Die vielversprechendsten Ergebnisse wurden 2012 von Hernández-Borja et al. mit einer Effizienz von  $\eta = 1,63\%$  veröffentlicht [127]; die Schichtfolge war hierbei ITO/CdS/PbS/Graphit, womit eine offene Klemmenspannung von  $V_{oc} = 290$  mV und eine Kurzschlussstromdichte von  $I_{sc} = 14$  mA/cm<sup>2</sup> bei einem Füllfaktor von 36% erreicht werden konnte. Sowohl CdS als auch PbS wurden hierbei durch chemische Abscheidung aus wässriger Lösung hergestellt (engl. *chemical bath deposition*, CBD). Eine weitere Erhöhung des Füllfaktors auf 55% und der offenen

Klemmenspannung auf  $V_{oc} = 311$  mV konnte durch zusätzliche Deposition einer intrinsischen Zinkoxidschicht zwischen ITO und CdS erreicht werden, welche allerdings die Stromdichte auf  $I_{sc} = 2,2$  mA/cm<sup>2</sup> beschränkte und infolgedessen nur Effizienzen von  $\eta = 0,38$  % zuließ [128].

Erfolgreiche Präparationen unter Verwendung der PVD sind bislang nicht veröffentlicht worden und wurde im Zuge dieses Projektes durchgeführt. Abbildung 6.28 zeigt die geplante Schichtstruktur, welche, mit Ausnahme des aufgesputterten Goldkontaktes anstelle von Graphitpaste als Rückkontakt, der bisher besten Solarzelle entspricht. Auf CdS-Substrate wurden wie in Abschnitt 6.1.3 beschrieben durch thermische Verdampfung Bleisulfidschichten abgeschieden, die abschließenden Au-Rückkontakte mit einer Fläche von 1x1 mm<sup>2</sup> wurden mit einem Sputtercoater aufgebracht.

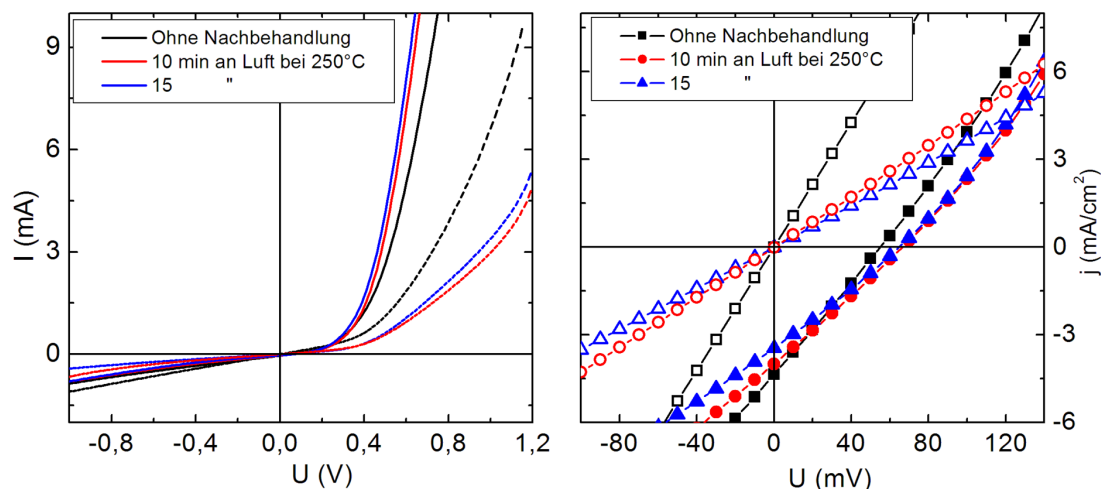


**Abbildung 6.28:** Schematische Darstellung einer Solarzelle auf Basis des CdS/PbS-Heterokontaktes in der Superstratstruktur, d.h. mit Beleuchtung durch den Glasträger

Abbildung 6.29 zeigt die I-U-Kennlinie der besten im Verlauf dieses Projektes präparierten Solarzelle. Deren Effizienz blieb mit  $\eta = 0,06$ % ohne weitere Nachbehandlungsschritte weit hinter den Erwartungen zurück. Die Depositionsparameter der PbS-Schicht betragen hierbei  $T_{sub} = 250^\circ\text{C}$  bei einer Schichtdicke von  $d = 800$  nm. Mit dem Ziel, die Effizienz zu steigern, wurde in der Folge die Schicht unter Verwendung einer Heizplatte an Luft getempert, wofür eine Temperatur von  $250^\circ\text{C}$  verwendet wird. Die Auswirkungen dieser Nachbehandlungen sind in der Detailaufnahme der I-U-Kennlinien zu erkennen.

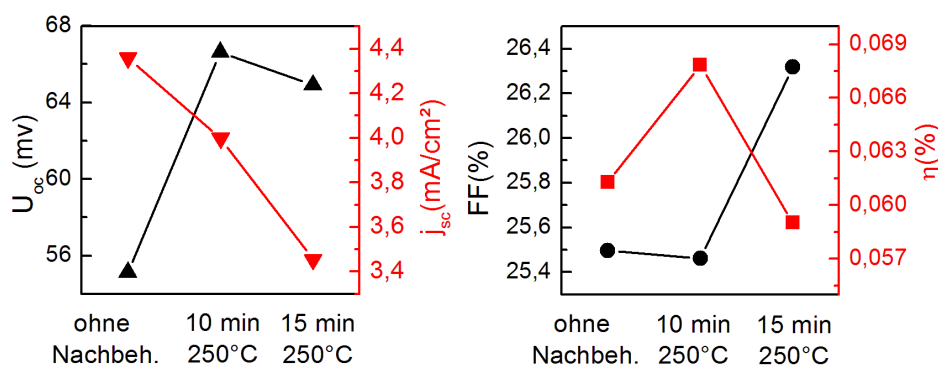
Es zeigte sich, dass die offene Klemmenspannung leicht erhöht werden kann, dieses jedoch auf Kosten des Kurzschlussstromes geschieht (eine detaillierte Darstellung der Kennwerte ist Abbildung 6.30 zu entnehmen). Ersteres ist im Wesentlichen auf eine Erhöhung des Shuntwiderstands durch Verringerung von Pinholes unter Annealing zurückzuführen; für die gleichzeitige Absenkung des Photostromes sind generell zwei Szenarien denkbar: einerseits durch Erhöhung des Widerstandes in einem der beiden Bindungspartner, andererseits durch Defektbildung an der Grenzfläche, welche zu einer erhöhten Grenzflächenrekombination der erzeugten Minoritäten bei Drift in den Kontaktpartner führen würde. Der Effekt der Nachbehandlung auf die Kenngrößen der Solarzellen ist bei solchen mit geringeren Ausgangseffizienzen noch ausgeprägter, wie





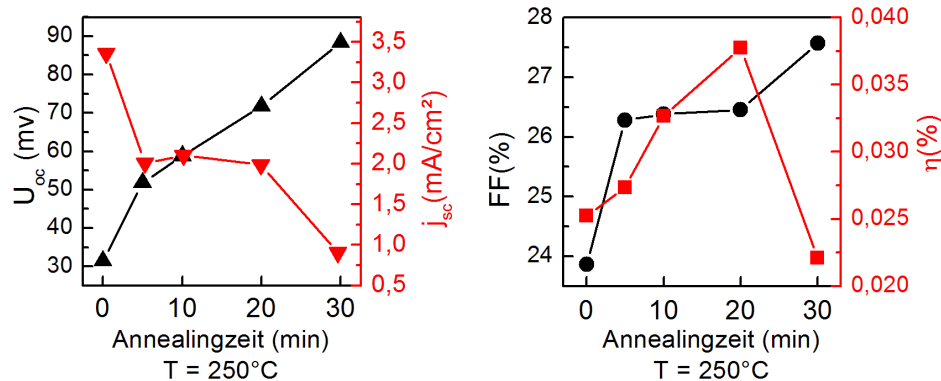
**Abbildung 6.29:** I-U-Kennlinien für Solarzellen maximaler Effizienz mit CdS/PbS-Heterokontakt. Das linke Bild veranschaulicht den Überblick über den gesamten gemessenen Spannungsbereich; die gestrichelten Linien entsprechen den zugehörigen Dunkelkennlinien. Die zusätzliche Einprägung des Photostromes ist in der Detailaufnahme rechts gezeigt

in Abbildung 6.31 dargestellt. Kennzeichnend ist in allen Fällen, dass die Absenkung des Kurzschlussstromes die Gesamtleistungsfähigkeit der Solarzellen ab einem gewissen Zeitpunkt dominiert und die Effizienz mit weiter steigender Nachbehandlungszeit wieder absinkt.



**Abbildung 6.30:** Kenngrößen der besten PbS/CdS-Solarzelle in Abhängigkeit von den Nachbehandlungsschritten

Die Effizienz der besten deponierten Solarzelle war ausreichend, um daran eine Messung der externen Quanteneffizienz (EQE) durchzuführen. Hierbei handelt es sich um eine Messung des Kurzschlussstromes, allerdings wird kein simuliertes Sonnenspektrum eingestrahlt, sondern stattdessen monochromatisiertes Licht einer definierten Intensität. Dies ermöglicht, für jede Wellenlänge das zahlenmäßige Verhältnis der eingestrahnten Photonen zu den abgeführten Ladungen zu bestimmen. Beispielsweise lassen

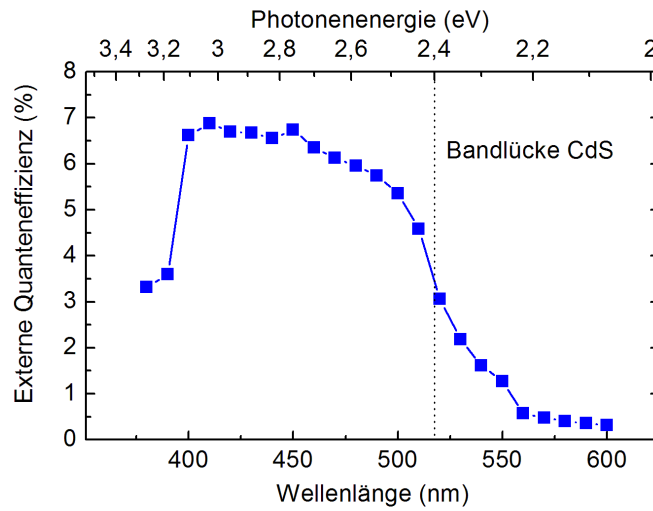


**Abbildung 6.31:** Kenngrößen einer weiteren PbS/CdS-Solarzelle zur Verdeutlichung der Auswirkungen des Annealings

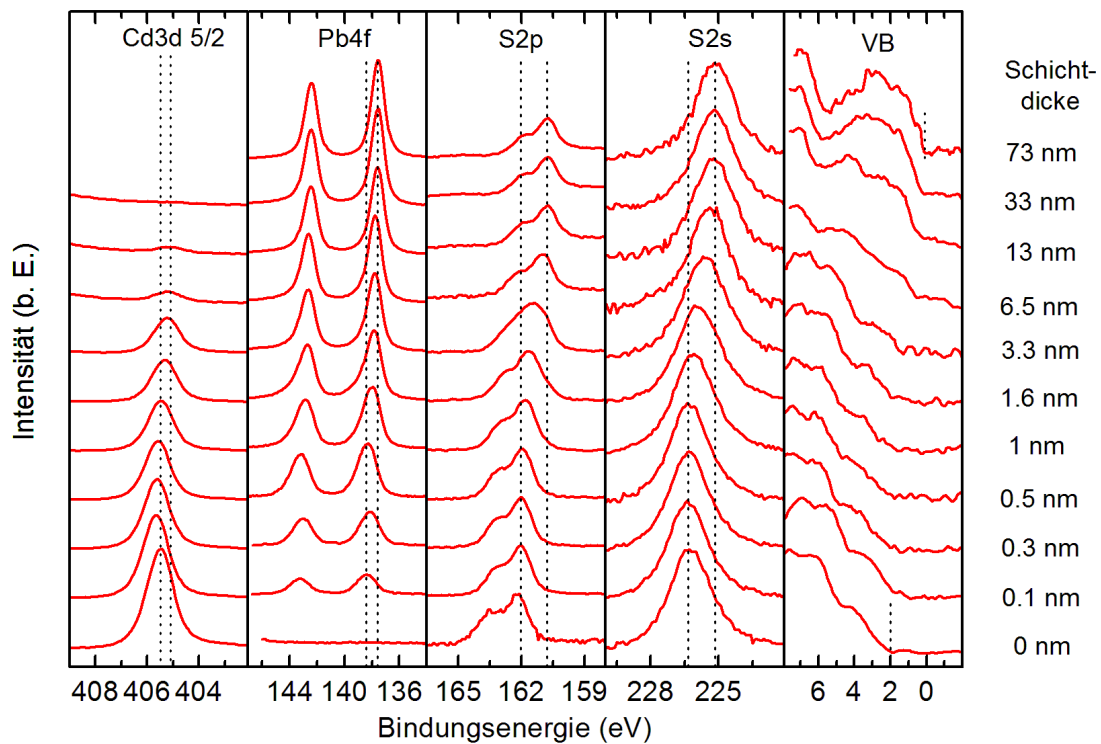
sich mit dieser Methode die Verluste ermitteln, die durch Absorption im Frontkontakt oder Reflexion am Substratglas entstehen. Ein Messplatz zur Bestimmung der externen Quanteneffizienz ist wiederum in den Laboren der Projektpartner an der TU Darmstadt verfügbar. Die Mindestgröße der messbaren Solarzellen beträgt  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ , d.h. eine Vervierfachung der Zellengröße. Aufgrund der prinzipiell höheren Anfälligkeit für lokale Defekte sank dadurch die Effizienz von 0,06 % auf 0,02 %. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt die Abbildung 6.32. Klar zu erkennen ist, dass die EQE erst für Wellenlängen  $\lambda \geq 400 \text{ nm}$  einen starken Anstieg zeigt, da für höherenergetische Photonen mit einer Absorption im ITO-Frontkontakt zu rechnen ist. Allerdings fällt die Quanteneffizienz für Wellenlängen  $\lambda \approx 500 - 550 \text{ nm}$  wiederum rapide auf einen Wert nahe null ab. Die Photonenenergien in diesem Intervall entsprechen etwa der Bandlücke des Cadmiumsulfidpuffers. Würden im Bleisulfid absorbierte Photonen weiterhin in nennenswertem Umfang zum Photostrom beitragen, wäre kein derart ausgeprägter Rückgang der Quanteneffizienz zu beobachten. Es kann also gefolgert werden, dass ausschließlich die Elektron-Loch-Paare genutzt werden können, die im Cadmiumsulfid erzeugt werden.

Um ein tieferes Verständnis der Vorgänge in der hier präparierten CdS/PbS-Solarzelle zu erhalten, wurde auch hier die Grenzfläche zwischen diesen beiden Materialien mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie untersucht.

Wie bei den Experimenten zur Grenzfläche von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und CdS in Abschnitt 6.2.2 werden die CdS-beschichteten Gläser als Substrate verwendet, auf die Bleisulfid bei einer Substrattemperatur von  $250^\circ\text{C}$  und mit einer Rate von  $1,2 \text{ \AA/s}$  in verschiedenen Schichtdicken deponiert wird. Die präparierten Proben werden unter Verwendung nicht-monochromatisierter Al  $K\alpha$ -Strahlung spektroskopiert. Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 6.33 dargestellt. Zur Auswertung der Bandverbiegungen werden wiederum das  $\text{Pb}4f_{7/2}$ - und das  $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Niveau verwendet; die Problematik der Auswertung der Schwefellinien gilt hier ebenso, wobei der Unterschied der chemischen Verschiebung von 0,9 eV (160,8 eV zu 161,7 eV) deutlich größer ausfällt.



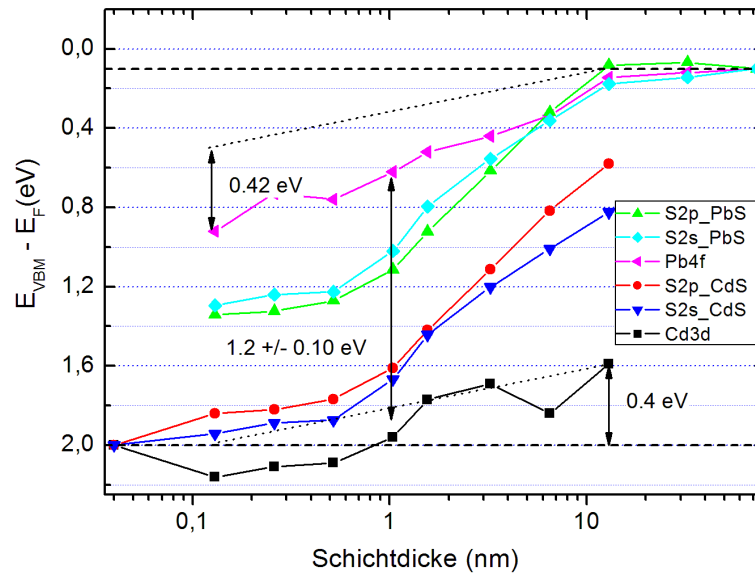
**Abbildung 6.32:** Externe Quanteneffizienz der besten Solarzellen auf Basis des CdS/PbS-Heterokontaktes



**Abbildung 6.33:** Photoemissionsspektren der Grenzfläche von CdS und PbS, präpariert durch sukzessives Abscheiden von PbS in der angegebenen Schichtdicke auf CdS-Substraten

Die quantitativen Auswertungen der Verschiebungen der Peakpositionen in Bezug auf die Valenzbandpositionen der Bulkmaterialien sind in Abbildung 6.34 wiedergegeben. Wie erwartet, ist die Aussagekraft der Schwefellinien gerade bei den ersten ein-

deutig bestimmbar Positionen des Adsorbates bzw. den letzten des Substrates eher gering zu bewerten. Ausgehend von den Peaklagen der metallischen Konstituenten der beiden Materialien lässt sich eine deutliche Verschiebung zu geringeren Bindungsenergien beim Cadmiumsulfid bzw. zu höheren bei Bleisulfid ermitteln, welche jeweils 0,4 eV bzw. 0,42 eV betragen.



**Abbildung 6.34:** Verschiebung der Rumpfniveaupositionen an der Grenzfläche von CdS und PbS, bezogen auf die Valenzbandmaxima der jeweiligen Reinmaterialien

Mit den vorliegenden Ergebnissen lässt sich unter Verwendung der Literaturwerte für die Bandlücken von Bleisulfid und Cadmiumsulfid die Bandstruktur der Grenzfläche der beiden Materialien erstellen (Abbildung 6.35). Neben der auf  $\Delta E_{VBM} = 1,2$  eV verringerten Valenzbanddiskontinuität fallen vor allem zwei Dinge besonders auf. Zum einen ist dies der besonders ausgeprägte Sprung im Leitungsband von etwa 0,8 eV, welcher eine Injektion von erzeugten Elektronen in das Cadmiumsulfid extrem unwahrscheinlich macht und von daher die Ergebnissen der Messungen der externen Quanteneffizienz unterstützt. Zum anderen führt die extreme Bandverbiegung im PbS zu einer Annäherung von dessen Leitungsbandunterkante an das Fermi-niveau. Dies dürfte je nach tatsächlichem Wert der Bandlücke mindestens zu einer erhöhten Elektronenkonzentration im PbS führen, im ungünstigsten Fall zu einer  $n^+$ -Entartung an der Grenzfläche. Als Folge davon ist mit einer deutlichen Verstärkung der Rekombination der im CdS erzeugten und in das PbS gedrifteten Löcher zu rechnen. Die insgesamt geringe beobachtete Effizienz ist als Resultat dieser Struktur zu betrachten.

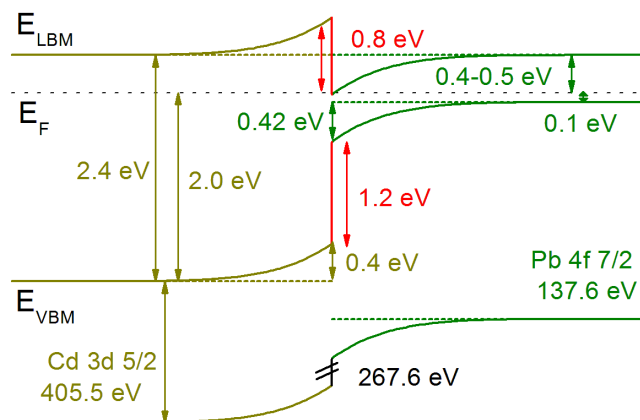


Abbildung 6.35: Bandverlauf an der Grenzfläche von CdS und PbS.

## 6.4 Zusammenfassung

Im Verlauf dieses Projektes konnten verschiedene Materialkombinationen zur photovoltaischen Energieerzeugung deponiert und untersucht werden, wobei insbesondere die Grenzflächenspektroskopie mit Photoemission eine bedeutende Rolle einnahm.

Letztlich jedoch konnte die Funktionalität von unter Verwendung der physikalischen Gasphasenabscheidung hergestellten  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten nicht nachgewiesen werden. Im Wesentlichen kann dies auf drei mögliche Ursachen zurückgeführt werden:

**Defektzustände in den Absorbern:** Wichtigstes Ergebnis der Messungen mit kalibrierter Photolumineszenz war, dass selbst in den, gemessen an ihrer Photolumineszenzausbeute, hochwertigsten Dünnschichten mehrere Defekte zu finden waren. Neben vier aufgrund ihrer Strahlung identifizierbaren Defekte wird mindestens ein weiterer, nicht-strahlender Defekt in der Mitte der Bandlücke vermutet. Die QFN-Aufspaltung konnte für tiefe Temperaturen zwar bestimmt werden, die Signalqualität aber bei höheren Temperaturen stärker als erwartet abfiel, was auf eine Aktivierung der nicht-strahlenden Effekte zurückgeführt wird. Nach der mathematischen Beschreibung der Shockley-Read-Hall-Rekombination (Gleichung 1.20) wirken solche Zustände im besonderen Maße als Rekombinationszentren, die Lebensdauer und damit die mittlere freie Weglänge erzeugter Ladungen werden damit drastisch vermindert. Inwiefern die Problematik zusätzlich bei PbS-Dünnschichten auftritt, konnte mit der im Verbundprojekt zur Verfügung stehenden Analytik nicht ermittelt werden.

**Geringer Shuntwiderstand:** Ein zentrales Problem der Optimierung der Materialeigenschaften von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  stellte die Ermittlung geeigneter Parameter für eine geeignete Morphologie dar. Die aus der speziellen Bindungsanisotropie resultierenden Neigung zum Wachstum stark eindimensionaler Kristallite konnte durch

Wahl der Depositionsparameter sowie geeigneter Puffermaterialien zwar reduziert, aber letztlich nicht vollständig unterbunden werden. Zudem verhinderte die schwache Bindung entlang zweier Kristallachsen letztlich die Formierung einer einkristallinen, glatten Oberfläche. Beide Charakteristika zusammen dürften die Ursache für den geringen Shuntwiderstand sein.

**Grenzflächeneigenschaften:** Durch Spektroskopie der Grenzflächen wurden mehrere Charakteristika identifiziert, die der Formierung einer effizienten Solarzellenstruktur entgegenwirken. So verursachte die direkte Deposition auf transparenten, leitfähigen Oxiden Grenzflächenreaktionen zwischen diesen und der aggressiven Schwefelatmosphäre, eine verstärkte Grenzflächenrekombination aufgrund zusätzlicher Defektzustände ist damit anzunehmen. Die ursprünglich zur Verhinderung von Kurzschlüssen verwendete Cadmiumsulfid-Pufferschicht konnte dieses Problem effektiv vermeiden. Allerdings offenbarten Spektroskopien der Grenzflächen  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ , dass an beiden Kontaktflächen teils große Banddiskontinuitäten entstehen und sich Barrieren formieren, die der Driftbewegung erzeugter Ladungsträger hinderlich gegenüberstehen.

Dagegen konnten in einem zusätzlich durchgeführten Experimente Solarzellen auf Basis der  $\text{CdS}/\text{PbS}$ -Heterodiode präpariert werden. Die Effizienzen waren hierbei zwar verhältnismäßig niedrig, jedoch konnte erstmals die Grenzfläche der beiden Materialien erfolgreich spektroskopiert werden.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

In diesem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Verbundprojekt sollte die Eignung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  als Absorberschicht in p-i-n-Solarzellen untersucht werden. Bisherige Forschungsarbeiten zur Anwendung von Bismutsulfid konzentrierten sich zumeist auf die Synthese von Dünnschichten aus nasschemischen Medium, hierbei insbesondere durch chemische Badabscheidung. Verfahren wie die physikalische Gasphasenabscheidung, welche die Vorteile der Deposition unter Ultrahochvakuumbedingungen nutzten, wurden bislang nur am Rande untersucht, zudem fehlten detaillierte Studien zu anwendungsrelevanten Parametern wie der Morphologie und der elektronischen Struktur sowie weiterführende Untersuchungen der optischen Eigenschaften.

Ein Ziel war daher, diese Lücke zu schließen und die Synthese von Bismutsulfid mittels physikalischer Gasphasenabscheidung besonders vor dem Hintergrund einer künftigen Anwendung zu optimieren und einen tiefergehenden Einblick in die Materialeigenschaften durch verschiedenste Analysemethoden zu gewinnen. Im Verlauf der Arbeiten zur Dissertation wurden verschiedene Verfahren der Schichtabscheidung untersucht.

Das zunächst favorisierte Hot-Wall-Verfahren wurde, nachdem sich die prinzipiellen Schwierigkeiten einer isolierten Betrachtung verschiedener Parameter offenbarten und keine einphasigen, ebenen Schichten präpariert werden konnten, zugunsten einer Deposition amorpher Schichten mit anschließendem Kristallisationsschritt modifiziert. Zwar ließen die weiterführende Analysen der Photolumineszenz eine nennenswerte Defektdichte vermuten, jedoch war es hiermit möglich, ebene Schichten reproduzierbar abzuscheiden. Analysen mit Hochenergie-Photoemissionsspektroskopie ermöglichten nicht nur, die ersten Analysen polykristalliner Dünnschichten mit einer gesteigerten Volumensensitivität und hoher Auflösung durchzuführen, sondern gaben auch einen Einblick in die beim Übergang von amorpher in kristalline Phase erfolgenden Modifikationen der elektronischen Zustandsdichte insbesondere in Bezug auf die Valenzelektronenzustände.

Mit Blick auf eine Reduzierung der Defektdichten im Material für eine erfolgreiche Anwendung in Solarzellen wurde die Abscheidung kristalliner Dünnschichten sowohl durch Sublimation der Verbindung als auch durch Koevaporation optimiert. Der

Einfluss der beiden Parameter Substrattemperatur und Gasphasenzusammensetzung wurde eingehend untersucht.

Hinsichtlich der Substrattemperatur zeigte sich, dass, ausgehend von der Morphologie, eine optimale Wahl dieses Parameters im Temperaturbereich von  $T_{Sub} = 270^{\circ}\text{C}$ – $300^{\circ}\text{C}$  gegeben ist, während die von den Projektpartnern durchgeführte Photolumineszenzspektroskopie erst bei Substrattemperaturen oberhalb von  $T_{Sub} = 270^{\circ}\text{C}$  eine von Band-Band-Übergängen dominierte Struktur aufwies und zudem bei Temperaturen von  $T_{Sub} = 390^{\circ}\text{C}$  bis  $T_{Sub} = 480^{\circ}\text{C}$  ihre maximale Ausprägung erfuhr, wobei sich auch hier eine vergleichsweise hohe Defektdichte bemerkbar machte. Ergänzend durchgeführte Analysen mit Röntgendiffraktometrie zeigten, dass sich die Wachstumsrichtung der Kristallite auf anwendungsrelevanten Kontaktmaterialien direkt über die Substrattemperatur steuern lässt. So war bei Substrattemperaturen von  $T_{Sub} \geq 200^{\circ}\text{C}$  die Kristallrichtung mit hoher Ladungsträgermobilität in Richtung der Schichtnormalen ausgerichtet, was in Anbetracht der künftigen Integration in Mehrschichtsysteme als besonders vorteilhaft zu betrachten ist.

Die parallel dazu betrachtete Zusammensetzung der Gasphase erwies sich als bedeutsamer für die Schichtparameter als zunächst angenommen. So konnte bei starkem Schwefelüberschuss ein besonders ausgeprägtes Wachstum entlang der kovalent gebundenen c-Achse nachgewiesen werden. Erst durch eine Reduktion dessen Anteils war es möglich, kompakte und für die Integration in Mehrschichtsysteme geeignete Filme zu deponieren. Parallel dazu durchgeführte HAXPES-Analysen zeigten, dass der morphologisch optimale Stöchiometriebereich direkt oberhalb einer Bismut-Bismutsulfid-Mischphase zu finden ist. Eine genaue Kontrolle dieses Parameters ist damit in Bezug auf weiterführende Forschungen als essentiell zu betrachten.

Im Zuge dieses Projektes wurde erstmals ein Messplatz in der Arbeitsgruppe zur temperaturabhängigen Analyse des Halleffektes sehr hochohmiger Proben in einem  $^4\text{He}$ -Kryostaten implementiert. Es gelang damit, die Position des Fermienergielevels in der Bandlücke genau zu bestimmen und mit den Ergebnissen aus der Hochenergie-Photoemission zu vergleichen. Des Weiteren wurden die effektiven Zustandsdichten als auch die effektiven Elektronenmassen aus diesen Messungen erfolgreich bestimmt. Schließlich konnte auch in Bezug auf das Transportverhalten bestätigt werden, dass die Auswirkungen der Stöchiometrie diejenigen der unterschiedlichen Substrattemperaturen bei weitem übertreffen.

Um die Eignung der hier deponierten Bismutsulfidschichten als Solarzellenabsorber nachzuweisen, wurden die synthetisierten Bismutsulfidschichten mit verschiedenen Materialien zu Heterokontaktioden kombiniert.

Zwar konnte die ursprünglich projektierte p-i-n-Solarzelle nicht realisiert werden, da die geplante Steigerung der Leitfähigkeit der p-TCOs auf einen mit n-TCOs vergleichbaren Wert nicht erfolgreich war. Dennoch standen von Seiten der Projektpartner mit SnS und  $\text{Cu}_2\text{O}$  geeignet erscheinende p-Kontaktmaterialien zur Verfügung. Zudem



wurde im bereits zur  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Deposition genutzten Aufbau die Abscheidung von PbS-Kontakten mittels thermischer Verdampfung erfolgreich etabliert.

Wider Erwarten führte die hier gewählte Deposition von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  mittels physikalischer Gasphasenabscheidung nicht zu besseren Ergebnissen als mit bereits aus der Literatur bekannter Flüssigphasenepitaxie. Neben einer aus der Photolumineszenz abzuleitenden verhältnismäßig hohen Defektdichte und einer mutmaßlich auf den anisotropen Bindungscharakter von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  zurückzuführenden hohen Dichte an Kurzschlüssen zwischen Front- und Rückkontakt war des Weiteren eine Ursache in der elektronischen Struktur der Grenzfläche selbst zu vermuten. Sowohl mit der in Mainz vorhandenen Photoemissionsspektroskopie als auch mit dem HAXPES-Messplatz am DESY standen hierfür geeignete Analysemethoden zur Verfügung.

Es konnte zunächst aufgeklärt werden, dass direkte Deposition von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  auf transparenten, leitfähigen Oxiden eine chemische Oberflächenreaktion bei letzteren hervorruft, da diese mit der aggressiven, schwefelhaltigen Atmosphäre reagieren. Das ursprüngliche p-i-n-Konzept musste von daher in jedem Fall um eine idealerweise bereits sulfidische Pufferschicht modifiziert werden. Mit CdS wurde ein Kontaktpartner gefunden, welcher obendrein das Benetzungsverhalten des  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  verbesserte und damit die Kurzschlussdichte positiv beeinflusste.

Des Weiteren konnte die Bandanpassung der relevanten Grenzflächen  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$  erfolgreich spektroskopiert werden. Es zeigte sich hier, dass sich den Ladungstransport behindernde Banddiskontinuitäten mit hohen energetischen Barrieren an den Grenzflächen ausbilden, welche in Kombination mit den bereits geschilderten Problemen einer effizienten Ladungsträgerabführung entgegenstehen. Letztendes konnte diese Problematik nicht behoben werden, jedoch zeigen die Ergebnisse wiederum den hohen Nutzen der Photoemissionsspektroskopie für eine qualifizierte Beurteilung von Effekten an Halbleitergrenzflächen.



# Literaturverzeichnis

- [1] J. Schindler und W. Zittel, *Zukunft der weltweiten Erdölversorgung*, Otto-brunn/Deutschland (2008).
- [2] J. Nitsch, W. Krewitt, M. Nast, P. Viebahn, S. Gärtner, M. Pehnt, G. Reinhardt, R. Schmidt, A. Uihlein, K. Scheurlen, C. Barthel, M. Fishedick, F. Merten, *Ökologisch optimierter Ausbau der Nutzung erneuerbarer Energien in Deutschland*, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) Institut für Technische Thermodynamik; Institut für Energie und Umweltforschung (ifeu); Wuppertal Institut für Klima, Umwelt und Energie. Forschungsvorhaben im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, FKZ 901 41 803, Stuttgart, Heidelberg, Wuppertal (2004).
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta und E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **21**, 111 (2013).
- [4] S. Benagli, D. Borrello, E. Vallat-Sauvain, J. Meier, U. Kroll, J. Hötzel, J. Spitznagel, J. Steinhauser, L. Castens, Y. Djeridane, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg (2009).
- [5] Pressemitteilung First Solar, Inc., 16. Januar 2012.
- [6] <http://www.miasole.com>.
- [7] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*, 1. Auflage, Imperial College Press, London (2003).
- [8] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley Interscience Publication (1981).
- [9] A. Klein, Vorlesung *Halbleitergrenzflächen*, TU Darmstadt (2006).
- [10] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 14. Auflage, Oldenbourg-Verlag (2006).
- [11] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen*, 7. Auflage, Springer (2009).

- [12] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Festkörperphysik*, 3. Auflage, Oldenbourg-Verlag (2007).
- [13] W. Schottky, *Zeitschrift für Physik* **113**, 367 (1939).
- [14] A. Klein, Vortrag *Energy band alignment at interfaces of conducting oxides and its relation to electronic material properties*, TU Darmstadt, Dez. 2012.
- [15] [http://http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/](http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/)
- [16] S. Byrnes, Harvard University. Zur Verfügung gestellt auf [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org).
- [17] R. Anderson, *Solid-State Electronics* **5**, 341 (1962).
- [18] M. A. Butler und D. S. Ginley, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 228 (1979).
- [19] J. Bardeen, *Phys. Rev.* **71**, 717 (1947).
- [20] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **30**, 4874 (1984).
- [21] M. Cardona und N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **35**, 6182 (1987).
- [22] W. Jaegermann, Vortrag *Materials Science for Advanced Solar Cells*, TU Darmstadt (2010).
- [23] [www.metal-pages.com](http://www.metal-pages.com)
- [24] J. Black, E. M. Conwell, L. Seigle und C.W. Spencer, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 240 (1957).
- [25] T. P. Debies und J. W. Rabalais, *Chemical Physics* **20**, 277-283 (1977).
- [26] P. A. Krishna Moorthy und G. K. Shivakumar, *Thin Solid Films* **121**, 151-158 (1984).
- [27] M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 1225-1230 (1990).
- [28] P. K. Nair, J. Campos, A. Sanchez, L. Banos und M. T. S. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **6**, 393-396 (1991).
- [29] J.D. Desai und C. D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics* **41**, 98-103 (1995).
- [30] Sh.-C. Liufu, L. Chen, Q. Yao und Ch. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 112106 (2007).
- [31] H. Bao, Ch. M. Li, X. Cui, Q. Song, H. Yang und J. Guo, *Nanotechnology* **19**, 335302 (2008).
- [32] Y. Zhao, Y. Xie, J.-Sh. Jie, Ch.-Y. Wu und S. Yan, *J. Mater. Chem.* **19**, 33783383 (2009).

- [33] A. Kyono, M. Kimata, *Am. Mineral.* **89**, 932 (2004).
- [34] R. Larson, V. A. Greanya, W. C. Tonjes, R. Liu, S. D. Mahanti und C. G. Olson, *Phys. Rev. B* **65**, 085108 (2002).
- [35] Y. Sharma, P. Srivastava, A. Dashora, L. Vadkhiya, M. K. Bhayani, R. Jain, A.R. Jani und B.L. Ahuja, *Solid State Sciences* **14**, 241-249 (2012).
- [36] H. T. Shaban, M. M. Nassary, M. S. El-Sadek, *Physica B* **403**, 1655 (2007).
- [37] P. A. Krishna Moorthy, *J. Mat. Sci. Lett.* **3**, 551-553 (1984).
- [38] P. A. Krishna Moorthy, *J. Mat. Sci. Lett.* **3**, 837-839 (1984).
- [39] J. Lukose und B. Pradeep, *Sol. Stat. Commun.* **78**, 535 (1991).
- [40] M. E. Rincon, M. Sanchez, P. J. George, A. Sanchez und P. K. Nair, *J. Sol. Stat. Chem.* **136**, 167 (1998).
- [41] M. E. Rincon und P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **12**, 467-474 (1997).
- [42] D. Becerra, M. T. S. Nair und P. K. Nair, *J. Electrochem. Soc.* **158**, H741-H749 (2011).
- [43] G. M. Akhmedov *Semiconductors* **42**, 129 (2008).
- [44] R. Bacewicz und T. F. Ciszek, *J. Crystal Growth* **109**, 133 (1991).
- [45] H. Moreno-García, M. T. S. Nair und P. K. Nair, *Thin Solid Films* **519**, 7364-7368 (2011).
- [46] H. Moreno-García, M. T. S. Nair und P. K. Nair, *Thin Solid Films* **519**, 2287-2295 (2011).
- [47] E. Pineda, M. E. Nicho, P. K. Nair und Hailin Hu, *Solar Energy* **86**, 1017-1022 (2011).
- [48] A. K. Rath, M. Bernechea, L. Martinez und G. Konstantatos, *Adv. Mater.* **23**, 3712-3717 (2011).
- [49] A. K. Rath, M. Bernechea, L. Martinez, F. P. Garcia de Arquer, J. Osmond und G. Konstantatos, *Nature Photonics* **6**, 529-534, (2012).
- [50] D. Cubicciotti, *J. Phys. Chem.* **67**, 1385 (1983).
- [51] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B. G. Teubner Stuttgart, 2. Auflage (1994).
- [52] P. M. Hemenger, *Rev. of Scient. Instr.* **44**, 698700 (1973)

- [53] C. G. Granqvist und A. Hultaker, *Thin Solid Films* **411**, 15 (2002).
- [54] L. I. Maissel und R. Glang, *Handbook of thin film technology*, McGraw-Hill, New York (1983).
- [55] J. A. Venables, G. D. T. Spiller und M. Hanbucken, *Reports on Progress in Physics* **47**, 399 (1984).
- [56] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, Ch. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, 2. Auflage, Vieweg Teubner (2009).
- [57] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. *Surf. Interface Anal.* **43**, 689713 (2011).
- [58] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc., Eden Prairie (1995).
- [59] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
- [60] G. Margaritondo, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films* **3**, 829834 (1985).
- [61] G. Margaritondo, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **11**, 13621369 (1993).
- [62] J. Waldrop, R. Grant, S. Kowalczyk und E. Kraut, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films* **3**, 835841 (1985).
- [63] A. Gloskovskii, G. H. Fecher, C. Felser, S. Thiess, H. Schulz-Ritter, W. Drube, G. Berner, M. Sing und R. Claessen, *Vortrag „Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy at PETRA III“*, SRMS Konferenz (2010).
- [64] J. C. Riviere, S. Myhra, *Handbook of Surface and Interface Analysis*, 2. Auflage, CRC Press (2009).
- [65] H. Sträter, *Opto-electronic characterization of non-toxic thin-film solar cell absorber materials*, Dissertation, Carl von Ossietzky - Universität Oldenburg, unveröffentlicht.
- [66] L. Gütay, Ch. Lienau, und G. H. Bauer, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 052110 (2010).
- [67] F. Heidemann, *Opto-electronic characterization of polycrystalline CuInS<sub>2</sub> and Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> absorber layers by photoluminescence*, Dissertation, Carl von Ossietzky - Universität Oldenburg (2006).
- [68] P. Kumar, N. Jain und R. K. Agrawal, *Chalc. Letter* **7**, 89-94 (2010).
- [69] K. Kihara und G. Donnay, *Canadian Minerologist* **23**, 647-654 (1985).

- [70] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. 55344 (1979).
- [71] Y. Ueda, A. Furuta, H. Okuda, M. Nakatake, H. Sato, H. Namatame und M. Taniguchi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **103** , 677 (1999).
- [72] J. Grigas, E. Talik und V. Lazauskas, *Phys. Stat. Sol. (b)* **232**, 220 (2002).
- [73] V. I. Nefedov, D. Gati, B. F. Dzhurinskii, N. P. Sergushin und Y. V. Salyn, *Zh. Neorg. Khim* **20**, 2307 (1975).
- [74] W. E. Morgan, W. J. Stec und J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem* **12**, 953 (1973).
- [75] V. S. Dharmadhikari, S. R. Sainkar, S. Badrinarayan, A. Goswami, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom* **25**, 181 (1982).
- [76] L. Ley, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, R. A. Pollak und D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **8**, 2392 (1973).
- [77] H. Sträter, R. Brüggemann, S. Siol, A. Klein, W. Jaegermann und G H Bauer, zur Veröffentlichung eingereicht bei *Journal of Applied Physics*.
- [78] S. S. Hegedus, W. N. Shafarman, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **12**, 155 (2004).
- [79] G.H. Bauer, R.Brüggemann, S. Tardon, S. Vignoli, R. Kniese, *Thin Solid Films* **480-481**, 410-414 (2005).
- [80] H. Sträter, S. ten Haaf, R. Brüggemann, G. Jakob und G. H. Bauer, zur Veröffentlichung eingereicht bei *J. of Phys. D: Applied Physics*
- [81] A. Dumon, A. Lichanot und S. Gromb, *Compt. Rend.* **B274**, 1103 (1972).
- [82] Ch.-Y. Hsu, P.-Ch. Huang, Y.-Y. Chen und D.-Ch. Wen, *Int. Journal. of Photoenergy* **Vol. 2013**, 132105 (2013).
- [83] D. Xia, M. Xu, J. Li und X. Zhao, *J. Mater. Sci.* **41**, 1875 - 1878 (2006).
- [84] S. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **15**, 1940 (1960).
- [85] N. Lovergine, M. Bayhan, P. Prete, A. Cola, L. Tapfer und A. M. Mancini, *J. Cryst. Growth* **214-215**, 229 (2000).
- [86] R. Scheer, *Design Rules for Heterojunction Solar Cells*, Vortrag PINET Workshop (2012).
- [87] P. Y. Yu und M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Seite 205, Springer Verlag (2011).

- [88] B. Chen, C. Uher, L. Iordanidis und M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **9**, 1655-1658 (1997).
- [89] Ch. Polenzky, St. Ulrich und Bernd Szyszka, PINET-Statustreffen, Bericht zum Teilprojekt des Fraunhofer IST Braunschweig (2011).
- [90] K. Ellmer und R. Mientus, *Thin Solid Films* **516**, 4620-4627 (2008).
- [91] P. A. Tipler und R. A. Llewellyn, *Modern Physics*, 3. Auflage, W.H. Freeman (1999).
- [92] B. G. Jeyaprakash, A. Amalarani, K. Kesavan und S. Mohan, *Chalc. Lett.* **6**, 455-461 (2009).
- [93] B. Ghosh, J. Pal, P. Banerjee, S. Dey und S. Das, *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 1757 (2004).
- [94] H. Noguchi, A. Setiyadi, T. Nagamoto und O. Omoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **35**, 325 (1994).
- [95] A. Schneikart, H.-J. Schimper, A. Klein und W. Jaegermann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 305109 (2013).
- [96] J. Deuermeier, J. Gassmann, J. Brötz und A. Klein, *J. Appl. Phys.* **109**, 113704 (2011).
- [97] S. Nikitine, J. B. Grun und M. Sieskind, *J. Phys. Chem. Solids* **17**, 292 (1961).
- [98] Y. Nishi, T. Miyata und T. Minami, *J. Vac. Sci. Technol. A* **30**, 04D103 (2012)
- [99] O. Madelung, *Semiconductors Data Handbook*, Springer Verlag (2004)
- [100] S. Siol, H. Sträter, R. Brüggemann, J. Brötz, G. H. Bauer, A. Klein und W. Jaegermann, zur Veröffentlichung angenommen in *J. of Phys. D: Applied Physics* (2013).
- [101] A. Schneikart, S. Siol, A. Klein, W. Jaegermann, PINET-Statustreffen, Vortrag zum Teilprojekt der TU Darmstadt (2011).
- [102] Y. Zhao , X. Zhu , Y. Huang , S. Wang , J. Yang und Y. Xie, *J. Phys. Chem. C* **111**, 1214512148 (2007).
- [103] E. I. Rogacheva, O. N. Nashchekina, T. V. Tavrina, M. Us, M. S. Dresselhaus, S. B. Cronin und O. Rabin, *Physica E* **17**, 313315 (2003).
- [104] E. I. Rogacheva , O. N. Nashchekina , Y. O. Vekhov , M. S. Dresselhaus und S. B. Cronin, *Thin Solid Films* **423**, 115118 (2003).



- [105] G. Khlyap, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **692**, H6.39 (2002).
- [106] W. W. Scanlon, *Phys. Rev.* **109**, 47 (1958).
- [107] R. S. Schoolar und J. R. Dixon, *Phys. Rev.* **137**, A667 (1965).
- [108] A. Islam, M. Matin, M. Aliyu, Y. Sulaiman und N. Amin, *1st International Conf. on the Developments in Renewable Energy Technology (ICDRET)*, pp 15 (2009).
- [109] S. W. Gaarenstroom und N. J. Winograd, *J. Chem. Phys.* **67**, 3500 (1977).
- [110] V. I. Nefedov, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **25**, 29 (1982)
- [111] G. Schoen, *Acta Chem. Sca.* **27**, 2623 (1973)
- [112] V. I. Nefodov, D. Gati, B. F. Dzhurinskii, N. P. Sergushin und Y. N. Salyn. *Zh. Neorg. Khim.* **20**, 2307 (1975).
- [113] P. A. Bertrand, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 28 (1981).
- [114] D. T. Clark, T. Fok, G. G. Roberts und R. W. Sykes, *Thin Solid Films* **70**, 261 (1980).
- [115] A. W. C. Lin, N. R. Armstrong, T. Kuwana, *Anal. Chem.* **49** **1228** (1977).
- [116] G. E. McGuire, G. K. K. Schweitzer und T. A. Carlson, *Inorg. Chem.* **12**, 2451 (1973).
- [117] S. S. Zumdahl, *Chemical Principles*, 6th Ed., Houghton Mifflin Company (2009).
- [118] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der anorg. Chemie*, 102. Auflage (2007).
- [119] G. R. News und J. M. Pelmore, *J. Chem. Soc. A* 360-362 (1968).
- [120] Indium Corporation, Produktdatenblatt Indiumsulfat.
- [121] [www.Periodensystemonline.de](http://www.Periodensystemonline.de)
- [122] V. G. Bhide, S. Salkalachen, A. C. Rastogi, C. N. R. Rao und M. S. Hegde, *J. Phys. D* **14**, 1647 (1981).
- [123] R. B. Shalvoy, G. B. Fisher und P. J. Stiles, *Phys. Rev. B* **15**, 1680 (1977).
- [124] R. Dalven, *Solid State Physics*, H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Hrsg.), New York Academic Press, Vol. 28, 179 (1973).
- [125] A. V. Youdivirshis, V. V. Kedavichus, P. A. Pipinis, *Sov. Solid State* **11**, 1158 (1969).
- [126] J. Petzelt, J. Grigas, *Ferroelectrics* **5**, 59 (1973).

- [127] J. Hernández-Borja, Y. V. Vorobiev und R. Ramírez-Bon, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **95**, 1882-1888 (2011).
- [128] C. Liu, Z. Liu, Y. Li, J. Ya, L. E und Li An, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 7041-7046 (2011).

# Veröffentlichungen

1. *Hard X-ray photoemission spectroscopy of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thin films*  
Sebastian ten Haaf, Benjamin Balke, Claudia Felser, and Gerhard Jakob  
Journal of Applied Physics 112/5, 053705, 2012.
2. *Physical vapor deposition of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  as absorber material in thin film photovoltaics*  
Sebastian ten Haaf, Hendrik Sträter, Rudolf Brüggemann, Gottfried H. Bauer,  
Claudia Felser, Gerhard Jakob  
Thin Solid Films 535, 394-397, 2013.
3. *Temperature Dependent and Sub- $\mu\text{m}$  Resolved Photoluminescence Study of Physical Vapor Deposited  $\text{Bi}_2\text{S}_3$*   
H. Sträter, S. ten Haaf, R. Brüggemann, G. Jakob, and G. H. Bauer  
submitted to Journal of Physics D: Applied Physics.



# Lebenslauf

*aus Datenschutzgründen entfernt*



# Danksagung

*aus Datenschutzgründen entfernt*

