

Laserinduzierte Lift-Off-Prozesse in Cu(In, Ga)Se₂-
Dünnschichtsolarzellen bei Wellenlängen von 1064 nm
und 1342 nm

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Kai Kaufmann
geb. am 14.03.1980 in Annaberg-Buchholz

Gutachter

Prof. Roland Scheer, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Prof. Jörg Bagdahn, Hochschule Anhalt

Prof. Udo Löschner, Hochschule Mittweida

Datum der Verteidigung: 5.4.2018

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Aufbau und Funktion von Cu(In, Ga)Se ₂ -Solarzellen	4
2.2	Elektrische Verschaltung von Dünnschichtsolarzellen	5
2.2.1	Monolithische Serienverschaltung	5
2.2.2	Mechanische Strukturierung und Laserstrukturierung von CIGS-Solarzellen	7
2.3	Beschreibung und Kenngrößen von Gaußschen Laserpulsen	12
2.3.1	Pulsenergie, Intensität und Fluenz	12
2.3.2	Pulsgröße und Fokus	14
2.4	Wechselwirkung von Laserlicht mit Materie	14
2.4.1	Lineare Absorption	14
2.4.2	Einfluss der Temperatur	15
2.4.3	Absorption durch freie Ladungsträger	16
2.4.4	Wärmeleitung in Dünnschichtsystemen	18
2.5	Charakterisierung von dünnen Schichten und Grenzflächen	20
2.5.1	Quantitative Elementanalyse von CIGS-Dünnschichten	20
2.5.2	Zusammensetzung von Oberflächen	23
2.5.3	Bestimmung von Haftfestigkeiten	24
3	Experimentelles	26
3.1	Verwendete Probenmaterialien	26
3.2	Verwendete Messapparaturen und Messbedingungen	27
3.2.1	ToF-SIMS	27
3.2.2	ICP-MS	28
3.2.3	XPS	28
3.2.4	Laseranlagen	29
3.2.5	Elektronenoptische Methoden	30
3.2.6	Optische Charakterisierung	30

3.2.7	Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der CIGS/Mo-Grenzfläche	30
3.2.8	Genutzte Software	31
4	Ergebnisse	32
4.1	Chemische, optische und strukturelle Eigenschaften der CIGS-Schicht	32
4.1.1	Tiefenaufgelöste, quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung von CIGS-Schichten	32
4.1.2	Absorptionsverhalten gradierter CIGS-Schichten	38
4.2	Optische und mechanische Eigenschaften der CIGS/Mo-Grenzfläche	46
4.2.1	Morphologie und Dicke der MoSe ₂ -Schichten	46
4.2.2	Grenzflächencharakterisierung und Bestimmung der CIGS-Zusammensetzung an der Grenzfläche CIGS/Mo	48
4.2.3	Optische Eigenschaften der CIGS/Mo-Grenzfläche	52
4.2.4	Grenzflächenhaftung an der CIGS/Mo-Grenzfläche	53
4.2.5	Zusammenfassung der optischen und mechanischen Charakterisierung der verwendeten Proben	55
4.3	Strukturelle und morphologische Eigenschaften laserstrukturierter CIGS-Schichten	57
4.3.1	Anforderungen an den Lift-Off-Prozess von CIGS-Schichten	57
4.3.2	Charakterisierung von mit Einzelpulsen erzeugten Strukturen	58
4.3.3	Zusammenfassung der phänomenologischen Merkmale an Einzelpulsen	74
4.3.4	Erzeugung von Gräben und Prüfung der elektrischen Eigenschaften	75
4.3.5	Ablauf des Ablationsprozesses	80
4.4	Modellierung von Absorption, Wärmeerzeugung und Wärmeleitung	83
4.4.1	Modellierung von Wärmeleitung im Schichtsystem	83
4.4.2	Implementierung und Größe der Zeit- und Ortsschritte	85
4.4.3	Einführung einer temperaturabhängigen Bandlücke	87
4.4.4	Berücksichtigung der latenten Schmelzwärme	89
4.4.5	Weitere Annahmen und Grenzen des Modells	90
4.4.6	Experimentelle Evaluation des Simulationsmodells	91
4.4.7	Prozesssimulation für ausgewählte experimentelle Prozessparameter	100
4.4.8	Beitrag der Temperaturverteilung zum Delaminationsverhalten	108
5	Diskussion	112
5.1	Mechanismus des Lift-Off-Prozesses	112
5.2	Einfluss der Schicht- und Grenzflächeneigenschaften auf den Lift-Off-Prozess	114
5.2.1	Bedeutung des [Ga]/([In]+[Ga])-Verhältnisses und der Laserwellenlänge	115
5.2.2	[Ga]/([In]+[Ga])-Verhältnis an der Grenzfläche CIGS/Mo	118

5.2.3	Grenzflächenhaftung CIGS/Mo	118
5.2.4	Dicke des Mo-Rückkontaktes	119
5.2.5	Absorptionsverhalten an der Grenzfläche CIGS/Mo	120
5.2.6	Einfluss der ZnO-Schicht	121
5.2.7	Dicke des über dem Mo liegenden Schichtstapels	122
5.2.8	Einfluss von Dauer und zeitlicher Form des Laserpulses	122
5.3	Technologische Implementierung	124
6	Zusammenfassung	126
	Symbolverzeichnis	129
	Literaturverzeichnis	133
	Eigene Publikationen	142
	Lebenslauf	144

1 Einleitung

Die Photovoltaik ist als Alternative zur Stromerzeugung aus fossilen bzw. nuklearen Quellen ein wichtiger Beitrag zu einer nachhaltigen Energieversorgung. So wurden 2015 in Deutschland etwa 7,5 % des Strombedarfs durch die Photovoltaik (PV) gedeckt. Bezogen auf einzelne Tage erreicht dieser Anteil Werte von über 50 % [Wir16]. Im Jahr 2014 betrug die weltweit installierte Leistung aller PV-Anlagen über 175 GWp. Die Zuwachsraten stiegen zwischen 2007 und 2014 von unter 5000 MWp auf über 35000 MWp [Gae14]. In diesem wachsenden Markt dominiert die kristalline Siliziumtechnologie mit etwa 90 % des Gesamtvolumens. Den verbleibenden Teil machen im Wesentlichen Dünnschichttechnologien auf Basis von CdTe und CIGS (Cu(In, Ga)Se_2) aus. Gegenüber der Siliziumtechnologie bestehen einige Vorteile bzw. Besonderheiten. Zum einen ist für die Produktion ein kleinerer Einsatz von Ressourcen notwendig, was zu einer kürzeren Energierücklaufzeit führt. Zum anderen ergeben sich durch die Nutzung von flexiblen Substraten neue Möglichkeiten zur Gebäudeintegration. Der Anteil der CIGS Dünnschichtsolarzellen stieg zwischen 2009 und 2014 von 1 % auf etwa 3,5 %. Es wird erwartet, dass der Dünnschichtsektor auch in den nächsten Jahren von den Technologien auf Basis von CdTe und CIGS dominiert wird und der Anteil von Dünnschichtsolarzellen an der Gesamtproduktion bei etwa 7 % stabil bleibt [Wat15].

CIGS-Dünnschichtsolarzellen erreichen bereits Zellwirkungsgrade von über 21%. Bezogen auf komplette Module liegen die Effizienzen bei etwa 15 % [Gre15]. Potential zur Effizienzsteigerung liegt in der Optimierung von Antireflexschichten, der Optimierung des Absorbermaterials, der Nutzung alternativer Frontkontakte und Pufferschichten und in der Reduktion der Breite der Verschaltungsstruktur.

Die Strukturierung, um die Zellen auf dem Substrat monolithisch in Serie zu schalten, findet zwischen den verschiedenen Schichtabscheideprozessen durch das Einbringen dreier Gräben (P1, P2, P3) statt. Während der Graben P1, bei dem vor der Abscheidung des CIGS-Absorbers der Molybdän-Rückkontakt entfernt wird, industriell mit dem Laser erzeugt wird, werden die Gräben P2 und P3 mechanisch durch einen nadelbasierten Ritzprozess gezogen. Das Verfahren beinhaltet einige Nachteile wie das Entstehen von Ausbrüchen auf beiden Seiten des Grabens, was die Homogenität des Grabens verringert. Diese Ausbrüche erfordern es, dass zwischen den Gräben ein Zwischenraum bestehen bleibt, der dann nicht zur Generation des Photostroms beiträgt. Ein weiterer Nachteil ist, dass das Ritzen als taktiles Verfahren den Verschleiß der Ritzwerkzeuge beinhaltet.

Es entstehen so laufende Kosten auf Grund des regelmäßigen Nadeltauschs.

Alternativ kann die P2- und P3-Strukturierung auch mit dem Laser vorgenommen werden. Hierfür werden ns-, ps- oder fs-Laserpulse eingesetzt. Der direkte Abtrag der Schichten führt jedoch insbesondere bei Pulsen im Nanosekundenbereich durch den thermischen Einfluss zu Aufschmelzungen oder Materialmodifikationen, die durch eine erhöhte Leitfähigkeit des modifizierten oder geschmolzenen Materials lokale Kurzschlüsse an den Grabenrändern hervorrufen. Derartige Schmelzeffekte treten auch bei Nutzung von Pikosekundenlasern auf [Geč10].

In dieser Arbeit soll der Ansatz des Lift-Off-Prozesses untersucht werden, bei dem die abzutragenden Schichten indirekt und als Ganzes vom Substrat abgehoben und entfernt werden. Dabei werden die zu entfernenden Schichten von oben mit dem Laser durchstrahlt. Die Absorption von Laserstrahlung findet dann an der Grenzfläche CIGS/Mo statt. Vorteil ist, dass sich die CIGS-Schicht nicht direkt durch die optische Absorption erwärmt, was das Auftreten von CIGS-Schmelze durch einen hohen Wärmeeintrag vermindert. Die entstehenden Grabenkanten sind den Bruchkanten ähnlich, wie sie auch beim mechanischen Strukturieren auftreten. Es wird neben der Wellenlänge von 1064 nm auch Strahlung mit einer Wellenlänge von 1342 nm verwendet, da bei ersterer CIGS abhängig von seiner Zusammensetzung starke optische Absorption zeigen kann.

In der Arbeit sollen bezüglich dieser Lift-Off-Prozesse die folgenden Fragen beantwortet werden:

- Welchen Einfluss hat die tiefenabhängig variable Zusammensetzung der CIGS-Schicht auf die angestrebten Lift-Off-Prozesse? Insbesondere kann es bei der Verwendung von Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 1064 nm innerhalb der CIGS-Schicht zu Absorption von Strahlung kommen, da hier die Photonenenergie der Laserstrahlung dem Bandabstand typischer CIGS-Schichten entspricht. Es wird untersucht, ob eine solche Teilabsorption und die daraus resultierende Erwärmung den Lift-Off verhindert.
- Welchen Einfluss hat die Grenzflächenhaftung? Die untersuchten Lift-Off-Prozesse beinhalten ein Lösen der CIGS-Schicht vom Molybdän-Rückkontakt. Hier spielt die Grenzflächenhaftung eine wichtige Rolle, da sie durch auftretende thermisch induzierte, mechanische Spannungen überwunden werden muss, um das CIGS abzulösen.
- Gibt es weitere Eigenschaften der Schichtsysteme, wie zum Beispiel die Dicke der Molybdän-Schicht, die Schlüsselparameter für die Lift-Off-Prozesse sind?

Kapitel 4.1 und 4.2 des Ergebnisteils beschäftigen sich mit der Charakterisierung der CIGS-Schichten und der CIGS/Mo-Grenzfläche. Es wird zunächst die Methode der semi-quantitativen Materialanalyse durch die Nutzung von in ToF-SIMS-Analysen detektierten Cäsium-Elementclustern auf CIGS-Schichten übertragen und evaluiert. Dann wird ausgehend vom Lambert-Beerschen Gesetz ein Absorptionsmodell formuliert, welches die für CIGS-Schichten neben dem Verhältnis $[Ga]/([In]+[Ga])$ außerdem auch die tiefenabhängige Variation

des Verhältnisses $[Ga]/([In]+[Ga])$ berücksichtigt.

In Kapitel 4.3 des Ergebnisteils der Arbeit wird untersucht, ob ein Lift-Off an verschiedenen Probensystemen mit der Nutzung von Laserpulsen mit einer Pulsdauer von 10 ns bei zwei Wellenlängen (1342 nm und 1064 nm) erreicht werden kann. Insbesondere die bei der Pulsdauer von 10 ns erstmals verwendete Wellenlänge von 1342 nm erweist sich als vielversprechend, da hier innerhalb der CIGS-Schicht keine direkte optische Absorption stattfindet.

Anschließend wird in Kapitel 4.4 mit Hilfe des Absorptionsmodells aus Kapitel 4.1 ein optisch-thermisches Modell erstellt, das ausgehend von der experimentell bestimmten, tiefenabhängigen Schichtzusammensetzung der CIGS-Schichten unter Nutzung von Laserprozessparametern als Eingabegrößen, die Absorption von Strahlung und die damit verbundene Erwärmung im Schichtsystem beschreibt.

Dabei werden neben der im Schichtsystem auftretenden Wärmeleitung temperaturabhängige Effekte wie die Verkleinerung der Bandlücke gemäß Varshni [Var67] berücksichtigt. Es wird gezeigt, dass sich die experimentell erzielten Ergebnisse anhand der Modellrechnungen grundsätzlich in drei verschiedene Ablationsprozesse einteilen lassen, von denen wiederum zwei Lift-Off-Prozessen entsprechen.

Abschließend werden die Ergebnisse diskutiert. Es werden die Eigenschaften der Schichtsysteme identifiziert, die maßgeblich dazu beitragen, ob ein Lift-Off stattfindet und unter welchen Voraussetzungen die Ablation ohne Schmelzreste auf dem Grabenboden erfolgt.

2 Grundlagen

2.1 Aufbau und Funktion von Cu(In, Ga)Se₂-Solarzellen

Cu(In, Ga)Se₂- oder CIGS-Solarzellen sind Dünnschichtsolarzellen und erreichen im Labormaßstab Effizienzen von über 20 % [Gre15, Jac15, Chi13]. Der Absorber ist ein quaternärer Halbleiter aus Cu, In, Ga und Se in Chalkopyritstruktur mit einer Dicke von ca. 2 µm, wobei die Verringerung der Absorberdicke Gegenstand aktueller Forschung ist [Jar15, LK12]. Die Zellen werden in Substratstruktur hergestellt, das heißt, die notwendigen Schichten werden auf ein Glas als Substrat aufgebracht. Als Substrate dienen Kalk-Natrongläser, die abhängig von den für die Zellprozessierung verwendeten CIGS-Abscheideprozessen eine Diffusionsbarriere aus Siliziumnitrid aufweisen können, oder flexible Substrate wie Polymer- oder Metallfolien [Kes04, Rei13].

Auf das Substrat wird zunächst der Mo-Rückkontakt durch Sputtern aufgebracht. Die Dicke dieser Rückkontaktschicht beträgt üblicherweise 300 nm bis 500 nm. Andere Rückkontakte werden nicht eingesetzt, da Elemente wie Titan, Vanadium, Chrom oder Mangan während der CIGS-Abscheidung Selenide mit den Metallen bilden [Org03] und so die Absorberabscheidung beeinflussen.

Die Abscheidung des Absorbers erfolgt in den meisten Fällen durch Koverdampfung oder durch das Abscheiden eines Precursors aus In, Ga und Cu mit anschließender Selenisierung. Anschließend wird nasschemisch eine ca. 50 nm bis 80 nm dünne Pufferschicht aus Cadmiumsulfid aufgebracht, die die CIGS-Schicht bei weiteren Prozessschritten schützt und zur Bandanpassung zwischen Absorber und Frontkontakt dient. Diese CdS-Schicht wird jedoch zunehmend durch Schichten aus alternativen Materialien wie etwa Zn(O,S), In₂S₃ oder (Zn,Sn)O_x ersetzt [Feu16], um die Absorption im ultravioletten Wellenlängenbereich zu verbessern und CIGS-Solarmodule ohne den Einsatz von Cd herzustellen.

Der Frontkontakt besteht aus einem transparenten, leitfähigen Oxid (TCO), genauer aus einer dünnen, intrinsischen Oxidschicht ZnO:i und einer ca. 300 nm dicken mit Al dotierten Zinkoxidschicht. Beide Schichten werden durch Sputtern abgeschieden. Das n-typ ZnO:Al bildet mit dem p-typ CIGS den pn-Übergang. Abbildung 2.1 zeigt den Schichtstapel exemplarisch.

Ein wesentliches Merkmal von CIGS-Hocheffizienzzellen ist ein über die Tiefe der Zelle variiertes Verhältnis von [Ga]/([In]+[Ga]). Das Verhältnis von In und Ga bestimmt die Größe der Bandlücke des Absorbermaterials (von 1,06 eV für CuInSe₂ bis 1,68 eV für CuGaSe₂) [Bar04]. Ein höherer Ga-Gehalt am Rückkontakt wirkt so wie ein Rückseitenfeld oder Back Surface Field

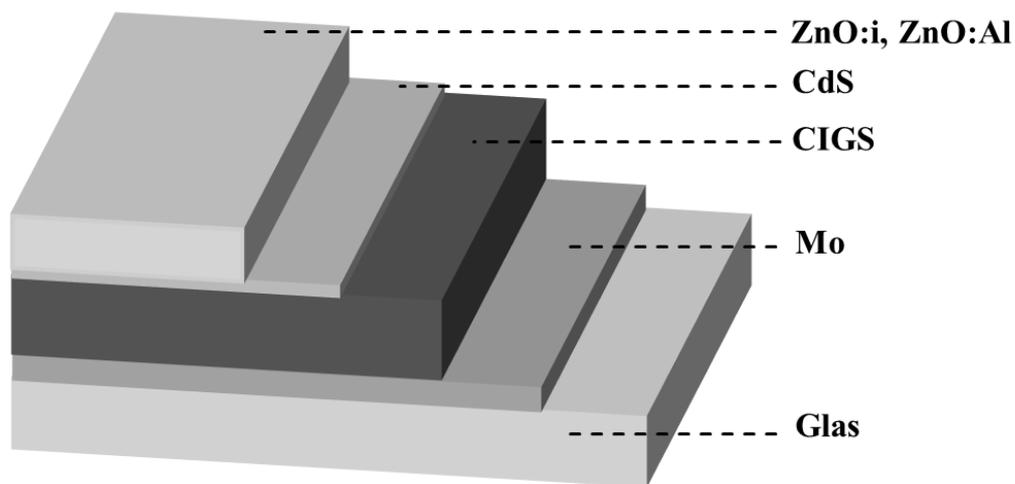


Abb. 2.1: Schichtstapel einer CIGS-Solarzelle

(BSF) und reduziert so die Rekombination am Rückkontakt [Lun03, Lun05] durch ein zusätzlich vorhandenes elektrisches Feld. Elektronen werden so von Rückseite weggetrieben. Ein höherer Ga-Gehalt nahe des Frontkontaktes führt zu einer höheren Leerlaufspannung [Dul00] und einem höheren Kurzschlussstrom [Sch11].

2.2 Elektrische Verschaltung von Dünnschichtsolarzellen

2.2.1 Monolithische Serienverschaltung

Um Dünnschichtsolarzellen auf großen Substraten elektrisch zu verschalten, wird in industriellem Maßstab die monolithische Serienverschaltung eingesetzt. Hier werden große Substrate (1200 mm * 800 mm) durch das Einbringen von Gräben (Abbildung 2.2) in Subzellen unterteilt die nach der Strukturierung in Reihe geschaltet sind. Diese Subzellen haben je nach Hersteller bzw. Solarzellentyp eine Breite von 5 mm bis 10 mm. Es werden drei Gräben P1, P2 und P3, im Falle von Zellen mit Substratkonfiguration, jeweils nach dem Abscheiden von Rückkontakt, Absorber und Buffer-schicht und schließlich dem Frontkontakt erzeugt.

Der P1-Graben trennt den Rückkontakt zweier benachbarter Subzellen, der P2-Graben ermöglicht den elektrischen Kontakt zwischen TCO und Rückkontakt, während der P3-Graben alle Schichten oberhalb des Rückkontaktes trennt. So wird ermöglicht, dass der Strom vom Frontkontakt einer Subzelle zum Rückkontakt der benachbarten Subzelle fließt, das heißt, Elektronen, die eine Zelle durch den Frontkontakt verlassen, rekombinieren mit Löchern der benachbarten Subzellen am Rückkontakt. Es fließt also durch alle Subzellen der jeweils von einer Subzelle generierte Photostrom, während sich die Spannungen aller Zellen addieren.

Vorteile der monolithischen Serienverschaltung sind im Vergleich zur herkömmlichen, flächigen Verschaltung geringere Serienwiderstandsverluste durch kleine Ströme bei höherer Spannung und

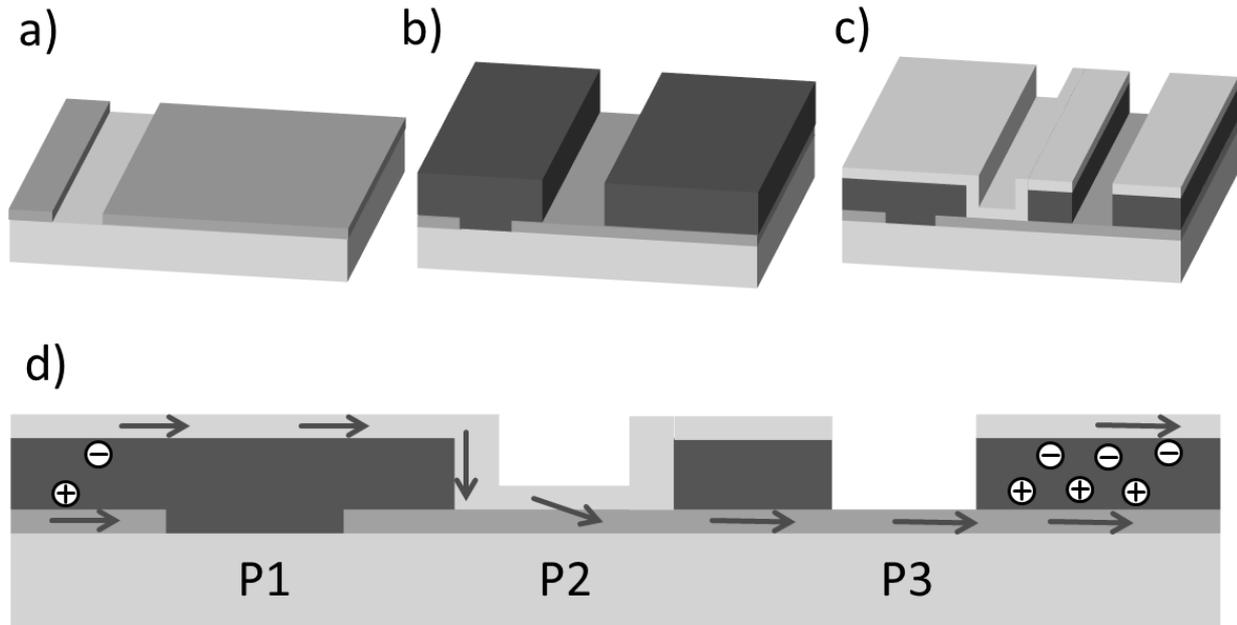


Abb. 2.2: Prinzip der monolithischen Serienschaltung mit den Gräben P1, P2 und P3. (a) Auf dem Mo-Rückkontakt wird der P1-Graben erzeugt. (b) Nach Abscheiden des CIGS-Absorbers und der CdS-Pufferschicht wird der nächste Graben bis zum Mo erzeugt. (c) Zuletzt wird der ZnO-Frontkontakt abgeschieden und dann der P3-Graben erneut bis zum Mo erzeugt. (d) illustriert den Stromfluss durch die Verschaltungsstruktur.

eine einfache Prozessierung, da keine zusätzliche Metallisierung (wie etwa in der Siliziumphotovoltaik üblich) auf den ZnO-Frontkontakt aufgebracht werden muss.

Die Breite der aus den drei Gräben bestehenden Struktur beträgt üblicherweise 0,3 mm bis 0,5 mm. Bei einer Breite der einzelnen Subzellen auf einem Substrat von etwa 5 mm bedeutet das, dass bis zu 10 % der Solarzellenfläche nicht zum Photostrom beiträgt. Abbildung 2.3 a zeigt die theoretisch zu erwartenden Effizienzzuwächse durch die Verringerung der Breite der „toten Zone“ bezogen auf eine ursprüngliche Breite von 300 μm bei gleichzeitigen Parallelwiderstandsverlusten, die durch einen Laserabtragsprozess entstehen können.

Während in der CdTe und Si-Dünnschichttechnologie für die Strukturierung Laserprozesse bereits industriell als Standard verwendet werden, kommt bei CIGS-Solarzellen ein mechanisches, nadelbasiertes Ritzverfahren zum Einsatz. Der Hauptgrund dafür ist, dass das Erzeugen des P3-Grabens mit Laserprozessen den Widerstand von ZnO zu Mo durch die Bildung leitfähiger Phasen verringern kann und so zu einem deutlich reduzierten Parallelwiderstand der Solarzelle führt.

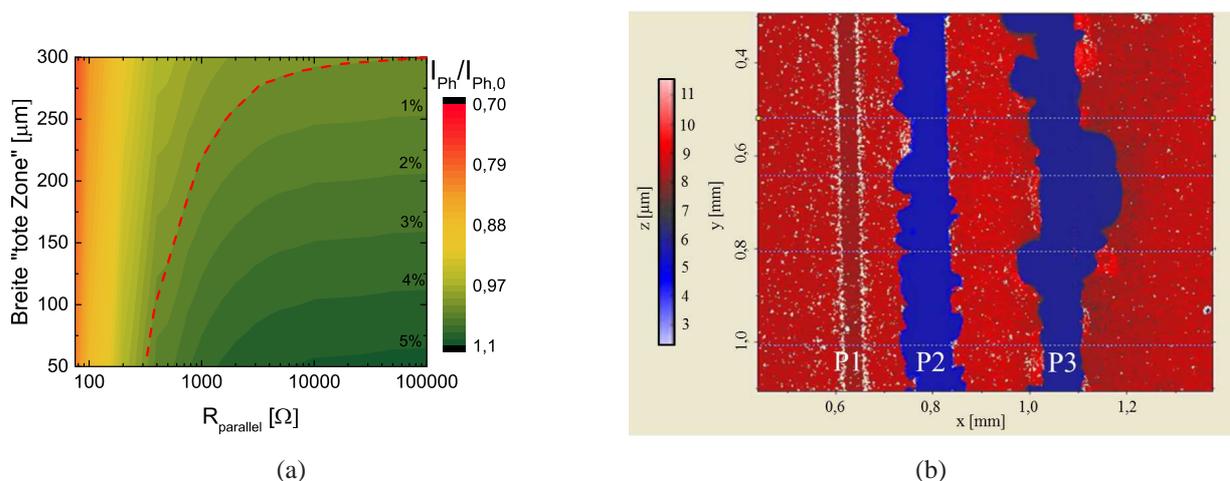


Abb. 2.3: (a) Vergleich möglicher Gewinne durch eine verringerte Breite der „toten Zone“ mit evtl. auftretenden Parallelwiderstandsverlusten; (b) Weißlichtinterferometrieaufnahme mechanisch erzeugter Gräben mit sichtbaren Ausbrüchen, die die aktive Solarzellenfläche verkleinern

2.2.2 Mechanische Strukturierung und Laserstrukturierung von CIGS-Solarzellen

Mechanische Strukturierung

Die mechanische Strukturierung ist bei der industriellen Produktion von CIGS-Solarzellen das Standardverfahren zur Erzeugung von P2- und P3-Gräben. Dabei wird die CIGS-Schicht (P2) bzw. der Stapel CIGS/CdS/ZnO (P3) mit einem Werkzeug, etwa einer Wolframkarbid-Nadel, durch Ritzen mit einer Geschwindigkeit von 1 m/s - 3 m/s lokal entfernt.

Vorteil des Verfahrens sind die guten elektrischen Eigenschaften der Grabenränder, das heißt, es treten keine lokalen Kurzschlüsse auf, die den Parallelwiderstand der Zelle verringern, und die Robustheit des Prozesses. Nachteilig ist der große Flächenverlust an aktiver Solarzellenfläche (Abbildung 2.3 b) und der damit einhergehende Verlust von Photostrom. Mechanisch erzeugte Gräben zeigen beidseitig unregelmäßige Ausbrüche, die einerseits die aktive Fläche direkt verkleinern und andererseits einen Mindestabstand zwischen P2 und P3 notwendig machen (Abbildung 2.3 b).

Ablative Laserstrukturierung

Die ablativ Laserstrukturierung wird in der Dünnschichtphotovoltaik insbesondere bei Solarzellen aus CdTe oder amorphen Silizium eingesetzt, um die monolithische Serienschaltung zu erzeugen. Dabei werden Laserpulse verschiedener Wellenlängen (meist 1064 nm, 532 nm und 355 nm) und Pulsdauern (im ns- bis fs-Bereich) verwendet. Compaan [Com00] hat für Laserstrahlung verschiedener Wellenlängen und Pulsdauern die Schädigungsschwellen, das heißt, die Fluenzen bei denen es zu einer optisch sichtbaren Schädigung der bestrahlten Probe kommt, für verschiedene für die Photovoltaik relevante Materialien wie CdTe, CuInSe₂, SnO₂, ZnO:Al und Mo bestimmt.

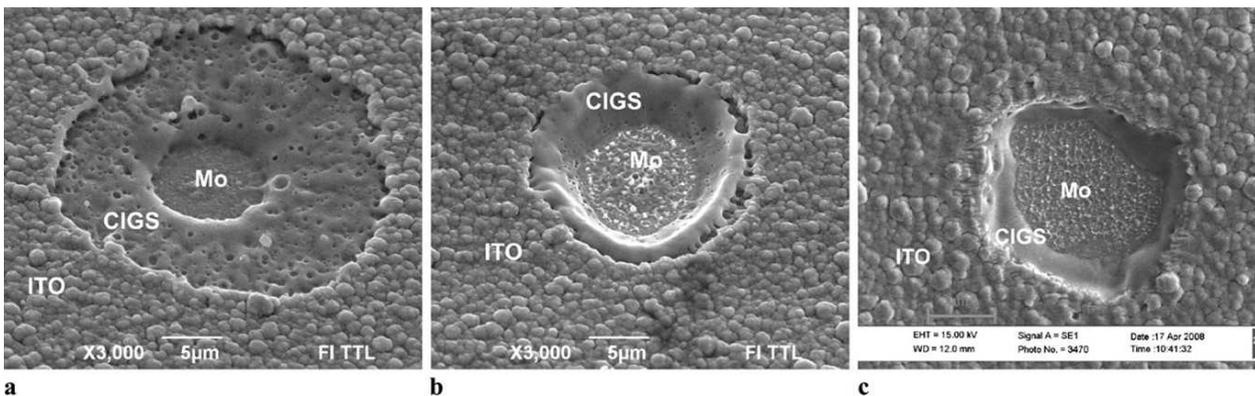


Abb. 2.4: REM-Aufnahmen von durch mit Einzelpulsen erzieltm Schichtabtrag (10 ps) zeigen für alle Wellenlängen 1064 nm, 532 nm und 355 nm geschmolzene Bereiche am Rand der Gräben. Bei 355 nm kommt es um den Graben herum zu einer selektiven Ablation des TCOs, hier Indiumzinnoxid (ITO) [Geč10]

Es wurde gezeigt, dass auch die Ablation von CIGS grundsätzlich mit verschiedenen Pulsdauern erreicht werden kann ohne den Mo-Rückkontakt zu beschädigen. Während die Laserstrukturierung für CdTe ([Luq11, Mey89, Rom04, Bar10]) oder a-Si-Zellen ([Haa08]) Stand der Technik ist, wird im Bereich CIGS für den P2- und P3-Graben im industriellen Maßstab weiterhin hauptsächlich die mechanische Strukturierung angewandt. Der P1-Graben im Mo-Rückkontakt hingegen wird auch hier mit dem Laser erzeugt.

Die Nutzung von Pulsen im ns-Bereich für die P2- und P3-Gräben führt am Grabenrand zu einer Transformation des CIGS-Materials in eine leitfähige, Cu-reiche Phase [Wes08], [Her06]. Ist diese Phase an den Grabenrändern des P3-Scribes vorhanden, kommt es zu einer Verringerung des Parallelwiderstandes der Solarzelle und somit zum Effizienzverlust. So ist die Nutzung von ns-Laserpulsen für den P3-Graben ungeeignet, wenn der Graben mittels direkter Ablation erzeugt werden soll. Für P2-Gräben ist die Nutzung von ns-Pulsen durchaus denkbar, da hier die leitfähigen Schmelzbereiche durch den erwünschten Kontakt von ZnO und Mo die elektrischen Eigenschaften nicht negativ beeinflussen.

Die Nutzung kürzerer Pulse im ps-Bereich führt zu einer Verringerung der thermischen Einflusszone. Bei ps-Pulsen ist trotz der kurzen Pulsdauer Schmelze an den Grabenrändern zu beobachten [Rač10]. Abbildung 2.4 zeigt die Auswirkungen von Einzelpulsen mit den Wellenlängen 1064 nm, 532 nm und 355 nm. Am Rand der Gräben finden sich immer Aufschmelzungen. Zudem kommt es mitunter zur Bildung einer gekräuselten, wellenartigen Struktur auf den Oberflächen von CIGS-Resten und des Rückkontaktes (Abbildung 2.5). Bei kurzen Wellenlängen wie 355 nm zeigen sich in der Literatur schmelzfreie Grabenränder und eine minimierte Wellen- oder Rippelbildung. Es ist generell davon auszugehen, dass bei 355 nm auf Grund der kleineren Wellenlänge die Absorption näher an der Absorber-Oberfläche stattfindet als bei 1064 nm.

Die Nutzung von fs-Pulsen führt nochmals zu einer verkleinerten thermischen Einflusszone. Man spricht hier von 'kalter Ablation', weitgehend ohne wärmeinduzierte Schäden [Küp87,

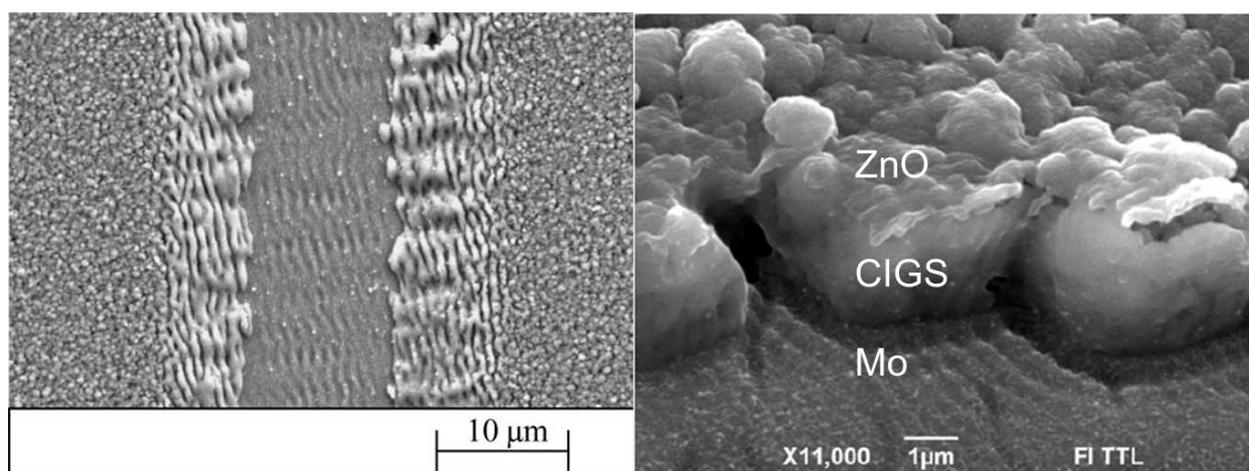


Abb. 2.5: links: Bildung wellenartiger Strukturen auf geschmolzenem CIGS-Material und auf dem Mo-Rückkontakt nach Strukturierung mit ps-Laserpulsen mit einer Wellenlänge von 1064 nm [Rut05], rechts: Grabenrand nach ps-Laserstrukturierung eines P3-Grabens mit einer Wellenlänge von 355 nm [Rač10]

AB98]. Solarzellen mit fs-prozessierten Lasergräben zeigen nur geringe Modifikationen am Grabenrand (Rippelbildung), aber dennoch laserinduzierte Defekte [Geč12].

Laserinduzierte Lift-Off-Verfahren

Laserbasierte Lift-Off-Verfahren, die indirekt dünne Schichten von einem Substrat entfernen, werden seit geraumer Zeit für verschiedene Zwecke wie etwa den Übertrag von einer Schicht auf ein anderes Substrat oder die Erzeugung frei stehender, dünner Schichten eingesetzt [Fog89, Kel99]. Auch zur Erzeugung der monolithischen Serienschaltung in der Photovoltaik sind diese Verfahren verbreitet. Insbesondere bei Solarzellen mit Superstrataufbau, bei denen der transparente Frontkontakt auf ein Glassubstrat abgeschieden wird, kann mit dem Laser durch dieses Glas strukturiert werden.

Bei CIGS-Solarzellen sind durch den verwendeten Substrataufbau solche Verfahren nur zur Erzeugung des P1-Grabens möglich, da für P2 und P3 ein Durchstrahlen des Mo nötig wäre. Allerdings besteht bei geeigneter Wahl der Wellenlänge die Möglichkeit, die CIGS-Schicht von der Vorderseite zu durchstrahlen und so einen Lift-Off zu erzeugen. Die grundsätzliche Möglichkeit eines Lift-Offs bei 1064 nm wurde in [Mur10], [Per10], [Lee13] und [Buz12] gezeigt, wobei nur in [Lee13] in Form des mittleren Ga-Gehaltes innerhalb der CIGS-Schicht Angaben zur Schichtzusammensetzung des Absorbers gemacht werden. Es konnte bei geeigneter Wahl der Prozessparameter jeweils ein Lift-Off erzielt werden. Eine Modellierung des Prozesses, die Probeneigenschaften wie den $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Gradienten bzw. die Reflektivität am Mo-Rückkontakt berücksichtigt, steht jedoch noch aus.

Die indirekte Ablation von Kupfer-Indium-Diselenid-Schichten (CIS) wurde in [Mos13] gezeigt. Hier wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 1342 nm und einer Pulsdauern von 56 ns verwendet, da das CIS-Material mit einer Bandlücke von 1.02 eV [Bar04] für 1064 nm nicht transparent ist

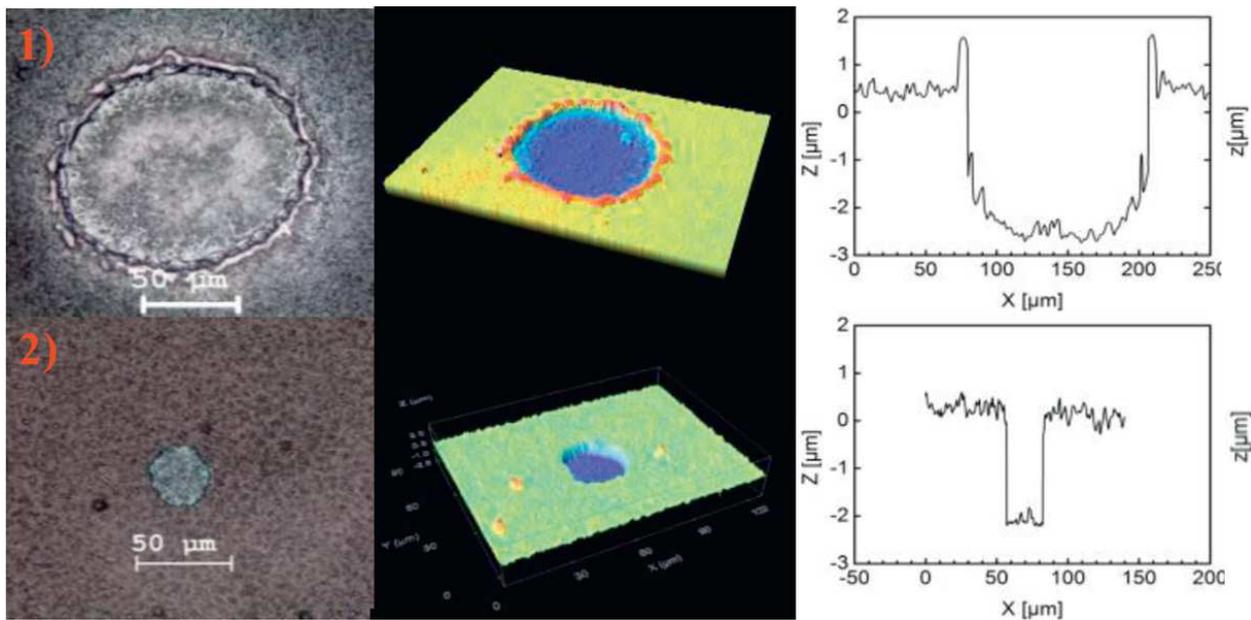


Abb. 2.6: Lichtmikroskopieaufnahmen, eine 3D-konfokal-Mikroskopieaufnahme und Höhenprofillinien zweier Ablationskrater erzeugt in einem Schichtsystem Glas/Mo/CIS mit den Wellenlängen 1064 nm und 1342 nm. Bei 1342 nm (b) wurde ein Lift-Off erzielt. Bei 1064 nm (a) treten am Grabenrand Schmelzreste auf.

und so eine direkte Absorption der Laserstrahlung in der CIS-Schicht stattfinden würde. Abbildung 2.6 zeigt Lichtmikroskopieaufnahmen, eine 3D-konfokal-Mikroskopieaufnahme und Höhenprofillinien zweier Ablationskrater (erzeugt bei 1064 nm und 1342 nm) im Vergleich. Bei 1064 nm sind deutlich die entstandenen Schmelzreste zu erkennen, die am Kraterrand zu erhöhten Aufwürfen führen. Außerdem ist auf Grund dieser Schmelzreste die Tiefe des Kraters am Rand geringer als in der Mitte, da hier das CIS-Material nur unvollständig abgetragen wurde. Bei 1342 nm zeigen sich steile Grabenflanken, die bis zum Mo-Rückkontakt abfallen. Die Aufwürfe am Grabenrand fehlen. Möglich ist, dass am Grabenboden Schmelzreste auftreten. Diese sind jedoch für die elektrische Funktionsfähigkeit der Gräben nicht relevant.

Weitere Verfahren

Neben der direkten Ablation und der Nutzung von Lift-Off-Verfahren, existieren in der Literatur noch weitere Ansätze, um CIGS mit dem Laser zu strukturieren. Im Folgenden werden einige kurz vorgestellt.

Für P2-Gräben ist es nicht zwingend notwendig, die CIGS-Schicht bis zum Rückkontakt zu entfernen. Westin hat in [Wes08, Wes11, Wes12] ein Verfahren beschrieben, bei dem CIGS durch Laserbestrahlung so modifiziert wird, dass seine Leitfähigkeit deutlich erhöht wird. Der für P2-Strukturen notwendige Kontakt zwischen ZnO und Mo wird hierbei durch die Abfolge

ZnO/leitfähiges CIGS/Mo ersetzt. Die erhöhte Leitfähigkeit des CIGS-Materials wird durch eine Änderung der Zusammensetzung nach erfolgter Laserbestrahlung hervorgerufen. Die genutzten Laserpulse (10 ns bei 532 nm) erhitzen das Material lokal und es erfolgt ein Verdampfen von Se, In und bei höherer Fluenz Ga. Die zurückbleibende Schicht ist dann Cu-reich und so deutlich leitfähiger als stöchiometrisches CIGS. Nach Abscheiden des Frontkontaktes bildet das modifizierte CIGS den Kontakt zwischen ZnO und Mo.

Es ist auch möglich, die Materialmodifikation nach dem Abscheiden aller Schichten (inkl. ZnO) zu erzeugen. In diesem Fall entsteht eine niederohmige Mischung aus CIGS und ZnO [Wes11]. Die erreichten Kontaktwiderstände von etwa $0,4 \Omega \text{ cm}$ waren um den Faktor 2 bis 4 größer als bei der mechanischen Strukturierung, was letztendlich eine Erhöhung des Serienwiderstandes der prozessierten Solarzellen von ca. 25 % zur Folge hatte [Wes08]. Die Methode ist für das Erzeugen von P2-Gräben geeignet, jedoch nicht anwendbar für P3-Gräben, da hier die Entstehung von Schmelze unbedingt vermieden werden muss. Der P3-Graben muss mechanisch oder mit einem anderen Laserprozess erzeugt werden, was zur Folge hat, dass für eine vollständige Strukturierung (P1, P2, P3) mindestens zwei Prozesse (Laser/Laser oder Laser/mechanische Strukturierung) genutzt werden müssen.

P3-Gräben lassen sich außer durch die vollständige Ablation des Schichtstapels bis zum Rückkontakt auch durch das selektive Entfernen des ZnO-Frontkontaktes erzeugen [Hei13, Lem13, Sch13]. Hier wird durch Absorption an der CIGS/CdS-Grenzfläche Material verdampft, das die darüber liegende ZnO-Schicht durch den so entstehenden Druck absprengt. Der Prozess ist grundsätzlich ähnlich zu dem, der in dieser Arbeit untersucht wird, mit dem Unterschied, dass hier die Absorption an der CIGS/CdS-Grenzfläche, jedoch nicht an der CIGS/Mo-Grenzfläche stattfindet. Für die Strukturierung wird Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 532 nm genutzt. Auch 1064 nm sind denkbar, jedoch kann die CIGS-Schicht bei hohem Ga-Gehalt bei dieser Wellenlänge bereits transparent sein, so dass eine Absorption an der CIGS/CdS-Grenzfläche nicht stattfindet. Zudem sind Pulslängen im ps-Bereich notwendig. Die Nutzung von ns-Pulsen führt zu Aufschmelzungen an der CIGS-Oberfläche. Eine erhöhte Leitfähigkeit dieser Aufschmelzungen gewährleistet dann keine Trennung der Subzellen voneinander [Sch13].

Trotz des für Laserstrahlung nicht transparenten Rückkontaktes ist es möglich, CIGS auf flexiblen Substraten wie Polyimidfolien von der Rückseite zu strukturieren [Ehr13]. Dabei wird die Folie von der Rückseite mit ultravioletter (248 nm) ns-Laserpulsen mit Fluenzen von ca. 3 J/cm^2 bestrahlt. Die im Ultravioletten nicht transparente Folie wird an ihrer Oberfläche schlagartig verdampft. Durch die Ausdehnung des Materials entstehen Schockwellen, die durch die Folie zum Mo-Rückkontakt wandern und dort zu einer lokalen Verformung führen. Die dadurch entstehenden mechanischen Spannungen an der Grenzfläche haben eine Delamination und eine Entfernung

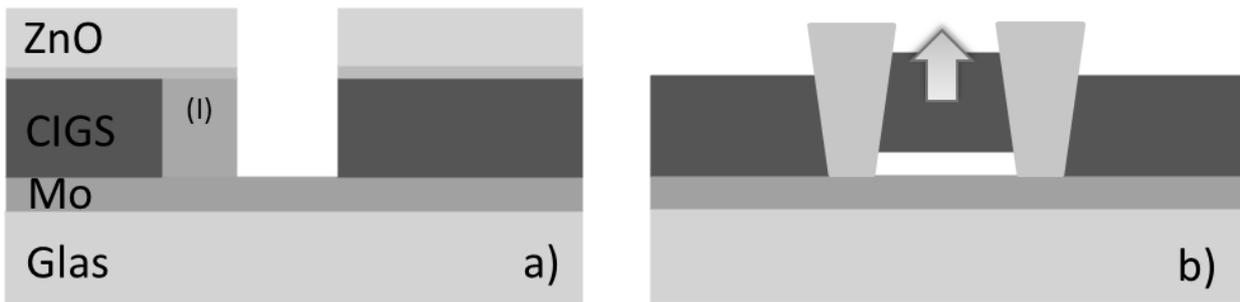


Abb. 2.7: Schematische Darstellung zweier alternativer Methoden zur Laserstrukturierung, (a) Durch Aufschmelzen des CIGS-Materials kann als Alternative zum P2-Scribe ebenfalls ein leitfähiger Pfad (I) erzeugt werden, (b) Beim „rail-roading patterning“ [Jeo11] wird der Abtrag durch zwei parallele fs-Gräben erzeugt

der CIGS-Schicht zur Folge. Vorteil dieser Methode ist, dass die CIGS-Schicht thermisch wenig beeinflusst wird, da die Absorption von Laserenergie hauptsächlich an der Oberfläche der Substratfolie stattfindet. CIGS-Schichten, die sich auf festen Substraten wie etwa Glas befinden sind so jedoch nicht strukturierbar.

Ein weiteres Verfahren beschreibt die Nutzung von durch fs-Pulsen (bei 1030 nm) erzeugten Gräben, die in Form zweier paralleler Linien gleichzeitig auf die Probe geschrieben werden [Jeo11]. Der Abstand dieser Linien beträgt 50 μm bis 100 μm . Modellhaft wird der Prozess wie folgt beschrieben. Die fs-Laserpulse verdampfen CIGS-Material und erzeugen so lokal Scherkräfte, die die Grenzfläche CIGS/Mo belasten. Reduziert man den Abstand der Lasergräben soweit, dass sich die entstehenden Kräfte zwischen den Gräben überlagern, so kann es dort zu einer Delamination an der Grenzfläche CIGS/Mo kommen und das Material so entfernt werden.

Verfahren wie die Strukturierung mit Hilfe von Ultraschall [Roy86] oder Photolithographie [Kes04] wurden in der Literatur erwähnt, sind aber nicht Bestandteil aktueller Forschung.

2.3 Beschreibung und Kenngrößen von Gaußschen Laserpulsen

Um die räumliche und zeitliche Verteilung von Laserstrahlung gepulster Laser zu beschreiben kann das Modell der Gaußschen Laserpulse verwendet werden. Die Kenngrößen wie Fluenz (Energie pro Fläche), Pulsdauer und Pulsradius werden im Folgenden kurz beschrieben.

2.3.1 Pulsenergie, Intensität und Fluenz

Beleuchtet ein elliptischer Gaußscher Laserstrahl mit dem Mittelpunkt (x_0, y_0) eine Fläche in der x-y-Ebene, so kann die Fluenz F als

$$F(x,y) = F_{max} e^{-\frac{2(x-x_0)^2}{\sigma_x^2} - \frac{2(y-y_0)^2}{\sigma_y^2}} \quad (2.1)$$

dargestellt werden. σ_x und σ_y sind die Radien der Verteilung in die Richtungen x und y. Sie repräsentieren den Abstand vom Zentrum der Verteilung, bei dem der Funktionswert $F(x,y)$ auf $1/e^2$ des Maximalwertes F_{max} abgefallen ist. Die Annahme einer rotationssymmetrischen Fluenz ermöglicht die Verwendung von Polarkoordinaten. Als radialsymmetrische Darstellung folgt für die Fluenz

$$F(r) = F_{max} e^{-2\frac{r^2}{\sigma^2}} \quad (2.2)$$

Bei bekannter Maximalfluenz F_{max} kann die Energie E_{puls} eines Laserpulses innerhalb eines Radius r mit der Pulsmitte als Zentrum mit

$$E_{puls} = F_{max} \int_0^{2\pi} \int_{r_0}^{r_1} e^{-2\frac{r^2}{\sigma^2}} r d\phi dr \quad (2.3)$$

beschrieben werden. Mit einem Pulsradius σ' ergibt sich für die gesamte Pulsenergie

$$E_{puls} = \frac{F_{max} \pi \sigma'^2}{2} \quad (2.4)$$

Um Größen wie die Ablationsschwelle bzw. den Einfluss der Absorption freier Ladungsträger abschätzen zu können, benötigt man die maximal auftretende Intensität während ein Puls das Material trifft. Die Fluenz eines Laserpulses kann durch die räumliche und zeitliche Intensitätsverteilung beschrieben werden. Für die radialsymmetrische Darstellung folgt

$$F(r,t) = I_{max} \exp\left(-2\frac{r^2}{\sigma'^2}\right) \exp\left(-\frac{4 \ln 2 (t - \tau)^2}{\tau^2}\right) \quad (2.5)$$

τ ist hier die Pulsdauer bei FWHM des Pulses.

Um die Maximalintensität I_{max} zu bestimmen, muss

$$F = 2I_{max} \int_0^\infty \int_0^\infty \exp\left(-2\frac{r^2}{\sigma'^2}\right) \exp\left(-\frac{4 \ln 2 t^2}{\tau^2}\right) dr dt \quad (2.6)$$

ausgewertet werden. Da der zeitliche Verlauf um $t = 0$ symmetrisch ist und nur über den Halbraum $t \geq 0$ integriert wird, ist ein Faktor 2 hinzuzufügen, um die Gesamtfluenz zu ermitteln. Es folgt für I_{max}

$$I_{max} = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{2F_{max}}{\tau} \quad (2.7)$$

2.3.2 Pulsgröße und Fokus

Gaußstrahlen haben an einer Stelle, der Taille, ihren geringsten Durchmesser. Mit zunehmendem Abstand von der Strahltaile vergrößert sich der Durchmesser gemäß

$$d(z) = d_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \quad (2.8)$$

d_0 ist hier der minimale Strahldurchmesser und z_0 die Rayleighlänge. Im Abstand z_0 ist die Strahlfläche doppelt so groß wie am Punkt des geringsten Durchmessers, das heißt für den Durchmesser gilt $d(z_0) = \sqrt{2}d_0$

2.4 Wechselwirkung von Laserlicht mit Materie

2.4.1 Lineare Absorption

Die lineare Absorption von Licht in einem Medium wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben. Die Gleichung

$$dI = -\alpha I dz \quad (2.9)$$

repräsentiert die Änderung der Strahlungsintensität dI beim Durchlaufen einer infinitesimal dünnen Schicht eines Mediums dz . Die Änderung dI ist abhängig von der ursprünglichen Intensität I vor dem Eintritt in die Schicht und von einem Proportionalitätsfaktor α , dem Absorptionskoeffizienten. Die Lösung der Gleichung gibt

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (2.10)$$

Bei Halbleitern ist der Absorptionskoeffizient α von ihrer Bandlücke abhängig. Photonen, deren Energie E_{ph} unterhalb des Abstandes zwischen Valenz- und Leitungsband liegt, werden nicht (linear) absorbiert.

Für Halbleiter mit direkter Bandlücke gilt der Zusammenhang

$$\alpha = \alpha_0 \sqrt{\frac{E_{ph} - E_{gap}}{kT}} + \alpha_1 e^{\frac{E_{ph} - E_1}{B_1}} \quad (2.11)$$

α_0 ist hier eine materialabhängige Konstante, abhängig von den effektiven Massen der Elektronen und Löcher und liegt für CIGS im Bereich $10^5 \frac{s}{m\sqrt{kg}}$. Der zweite Summand der Gleichung beschreibt phononische Absorptionsanteile, die im infraroten Wellenlängenbereich zum Tragen kommen. Für Photonenenergien nahe der Bandkante kann er vernachlässigt werden. Insbesondere bei CIGS-Solarzellen ist zu berücksichtigen, dass hier in vielen Fällen ein mit der Position z innerhalb der CIGS-Schicht variabler Gehalt an In und Ga vorliegt. Das bedeutet, dass die Bandlücke

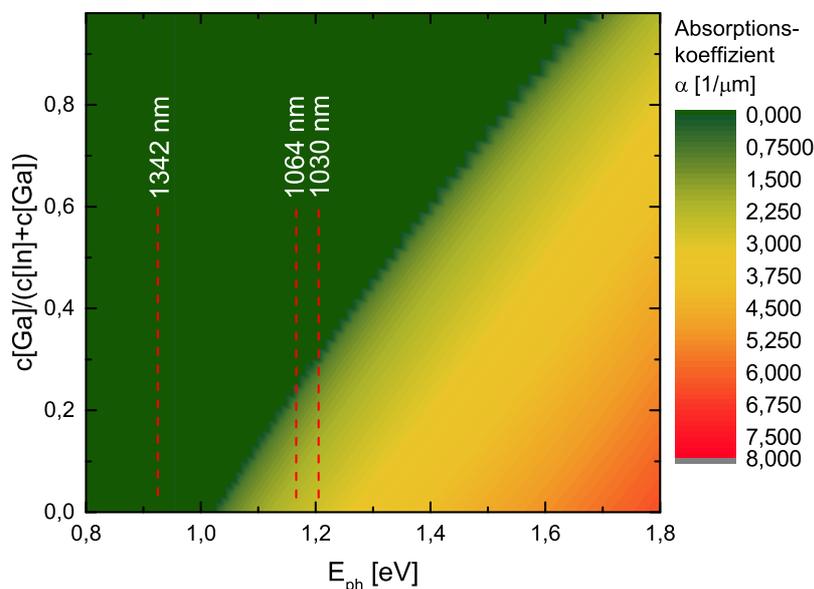


Abb. 2.8: Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α in CIGS von E_{ph} und vom Verhältnis $c[Ga]/(c[In] + c[Ga])$, bei 1342 nm ist das Material unabhängig von seiner Zusammensetzung transparent.

und somit auch das Absorptionsverhalten innerhalb der Schicht nicht konstant ist. Zudem ist der Parameter α_0 ebenfalls vom Verhältnis $c[Ga]/(c[In] + c[Ga])$ abhängig [Org04].

Abbildung 2.8 zeigt den Absorptionskoeffizienten verschiedener $c[Ga]/(c[In] + c[Ga])$ -Verhältnisse für Photonenenergien E_{ph} von 1,0 eV bis 1,8 eV. Der Absorptionskoeffizient wurde mit Hilfe des von Gleichung 2.11 ermittelt. Die für die Berechnung notwendige von der Zusammensetzung des CIGS-Materials abhängige Bandlücke wurde nach [Bar04] bestimmt. Zusätzlich sind typische Laserwellenlängen (1030 nm für Yb:YAG-Laser, 1064 nm für Nd:YAG-Laser und 1342 nm für Nd:YVO₄-Laser) nahe der zu erwartenden Absorptionskante vermerkt. Laserstrahlung der industriell weit verbreiteten Wellenlängen 1064 nm und 1030 nm wird bei Verhältnissen $c[Ga]/(c[In] + c[Ga])$ von weniger als 0,25 bereits linear absorbiert. Das heißt, dass es hier je nach gewählten Prozessparametern zu Aufschmelzungen der CIGS-Schicht in Bereichen, die einen hohen In-Gehalt aufweisen, kommen kann. Die Wahl der Wellenlänge 1342 nm scheint für die erwünschten Lift-Off-Prozesse ideal, da auch bei reinem CuInSe₂ keine direkte Band-zu-Band-Absorption stattfinden kann.

2.4.2 Einfluss der Temperatur

Da in der vorliegenden Arbeit Pulse im ns-Bereich verwendet werden, sind neben thermisch induzierten Änderungen im Material auch Änderungen des Absorptionsverhaltens selbst zu betrachten, die durch ein Aufheizen des Materials auftreten. So ist die Bandlücke eines Halbleiters abhängig von seiner Temperatur, was mit der Varshni-Gleichung [Var67]

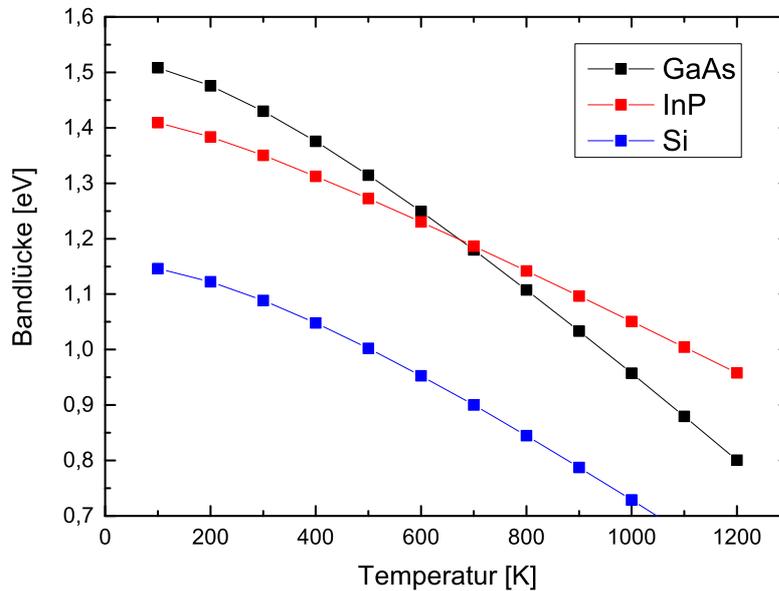


Abb. 2.9: Temperaturabhängigkeiten der Bandlücken von GaAs, InP und Si

$$E_{gap}(T) = E_{gap}(0) - \frac{\alpha_v T^2}{T + \beta_v} \quad (2.12)$$

beschrieben werden kann. $E_{gap}(0)$ und $E_{gap}(T)$ sind die Bandlücken bei 0 K und bei einer Temperatur T . α_v ist eine Konstante und β_v die Debyetemperatur, die durch Anpassung an experimentelle Daten gewonnen werden. Bei Erhöhung der Temperatur von Halbleitern mit direkter Bandlücke um einige Hundert K verringert sich diese um mehrere Zehntel eV was die Absorption von Strahlung knapp oberhalb $E_{gap}(0)$ während eines ns-Pulses noch wahrscheinlicher macht, wenn das Material durch bereits stattfindende Absorption aufgeheizt wird. Abbildung 2.9 zeigt den Zusammenhang für GaAs, InP und Si mit den in [Var67] angegebenen Werten für α_v und β_v . Insbesondere bei Laserprozessen, bei denen Wellenlängen nahe der CIGS-Bandkante genutzt werden führt die Verkleinerung der Bandlücke zu erhöhter Absorption, was ein Durchführen der indirekten Ablation verhindert, bei der ein Durchstrahlen der CIGS-Schicht notwendig ist.

2.4.3 Absorption durch freie Ladungsträger

Um für die Erzeugung des P3-Grabens die Grenzfläche CIGS/Mo zu erreichen, muss die Laserstrahlung zunächst die ZnO:Al-Schicht passieren. Hier spielt insbesondere im infraroten Wellenlängenbereich die Absorption durch freie Ladungsträger eine Rolle. Der Absorptionskoeffizient kann nach [Yu10] mit

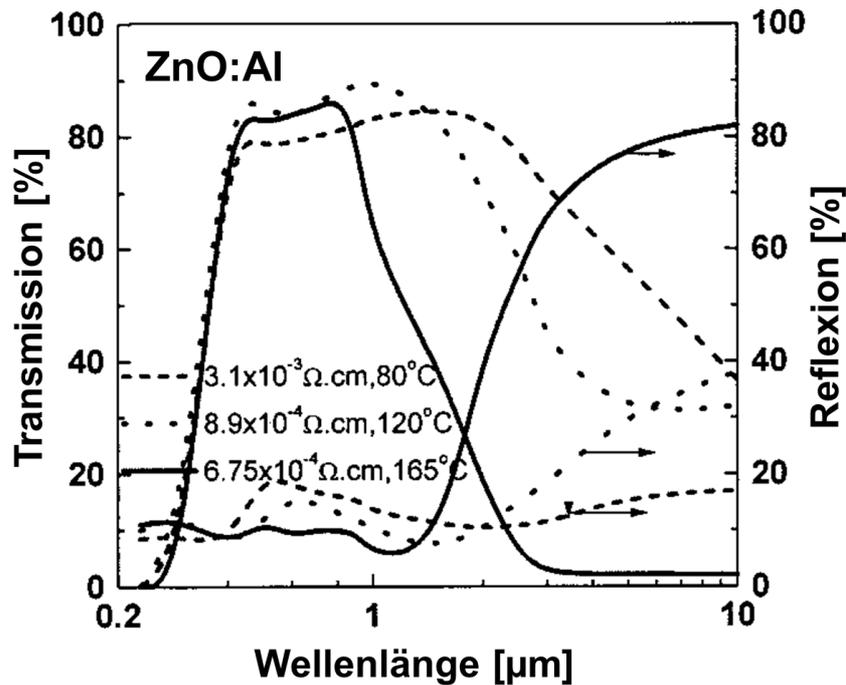


Abb. 2.10: Transmission von ZnO:Al-Schichten verschiedener Dotierung nach [Pei01] (Dicke 700 nm) auf Glas, bei höheren Leitfähigkeiten findet eine Absorption bereits ab Wellenlängen von 1000 nm statt, die freien Ladungsträgern zuzuschreiben ist.

$$\alpha_c = \frac{N_c q^2}{n c m^* \gamma_c} \quad (2.13)$$

beschrieben werden. N_c ist dabei die Ladungsträgerdichte, q die Elementarladung, n der Brechungsindex, m^* die effektive Masse der Ladungsträger und γ_c die mittlere Stoßzeit, die wiederum mit $\gamma_c = m^* \cdot \mu_c / q$ von der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_c abhängig ist. Ganz allgemein ist der Absorptionskoeffizient für freie Ladungsträger also von $N_c / (n m^{*2} \mu_c)$ abhängig. Ein beispielhafter Vergleich des Quotienten für CIGS (mit $\mu = 100 \text{ cm}^2/\text{V}/\text{cm}$, $m^* = 0,09/m_e$, $n = 3$, $N_c = 1 \cdot 10^{17}$) und ZnO (mit $\mu = 50 \text{ cm}^2/\text{V}/\text{cm}$, $m^* = 0,23/m_e$, $n = 2$, $N_c = 1 \cdot 10^{20}$) liefert als Ergebnis die Abschätzung, dass die Absorption durch freie Ladungsträger im ZnO um mehrere Größenordnungen höher ist. Abbildung 2.10 aus [Pei01] zeigt die Transmission von ZnO:Al-Schichten mit verschiedenen Schichtwiderständen bzw. Konzentrationen freier Ladungsträger. Insbesondere bei hohen Leitfähigkeiten erreicht die Absorption bereits bei Wellenlängen ab 1000 nm Werte von mehreren 10 % der Einstrahlung. Die Flächenwiderstände der für CIGS-Solarzellen verwendeten Zinkoxide liegen im Bereich von $1 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ und können daher, insbesondere bei der Verwendung von größeren Wellenlängen als 1064 nm, einen negativen Einfluss auf den Ablationsprozess haben, da bereits im ZnO ein größerer Anteil der Laserstrahlung absorbiert wird und es so zu thermisch induzierten Effekten kommen kann.

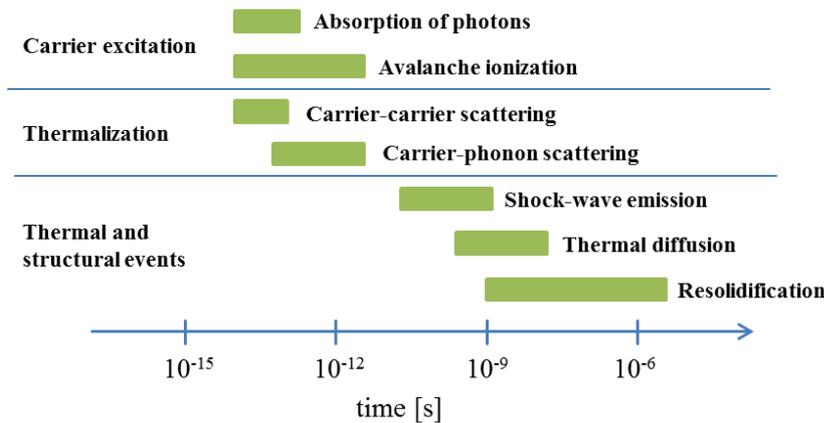


Abb. 2.11: Zeitskalen der Prozesse, die im Festkörper durch Strahlungsabsorption stattfinden. Überschreitet die Pulsdauer den ps-Bereich, sind thermische Effekte, wie eine Erwärmung bzw. Schmelzvorgänge relevant. (Grafik nach [Gat08])

Im CIGS selbst spielt die Absorption durch freie Ladungsträger nur eine untergeordnete Rolle, da hier die Absorptionskoeffizienten bei Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich $N = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bis $N_c = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ im Vergleich zu ZnO:Al mit $N = 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ deutlich geringer sind.

2.4.4 Wärmeleitung in Dünnschichtsystemen

Da die in dieser Arbeit verwendeten Laserpulse im ns-Bereich liegen, sind thermische Effekte, die während des Absorptionsprozesses auftreten, zu berücksichtigen. Abbildung 2.11 zeigt die typischen Zeitskalen für Wechselwirkungsprozesse bei Absorption von Strahlung im Festkörper. Effekte wie Wärmeleitung laufen im ns-Bereich ab und sind für die hier untersuchten Laserprozesse relevant. Es findet also durch die Wärmeleitung ein Energietransport innerhalb des Mediums und gegebenenfalls zwischen Einzelschichten statt.

Das bestrahlte Material heizt sich noch innerhalb der Laserpulsdauer lokal auf. Diese lokalen Temperaturunterschiede haben eine Wärmeleitung im Material zur Folge, die zeitliche Änderung der Temperatur kann mit der Wärmeleitungsgleichung beschrieben werden.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa(T) \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (2.14)$$

$\kappa(T)$ ist hier die temperaturabhängige Temperaturleitfähigkeit, die sich aus den ebenfalls temperaturabhängigen Größen thermische Leitfähigkeit $\lambda_T(T)$, der Dichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität $c_p(T)$ mit

$$\kappa(T) = \frac{\lambda_T(T)}{\rho(T) \cdot c_p(T)} \quad (2.15)$$

bestimmen lässt.

Bei der Betrachtung von mehrschichtigen Systemen müssen Randbedingungen an den Grenzflächen beachtet werden. Die Wärmeflüsse an einer Grenzfläche müssen auf beiden Seiten gleich groß sein, d.h. es muss gelten

$$\kappa_a \frac{\partial T_a}{\partial t} = \kappa_b \frac{\partial T_b}{\partial t} \Big|_{z_0} \quad (2.16)$$

κ_a und κ_b sind die Temperaturleitfähigkeiten der Materialien a und b, T_a und T_b die Temperaturen an der Grenzfläche an der Position $z = z_0$.

Um die Wärmeleitungsgleichung numerisch zu lösen kann das explizite Eulerverfahren angewandt werden. Die Wärmeleitungsgleichung ist ein Anfangswertproblem der Form

$$y' = f(t, y(t)) \quad (2.17)$$

mit den Anfangsbedingungen $y(t_0) = y_0$. Nach der Diskretisierung in Zeit ($t \rightarrow t_i$) und Ort ($y \rightarrow y_i$) und der Wahl einer Vorwärtsdifferenz h kann die Gleichung als

$$y^{n+1} - y^n = h \cdot f(t^n, y^n) \quad (2.18)$$

geschrieben werden, wobei n die Schritte bezeichnet. Für die Wärmeleitung ist die zu beschreibende Größe y die Temperatur T , so dass

$$T^{n+1} - T^n = h \cdot f(t^n, T^n) \quad (2.19)$$

gilt. Es ergibt sich für die Approximation der zweiten Ableitung der Temperatur nach dem Ort auf der rechten Seite der Wärmeleitungsgleichung mit $h = \Delta t$

$$h \cdot f(t^n, T^n) = \Delta t \frac{T_{i+1}^n - 2T_i^n + T_{i-1}^n}{\Delta x^2} \quad (2.20)$$

Damit kann die Temperatur an einem Punkt i zum Zeitschritt $n + 1$ mit

$$T_i^{n+1} = T_i^n + \Delta t \frac{T_{i+1}^n - 2T_i^n + T_{i-1}^n}{\Delta x^2} \quad (2.21)$$

berechnet werden.

2.5 Charakterisierung von dünnen Schichten und Grenzflächen

2.5.1 Quantitative Elementanalyse von CIGS-Dünnschichten

SIMS-basierte (Sekundärionenmassenspektrometrie) Methoden nutzen beschleunigte Ionen (Primärionen), die auf die zu untersuchende Probe gelenkt werden, um durch einen Sputterprozess Atome bzw. Sekundärionen aus der Probenoberfläche zu lösen und danach massenspektrometrisch zu analysieren. Ein auftreffendes Ion überträgt seine kinetische Energie durch Stoßprozesse auf Atome des Probenmaterials. Diese wiederum führen weitere Stöße aus, was zu einer sogenannten Stoßkaskade führt. Im Zuge dieser Stoßkaskade werden Atome oder Atomverbände durch das Aufbrechen von Bindungen aus dem Probenmaterial gelöst. Im Falle einer Impulsumkehr, das heißt, die Bewegungsrichtung eines Atoms oder Atomverbundes zeigt im Gegensatz zu den vorher eingebrachten Primärionen in den Halbraum über der Probenoberfläche, können Atome die Probe verlassen. Ein Teil dieser abgesputterten Teilchen ist ionisiert und kann durch das Anlegen eines elektrischen Feldes extrahiert und analysiert werden. Bei der Flugzeitmassenspektrometrie (ToF-SIMS) wird das Ionenbombardment gepulst durchgeführt. Ein Ionenpuls mit einer Länge von etwa 1 ns wird auf die Probe gelenkt und erzeugt eine Kaskade abgesputterter Teilchen, die, wenn sie geladen sind, vom Extraktionsfeld beschleunigt werden. Durch die konstante Spannung $U_{extractor}$ dieses Extraktionsfeldes werden die mit der Ladung q_E geladenen Teilchen (Atom oder Molekül) mit der gleichen Energie $E_{kin} = U_{extractor}q_E$ beschleunigt und erreichen nach einer Flugzeit t_{tof} den Detektor.

Aus

$$E_{kin} = U_{extractor}q_E = \frac{m_E v^2}{2} \quad (2.22)$$

kann mit der gemessenen Flugzeit t_{tof} und dem bekannten Weg zu Detektor s_{tof} das Masse-Ladungsverhältnis m_E/q_E der detektierten Ionen bestimmt werden.

$$\frac{m_E}{q_E} = 2U_{extractor} \frac{t_{tof}^2}{s_{tof}^2} \quad (2.23)$$

Bei der Verwendung von Zweistrahlmassenspektrometern wird die zu untersuchende Oberfläche abwechselnd mit zwei verschiedenen Ionenstrahlen beschossen. Man unterscheidet hier Sputter- und Analysestrahl. Nur die durch den Analysestrahl emittierten bzw. abgesputterten Sekundärionen (wenige nm des Probenmaterials) werden detektiert und analysiert während der Sputterstrahl die Probe zwischen den Messungen der Einzelspektren schrittweise abträgt, um eine Tiefenprofilierung bis in eine Tiefe von mehreren μm zu ermöglichen. Als Sputterionen werden oft Cs^+ oder O_2^+ verwendet. Während des Beschusses werden diese Ionen in die Oberfläche der Probe implantiert und beeinflussen so die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Probenatome, was je nach

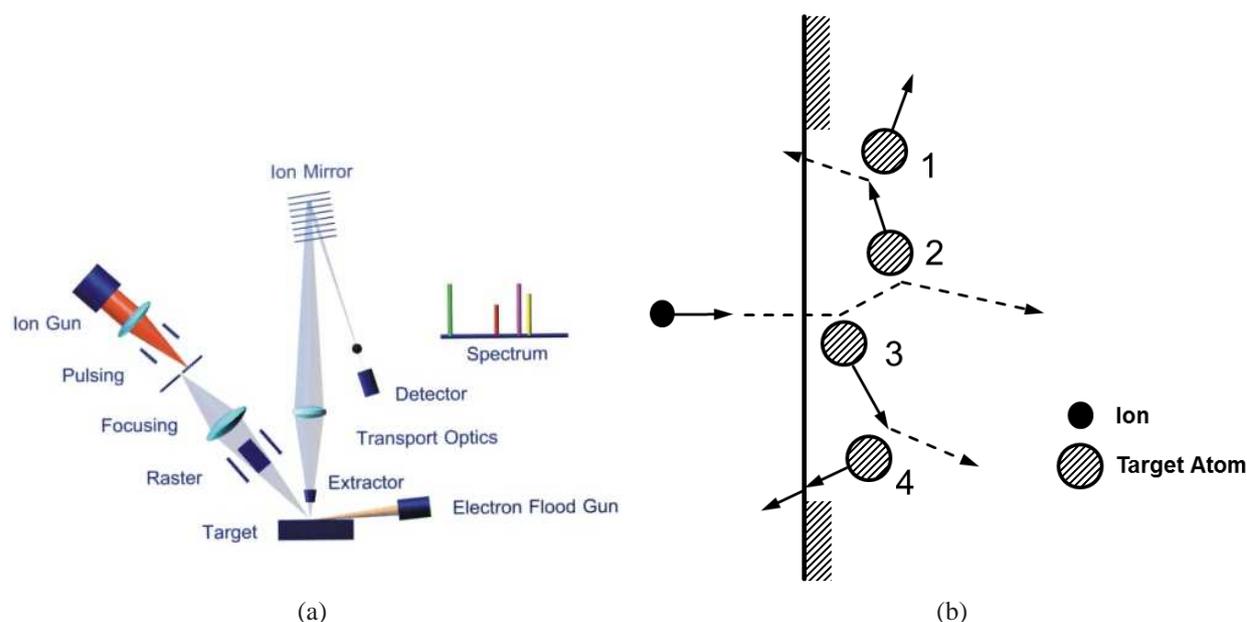


Abb. 2.12: (a) Schematischer Aufbau eines ToF-SIMS-Instrumentes [Ion15]; (b) Schematischer Sputterprozess: Ein Ion trifft auf die Probenoberfläche und erzeugt so eine Stoßkaskade. Durch Mehrfachstöße kann eine Impulsumkehr erfolgen und Atome können abgesputtert werden (Atom Nr. 2 und 4)

eingesetzter Spezies zu unterschiedlichen Nachweisempfindlichkeiten führt.

Für den Analysestrahl werden Bi^+ -Ionen verwendet, die nur wenige Nanometer in die Probe eindringen. Die gemessenen Spektren stammen also im Wesentlichen von der Probenoberfläche, bzw. aus oberflächennahen Bereichen. Die in Tiefenprofilen erreichte Tiefenauflösung wird hauptsächlich durch Effekte wie der sputterinduzierten Durchmischung (Intermixing) und/oder sputterinduzierte bzw. initial vorhandene Rauheit limitiert [Hof00]. Für die Intensität des Sekundärionenstroms eines Elementes E gilt nach [Vic01]

$$I_E = I_P Y_E \alpha_E^+ c_E \Theta \quad (2.24)$$

I_P ist hier der Primärionenstrom des Analysestrahls, Y_E , α_E und c_E die Sputterausbeute (abgesputterte Atome pro einfallendem Primärion), die Ionisationswahrscheinlichkeit und die Konzentration für das Element E . Θ repräsentiert die Gerätetransmission und ist unabhängig von Element E und der umgebenden Atome in der Probe, die auch als Matrix bezeichnet wird. Der sogenannte Matrixeffekt führt dazu, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit α_E von dieser das Atom umgebenden Matrix abhängig ist und je nach Material um mehrere Größenordnungen schwanken kann [Del78].

Quantifizierung von Tiefenprofilen durch Detektion von MCs^+ -Clustern

Die Quantifizierung von ToF-SIMS-Intensitäten erfolgt durch die Nutzung von relativen Sensitivitätsfaktoren (RSF), die für jedes Element in jeder Matrix durch Messen eines Standards oder

durch Bestimmung der Konzentration c_E eines Elementes mit einer geeigneten Referenzmethode gewonnen werden. Ist der RSF bekannt, kann die Konzentration eines Elementes c_E mit

$$c_E = \frac{I_E R S F_E A_M}{I_M A_E} \quad (2.25)$$

berechnet werden. I_M und I_E sind hier die Sekundärionenintensitäten des Matrixelementes M und des zu quantifizierenden Elementes E , A_M und A_E die relativen natürlichen Häufigkeiten der gemessenen Isotope (wenn nur eines von mehreren auftretenden Isotopen detektiert wurde). Die Anwendung dieser Methode setzt voraus, dass die Matrix innerhalb der Probe unveränderlich ist. Das heißt, dass insbesondere bei Proben mit tiefenabhängig veränderlicher Matrix (bei CIGS ist dieser Umstand durch die In/Ga-Gradierung gegeben) oder Mehrschichtsystemen der RSF nicht konstant sein muss und so eine Quantifizierung nicht möglich ist.

Einen Ausweg bietet hier die Detektion von MCs^+ -Clustern. Diese Cluster entstehen gemäß $M^0 + Cs^+ \rightarrow MCs^+$ aus neutralen Teilchen M und einem Cs^+ -Ion, die sich innerhalb des ersten Nanometers über der Probenoberfläche befinden [Kud03]. Die Bildungswahrscheinlichkeit dieser Cluster ist so unabhängig von der Ionisierungswahrscheinlichkeit α , die von der umgebenden Matrix [Gna91], [Gna94a] beeinflusst wird. Die MCs^+ -Intensität eines Elements M kann dann ähnlich Gleichung 2.24 ausgedrückt werden

$$I_{MCs^+} = I_P Y_M c_{Cs} \beta_{MCs^+} \Theta \quad (2.26)$$

Die Bildungswahrscheinlichkeit für MCs^+ -Cluster β_{MCs^+} ist eine elementspezifische Größe, die von der Elektronegativität und der Polarisierbarkeit des jeweiligen Elementes abhängt [Gao95], [Gna94b]. Die Sputterausbeute Y_M , der Primärionenstrom I_P , die Konzentration von oberflächennah implantiertem Cs c_{Cs} und die Gerätetransmission Θ sind während der Tiefenprofilierung konstant, so dass die Intensität der MCs^+ -Cluster proportional zur Konzentration des Elementes M ist. Die während einer Tiefenprofilierung konstanten Größen können zu einem Parameter SF_{MCs} zusammengefasst werden, der auch als Sensitivitätsfaktor aufgefasst werden kann, der den Zusammenhang von MCs^+ -Clusterintensität und der Konzentration c_M beschreibt.

$$I_{MCs^+} = c_M S F_{MCs} \quad (2.27)$$

Mit dem Primärionenstrom, der Cs-Oberflächenkonzentration und der Sputterrate enthält SF_{MCs} Größen, die sich von Messung zu Messung unterscheiden können, so dass eine absolute Aussage zur Konzentration einzelner Elemente nicht möglich ist. Die Quantifizierung der Matrixelemente von Stoffen ist aber dennoch möglich, da hier als zusätzliche Information bekannt ist, dass die Summe der Konzentrationen aller Einzelemente 100 % ergeben muss. Es ist also ausreichend, die Verhältnisse der Sensitivitätsfaktoren untereinander zu kennen. Um die Sensitivitätsfaktoren zu bestimmen, muss eine Referenzmessung mit einer quantitativen Methode wie der Massenspek-

trometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) oder Photoelektronenspektroskopie (XPS) erfolgen [Kau13]. Aus den erhaltenen Konzentrationen können dann die Sensitivitätsfaktoren mit

$$SF_{MCs} = \frac{I_{MCs^+}}{c_M} \quad (2.28)$$

errechnet werden.

2.5.2 Zusammensetzung von Oberflächen

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung von CIGS- und Mo-Oberflächen erfolgt mit der Photoelektronenspektroskopie (XPS). XPS nutzt den photoelektrischen Effekt, bei dem durch Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung Elektronen aus den kernnahen Niveaus eines Atoms gelöst werden. Zum Einsatz kommt hier monochromatische Strahlung im Röntgenbereich mit Energien von mehr als 1000 eV (1256,6 eV und 1486,6 eV beim Einsatz von Mg-K_{alpha}- und Al-K_{alpha}-Quellen und bis zu 20 keV beim Einsatz von Synchrotronstrahlung). Die Elektronen sind im Festkörper mit einer charakteristischen Bindungsenergie E_{bin} gebunden und können durch Röntgenphotonen mit einer Energie E_{ph} angeregt werden und den Bindungszustand verlassen. Messgröße ist die kinetische Energie der Elektronen E_{kin} , die außer von der Bindungs- und Photonenenergie auch von der Austrittsarbeit ϕ_s des Detektormaterials abhängt. Auf dem Weg zum Detektor ändert sich die ursprüngliche kinetische Energie der Elektronen um die Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Detektor $\phi_p - \phi_s$ (Energieschema in Abbildung 2.13) und es ergibt sich der Zusammenhang

$$E_{kin} = E_{ph} - \phi_p - (\phi_s - \phi_p) = E_{ph} - E_{bin} - \phi_s \quad (2.29)$$

Die kinetische Energie ist demnach unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe. Es ergibt sich für jedes Element ein charakteristisches Spektrum von Photoelektronenenergien, da die Bindungsenergien E_{bin} elementspezifisch sind. Die gemessene Photoelektronenintensität eines Elementes ist proportional zu seiner Konzentration in der untersuchten Probe. Mittels tabellierter Sensitivitätsfaktoren kann die gemessene Intensität I_E eines Elementes E mit

$$c_E = \frac{I_E SF_i}{\sum_i I_i SF_E} \quad (2.30)$$

in Konzentrationen c_E umgerechnet werden. SF_E ist hier der Sensitivitätsfaktor des Elementes E , SF_i und I_i bezeichnen die Sensitivitätsfaktoren und die Photoelektronenintensitäten aller anderen detektierten Elemente.

Die kinetischen Energien der Photoelektronen enthalten zudem Informationen über den Bindungszustand der zugehörigen Atome. Die direkte chemische Umgebung beeinflusst die Bindungsenergie, so dass es zu Verschiebungen der Photoelektronenpeaks im Spektrum von bis zu einigen Elek-

tronenvolt kommt. Aus dieser Verschiebung kann ermittelt werden, an welche Partner ein Atom gebunden ist, bzw. welche Art der Bindung vorliegt [Sie73].

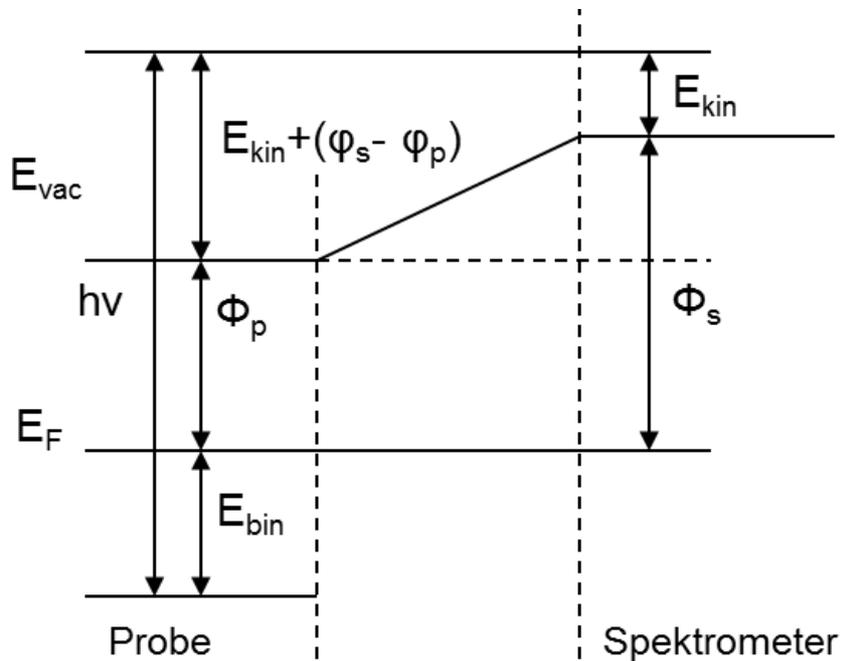


Abb. 2.13: Energieschema XPS mit Bindungsenergie E_{bin} , kinetischer Energie E_{kin} , Photonenenergie $E_{ph} = h\nu$, der Austrittsarbeit der Probe ϕ_p , der Austrittsarbeit des Detektors ϕ_s und dem Fermi-niveau E_F

2.5.3 Bestimmung von Haftfestigkeiten

Für die Bestimmung von Haftfestigkeiten dünner Schichten existiert eine Vielzahl von Methoden [Ric88]. Als weit verbreiteter Standard wird der Abzugstest benutzt. Hier wird ein Prüfkörper auf die zu lösende Schicht aufgeklebt und dann senkrecht zur Probenoberfläche mit einer Zugkraft versehen [Ric88, Hul87]. Die kontinuierliche Erhöhung dieser Zugkraft führt schließlich zum Abreißen der Schicht vom Untergrund. Nach dem Bestimmen der Abreißfläche A_{del} kann mit der gemessenen Kraft $F_{n,max}$, bei der das Abreißen erfolgte, die Haftfestigkeit mit

$$\sigma_{normal} = \frac{F_{n,max}}{A_{del}} \quad (2.31)$$

ermittelt werden.

Eine weitere verbreitete Methode sind Ritztests. Hierbei wird ein Indenter, etwa aus Diamant, mit einer definierten Normalkraft über die zu untersuchende Schicht bewegt. Es treten verschiedene Schadensbilder wie Rissbildung, ein Abplatzen der Schicht oder eine Kombination von beiden Effekten auf. Für Details sei auf die Publikationen [Bul91, Per83, Ste87] verwiesen. Um die Haftfestigkeit parallel zur Oberfläche, also die Scherfestigkeit einer Schicht zu untersuchen, muss die Kraft, die zum Lösen der Schicht führen soll, parallel zur Probenoberfläche eingebracht werden.

Hierfür wurde in dieser Arbeit ein spezieller Messaufbau, ein Ritztester mit Kraftmessung in Ritzrichtung und normal zur Probenoberfläche verwendet, der in Abschnitt 3.2.7 vorgestellt wird.

3 Experimentelles

3.1 Verwendete Probenmaterialien

Es wurden Proben mit den Schichtstapeln Glas/Mo/CIGS/CdS und Glas/Mo/CIGS/CdS/ZnO verwendet. Detaillierte Information zu Zusammensetzung und Eigenschaften werden im Ergebnisteil in Kapitel 4.1 gegeben. Die verwendeten Proben wurden durch einen Koverdampfungsprozess an der Martin-Luther-Universität Halle hergestellt. Tabelle 3.1 zeigt die verwendeten Proben als Übersicht.

Hauptunterschiede lagen in der Zusammensetzung und der Dicke der CIGS-Schicht und im Vorhandensein von ZnO. Bei Probengruppe 1 handelte es sich um eine CIGS-Schicht auf Mo und Glas, bei Probengruppe 2 um den kompletten Stapel einer typischen CIGS-Solarzelle. Bei Probe 3 handelte es sich um CIGS auf Mo und Glas, wobei hier die CIGS-Schicht nur etwa 200 nm dick war. Zusätzlich wurde eine Mo-Referenzprobe auf einem Glassubstrat für Reflexionsmessungen genutzt.

Probengruppe	Schichtstapel
1a bis 1e (CIGS)	Glas/Mo/CIGS
2a, 2b (CIGS_ZnO)	Glas/Mo/CIGS/CdS/ZnO
3a (CIGS_200nm)	Glas/Mo/CIGS
Mo ref	Glas/Mo

Tab. 3.1: verwendete Proben und ihre Schichtstapel

Für die Laserbearbeitung war keine gesonderte Präparation notwendig. Für die chemische Charakterisierung der Schichten, insbesondere für die Charakterisierung der Grenzfläche CIGS/Mo, wurde die CIGS-Schicht vom Rückkontakt entfernt. Auf die Probe wird zunächst auf einer Fläche von ca. 5 x 5 mm² mit einem 2-Komponenten-Epoxidharzkleber ein Stück Glas aufgeklebt. Nach dem Trocknen kann die CIGS-Schicht vom Mo-Rückkontakt abgezogen werden. Bei Proben, die durch Koverdampfung hergestellt wurden, löst sich die CIGS-Schicht rückstandsfrei ab und sowohl CIGS als auch Mo bleiben intakt. Abbildung 3.1 zeigt den Vorgang schematisch. Dadurch

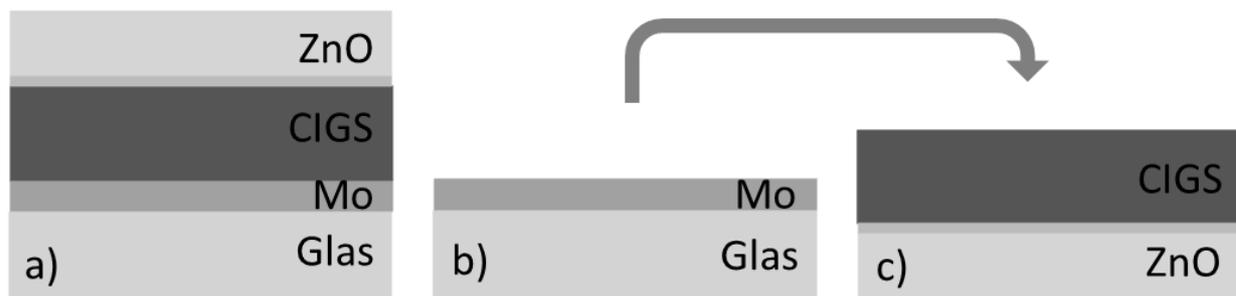


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Probenpräparation (Glastransfer), a) Probe vor der Präparation, b) und c) Probe nach der Probenpräparation, Mo und CIGS sind jeweils von der Seite messtechnisch zugänglich, die vormals die Grenzfläche CIGS/Mo bildete

wird zum einen ermöglicht, die optische Transmission der CIGS-Schicht direkt zu messen. Zum anderen kann die ToF-SIMS Tiefenprofilierung an der vormaligen Grenzfläche CIGS/Mo begonnen werden. Diese Grenzfläche weist eine sehr geringe Rauheit auf, was im Tiefenprofil zu einer besseren Tiefenauflösung führt, als beim Sputtern von der Vorderseite. Schließlich ermöglicht das Präparationsverfahren die Charakterisierung der MoSe_2 Zwischenschicht mit XPS, sowie die optische Charakterisierung des freiliegenden Rückkontaktes.

3.2 Verwendete Messapparaturen und Messbedingungen

3.2.1 ToF-SIMS

ToF-SIMS Messungen wurden mit einem Iontof „ToF-SIMS 5“-Instrument des Herstellers Iontof durchgeführt. Es handelt sich um ein Zweistrahl-ToF-SIMS, das heißt, dass zwei Ionenquellen mit zwei verschiedenen Ionenspezies vorhanden sind, die abwechselnd für den Sputterabtrag und zur Analyse genutzt werden. Neben der Bi-Ionenquelle, die zur Analyse der Probenoberfläche dient, stehen zwei weitere Ionenquellen (Cs^+ - und O_2^+) für den Abtrag zur Verfügung, wenn tiefenprofilieren soll.

Für die Aufnahme eines Tiefenprofils wird die Probe lokal schrittweise mit dem Cs^+ - oder O_2^+ -Ionenstrahl abgetragen. Für die quantitative Analyse mit der MCs^+ -Cluster-Methode wird mit Cs^+ -Ionen gesputtert, da Cs und die aus der Probe gesputterten Elemente die MCs^+ -Cluster bilden. Zwischen den Abtragungsschritten erfolgt jeweils eine Analyse der Oberfläche mit dem Bi-Ionenstrahl. Die Bi-Primärionen werden als kurzer Puls (1 ns) mit einer Energie von 25 keV auf die Probenoberfläche beschleunigt. Abgesputterte, ionisierte Sekundärionen (bzw. MCs^+ -Cluster, die sich noch auf der Probenoberfläche befinden) werden mit einem 2 kV Extraktionsfeld beschleunigt und erreichen nach Passieren der Flugstrecke den Detektor, eine Mikrokanalplatte.

Die Ionenquellen für den Abtrag bei Tiefenprofilierung können mit Energien von 250 eV bis 2000 eV betrieben werden. In dieser Arbeit erfolgte der Abtrag mit 2000 eV für die Analyse der CIGS-Schichten und mit 500 eV für die Analyse der MoSe_2 -Schichten auf Mo. Die maximale Grö-

ße von Messfleck und Sputterkrater beträgt $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. Für die Experimente in dieser Arbeit wurde jeweils ein Messfleck in einer Größe von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ gewählt, während der Sputterkrater eine Größe von $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ hatte, um Einflüsse auf das Tiefenprofil durch den Rand des Sputterkraters zu vermeiden.

3.2.2 ICP-MS

Für die ICP-MS Messungen wurde ein Gerät des Typs „XR ICP-MS“ der Firma Thermo Scientific verwendet. Zu analysierende Proben werden chemisch gelöst, der Aufschluss dann zerstäubt und in einem Ar-Plasma ionisiert. In einem Sektorfeld-Massenspektrometer werden die Ionen entsprechend ihrer Masse getrennt.

Als Detektor dient eine Kombination Sekundärionenvervielfacher (SEV) oder ein Faradaydetektor. Die Wahl des Detektors erfolgt je nach eintreffender Rate der Ionen. Ionen einer Masse (oder in einem Massenkanal) treffen auf eine Dynode und erzeugen dort Sekundärelektronen, deren Signal durch eine Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt wird oder werden direkt vom Faradaydetektor detektiert. Diese Detektorkombination verfügt über einen 9 Größenordnungen umfassenden Dynamikumfang und eine hohe Linearität bezüglich der Zählrate der eintreffenden Ionen, d.h. dass das gemessene Elektronensignal tatsächlich direkt proportional zum eintreffenden Ionensignal ist. So ist die quantitative Analyse von Matrixelementen als auch Spurenelementen innerhalb einer Messung möglich.

Eine Quantifizierung der gemessenen Signalintensitäten erfolgt durch eine Referenzmessung an Flüssigstandardproben, in denen die zu untersuchenden Elemente mit bekannter Konzentration vorliegen.

3.2.3 XPS

XPS-Analysen wurden mit einem Instrument des Typs „Axis Ultra DLD“ des Herstellers Kratos Analytical durchgeführt. Die Anregung der Photoelektronen erfolgt mit Röntgenstrahlung der Al K_{α} -Linie (Energie 1486 eV), die mit einer aluminiumbeschichteten Röntgenröhre erzeugt wird. Es sind zwischen Kathode und Anode Spannungen bis 15 kV und Anodenströme bis 40 mA nutzbar. Die Linienbreite ist nach nochmaliger Monochromatisierung $< 0,26 \text{ eV}$. Die Monochromatisierung erfolgt durch Braggreflektion an einem Kristall, in den nur die reflektierte Strahlung eines kleinen Winkelbereichs ausgewählt wird.

Die Größe des Messflecks beträgt maximal $700 \times 300 \mu\text{m}^2$ und kann für die selektive Analyse kleiner Oberflächenbereiche bis auf $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ reduziert werden.

Von der Röntgenstrahlung angeregte und aus der Probe ausgetretene Photoelektronen werden in einem Halbkugelanalysator entsprechend ihrer Energie gefiltert. Durch Variation der Spannung zwischen den zwei Halbkugeln gelangen immer nur Elektronen einer bestimmten Energie zum Detektor. Als Detektor dient eine Mikrokanalplatte als Sekundärelektronenvervielfacher mit ei-

	XITON Impress 3C	XITON Impress-1.34-Q
Wellenlängen [nm]	1064, 532, 355	1342
Pulsdauer [ns]	<10	<10
Pulsenergien [μ J]	bis 500	bis 300
Repetitionsrate [kHz]	1-100	1-50

Tab. 3.2: verwendete Laser und ihre Wellenlängen und Pulsdauern, es wurde jeweils nur die größte Wellenlänge verwendet (nah-infrarot)

nem Halbleiterdetektor zur Umwandlung in ein elektrisches Signal.

Für Tiefenprofilierung kann Material mit einer Ar-Sputterquelle abgetragen werden. Die Ionenenergien reichen hier von 500 eV bis 4000 eV. Weitere Funktionalitäten bestehen in den Möglichkeiten von Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) und einem Modus für Rasterelektronenmikroskopie (REM). Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software CasaXPS.

3.2.4 Laseranlagen

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse wurden mit Lasern des Herstellers XITON-Photonics erzielt. Es kam für die Experimente bei 1064 nm ein Laser des Typs „Impress 3C“ zu Einsatz, der in eine Laseranlage „Microstruct C“ des Herstellers 3D-micromac integriert ist. Es handelt sich um einen Nd:YAG-Laser, der Laserstrahlung mit einer Grundwellenwellenlänge von 1064 nm emittiert. Durch Frequenzverdopplung und -verdreifachung können auch die Wellenlängen 532 nm und 355 nm genutzt werden. Die mittlere Leistung liegt für 1064 nm bei etwa 9 W, für 532 nm bei 3,5 W und für 355 nm bei 1,6 W.

Die Proben werden auf einem mit Linearmotoren ausgestatteten Probenstisch bewegt und prozessiert. Zusätzlich können die Proben durch Applizieren eines Unterdruckes an den Tisch gesaugt werden. Als optische Linsensysteme stehen für alle Wellenlängen jeweils eine Festoptik und ein Scannersystem mit einer F-Theta-Linse zur Verfügung. Die Größe des Scanfildes beträgt 15 cm x 15 cm. Die Versuche in dieser Arbeit wurden jedoch ausschließlich mit der Festoptik durchgeführt, da hier eine Änderung des Pulsdurchmessers durch geringe Variation des Arbeitsabstandes erreicht werden kann. Entstehende Prozessgase werden mittels eines Absaugsystems aus dem Bearbeitungsraum entfernt.

Die Experimente bei einer Wellenlänge von 1342 nm wurden mit einem Laser des Typs „IMPRESS-1.34-Q“, durchgeführt. Der Laser wurde in Form eines offenen Aufbaus verwendet. Die Strahlung wurde durch einen Umlenkspiegel und eine Linse auf die Probenoberfläche fokussiert. Auch hier wurden die Proben mit einem kleinen Lineartisch bewegt. Tabelle 3.2 zeigt im Überblick die benutzten Laser und charakteristischen Merkmale.

3.2.5 Elektronenoptische Methoden

Zur Transmissionselektronenmikroskopie-Analyse (TEM) wurden Lamellen mittels Fokussierter-Ionenstrahl-Präparation (FIB) hergestellt. Das Gerät „AURIGA CrossBeam“ des Herstellers Zeiss Microscopy GmbH nutzt einen Ga-Ionenstrahl und verfügt über eine integrierte REM-Funktionalität, um die Präparation in-situ zu beobachten. Die TEM-Aufnahmen wurden an einem Tecnai „G2 F20“ angefertigt, die REM-Aufnahmen an einem am Gerät „SU 70“ des Herstellers Hitachi.

3.2.6 Optische Charakterisierung

Die optischen Eigenschaften, insbesondere die wellenlängenabhängige Reflexion von Mo und die Transmission der verwendeten CIGS-Absorber, wurden mit einem Spektrometer des Typs Perkin-Elmer „Lambda 950“ gemessen. Durch die manuelle Anordnung von zwei Linsen wurde das Eingangslicht auf einen Fleck (etwa 5 mm im Durchmesser) fokussiert, da die Probengröße durch die Präparation (Glastransfer) begrenzt war. Die Transmission wurde im Bereich von 800 nm bis 1600 nm bestimmt.

3.2.7 Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der CIGS/Mo-Grenzfläche

Die Grenzflächenhaftung zwischen CIGS und Mo wurde mit einem Abzugstest ermittelt. Es wurde hierfür ein Instrument des Typs „Zwick Z050“ verwendet. Auf die Proben wurde auf beiden Seiten (auf Glas und auf die CIGS-Seite) ein Prüfkörper mit einer Fläche von ca. 25 mm² geklebt, die dann jeweils in die Prüfeinrichtung eingespannt wurden. Die Zugkraft wurde normal zur Probenoberfläche appliziert, bis die CIGS-Schicht vom Mo gelöst wurde. Während der Messung wurden Kraft und die von der Prüfeinrichtung gemessene Verschiebung aufgezeichnet (Kapitel 4.2.4).

Ergänzend wurde eine Ritzapparatur aufgebaut und die Laseranlage „Microstruct C“ der Fa. 3D-micromac (siehe Abbildung 3.2) integriert, die es ermöglicht, während eines mechanischen Ritzprozesses die Kräfte in Ritzrichtung zu messen, während die applizierte Normalkraft auf einem gewählten Niveau gehalten wird. Die Kraftmessung erfolgt mit einer Dreiachskraftmessdose, die Maximalkräfte von bis zu 15 N in alle drei Raumrichtungen messen kann. Unter der Kraftmessdose befindet sich ein Piezoelement, das ein Bewegen der Werkzeugaufnahme um ca. 400 µm ermöglicht. Die grobe Annäherung des Ritzwerkzeuges an die Probenoberfläche erfolgt mit dem in der 3D-micromac-Anlage verbauten Linearmotor, die sonst zur Änderung der Höhe der Laseroptiken dienen. Während des Ritzvorganges wird die Normalkraft ständig gemessen und konstant gehalten, in dem die Höhe des Ritzwerkzeuges mit dem Piezoelement kontinuierlich angepasst wird. So können Welligkeiten der Probenoberfläche ausgeglichen werden.

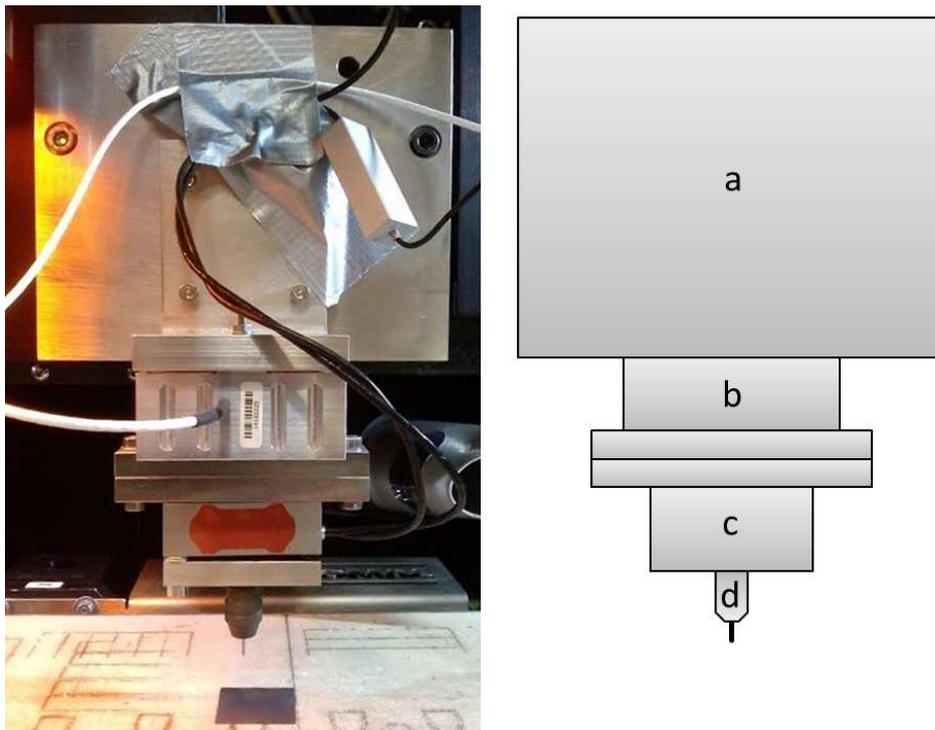


Abb. 3.2: Ritzaufbau zur Untersuchung mechanischer Eigenschaften der CIGS/Mo-Grenzfläche, (a) Metallplatte, an die der Aufbau montiert wurde, (b) Dreiachkraftmessdose, (c) Piezoelement zur präzisen Annäherung an die Probenoberfläche und zur Normalkraftregelung, (d) Aufnahme für Ritzwerkzeuge wie Indenter oder Nadeln

3.2.8 Genutzte Software

Die Modellierung von Wärmeleitung und Absorption im Dünnschichtsystem erfolgte mit der Programmiersprache Python in der Version 2.7.11 (<https://www.python.org/>). Es wurde zudem die Entwicklungsumgebung „PyScripter“ (<http://sourceforge.net/projects/pyscripter/>) verwendet. Python bietet mit „Numpy“ (<http://www.numpy.org/>) umfangreiche Pakete für das wissenschaftliche Rechnen, z.B. zum Lösen von Gleichungssystemen.

4 Ergebnisse

4.1 Chemische, optische und strukturelle Eigenschaften der CIGS-Schicht

In den Kapiteln 4.1 und 4.2 werden die CIGS-Schichten bzw. die CIGS/Mo-Grenzflächen der Proben untersucht, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Es werden aus den Daten Kenngrößen gewonnen, die dann in Kapitel 4.4 als Eingangsgrößen für die Modellierung des optischen Absorptionsverhaltens bzw. der Temperaturverteilung während des Laserprozesses genutzt werden. Zunächst wird die tiefenabhängige Zusammensetzung der CIGS-Schichten bestimmt, da durch die Stöchiometrie die Bandlücke und so das Absorptionsverhalten (bezogen auf die Band-Band-Absorption) bestimmt wird. Es wird ein Modell des Absorptionsverhaltens der CIGS-Schicht entwickelt, welches die tiefenabhängige Zusammensetzung und den somit tiefenabhängigen Absorptionskoeffizienten berücksichtigt. Die Ergebnisse des Modells werden mit Transmissionsmessungen an CIGS-Schichten verglichen. Das Modell fungiert in 4.4 als Bestandteil der Simulation der Wechselwirkung von CIGS mit der einfallenden Laserstrahlung.

4.1.1 Tiefenaufgelöste, quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung von CIGS-Schichten

Um die Bandlücke in Abhängigkeit von der Tiefe zu bestimmen und so Aussagen über das optische Absorptionsverhalten von CIGS-Schichten zu treffen, muss die chemische Zusammensetzung über die gesamte Schicht bekannt sein, da das Verhältnis $[Ga]/([In]+[Ga])$ die Bandlücke und somit die optische Absorption, insbesondere bei Photonenenergien nahe der Bandlückenenergien beeinflusst. Es wird in zwei Schritten ein Verfahren entwickelt, welches die quantitative, tiefenaufgelöste Analyse von CIGS-Schichten ermöglicht.

Es wird zunächst eine Referenzmessung, die die mittlere Konzentration der Elemente Cu, In, Ga und Se in der jeweiligen CIGS-Schicht ohne Tiefeninformation angibt, mit ICP-MS durchgeführt. Das ist notwendig, um letztendlich die mittels ToF-SIMS-Tiefenprofilierung gewonnenen Intensitäten in Konzentrationen umzurechnen bzw. für verschiedene CIGS-Schichten gültige Sensitivitätsfaktoren zur Umrechnung zu ermitteln.

Die tiefenaufgelöste Analyse derselben CIGS-Schicht erfolgt dann mittels der ToF-SIMS-Tiefen-

profilierung. Als Alternative zur Detektion von Sekundärionen, die jeweils nur aus einem Atom der untersuchten Schicht bestehen (etwa Cu^+ , In^+ , Ga^+ , Se^+ oder ihre negativ geladenen Pendants), werden MCs^+ -Cluster aus einem Elementatom M und einem Cäsiumatom detektiert, um auftretende Matrixeffekte zu reduzieren, die eine quantitative Analyse erschweren [Kau13].

Bestimmung der mittleren Konzentrationen der CIGS-Matrixelemente mit ICP-MS

Zur Bestimmung der mittleren Zusammensetzung von CIGS-Schichten wurde der ZnO/CdS/CIGS-Schichtstapel einer CIGS-Referenzprobe auf einer Fläche von ca. 1 cm x 1 cm durch mechanisches Kratzen vom Mo entfernt und in HNO_3 aufgelöst. Die Lösung wurde dann im ICP-MS-Instrument analysiert. Die Verhältnisse der ermittelten Konzentrationen der Matrixelemente entsprechen den Verhältnissen der mittleren Konzentrationen in der CIGS-Schicht und sind in Tabelle 4.1 angegeben. Unsicherheiten ergeben sich hier hauptsächlich durch Handlungsschritte (Pipettierungs- bzw. Verdünnungsschritte) während der Vorbereitung der zu untersuchenden Lösung. Eine Tiefeninformation zur Elementverteilung lässt sich mit dieser Methode nicht erhalten.

Element	Cu	In	Ga	Se
Konzentration [at. %]	25 ± 3	17 ± 2	7 ± 1	51 ± 5

Tab. 4.1: Zusammensetzung der CIGS Referenzprobe, ermittelt mit ICP-MS nach dem Säureaufschluss

Quantifizierung von ToF-SIMS Tiefenprofilen und Vergleich mit XPS

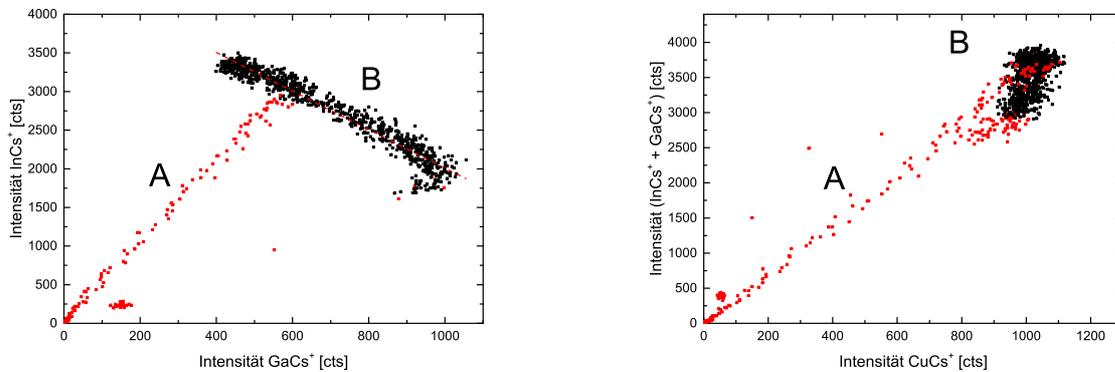
Um den Einfluss von Matrixeffekte auf das Tiefenprofil zu vermindern und eine Quantifizierung zu ermöglichen werden während der ToF-SIMS Tiefenprofilierung MCs^+ -Cluster detektiert. In Kapitel 2.5.1 wurde die Methode der Quantifizierung beschrieben. Es werden die Sekundärionenspezies $^{63}\text{CuCs}^+$, $^{71}\text{GaCs}^+$, $^{80}\text{SeCs}^+$ und $^{115}\text{InCs}^+$ für die Analysen verwendet.

Abbildung 4.2 zeigt ein Tiefenprofil der Referenzprobe bei dem die MCs^+ -Cluster der Matrixelemente detektiert wurden. Die Intensitäten wurden bereits entsprechend der Isotopenhäufigkeit mit dem Zusammenhang $I_{total} = I_{isotop}/A_{isotop}$ korrigiert, wobei I_{total} die Gesamtintensität aller Isotope, I_{isotop} die Intensität des Sekundärionensignals des gemessenen Isotopes und A_{isotop} die Abundanz des gemessenen Isotops darstellt. Die Cluster SeCs^+ und CuCs^+ zeigen nahezu keine tiefenabhängige Variation in ihrer Intensität. Die Cluster $^{71}\text{GaCs}^+$ und $^{115}\text{InCs}^+$ zeigen ein bezüglich ihrer Intensität komplementäres Verhalten, das Tiefenprofil ist in Abbildung 4.2 (a) gezeigt.

Abbildung 4.1 zeigt die Streudiagramme der Intensitäten der Cluster GaCs^+ und InCs^+ bzw. $\text{GaCs}^+ + \text{InCs}^+$ und CuCs^+ . Im Diagramm (a) entspricht der Bereich A dem Übergang von CIGS zum Mo-Rückkontakt, in dem beide Signale proportional zueinander abfallen. Der Bereich der CIGS-Schicht B ist unter Cs-Sputterbedingungen im Wesentlichen linear. Bei Abwesenheit von Matrixeffekten ist dieses Verhalten für $^{71}\text{GaCs}^+$ und $^{115}\text{InCs}^+$ zu erwarten, da sich In und Ga im Chalkopyritkristallgitter die gleichen Gitterplätze teilen, das heißt, in einem stöchiometrischen CIGS-

Kristall findet man entweder In oder Ga auf den entsprechenden Gitterplätzen, so dass die Summe der Intensitäten beider Spezies immer konstant ist.

Das Streudiagramm von $I(GaCs^+) + I(InCs^+)$ als Funktion von $I(CuCs^+)$ ist der Bereich A wieder der Grenzfläche CIGS/Mo zuzuordnen, in dem die Signale von In, Ga und Cu beim Übergang in das Mo abfallen. Der Bereich B (die CIGS-Schicht) eine punktwolkenförmige Verteilung, das heißt, dass Verhältnis von der Summe der Konzentrationen von In und Ga zur Summe der Cu-Intensitäten innerhalb der Schicht konstant ist und zum Verhältnis der Konzentrationen proportional ist. Die Form der Streudiagramme zeigt, dass die MCs^+ -Intensitäten von Matrixeffekten weitgehend unbeeinflusst sind.



(a) Das Streudiagramm von $I(InCs^+)$ als Funktion von $I(GaCs^+)$ zeigt ein lineares Verhalten im Bereich B

(b) Das Streudiagramm von $I(GaCs^+) + I(InCs^+)$ als Funktion von $I(CuCs^+)$ zeigt den erwarteten punktwolkenförmigen im Bereich B

Abb. 4.1: Positive ToF-SIMS Tiefenprofilierung mit Sputterion Cs^+ , Streudiagramme der MCs^+ -Cluster

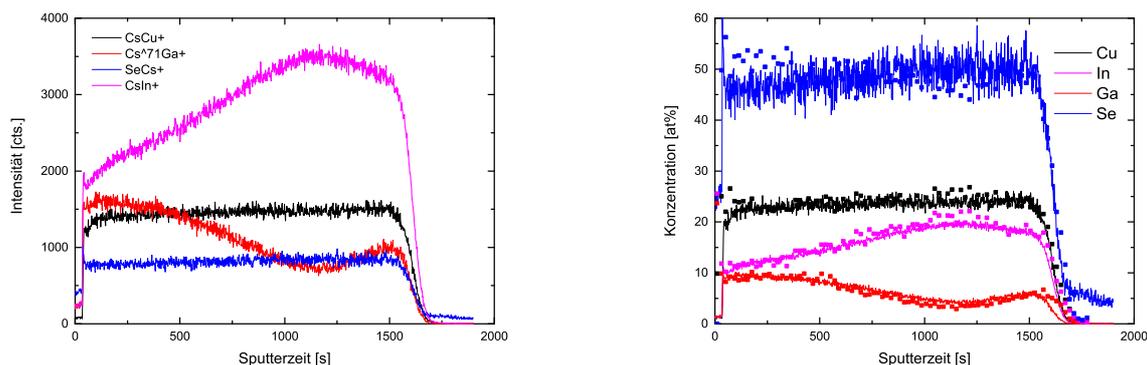
Wenn Matrixeffekte vernachlässigbar klein sind und die mittlere Zusammensetzung der CIGS-Schicht durch die ICP-MS-Messungen bekannt sind, kann nun die tiefenabhängige Zusammensetzung mit

$$c(z) = I_{ToF}(z) \frac{c_{ICMPS}}{I_{ToFmean}} \quad (4.1)$$

berechnet werden, wobei $c(z)$ der Konzentration, $I_{ToF}(z)$ der gemessenen Intensität in Tiefe z , c_{ICMPS} der gemessenen mittleren Konzentration und $I_{ToFmean}$ der gemessenen mittleren ToF-SIMS-Intensität für jeweils ein Element entspricht.

Der Term $c_{ICMPS}/I_{ToFmean}$ kann auch als Sensitivitätsfaktor SF für die Matrixelemente der CIGS-Schicht aufgefasst werden. Für die Matrixelemente ergeben sich die Faktoren $SF_{Cu} = 1,086$, $SF_{In} = 0,376$, $SF_{Ga} = 0,397$ und $SF_{Se} = 4,009$. Diese Sensitivitätsfaktoren werden im Folgenden für die Quantifizierung der aller verwendeten Proben genutzt. Abbildung 4.2 b zeigt ein mit $c(z) = SF * I_{ToF}(z)$ quantifiziertes ToF-SIMS Tiefenprofil mit einer XPS-Vergleichsmessung derselben Probe. Beide Profile stimmen gut überein. Für die Tiefenprofilierung wird in dieser Arbeit im Fol-

genden hauptsächlich auf ToF-SIMS-Messungen zurückgegriffen. Vorteil gegenüber der Methode XPS ist die wesentlich kürzere Messzeit sowie die Möglichkeit, auch andere für CIGS-Solarzellen relevante Elemente wie Natrium oder Kalium [Jac15, Chi13] zu detektieren, für die die Sensitivität von XPS bei den in CIGS-Schichten auftretenden Na-Konzentration von etwa 0,1 at.% [Rud04] nicht ausreichend ist.



(a) Tiefenprofil der mit ToF-SIMS detektierten MCs-Cluster. Das Cu-Signal zeigt wie das Se-Signal keine tiefenabhängige Variation.

(b) Vergleich des quantifizierten ToF-SIMS Tiefenprofils mit einer XPS-Referenzmessung. Beide Profile stimmen gut überein.

Abb. 4.2: Quantifizierung der ToF-SIMS Tiefenprofilierung mit Sputterion Cs⁺ und Vergleich mit einer XPS-Referenzmessung

Analyse des $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Verhältnisses der in dieser Arbeit verwendeten Proben

Um den Einfluss der Schichtzusammensetzung auf die Absorptionseigenschaften und somit den Laserprozess zu untersuchen, wurde die tiefenabhängige Zusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten CIGS-Schichten quantitativ bestimmt. Hierfür wird das eben beschriebene Verfahren unter Nutzung der Sensitivitätsfaktoren, die an der Referenzprobe ermittelt wurden, verwendet. Die Proben der Gruppe 1(CIGS) (a bis e) unterscheiden sich bezüglich ihres tiefenabhängigen Verhältnisses $[Ga]/([In]+[Ga])$. Die Proben 1(CIGS) (a bis c) zeigen eine schwache Gradierung, bei der das Verhältnis $[Ga]/([In]+[Ga])$ über die Tiefe nur kleinen Änderungen unterworfen ist. Weitere Proben der Gruppe 1(CIGS) (1d, 1e) und die Proben der Gruppe 2(CIGS_ZnO) (2a(CIGS_ZnO), 2b(CIGS_ZnO)) zeigen eine größere Variation des Verhältnisses $[Ga]/([In]+[Ga])$. Bei Probe 3a(CIGS_200nm) handelt es sich um einen sehr dünnen Absorber ohne Gradierung. Die Tiefenprofile der Proben der Gruppe 1(CIGS) werden zudem auf Grund des variablen Verhältnisses $[Ga]/([In]+[Ga])$ verwendet, um in 4.1.2 ein Modell zu entwickeln, welches die Absorption abhängig vom tiefenabhängigen Verhältnis $[Ga]/([In]+[Ga])$ beschreibt.

Abbildung 4.3 zeigt exemplarisch die quantifizierten Tiefenprofile der Proben 1b und 1d. Deutlich zu erkennen sind die Unterschiede bezüglich der tiefenabhängigen Verteilung von In und Ga. Während die Probe 1b nahezu konstante Konzentrationen für In und Ga zeigt, wächst bei Probe

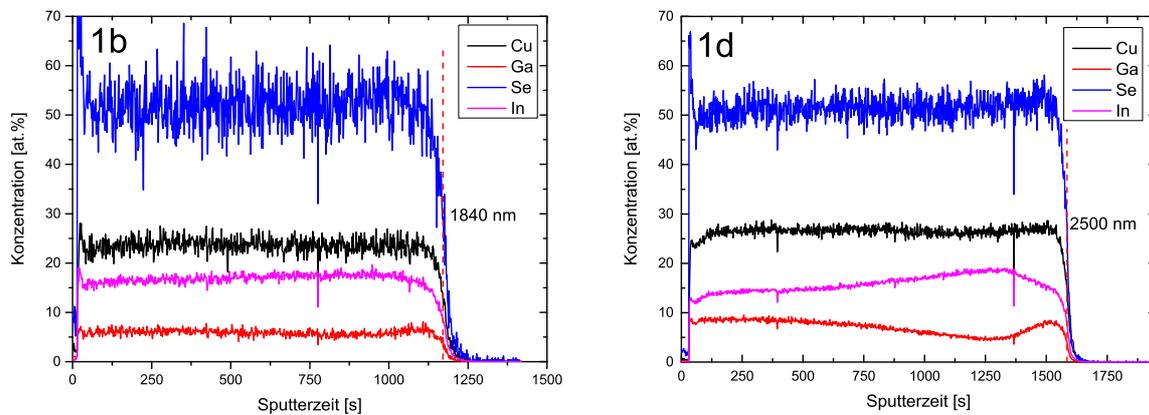


Abb. 4.3: Quantifizierte Tiefenprofile der Proben 1b und 1d aus Gruppe 1(CIGS). 1b zeigt eine schwache, 1d eine starke Gradierung.

1d der Ga-Gehalt mit zunehmender Sputterzeit, das heißt zur Rückseite der Schicht hin an. Für alle Proben wurden die Minima der Quotienten $[Ga]/([In]+[Ga])$ ermittelt. Zusätzlich wurde das $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Verhältnis an der Rückseite, das heißt, am Mo-Rückkontakt ermittelt.

Tabelle 4.2 zeigt die ermittelten Werte für alle Proben als Übersicht. Ebenfalls angegeben ist, welcher Bandlücke die ermittelten Werte entsprechen (errechnet mit dem in [Bar04] angegebenen Zusammenhang). Die Proben der Gruppe 1(CIGS) besitzen minimale Bandlücken, die unterhalb der Photonenenergien von Laserstrahlung bei 1064 nm (1,16 eV) liegen, das heißt, dass hier bei einer Wellenlänge von 1064 nm bereits innerhalb der CIGS-Schicht mit hoher Absorption zu rechnen ist. Wie stark eine solche lokal begrenzte Absorption den Laserprozess beeinflusst, wird in Kapitel 5.2.1 diskutiert. Die Proben der Gruppen 2(CIGS_ZnO) und 3(CIGS_200nm) sind transparent bei 1064 nm. Zusätzlich angegeben ist das Verhältnis $[Ga]/([In]+[Ga])$ direkt an der Rückseite der CIGS-Schicht. Da während des Laserprozesses Energie an der Rückseite eingebracht werden soll, ist diese Zusammensetzung und die damit verbundene tiefenabhängige Bandlücke von Bedeutung. Der Einfluss wird ebenfalls in Kapitel 5.2.1 diskutiert.

Die tiefenabhängigen Verläufe des Verhältnisses $[Ga]/([In]+[Ga])$ können mit Polynomen dritten oder vierten Grades angenähert werden und werden in dieser Näherung als Eingabegröße für die Modellierung in Kapitel 4.4 verwendet.

Die tiefenaufgelöste Analyse der CIGS-Zusammensetzung zeigt deutlich, dass die Kenntnis der mittleren Konzentrationen der Matrixelemente nicht ausreichend ist, um Aussagen über das optische Absorptionsverhalten zu treffen. Die Kombination von ICP-MS mit MCs^+ -ToF-SIMS-Daten erlaubt es jedoch, die CIGS-Zusammensetzung quantitativ mit hoher Tiefenauflösung zu bestimmen und so Aussagen über die innerhalb der CIGS-Schicht variable Bandlücke zu treffen.

Probe	$[Ga]/([In]+[Ga])_{min}$	$E_{gap,min}$	$[Ga]/([In]+[Ga])_{back}$
1a(CIGS)	$0,21 \pm 0,03$	$1,14 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,03$
1b(CIGS)	$0,21 \pm 0,03$	$1,14 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,03$
1c(CIGS)	$0,21 \pm 0,03$	$1,14 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,03$
1d(CIGS)	$0,07 \pm 0,03$	$1,06 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,03$
1e(CIGS)	$0,19 \pm 0,03$	$1,13 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,03$
2a(CIGS_ZnO)	$0,25 \pm 0,03$	$1,17 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,03$
2b(CIGS_ZnO)	$0,28 \pm 0,03$	$1,19 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,03$
3a(CIGS_200nm)	$0,31 \pm 0,03$	$1,20 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,03$

Tab. 4.2: Minimale $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Verhältnisse, minimale Bandlücke und $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Verhältnisse am Rückkontakt der verwendeten Proben. Die Proben der Gruppe 1(CIGS) zeigen jeweils minimale Bandlücken, die kleiner als die Photonenenergien bei 1064 nm sind. Proben der Gruppen 2(CIGS_ZnO) und 3(CIGS_200nm) sind bei einer Wellenlänge von 1064 nm transparent, wenn nur die lineare Absorption betrachtet wird.

4.1.2 Absorptionsverhalten gradierter CIGS-Schichten

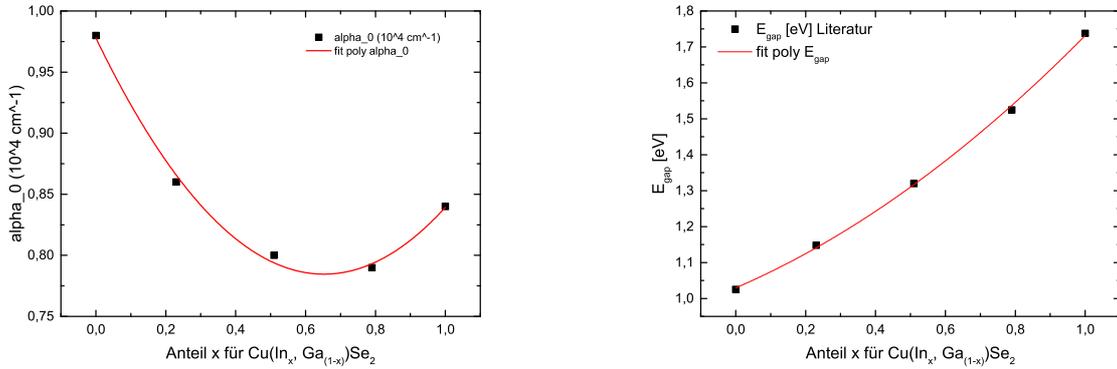
Das lineare, optische Absorptionsvermögen von CIGS ist von seiner Bandlücke abhängig, die von seiner Zusammensetzung bestimmt wird. CIGS-Schichten weisen durch den eingebrachten $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Gradienten eine durch die Schicht variable Bandlücke auf. Insbesondere bei der Verwendung von Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 1064 nm oder 1030 nm haben diese Variationen in der Komposition große Auswirkung auf die Absorption der Schicht, da die zugehörigen Photonenenergien von 1,165 eV und 1,204 eV im Bereich der Bandlücken von CIGS-Schichten liegen (1,02 eV für $CuInSe_2$ bis 1,69 eV). Kleine Variationen der Bandlücke können hier deutliche Änderungen des Absorptionsverhaltens hervorrufen. Es kann nicht mit einer einzigen, mittleren Bandlücke gerechnet werden, um das Absorptionsverhalten der ganzen Schicht zu beschreiben. Vielmehr ist es notwendig, die tiefenabhängige Bandlücke bzw. weitere tiefen- bzw. kompositionsabhängige Parameter zu berücksichtigen, um die Absorption zu modellieren.

Erweiterung des Lambert-Beerschen Gesetzes auf Halbleiter mit variabler Bandlücke

Ausgehend vom Lambert-Beerschen-Gesetz, welches die lineare, optische Absorption beschreibt, wird ein Modell entwickelt, das bei Halbleitern mit beliebigen tiefenabhängigen Bandlücken anwendbar ist. In der Gleichung 2.11 werden die Parameter E_{gap} , α_0 , α_1 , E_1 und B_1 durch tiefenabhängige Größen ersetzt. Es ergibt sich dann der Absorptionskoeffizient α

$$\alpha = \alpha_0(R_{InGa}(z)) \sqrt{\frac{E_{ph} - E_{gap}(R_{InGa}(z))}{kT}} + \alpha_1(R_{InGa}(z)) e^{\frac{E_{ph} - E_1(R_{InGa}(z))}{B_1(R_{InGa}(z))}} \quad (4.2)$$

$R_{InGa}(z)$ ist hier der Verlauf des $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Gradienten durch die CIGS-Schicht als Funktion von z (z repräsentiert die Tiefe), der die Bandlücke E_{gap} bestimmt. Der Wert für α_0 ist ebenfalls von der CIGS-Stöchiometrie $R_{InGa}(z)$ abhängig und in der Literatur tabelliert. In dieser Arbeit werden Werte aus [Org04] verwendet. Der zweite Term der Summe beschreibt die Absorption durch die Anregung von Phononen und kann vernachlässigt werden, da sein Beitrag erst bei niedrigen Photonenenergien, die Wellenlängen von mehreren Mikrometern im infraroten Bereich entsprechen, von Bedeutung ist. Die Abhängigkeit der Parameter E_{gap} und α_0 vom x in $Cu(In_{1-x},Ga_x)Se_2$ kann gut durch quadratische Polynome angenähert und so in die Berechnung integriert werden (Abbildung 4.4).



(a) Abhängigkeit von α_0 von der Schichtzusammensetzung (b) Abhängigkeit von der Bandlücke E_{gap} von der Schichtzusammensetzung (nach [Bar04])

Abb. 4.4: optische Konstanten CIGS für variable CIGS-Zusammensetzungen $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2)$

Berechnung des tiefenabhängigen Absorptionsverhaltens

Zur numerischen Berechnung des Absorptionsverhaltens wird die CIGS-Schicht als eine Anzahl von n Teilschichten aufgefasst (siehe Abbildung 4.5), die jeweils eigene Parameter ($E_{\text{gap},n}$, $\alpha_{0,n}$, usw.), abhängig vom jeweiligen $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])_n$ -Verhältnis zugewiesen bekommen. Bei bekannter Schichtdicke d_{CIGS} beträgt die Dicke dieser Einzelschichten jeweils $d_n = d_{\text{CIGS}}/n$. Bei gegebener Anfangsintensität wird dann die Transmission sukzessive durch jede der Einzelschichten berechnet. Die durch die gesamte Schicht transmittierte Strahlung I_{trans} ergibt sich dann zu

$$I_{\text{trans}} = I_0 \prod_n e^{-\alpha_n d_n} \quad (4.3)$$

mit

$$\alpha_n = \alpha_{0,n} \sqrt{\frac{E_{\text{ph}} - E_{\text{gap},n}}{kT}} \quad (4.4)$$

indem über alle Einzelschichten multipliziert wird. Durch Auswertung der in jeder Schicht absorbierten Strahlung kann ein tiefenabhängiges Profil der transmittierten bzw. absorbierten Intensität erstellt werden.

1	$E_{\text{gap},1}, \alpha_{0,1}, d_1$
2	$E_{\text{gap},2}, \alpha_{0,2}, d_2$
3	$E_{\text{gap},3}, \alpha_{0,3}, d_3$
	\vdots
n	$E_{\text{gap},n}, \alpha_{0,n}, d_n$

Abb. 4.5: Für die Modellierung der tiefenabhängigen Absorption wird die Schicht in n Teilschichten mit jeweils eigenen Werten für E_{gap} und α_0 zerlegt.

Abbildung 4.6 zeigt Ergebnisse der mit dem Modell errechneten Absorption für drei verschiedene CIGS-Modellsysteme im Wellenlängenbereich 800 nm bis 1200 nm. Es handelt sich um drei modellhafte CIGS-Schichten (Dicke jeweils 2 μm) mit unterschiedlichen $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])(z)$ -Verhältnissen: einem konstanten Verhältnis $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])(z) = 0,3$, einer linearen Gradierung mit $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])(0 \mu\text{m}) = 0,3$ bis $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])(0 \mu\text{m}) = 0,5$ und einer parabolischen Gradierung mit einem Minimum- $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])(1 \mu\text{m})$ von 0,3 in der Mitte der Schicht und Maxima von 0,5 an den Rändern. Da das Minimum von 0,3 eine Bandlücke von 1,2 eV zur Folge hat, liegen die Absorptionskanten unter 1064 nm.

Die Gradierung hat einen Einfluss auf die Form der Absorptionskante, je geringer die Gradierung ausgeprägt ist, desto steiler ist die Kante. Die konstante Gradierung zeigt das erwartete Verhalten einer abrupt einsetzenden Absorption, wenn die Photonenenergie den Bandlückenabstand erreicht, variable Gradierungen verkleinern den Anstieg der Absorptionskante und beeinflussen so für Wellenlängen im Bereich dieser Kante den Anteil der Strahlung, der transmittiert wird. Für ablative Laserprozesse ist hauptsächlich die kleinste Bandlücke in der Schicht von Bedeutung. Auch wenn in einer Teilschicht nur kleine Teile der Strahlung absorbiert werden, findet doch eine Erwärmung statt, die wiederum die Bandlücke beeinflusst. Der Einfluss der Erwärmung wird in Kapitel 4.4.1 diskutiert.

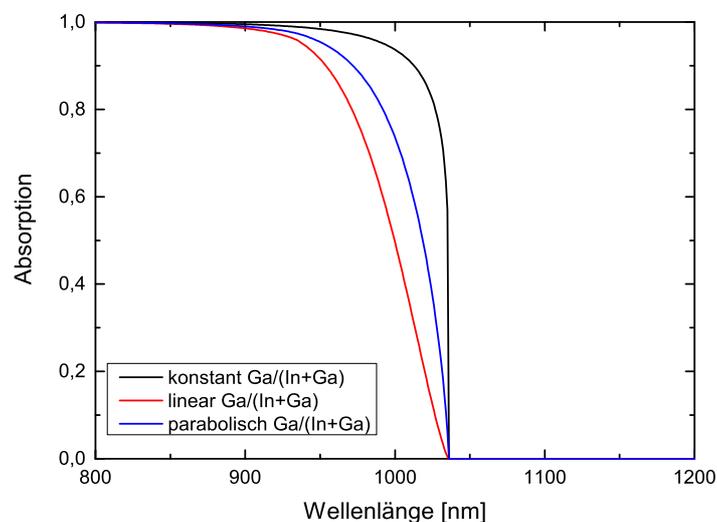


Abb. 4.6: Vergleich der berechneten Absorption im Wellenlängenbereich 800 nm bis 1200 nm für drei verschiedene Modellabsorber, die sich durch das tiefenabhängige $[Ga]/([Ga]+[In])$ -Profil unterscheiden (konstantes $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Verhältnis, lineare Gradierung, parabolische Gradierung.)

Analytische Abschätzung des tiefenabhängigen Absorptionsverhaltens

Eine einfache Abschätzung des Absorptionsverhaltens kann auch analytisch getroffen werden. Zerlegt man das ToF-SIMS-Tiefenprofil in n Teilstücke, so können diese Teilstücke entsprechend ihres $[Ga]/([In]+[Ga])(n)$ -Verhältnisses sortiert werden. Der Vorgang ändert das Transmissionsverhalten nicht, da die Einzelbeiträge nach Gleichung 4.3 kommutativ sind und es somit unerheblich ist, in welcher Reihenfolge das Licht die Einzelschichten durchläuft. Das $[Ga]/([In]+[Ga])(n)$ -Verhältnis und auch die Bandlücke lässt sich in vielen Fällen nach dem Umsortieren linear mit $E_{gap}(z) = E_0 - B_E \cdot z$ approximieren. E_0 ist die minimale Bandlücke, B_E ein Proportionalitätsfaktor, der die Größe der Änderung der Bandlücke innerhalb der Schicht beschreibt. Eine solche lineare Approximation kann nicht für beliebige tiefenabhängige $[Ga]/([In]+[Ga])(n)$ -Verhältnisse erzeugt werden, war aber für die in dieser Arbeit verwendeten Proben jeweils ohne größere Abweichungen möglich. Ein Beispiel ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Ein Umordnen liefert einen nahezu linearen Zusammenhang des Verhältnisses $[Ga]/([In]+[Ga])$.

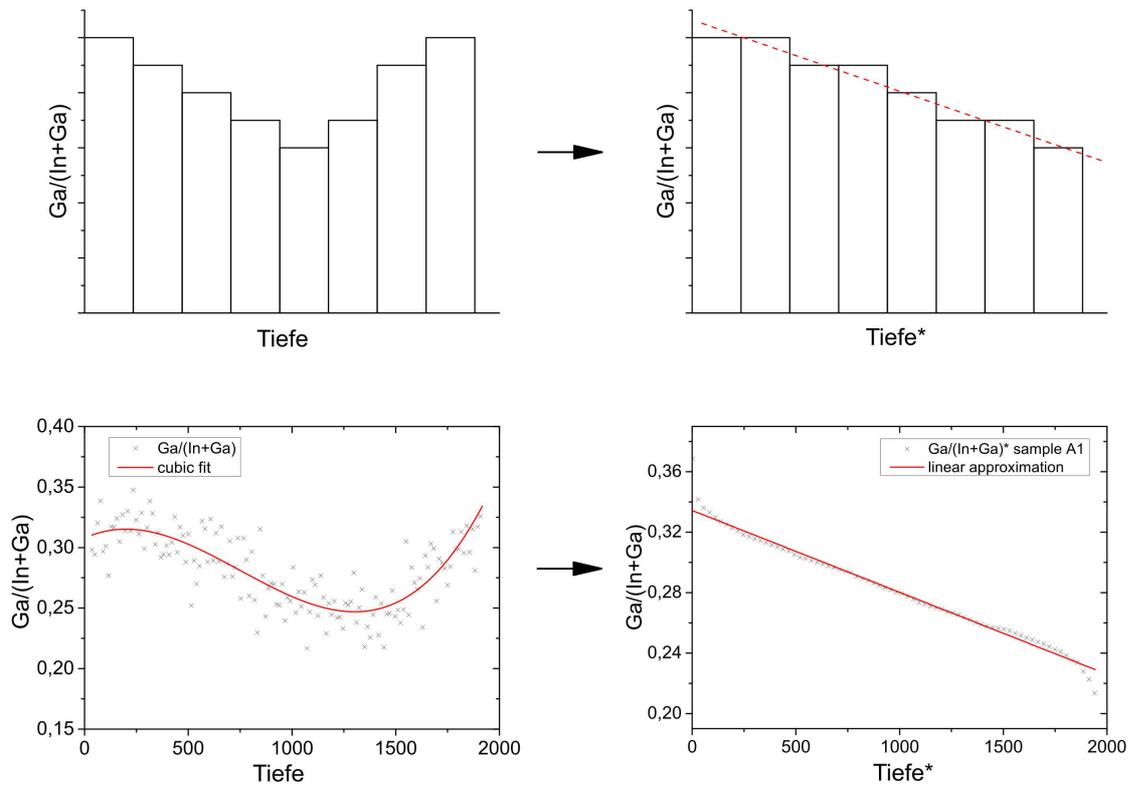


Abb. 4.7: Die oberen Abbildungen zeigen das Prinzip der Umordnung des in Einzelschichten zerlegten $[Ga]/([In]+[Ga])(z)$ -Profils, die unteren das Verfahren auf ein gemessenes Verhältnis $Ga/([In]+[Ga])(z)$ angewandt.

Zur Berechnung wird dann der Absorptionskoeffizient im Absorptionsgesetz durch die lineare Approximation erweitert. Der Zusammenhang $dI/dz = -\alpha \cdot I$ wird dann mit $\alpha = \alpha_0(E_{ph} - E_0 - B_E \cdot z)^{1/2}$ zu

$$\frac{dI}{I} = -\alpha_0(E_{ph} - E_0 - B_E \cdot z)^{1/2} dz \quad (4.5)$$

Das Lambert-Beersche Gesetz für Halbleiter der Dicke d lautet dann

$$I_{trans} = I_0 e^{\alpha_0 \frac{2(E_{ph} - E_0 - B_E \cdot d)^{3/2}}{3B_E}} \quad (4.6)$$

α_0 bleibt bei dieser Abschätzung konstant, da es nicht durch eine lineare Funktion approximierbar ist. Diese Vereinfachung verursacht eine Unsicherheit, da α_0 im Bereich der möglichen CIGS-Stöchiometrien um ca. 20 % schwankt [Org04]. Zur Evaluation wird im Folgenden die mit jeweils beiden Ansätzen berechnete totale Absorption mit Messdaten verglichen.

Evaluierung des Absorptionsmodells

Um zu prüfen, ob das Absorptionsmodell in der Lage ist, das Absorptionsverhalten von CIGS-Schichten aus gemessenen tiefenabhängigen $[Ga]/([In]+[Ga])(z)$ -Profilen zu bestimmen, wurde die Transmission der fünf CIGS-Schichten verschiedener Zusammensetzung aus Gruppe 1(CIGS) experimentell bestimmt. Die Zusammensetzung der Proben ist aus quantitativen ToF-SIMS-Messungen bekannt.

Die Schichten wurden für die Transmissionsmessungen vom Mo-Rückkontakt abgezogen und befanden sich für die Messung auf einem Glassubstrat mit der Dicke 1 mm (für Präparation siehe Kapitel 3.1). Um die Absorption des verwendeten Klebers und des Glases zu bestimmen, wurde zusätzlich eine Glasprobe und eine Referenzprobe Glas/Kleber/Glas hergestellt und vermessen. Abbildung 4.8 zeigt Transmissionsmessungen an drei schwach gradierten Proben (1a(CIGS), 1b(CIGS), 1c(CIGS)), zwei stärker gradierten Proben (1d(CIGS), 1e(CIGS)) und die Referenzmessungen der Glas/Kleber/Glas- und Glas-Proben. Das Glas zeigt eine Transmission von etwa 92 %, da an jeder Grenzfläche Glas/Luft 4 % Reflexionsverluste auftreten. Es handelt sich um Kalk-Natron-Glas mit niedrigem Eisengehalt (Solarglas), so dass die Absorption im nahen Infrarot im Gegensatz zu Fensterglas durch den niedrigen Absorptionskoeffizienten von $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ sehr klein ist [Rub85]. Die Probe Glas/Kleber/Glas absorbiert im betrachteten Wellenlängenbereich gleichmäßig zusätzlich 1 % der Strahlung. Das kann Absorption im Glas oder des Klebers selbst sein. Da im betrachteten Bereich keine sichtbare Wellenlängenabhängigkeit auftritt, kann darauf geschlossen werden, dass der Kleber die Messungen an den CIGS-Schichten also nicht verfälscht. Die Transmission der CIGS-Schichten schwankt durch die Fabry-Perot-Oszillationen um einen Mittelwert von 65%. Berechnet man im nahen Infrarot die Transmission von CIGS-Schichten auf Glas unter Verwendung der Fresnelgleichungen für senkrechten Einfall, um die Reflexionsverluste an Grenzflächen zu ermitteln, ergibt sich ohne Mehrfachreflexionen ein Wert von 64%. Für CIGS und Glas wurden jeweils die Brechungsindizes aus [Pau03] und [Rub85] verwendet, für Luft $n = 1$. Das zeigt, dass im nahen Infrarot keine zusätzlichen Absorptionseffekte auftreten.

Die Graphen in Abbildung 4.8 zeigen im Bereich der Absorptionskante unterschiedliches Verhalten. Der Anstieg der Graphen ist für die Proben mit ausgeprägterer Gradierung (1d, 1e) wie auch im Modell kleiner als bei denen mit flacher Gradierung. Ein qualitativ ähnliches Verhalten zeigten auch die Rechnungen an Modellsystemen mit flacher bzw. parabolischer Gradierung.

Es ist möglich, aus den Transmissionsdaten mit Hilfe von Tauc-Plots [Tau68a] eine Bandlücke zu bestimmen. Allerdings überlagern bei Transmission die Fabry-Perot-Oszillationen die Messung, zum anderen handelt es sich um Schichten mit tiefenabhängiger Bandlücke. Unterschiedliche Schichtbereiche absorbieren also unterschiedlich stark. Die bestimmte Bandlücke wird dann von den Bereichen mit den kleinsten Bandlücken dominiert (abhängig von deren Dicke). Tauc-Plots repräsentieren also in diesem Fall nicht die Bandlücke der ganzen Schicht, werden hier aber dennoch zum Vergleich mit dem optischen Modell herangezogen. Tabelle 4.3 zeigt die nach Tauc ermittel-

ten Bandlücken im Vergleich zu denen, die aus den minimalen Verhältnissen $[Ga]/([In]+[Ga])_{\min}$ errechnet wurden. Die Bandabstände liegen knapp unterhalb des Wertes, der die Schichten für Strahlung bei 1064 nm transparent werden lässt. Abweichungen zu den aus den ToF-SIMS-Daten ermittelten Werten gibt es bei Probe 1b(CIGS) und 1d(CIGS).

Probe	Bandlücke nach Tauc [eV]	Bandlücke aus $[Ga]/([In]+[Ga])_{\min}$ [eV]
1a(CIGS)	$1,13 \pm 0,02$	$1,14 \pm 0,02$
1b(CIGS)	$1,10 \pm 0,02$	$1,14 \pm 0,02$
1c(CIGS)	$1,15 \pm 0,02$	$1,14 \pm 0,02$
1d(CIGS)	$1,01 \pm 0,02$	$1,06 \pm 0,02$
1e(CIGS)	$1,11 \pm 0,02$	$1,13 \pm 0,02$

Tab. 4.3: Bandlücken ermittelt aus Tauc-Plots [Tau68a] im Vergleich zu denen, die aus den minimalen Verhältnissen $[Ga]/([In]+[Ga])$ der quantifizierten ToF-SIMS-Daten ermittelt wurden.

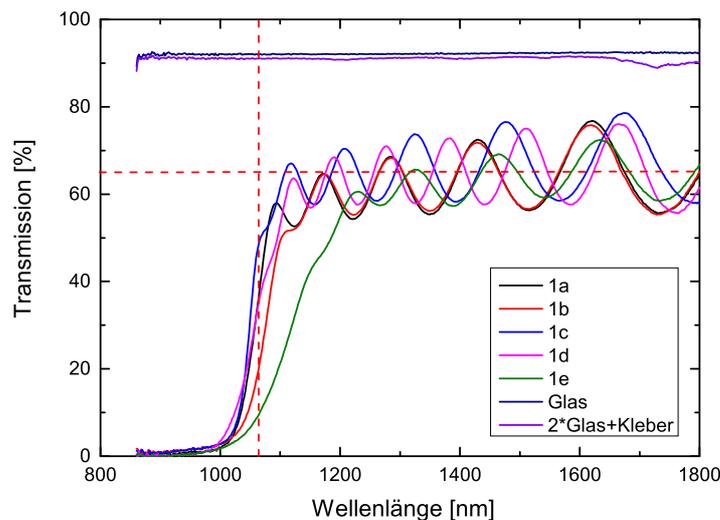


Abb. 4.8: Transmissionsmessungen der Proben 1a(CIGS), 1b(CIGS), 1c(CIGS), 1d(CIGS), 1e(CIGS). Die Schichtzusammensetzung hat bei einer Laserwellenlänge von 1064 nm großen Einfluss auf das Absorptionsverhalten. Die Schichten zeigen Transmission von etwa 65%.

Abbildung 4.9 zeigt den Vergleich von Messung und Modell unter der Verwendung des bestimmten tiefenabhängigen Verhältnisses $[Ga]/([In]+[Ga])$. Beide Modell-Varianten (numerische Berechnung und analytische Abschätzung) (4.3 und 4.6) beschreiben die gemessenen Verläufe gut. Abweichungen gibt es im Bereich, in dem die Fabry-Perot-Oszillationen beginnen aufzutreten. Als Fehler wurde hier die Schwankung des aus den ToF-SIMS-Daten ermittelten $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Verhältnisses in die Rechnung einbezogen. Eine Änderung des $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Verhältnisses hätte hauptsächlich eine Verschiebung des Graphen entlang der Energieachse zur Folge. Deshalb füh-

ren hier kleine Änderungen in der Schichtzusammensetzung bezüglich des Absorptionsvermögens im Bereich der Bandkante zu größeren Änderungen, was sich in der Größe der resultierenden Unsicherheit widerspiegelt. Für stärker gradierte Proben mit kleinerem Anstieg der Absorptionskante wird auch die Unsicherheit kleiner.

Die in diesem Kapitel formulierten Modelle (numerische und analytische Approximation) sind in der Lage das Absorptionsverhalten gradiertter CIGS-Schichten ausgehend vom bekannten, tiefen-abhängigen Verhältnis $[Ga]/([In]+[Ga])$ im Bereich der Bandkante oder bei kürzeren Wellenlängen gut zu beschreiben. Für die Modellierung des Absorptionsprozesses in 4.4 wird auf die Variante 4.3 zurückgegriffen, da nicht nur der absolut transmittierte Anteil der Strahlung, sondern insbesondere der Ort der Absorption innerhalb der Schicht von Bedeutung ist.

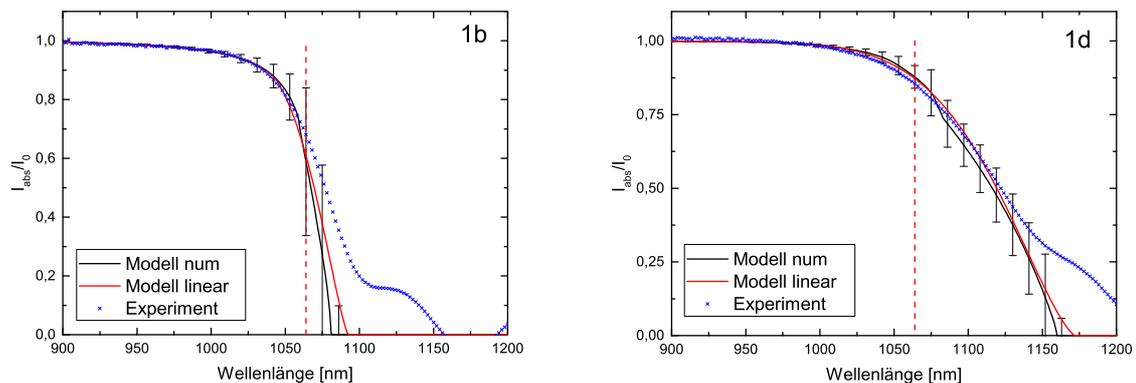


Abb. 4.9: Vergleich der errechneten Transmissionskurven mit den experimentellen Daten einer schwach (1b(CIGS)) und einer stärker gradierten (1d(CIGS)) Probe. Schwarz eingezeichnet ist das Ergebnis des Modells (Modell num), welches das $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Verhältnis als polynomielle Näherung berücksichtigt, rot eingezeichnet (Modell linear) ist die lineare Näherung (durch Umordnung). Simulation und Experiment stimmen gut überein.

4.2 Optische und mechanische Eigenschaften der CIGS/Mo-Grenzfläche

Neben den optischen Eigenschaften der CIGS-Schicht selbst sind optische und mechanische Eigenschaften der Grenzfläche CIGS/Mo bzw. der an der Grenzfläche zu findenden MoSe₂-Schichten für den Lift-Off-Prozess relevante Größen. So bestimmt die Reflektivität der Grenzfläche direkt, wie gut Strahlungsenergie in das Mo eingekoppelt werden kann. Die Grenzflächenhaftung zwischen Mo und CIGS ist ein Parameter, der sich direkt auf die durch thermisch induzierte, mechanische Spannungen hervorgerufene Delamination an der Grenzfläche auswirkt. Im Folgenden werden die optischen und mechanischen Eigenschaften der CIGS/Mo-Grenzfläche untersucht und der Einfluss der MoSe₂-Schicht auf diese Eigenschaften diskutiert.

4.2.1 Morphologie und Dicke der MoSe₂-Schichten

Es werden an Proben der Gruppe 1(CIGS) und 2(CIGS_ZnO) die Dicken der MoSe₂-Zwischenschichten bestimmt, um dann den Einfluss der Schichten auf optische Eigenschaften zu untersuchen. An den Proben (1a(CIGS), 1b(CIGS)) erfolgt die Schichtdickenbestimmung durch die Untersuchung eines Querschnitts des Schichtstapels im TEM (Probe 1a(CIGS): $d = 10$ nm und Probe 1b(CIGS) $d = 50$ nm). An zwei weiteren Schichten wurden ebenfalls TEM-Lamellen präpariert (2a(CIGS_ZnO), 2b(CIGS_ZnO)), allerdings war im Querschnitt keine zusätzliche Schicht zwischen CIGS und Mo zu erkennen. Abbildung 4.10 zeigt die Querschnitte zweier Proben, mit den gut erkennbaren MoSe₂-Schichten. MoSe₂ weist eine geschichtete Struktur mit parallel orientierten Kristallitebenen auf. Der Abstand dieser Ebenen beträgt $1,29/2$ nm ($1/2$ Gitterkonstante) [AR05]. Der aus den TEM-Aufnahmen bestimmte Abstand von $0,65$ nm stimmt mit diesem Wert gut überein.

Die Dicke der Schichten, die nicht in den TEM-Aufnahmen zu erkennen waren, wurden indirekt bestimmt. Es wurden nach Ablösen der CIGS-Schicht ToF-SIMS-Tiefenprofile der Mo-Oberflächen (Proben 1a(CIGS), 1b(CIGS) und 2a(CIGS_ZnO), 2b(CIGS_ZnO)) aufgenommen, bei denen für den Sputterabtrag nur eine kleine Primärionenenergie von 500 eV zum Einsatz kam. Abbildung 4.11 zeigt die Se-Intensitäten für alle vier Proben. Die Signale streuen auf Grund der kleinen Signalintensität, jedoch zeigt sich immer ein exponentieller Abfall des Signals, auch bei den dickeren MoSe₂-Schichten. Zur Bestimmung der Dicke wurde jeweils die charakteristische Länge des Abfalls der Intensitäten auf $1/e$ der Se-Intensität an der Probenoberfläche bestimmt. Es wurde das Verhältnis von charakteristischer Länge zu Dicke der MoSe₂-Schicht der Probe 1a(CIGS) ($d = 5$ nm) bestimmt und dann für die Berechnung der verbleibenden Schichtdicken benutzt. Es ergeben sich die Dicken 12 nm für 1a(CIGS), 5 nm für 2a(CIGS) und 3 nm für 2b(CIGS). Der Wert von 12 nm liegt nahe am Wert, der mit TEM für Probe 1a(CIGS) ermittelt

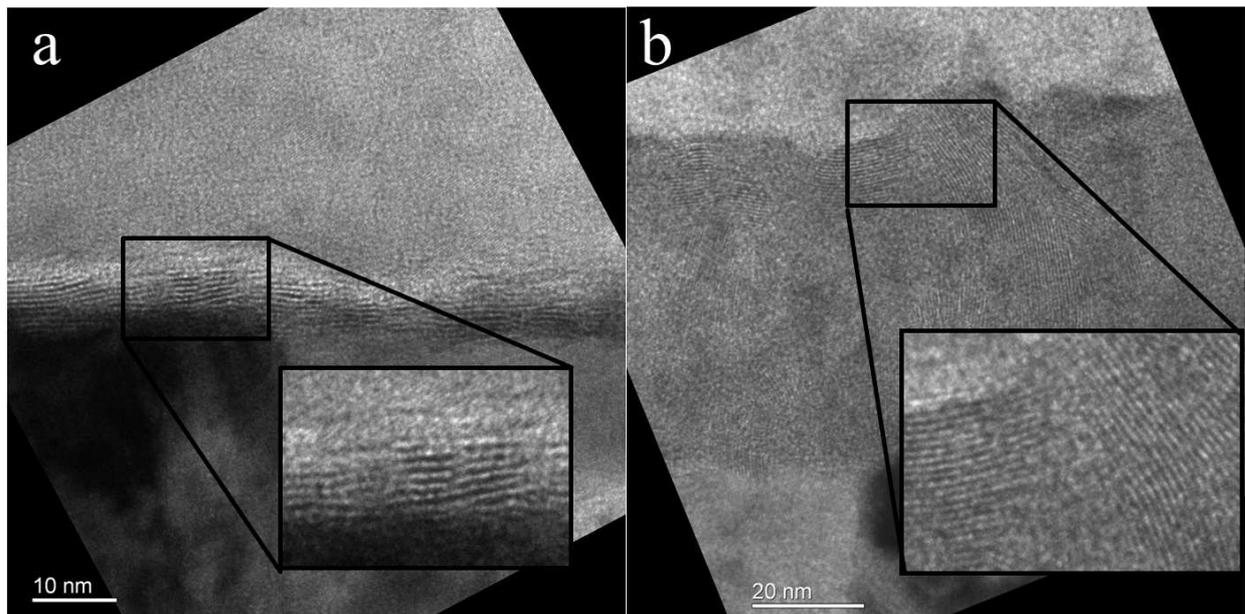


Abb. 4.10: Querschnitt zweier MoSe_2 -Schichten an der CIGS/Mo-Grenzfläche. a) Die Kristallitebenen sind parallel zueinander und zum Mo orientiert. b) In dieser ca. 50 nm dicken MoSe_2 -Schicht ist eine Vorzugsorientierung nicht nachweisbar.

wurde ($d = 10$ nm), was die Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen charakteristischer Länge und Dicke bestätigt.

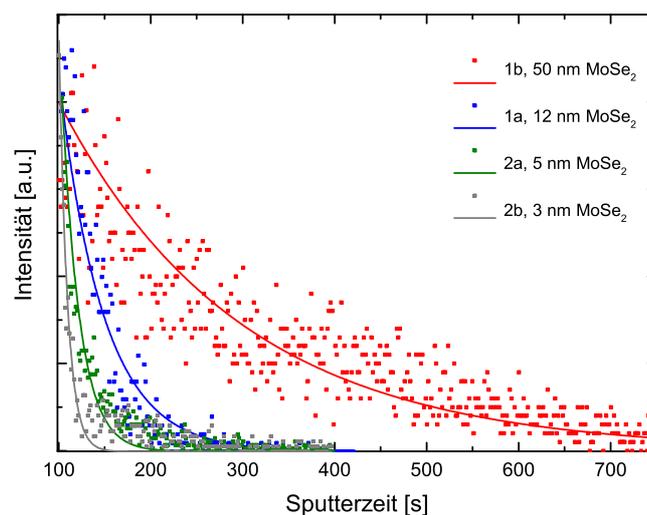


Abb. 4.11: ToF-SIMS Tiefenprofile der MoSe_2 -Schichten auf Mo. Aus dem Intensitätsabfall des Se-Signals kann die Dicke der MoSe_2 -Schichten ermittelt werden, die im TEM nicht zu sehen waren.

4.2.2 Grenzflächencharakterisierung und Bestimmung der CIGS-Zusammensetzung an der Grenzfläche CIGS/Mo

Für die Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften bzw. der optischen Eigenschaften der MoSe₂-Schichten, werden die CIGS-Schichten mechanisch vom Mo abgezogen (siehe 3.1). Im Anschluss wird untersucht, auf welcher Seite, auf der CIGS-Oberfläche oder auf der Mo-Oberfläche, das MoSe₂ haften bleibt. Es werden XPS-Spektren der CIGS- und der Mo-Oberflächen aufgenommen und quantitativ ausgewertet. Vor der Quantifizierung wird der Untergrund nach Shirley [Shi72] subtrahiert.

Zusammensetzung der Mo-Oberflächen nach CIGS-Abzug

Die Übersichtsspektren der Mo-Oberflächen aller untersuchten Proben zeigen im Wesentlichen nur die Signale der Elemente Mo, Se, O und C. Abbildung 4.12 zeigt exemplarisch die XPS-Spektren für zwei Proben (2a(CIGS_ZnO)), einer mit sehr dünner MoSe₂-Schicht ($d_{MoSe_2} < 5$ nm) und einer mit ungewöhnlich dicker MoSe₂-Schicht (1b(CIGS), etwa $d_{MoSe_2} < 50$ nm) (Für die Dicken siehe 4.2.1). Eingezeichnet sind die Positionen der Energien der Photoelektronen der Signale Ga 2p, In 3d und Cu 2p. Die Intensitäten von Ga 2p und Cu 2p treten nur knapp aus dem Rauschen hervor. In ist mit kleiner Intensität nachweisbar. Die Proben 2a(CIGS_ZnO) und 2b(CIGS_ZnO) zeigen zudem ein schwaches Zn-Signal. Möglicherweise sind hier nach dem Abziehen lokal CIGS-Kristallite an der Mo-Oberfläche haften geblieben.

Der detektierte Kohlenstoff ist Oberflächenkontaminationen zuzuschreiben, die auftreten, wenn sich Oberflächen an Luft befunden haben („adventitious carbon“ [Bar95]). Der Sauerstoff kann ebenfalls aus diesen Oberflächenkontaminationen stammen. Eine Mo-Oxidschicht scheidet als Quelle aus, da weder in den TEM-Aufnahmen eine Zwischenschicht zu sehen war, noch zeigen die Detailspektren des Mo 3d-Peaks an O gebundenes Mo.

Sehr intensiv im Spektrum tauchen neben den Mo-Signalen die Signale von Se auf. Probe 1b(CIGS) zeigt im Vergleich zu Probe 2a(CIGS_ZnO) höhere Intensität beim Se, da hier die MoSe₂-Schicht deutlich dicker als die Informationstiefe der XPS-Methode ist, und so reines MoSe₂ gemessen wird. Bei Probe 2a(CIGS_ZnO) ($d_{MoSe_2} < 5$ nm) wird das Mo-Substrat auf Grund der dünnen MoSe₂-Schicht noch detektiert, so dass sich das Mo/Se-Verhältnis in Richtung Mo verschiebt.

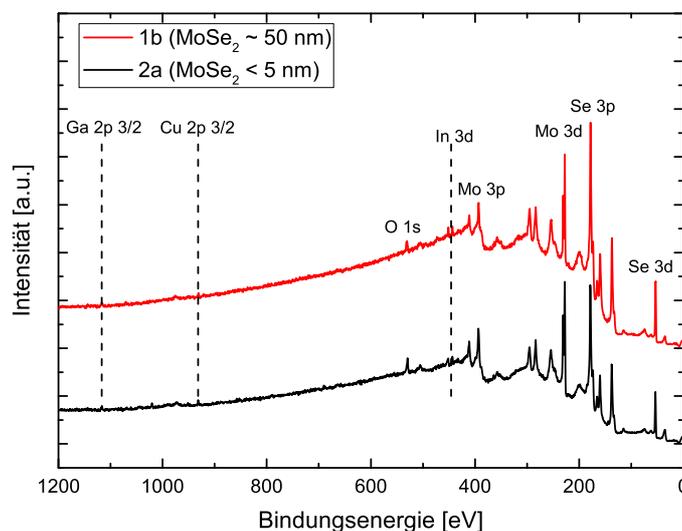


Abb. 4.12: Vergleich zweier XPS-Oberflächenspektren von Mo-Oberflächen mit unterschiedlich dicken MoSe_2 -Schichten. Es werden hauptsächlich Mo und Se detektiert, zudem C und O. Die CIGS Matrixelemente Cu, In und Ga sind noch schwach nachweisbar.

Die Detailspektren der Mo 3d-Signale der Mo-Oberfläche in Abbildung 4.13 zeigen neben dem metallischen Mo-Peak (Mo gebunden an Mo) eine weitere Komponente, die einer Bindung von Mo und Se zugeordnet werden kann. Der Mo 3d-Peak tritt als Dublett auf, so dass die Komponenten Mo 3d 5/2 und Mo 3d 3/2 Komponenten mit einem Abstand von ca. 3 eV zu finden sind. Die chemische Verschiebung zwischen den Peaks Mo-Mo und Mo-Se beträgt 0,8 eV. In der Literatur finden sich Verschiebungen von etwa 0,5 eV [Ber90],[Bri83].

Zusammensetzung der CIGS-Oberflächen nach CIGS-Abzug

Abbildung 4.14 zeigt einen Ausschnitt des XPS-Übersichtsspektrums der nach dem Abzug vermessenen CIGS-Oberflächen im Bereich von 0 eV bis 300 eV Bindungsenergie. Zu sehen sind Peaks, die zu Se (Se 3p bei 165,3 eV, Se 3d bei 57,4 eV, Se 3s bei 231,8 eV und Se 4p bei 5,7 eV) und C (C 1s bei 287,4 eV) gehören. Eingezeichnet sind ebenfalls die erwarteten Peakpositionen von Mo 3d (227 eV) und Mo 4p (34,8 eV), an denen sich jedoch keine messbaren Peaks finden. Es kann aus diesem Grund hier davon ausgegangen werden, dass beim Abziehen der CIGS-Schicht vom Mo-Rückkontakt die komplette MoSe_2 -Schicht auf dem Mo haften bleibt. Das Verhalten wurde jedoch nur an Proben beobachtet, die durch Koverdampfung hergestellt wurden. Ähnliche Ergebnisse finden sich für Mo-Oberflächen nach dem Abkratzen der CIGS-Schicht in [Ass05], [Wei07] und [Mar05]. Es kann eine optische Charakterisierung der kompletten MoSe_2 -Schicht auf dem Mo durch Reflexionsmessungen am System MoSe_2/Mo vorgenommen werden. Tabelle 4.4 zeigt zusammengefasst die quantifizierte Oberflächenzusammensetzung (ohne Kohlenstoff, der den Oberflächenkontaminationen zugeordnet werden kann) für die Mo-Oberflächen und CIGS-

Oberflächen. Hinsichtlich der verwendeten Proben lässt sich kein Zusammenhang zwischen Dicke und Orientierung der MoSe_2 -Schichten und dem Abzugsverhalten an der Grenzfläche erkennen. MoSe_2 verbleibt immer auf dem Mo. Die schwächste Grenzfläche im Stapel ist die CIGS/ MoSe_2 -Grenzfläche. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass die MoSe_2 -Schicht, insbesondere deren Dicke oder Orientierung, die Haftfestigkeit der CIGS-Schicht nicht beeinflusst.

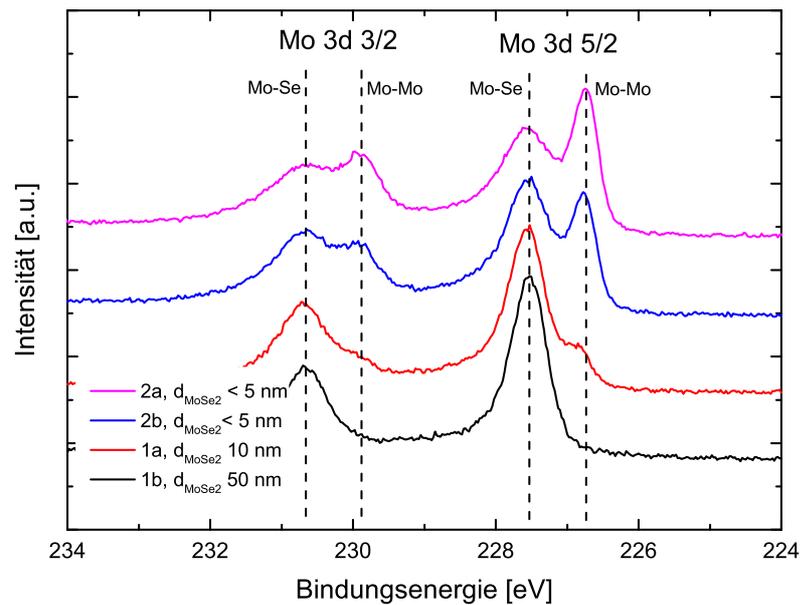


Abb. 4.13: Detailspektrum des Mo 3d-Peaks für vier untersuchte Mo-Oberflächen mit unterschiedlich dicker MoSe_2 -Schicht. Deutlich zu sehen ist, dass die Intensität des Signals, das an Mo gebundenem Mo zugeordnet werden kann, mit zunehmender MoSe_2 -Schichtdicke abnimmt.

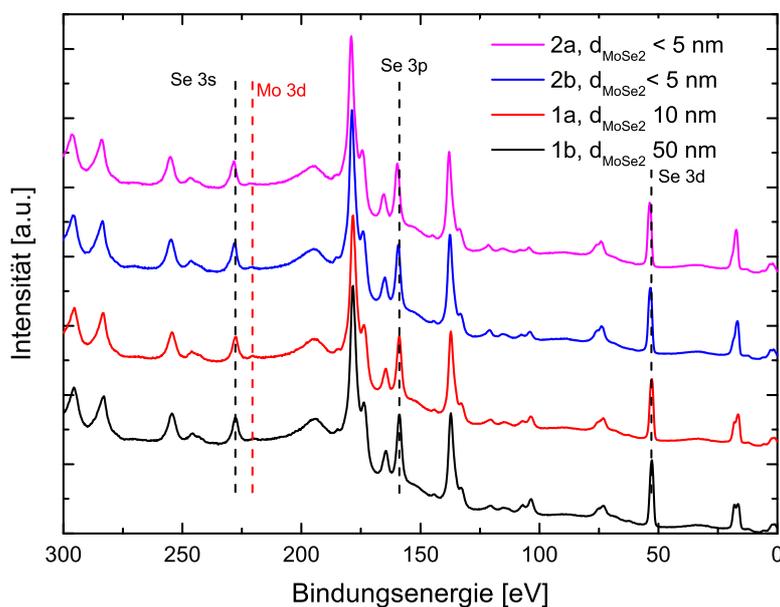


Abb. 4.14: Ausschnitt des XPS-Spektrums für vier CIGS-Oberflächen nach dem Abziehen des Mo-Rückkontaktes. Auf allen Oberflächen ist kein Mo nachweisbar.

	1a(CIGS) 10 nm MoSe ₂	1b(CIGS) 50 nm MoSe ₂	2a(CIGS_ZnO) < 5 nm MoSe ₂	2b(CIGS_ZnO) < 5 nm MoSe ₂
Cu (CIGS)(at. %)	14	13	7	9
Ga (CIGS)(at. %)	13	9	20	16
In (CIGS)(at. %)	18	23	13	16
Se (CIGS)(at. %)	55	55	54	54
Na (CIGS)(at. %)	1	0	6	5
Cu (Mo)(at. %)	0	1	1	2
Ga (Mo)(at. %)	1	0	1	2
In (Mo)(at. %)	2	3	2	2
Se (Mo)(at. %)	47	43	34	28
Mo (Mo)(at. %)	33	36	42	39
Zn (Mo)(at. %)	0	0	1	2

Tab. 4.4: Mit XPS ermittelte Zusammensetzungen der CIGS und Mo-Oberflächen. Es finden sich Cu, Ga und In nur in Spuren auf der Mo-Oberfläche. Auf der CIGS-Oberfläche sind die CIGS-Matrixelemente und Na detektierbar, Mo kann nicht nachgewiesen werden.

4.2.3 Optische Eigenschaften der CIGS/Mo-Grenzfläche

Da die Laserstrahlung beim Lift-Off Prozess an der Grenzfläche CIGS/Mo absorbiert wird, beeinflussen die optischen Eigenschaften dieser Grenzfläche direkt die Menge an eingekoppelter Energie. Im Folgenden wird der Einfluss von MoSe₂-Schichten auf die Reflektivität der Mo-Oberfläche untersucht. Nach dem Abziehen der CIGS-Schicht lässt sich die MoSe₂-Schicht bzw. das System MoSe₂/Mo durch eine Reflexionsmessung optisch charakterisieren.

Mit den komplexen Brechungsindizes aus [Kff71] ergeben sich für die Reflektivität einer Mo-Oberfläche an Luft für 1064 nm und 1342 nm unter Nutzung des Zusammenhangs $R = |(\tilde{n}_{Luft} - \tilde{n}_{Mo})^2 / (\tilde{n}_{Luft} + \tilde{n}_{Mo})^2|$ Werte von 0,73 und 0,83. Abbildung 4.15 zeigt den Vergleich der theoretischen Reflexion einer Mo-Oberfläche bei senkrechtem Einfall mit dem gemessenen Verhalten einer Mo-Referenzprobe und Proben der Gruppe 1(CIGS) (a und b) und 2(CIGS_ZnO) (a und b) mit MoSe₂-Schichten verschiedener Dicke. Bei der Mo-Referenzprobe handelt es sich um gesputtertes Mo, welches nicht mit CIGS beschichtet war. MoSe₂ ist hier also nicht auf der Oberfläche. Die Reflektivität der Mo-Referenzprobe stimmt gut mit den eingezeichneten Theoriewerten überein. Sämtliche Mo-Schichten mit MoSe₂ zeigen eine geringere Reflektivität als Mo ohne MoSe₂. Die Proben mit den dünnsten MoSe₂-Schichten zeigen eine geringere Reflektivität als die Proben mit MoSe₂ der Dicke 12 nm und 50 nm, jedoch entspricht der Verlauf der gemessenen Reflektivität sonst dem der Mo-Referenzprobe. Wahrscheinlich spielen hier weitere Faktoren eine Rolle, die die Reflektivität beeinflussen. So haben die Sputterbedingungen, unter denen Mo abgeschieden wird, Einfluss auf die Oberflächenmorphologie der Schichten und so auch auf die Reflexionseigenschaften [Jub11].

Probe 1b(CIGS) mit einer 50 nm dicken MoSe₂-Schicht zeigt ein abweichendes Verhalten. Die Reflektivität bei 1800 nm liegt weniger als 10 % unter dem Wert einer reinen Mo-Schicht und fällt dann in Richtung kleinerer Wellenlängen deutlich stärker ab als die Werte für die Proben mit dünneren MoSe₂-Schichten. Die Bandlücken für MoSe₂ liegen bei etwa 1,37 eV (direkt) und 1,10 eV (indirekt) [Har03] [Hua00], so dass die direkte lineare Absorption der Schicht hier als Ursache ausgeschlossen werden kann.

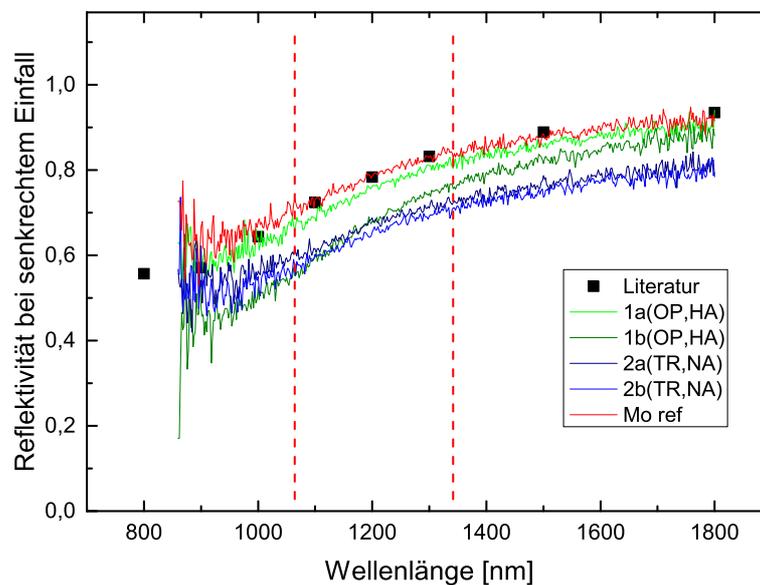


Abb. 4.15: Reflexionsverhalten verschiedener MoSe₂-Schichten auf Mo. Die Proben der Gruppe 2(CIGS_ZnO) (kleine MoSe₂-Dicke) zeigen die geringste Reflektivität. Es besteht keine Korrelation zwischen MoSe₂-Dicke und Reflektivität. Rot eingezeichnet sind die Wellenlängen 1064 nm und 1342 nm der für die Strukturierung verwendeten Laser.

4.2.4 Grenzflächenhaftung an der CIGS/Mo-Grenzfläche

Adhäsion normal zur Probenoberfläche

Ein weiteres Merkmal, das die indirekte Ablation von CIGS-Schichten beeinflusst, ist die Grenzflächenhaftung. Die Grenzflächenhaftung wird auf zwei Arten untersucht. Es wird an den Proben der Gruppe 1(CIGS) und 2(CIGS_ZnO) ein Abzugstest [Hul87] durchgeführt, mit dem die maximal auftretende Kraft $F_{n,max}$ normal zur Probenoberfläche bestimmt wird, bei der die CIGS-Schicht abgerissen wird. Abbildung 4.16 zeigt die an acht Einzelstückchen ermittelten Kraft-Weg-Kurven der Abzugstests an Probe 1a(CIGS). Bis auf zwei Ausnahmen findet das Abreißen zwischen 300 N und 400 N statt.

Die Verschiebung in Zugrichtung, die während des Zugversuchs auftritt, ist die Verschiebung bzw. die Dehnung, die das ganze System, also der Probenstapel inkl. Kleber, der Prüfkörper und die Experimentiereinrichtung erfährt. Es ist also nicht möglich, aus der Kraft-Weg-Kurve eine Energie zu ermitteln, die ein Maß für die Energie ist, die aufgebracht werden muss, um eine Fläche CIGS vom Mo abzuziehen. Die auftretenden Maximalkräfte sind jedoch ein Maß für die Haftfestigkeit. Die Haftfestigkeit wird mit $\sigma_{normal} = F_{n,max}/A_{del}$ ermittelt, wobei A_{del} die delaminierte Fläche ist, von der das CIGS abgezogen wurde. Hier zeigten sich zwischen den Proben Unterschiede. Die

Proben der Gruppe 1(CIGS) zeigten eine mittlere Abreißkraft von $(12,6 \pm 4,5)$ MPa, die Proben der Gruppe 2(CIGS_ZnO) $(4,9 \pm 0,9)$ MPa.

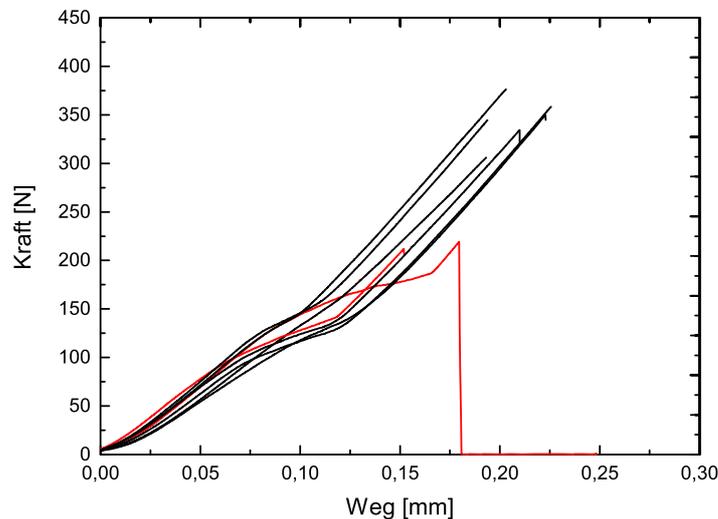


Abb. 4.16: Kraft-Weg-Kurven der an acht Einzelstückchen durchgeführten Abzugstests an Probengruppe 1(CIGS)

Scherfestigkeit der CIGS-Schichten

Da im Laserprozess durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung der Einzelschichten Kräfte parallel zur Probenoberfläche eine zentrale Rolle spielen, wird zusätzlich die maximale Spannung, bevor es zur Delamination kommt, parallel zur Probenoberfläche ermittelt. Hierfür kommt ein Ritztester mit Dreiachs-Kraftmessung zum Einsatz. Bei einer konstanten Normalkraft werden auf den Proben der Gruppen 1(CIGS), 2(CIGS_ZnO) und 3(CIGS_200nm) Gräben, ähnlich denen aus der mechanischen Strukturierung von CIGS-Solarzellen, erzeugt. Als Ritzwerkzeug dient eine Wolfram-Karbid-Nadel mit abgeflachter Spitze mit einem Durchmesser von $50 \mu\text{m}$. Dabei wird die applizierte Normalkraft so gewählt, dass die Mo-Schicht durch das Ritzwerkzeug nicht beschädigt wird.

Abbildung 4.17 zeigt eine Messung exemplarisch. Es wurde hier die in Ritzrichtung gemessene Kraft über die Zeit aufgetragen. Eingezeichnet sind die Zeitpunkte, an denen der Ritzvorgang gestartet und beendet wird. Davor und danach ruht die Ritznadel. Während des Ritzvorganges zeigt die gemessene Kraft ein oszillierendes Verhalten, sinkt jedoch nicht unter den Wert von etwa 20 mN. Diese gemessene Mindestkraft hat ihre Ursache in der auftretenden Reibung zwischen Mo und der Ritznadel.

Während des Ritzens befindet sich die Spitze der Nadel stets auf dem Mo, sie drückt also gegen den vor ihr liegenden Schichtstapel. Bei einer mit konstanter Geschwindigkeit bewegten Probe wirkt so eine kontinuierlich anwachsende Kraft auf die Nadel. Beim Erreichen einer probenspe-

zifischen, maximalen Kraft $F_{scher,max}$, kommt es zur Delamination der CIGS-Schicht vom Mo. Im delaminierten Bereich platzt die CIGS-Schicht ab. Mit der Delamination sinkt die gemessene Kraft wieder auf einen Wert ab, der der Reibungskraft F_{reib} entspricht.

Abbildung 4.17 (rechts) zeigt die durch das Ritzen erzeugten Gräben auf den Proben 1a(CIGS), 2a(CIGS_ZnO) und 3a(CIGS_200nm). Die Gräben auf den Proben 1a(CIGS) und 2a(CIGS_ZnO) zeigen den für das mechanische Strukturieren von CIGS-Solarzellen charakteristischen Chippingeffekt, das heißt, dass hier größere Flächen aus der Schicht ausbrechen und entfernt werden. Probe 3a(CIGS_200nm) hingegen zeigt einen in der Breite homogenen Graben ohne Ausbrüche. Mögliche Ursache ist, dass die dünne Schicht eine nur geringe mechanische Stabilität aufweist, so dass sich keine größeren Bruchstücke bilden können. Unabhängig von der Phänomenologie der Gräben zeigen jedoch alle drei Proben die charakteristische Oszillation der Kraft in Ritzrichtung. Es wird nun der Mittelwert F_{mean} der auftretenden Maximalkräfte $F_{scher,max}$ in Ritzrichtung gebildet und die Fläche der erzeugten Gräben bestimmt. Die Anzahl der lokalen Maxima der Kraft in Ritzrichtung entspricht bei den Proben 1a(CIGS) und 2a(CIGS_ZnO) der Anzahl der gebildeten Schollen (Chips). Die mittlere Fläche pro Chip A_{mean} wird durch Teilen der Grabenfläche durch die Anzahl der Peaks bestimmt. Eine maximale Scherspannung wurde dann mit $\sigma_{scher} = F_{mean}/A_{mean}$ bestimmt.

Bei Probe 3a(CIGS_200nm) ist trotz der gemessenen Kraftoszillation kein Chipping zu beobachten. Dennoch wird für die Bestimmung der maximalen Scherspannung das gleiche Verfahren wie bei den Proben 1a(CIGS) und 2a(CIGS_ZnO) angewandt.

Für die Proben ergeben sich maximale Scherspannungen von $\sigma_{scher} = (6,39 \pm 0,25)$ MPa für Probe 1a(CIGS), $\sigma_{scher} = (4,46 \pm 0,21)$ MPa für Probe 2a(CIGS_ZnO) und $\sigma_{scher} = (1,10 \pm 0,17)$ MPa für Probe 3a(CIGS_200nm). Die ermittelten Werte enthalten neben dem Anteil der Kraft, der aus der Grenzflächenhaftung resultiert einen weiteren Anteil, der aufgebracht werden muss, um die CIGS-Schicht selbst zu brechen. Die Werte der maximalen Scherkräfte sind so kein absolutes Maß für die Grenzflächenhaftung allein, sie repräsentieren die Scherkräfte, die aufgebracht werden müssen, um die CIGS-Schicht lokal zu lösen und zu brechen und den mechanischen Abtrag herbeizuführen.

4.2.5 Zusammenfassung der optischen und mechanischen Charakterisierung der verwendeten Proben

In den Kapiteln 4.1 und 4.2 wurden optische Eigenschaften der CIGS-Schichten und optische und mechanische Eigenschaften der CIGS/Mo-Grenzfläche bestimmt. Insbesondere das optische Absorptionsverhalten und die Grenzflächenhaftung an der CIGS/Mo-Grenzfläche wurde untersucht. Es lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Die Methode der Detektion von MCs^+ -Clustern wurde auf CIGS angewandt, um eine quantitative, tiefenabhängige Analyse der CIGS-Zusammensetzung zu ermöglichen. Die erzielten

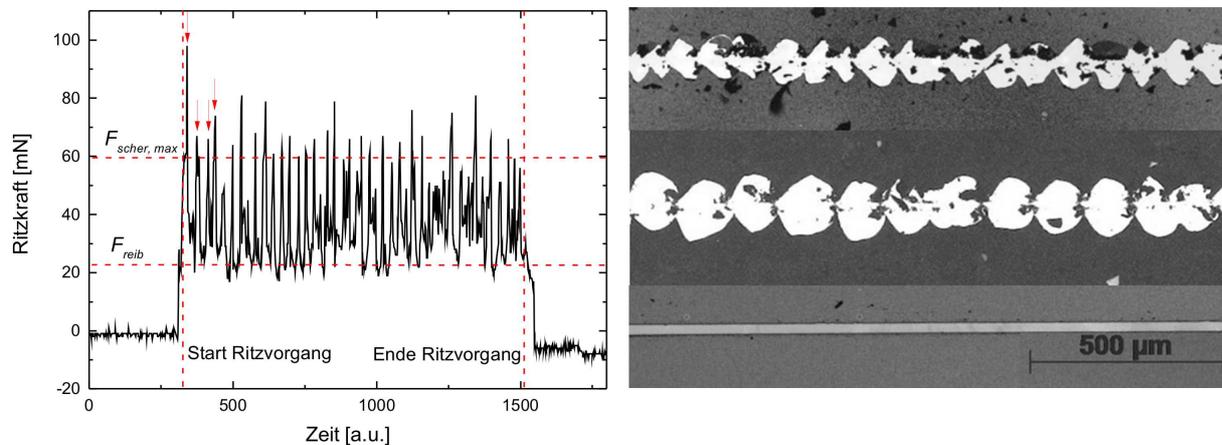


Abb. 4.17: Kraft-Zeit-Kurve eines Ritztests zur Bestimmung der maximalen Scherspannung, die auf den Schichtstapel oberhalb des Mo wirken kann (links). Die mit Pfeilen markierten Peaks der Oszillation entsprechen einzelnen Chippingvorgängen, die zur charakteristischen Phänomenologie der Gräben führen. Mechanisch erzeugte Gräben auf den Proben 1a(CIGS), 2a(CIGS_ZnO), 3a(CIGS_200nm) (rechts). Die Proben 1a(CIGS) und 2a(CIGS_ZnO) zeigen den für die mechanische Strukturierung charakteristischen Chipping-Effekt, Probe 3a(CIGS_200nm) zeigt einen homogenen Graben ohne Variationen in der Breite.

Ergebnisse stimmen gut mit XPS-Referenzmessungen überein. Vorteil von SIMS-basierten Methoden ist, dass durch die niedrigen Nachweisgrenzen innerhalb einer Messungen neben den Matrixelementen auch Verunreinigungen und die für CIGS-Solarzellen wichtige Elemente wie Natrium oder Kalium detektiert werden können.

- Es wurde ein Modell entwickelt, welches ausgehend von der bekannten, tiefenabhängigen Zusammensetzung einer CIGS-Schicht das optische, lineare Absorptionsverhalten beschreibt. Es wird der Anteil transmittierter Strahlung und die tiefenabhängige Absorption bezogen auf den Ort approximiert. Modellrechnungen stimmen gut mit Ergebnissen aus Transmissionsmessungen überein. Bei 1064 nm zeigen die Proben der Gruppe 1(CIGS) bereits Absorption in der CIGS-Schicht, die Proben der Gruppen 2(CIGS_ZnO) und 3(CIGS_200nm) sind bei 1064 nm transparent. Bei 1342 nm zeigen alle verwendeten Proben Transparenz.
- Es wurde gezeigt, dass ein mechanisches Ablösen der CIGS-Schicht vom Mo dazu führt, das MoSe₂ immer am Mo haften bleibt (bei CIGS-Schichten, die durch Koverdampfung hergestellt wurden). Die Mo/MoSe₂-Systeme wurden durch Reflexionsmessungen optisch charakterisiert. Insbesondere bei dünnen MoSe₂-Schichten ist der Einfluss auf das Absorptionsverhalten des Mo/MoSe₂-Systems gering.
- Mit einem neu entwickelten und aufgebauten Ritzexperiment mit Kraftmessung in Ritzrichtung und normal zur Probenoberfläche wurde die Haftung der CIGS-Schichten auf dem Mo

der verwendeten Proben untersucht. Die Proben der Gruppe 1(CIGS) zeigen im Vergleich zu den Proben der Gruppen 2(CIGS_ZnO) und 3(CIGS_200nm) eine deutlich höhere Haftung. Da beim Ablösen das MoSe₂ unabhängig von der Grenzflächenhaftung jeweils am Mo haften blieb, kann geschlussfolgert werden, dass die schwächste Grenzfläche im Stapel die CIGS/MoSe₂-Grenzfläche ist.

4.3 Strukturelle und morphologische Eigenschaften laserstrukturierter CIGS-Schichten

4.3.1 Anforderungen an den Lift-Off-Prozess von CIGS-Schichten

Definition „Lift-Off“

Die laserbasierte Ablation dünner Schichten von einem Substrat kann direkt oder indirekt erfolgen. Bei der direkten Ablation wird die eingestrahlte Laserenergie direkt in der zu entfernenden Schicht absorbiert, was zum Schmelzen und Verdampfen der Schicht führt. Ein Entfernen der CIGS-Schichten über dem Mo durch direkte Ablation hat zur Folge, dass die Grabenkanten insbesondere bei Laserpulsen im ns-Bereich thermisch beeinflusst werden. Eine solche Beeinflussung ist gut durch das Auftreten von geschmolzenen und wieder erstarrten Bereichen sichtbar. Die alternative, indirekte Ablation wird im Folgenden als „Lift-Off“ bezeichnet.

Ein Lift-Off unterscheidet sich grundsätzlich vom Prozess der direkten Ablation. Beim Lift-Off soll die auftretende thermische Belastung der zu entfernenden Schicht gering sein. Das wird erreicht, in dem die eingestrahlte Energie nicht in der Schicht selbst, sondern vom darunter liegenden Substrat, bzw. darunter liegenden Grenzfläche absorbiert wird. Thermisch induzierte, mechanische Spannungen oder Verdampfungsprozesse verursachen dann die Ablation der zu entfernenden Schicht. Für die Gräben in der CIGS-Verschaltungsstruktur bedeutet das, dass die eingestrahlte Energie an der CIGS/Mo-Grenzfläche absorbiert wird. Das Entfernen der CIGS-Schicht bzw. des Schichtstapels über dem Mo erzeugt hier neue Oberflächen, zum einen die freigelegte Mo-Oberfläche, die vor dem Lift-Off der CIGS/Mo-Grenzfläche entsprach und zum anderen die Bruchfläche, die den äußeren Rand des durch den Lift-Off entfernten Bereiches bildet und sich durch die CIGS-Schicht bzw. durch den Schichtstapel zieht. Für diese zwei neu generierten Oberflächen stellen sich spezifische Anforderungen, die erfüllt sein müssen, um den Lift-Off im Sinne der angestrebten, monolithischen Verschaltung als erfolgreich zu bezeichnen.

- Die freigelegte Mo-Oberfläche soll keinerlei strukturelle Schäden wie Risse oder gänzlich abgetragene Bereiche, in denen das Glassubstrat sichtbar wird, aufweisen. Zudem soll die CIGS-Schicht bzw. der Schichtstapel innerhalb des Grabens komplett entfernt werden. Schmelzreste können auftreten, sollen jedoch nahe am Grabenrand nicht oder nur in kleinem Maße vorhanden sein.

- Die Bruchkante soll frei von Schmelzresten und morphologisch vergleichbar zu den Kanten sein, die durch das mechanische Strukturieren mit einer Nadel erzeugt werden. Schmelzreste, die im Falle von CIGS elektrisch deutlich leitfähiger sein können als das nicht aufgeschmolzene Material, können lokal zu Kurzschlüssen führen und den Parallelwiderstand der Solarzelle durch zusätzlich eingebrachte Strompfade reduzieren.

Da auch ohne Absorption von Strahlung innerhalb der CIGS-Schicht durch Wärmeleitung ein Wärmeübertrag vom Mo ins CIGS stattfindet, ist damit zu rechnen, dass sich am Grabenboden thermisch induzierte Merkmale beobachten lassen. Dazu gehören in erster Linie Schmelzreste (in Tröpfchenform oder als geschlossene Decke auf dem Mo) und Risse bzw. eine Ablation der Mo-Schicht.

In diesem Kapitel sollen zunächst die charakteristischen Merkmale (Schmelzreste, Mo-Schädigung, usw.) der an Proben mit verschiedenen chemischen und strukturellen Eigenschaften erzeugten Lift-Off-Strukturen untersucht werden. Dabei sollen die zugehörigen charakteristischen Fluenzen ermittelt werden, die ein Auftreten dieser Merkmale zur Folge haben. Für die Untersuchungen zur Ermittlung dieser charakteristischen Fluenzen wird zunächst mit Einzelpulsen gearbeitet, die auf die jeweiligen Schichtsysteme appliziert werden. Es wird untersucht, welchen Einfluss die Wellenlänge der Laserstrahlung auf die quantitativen Kenngrößen bzw. Merkmale hat. Anschließend werden mit den Laserprozessen, die an den Einzelpulsen zu viel versprechenden Ergebnissen geführt haben, Gräben erzeugt. An diesen Gräben wird elektronenmikroskopisch eine Bewertung der Kanten vorgenommen. Die Ergebnisse werden mit denen mechanisch erzeugter Bruchkanten verglichen. Eine elektrische Bewertung erfolgt durch Widerstandsmessungen über die Grabenkanten, wieder im Vergleich mit mechanisch erzeugten Gräben.

Am Ende des Kapitels wird ein phänomenologisches Modell formuliert, das den Ablauf des Lift-Offs an CIGS-Schichten schrittweise beschreibt.

4.3.2 Charakterisierung von mit Einzelpulsen erzeugten Strukturen

Im Folgenden werden die Ergebnisse als phänomenologische Übersicht gegenüber gestellt, die mit den Laserwellenlängen 1064 nm und 1342 nm erzielt wurden. Es wird aus jeder Probengruppe eine Probe ausgewählt und zunächst mit Einzelpulsen versehen. Es werden die charakteristischen, phänomenologischen Merkmale bezüglich ihres Auftretens und ihrer Ausdehnung untersucht. Es handelt sich dabei um das Auftreten von Schmelzresten, Bereiche am Kraterboden ohne Schmelzreste nach erfolgtem Lift-Off, Schädigung des Mo-Rückkontaktes und Reste des kompletten Schichtstapels im Kraterzentrum. Es wird bestimmt, welche charakteristische Mindestfluenz für jeden Probentyp zur Bildung der charakteristischen Merkmale führt.

Auswahl von Proben und Prozessparametern

Für die Einzelpulsexperimente wurden drei verschiedene Proben verwendet. Die Proben weisen Unterschiede in ihrer Zusammensetzung, ihren Schichtdicken und in ihrer Grenzflächenhaftung an der CIGS/Mo-Grenzfläche auf. Detaillierte Untersuchungen zur Zusammensetzung und Grenzflächenhaftung wurden im Kapitel 4.1 gezeigt. Die Benennung der Proben erfolgt analog zum Schichtaufbau in Klammern. Es ergeben sich für die Proben die Bezeichnungen Probe 1a(CIGS), 2a(CIGS_ZnO), 3a(CIGS_200nm). Tabelle 4.5 fasst die Bezeichnungen, die Schichtkonfigurationen und die Schichtdicken zusammen.

Probe	Schichtstapel	d_{Mo} [nm]	d_{CIGS} [nm]
1a(CIGS)	Mo/CIGS	660	2000
2a(CIGS_ZnO)	Mo/CIGS/CdS/ZnO	300	2000
3a(CIGS_200nm)	Mo/CIGS	400	200

Tab. 4.5: Proben und Bezeichnungen

Es wird erwartet, dass insbesondere Probe 1a(CIGS) auf Grund ihrer Zusammensetzung bei 1064 nm eine Absorption im CIGS zeigt, die einen Lift-Off beim Bestrahlen der Probe von der Vorderseite verhindert und zum Schmelzen bzw. zur direkten Ablation der CIGS-Schicht führt. Bei 1342 nm ist ein Lift-Off-möglich, da bei dieser Wellenlänge Transparenz vorliegt. Ebenfalls wird erwartet, dass eine niedrige Grenzflächenhaftung (2a(CIGS_ZnO) und 3a(CIGS_200nm)) den Lift-Off begünstigt, da die Delamination der CIGS-Schicht vom Mo einfacher erfolgen kann. Die Verwendung von Laserstrahlung bei 1342 nm sollte erwartungsgemäß das Auftreten von Schmelze verringern. Um Abhängigkeiten der charakteristischen Merkmale (Schmelze, Mo-Schädigung, Delamination) von der Fluenz zu beurteilen, wurde bei gleichem Radius r_{puls} die Pulsenergie variiert. Bei direkt fluenzabhängigen, phänomenologischen Merkmalen besteht dann der Zusammenhang

$$r_m = \sqrt{-\frac{1}{2} \ln(F_m/F_{max}) r_{puls}^2} \quad (4.7)$$

zwischen dem gemessenen Radius r_m und der zu bestimmenden charakteristischen Fluenz F_m .

Phänomenologie von Laserstrukturen bei einer Wellenlänge von 1064 nm

Im Folgenden werden die mit einer Wellenlänge von 1064 nm erzielten Ergebnisse entsprechend des Auftretens der charakteristischen Merkmale untersucht. Die auftretenden Merkmale umfassen:

- Als Merkmal I) wird der Kraterrand der erzeugten Einzelpulsstrukturen gewählt, bis zu dem der Abtrag erfolgt ist.
- Als Merkmal II) wird der äußere Rand des Auftretens von CIGS-Schmelze gewählt. Die Schmelze kann bei direkter Ablation (Laserabsorption innerhalb der CIGS-Schicht) mit dem

Merkmal I) zusammenfallen. Beim Auftreten eines Lift-Offs findet sich außerhalb des äußeren Randes der Schmelze ein schmelzfreier Bereich, so dass der Radius des Auftretens von Schmelze dann kleiner ist als der Krater selbst.

- Als Merkmal III) wird die Schädigung des Mo-Rückkontaktes gewählt. Die Schädigung kann sich in Form von Rissen oder die der teilweisen oder vollständigen Ablation der Mo-Schicht äußern.
- IV) bezeichnet einen unvollständiger Lift-Off. In diesem Fall richten sich einzelne schollenförmige Bruchstücke der CIGS-Schicht um das Kraterzentrum herum auf, allerdings findet keine vollständige Entfernung der Schollen statt.
- V) bezeichnet Reste des Schichtstapels im Kraterzentrum. Hier erfolgte teilweise eine indirekte Ablation, allerdings blieben Reste des Schichtstapels innerhalb des Kraters zurück.

Abbildung 4.18 zeigt die Merkmale I bis III schematisch in einem gaußförmigen Fluenzprofil. Im Falle einer indirekten Ablation kann das Auftreten der Merkmale II (äußerer Rand des Auftretens von CIGS-Schmelze) und III (Schädigung des Mo-Rückkontaktes) nicht direkt mit den Schädigungsschwellen für CIGS und Mo in Verbindung gebracht werden. Vielmehr ergeben für jedes Schichtsystem abhängig von den Probeneigenschaften und Laserprozessparametern charakteristische Fluenzen, die den einzelnen Merkmalen zugeordnet werden können. Wird die Laserenergie an der Grenzfläche CIGS/Mo absorbiert, findet die Erwärmung der CIGS-Schicht zunächst nur indirekt, das heißt durch Wärmeleitung statt. Da in diesem Fall eine direkte Absorption im CIGS fehlt, tritt eine Schädigung bzw. das Auftreten von Schmelze erst bei Fluenzen oberhalb der CIGS-Schädigungsschwelle bei direkter Absorption ein. Ein ähnliches Verhalten ist auch für die Schädigung des Mo zu erwarten. In Kapitel 4.4 wird der Einfluss der Wärmeleitung modellhaft beschrieben.

Probe 1a(CIGS) Bei Pulsen mit einer Wellenlänge von 1064 nm ist es je nach Schichtzusammensetzung möglich, dass innerhalb der CIGS-Schicht bereits eine Absorption stattfindet. Abbildung 4.19 zeigt Laserspots auf Probe 1a(CIGS), bei der erwartet wird, dass bei 1064 nm innerhalb der CIGS-Schicht Strahlung absorbiert wird. Die Pulsenergien variieren hier zwischen 22 μJ und 51 μJ . Der Pulsradius betrug nominell (ermittelt aus dem Abstand zur Fokusebene) 80 μm . Gut zu sehen ist ein auftretender, ringförmiger Schmelzbereich, der bis an den Kraterrand reicht.

Ab einer Pulsenergie von 34 μJ wird der Mo-Rückkontakt sichtbar, er zeigt aber noch keine Schäden wie Risse oder eine Ablation. Die Fluenz im Pulszentrum beträgt dann 0,34 J/cm^2 und liegt noch weit unter der Schädigungsschwelle für Mo, die je bei 1064 nm je nach Pulsdauer zwischen 0,44 J/cm^2 und 0,87 J/cm^2 liegt [Com00]. Innerhalb des Ringes befinden sich wieder erstarrte, tropfenförmige CIGS-Reste. Das Material im Inneren ist entweder verdampft oder wurde in Tröpfchenform aus dem Kraterzentrum entfernt. Es handelt sich hier um die direkte Ablation, ein Lift-Off

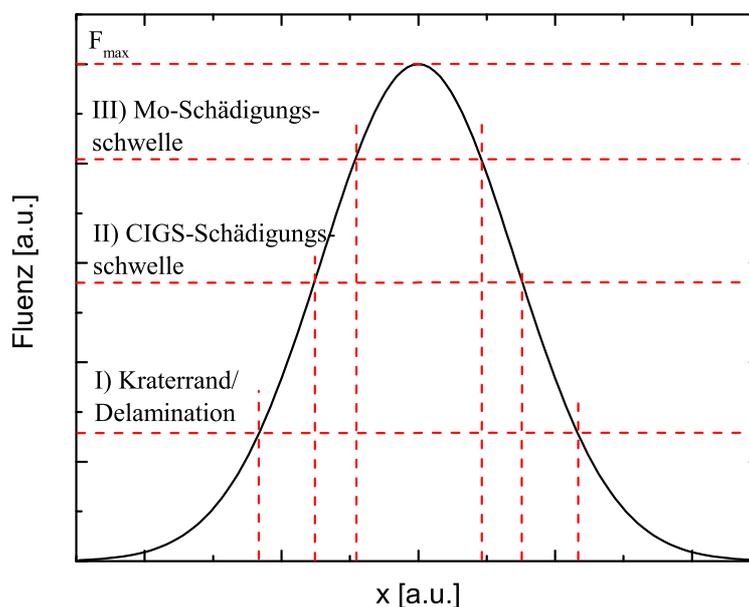


Abb. 4.18: Beispielhafte Darstellung der charakteristischen Fluenzen, die für einen gaußförmigen Laserpuls zum Auftreten der Merkmale I bis III führen

konnte in diesem Fall nicht beobachtet werden.

In Abbildung 4.20 (b) sind die ermittelten quadratischen Durchmesser d_{merkmal}^2 der Merkmale über die Maximalfluenzen F_{max} im Pulszentrum aufgetragen. Nun kann durch eine lineare Anpassung der Datenpunkte die jeweilige Schwellfluenz F_{merkmal} ermittelt werden. Sie ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Anpassungsgerade mit der x-Achse bei $d_{\text{merkmal}}^2 = 0$ [Liu82]. Die für die Position des äußeren Randes des Schmelzringes berechnete lokale Fluenz beträgt etwa $0,2 \text{ J/cm}^2$ (Abbildung 4.20) und liegt etwas unterhalb der Schädigungsschwelle ($0,35 \text{ J/cm}^2$) für CIGS [Com00]. Möglicherweise unterstützt die Wärmeleitung das Aufschmelzen von Bereichen, die außerhalb des Radius liegen, an dem die lokale Fluenz der CIGS-Schädigungsschwelle entspricht. Außerdem kann geschmolzenes Material von innen aus dem Krater herausgetrieben werden. Die Fluenz am inneren Rand des Ringes beträgt etwa $0,3 \text{ J/cm}^2$ und liegt nahe der aus der Literatur bekannten Schädigungsschwelle für CIGS.

Vergrößert man den Pulsradius auf derselben Probe und vergleicht die erzeugten Strukturen, zeigen sich zusätzliche Merkmale. In Abbildung 4.21 wurde bei einem Pulsradius von $113,5 \mu\text{m}$ die Pulsenergie von $34 \mu\text{J}$ bis $186 \mu\text{J}$ variiert. Die Schmelzreste, die am Kraterboden zurück bleiben, lassen sich phänomenologisch in zwei Varianten einteilen. Von $34 \mu\text{J}$ bis $96 \mu\text{J}$ zeigen die Reste eine granulare, tröpfchenförmige Struktur. Es kann daraus geschlossen werden, dass hier das CIGS nicht vollständig aufgeschmolzen wurde, so dass die ursprüngliche Morphologie noch

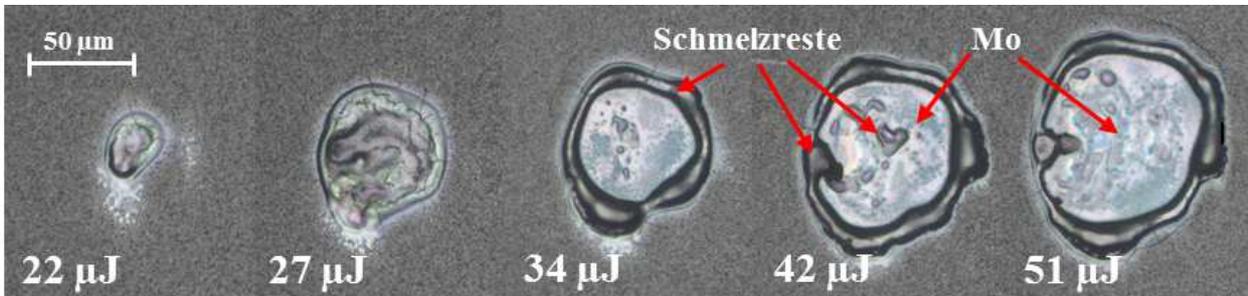
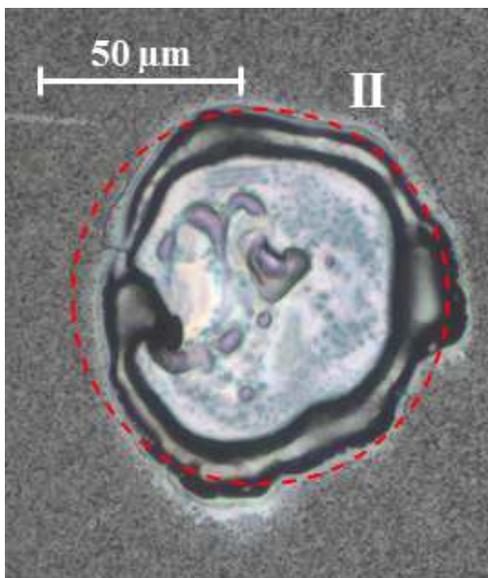
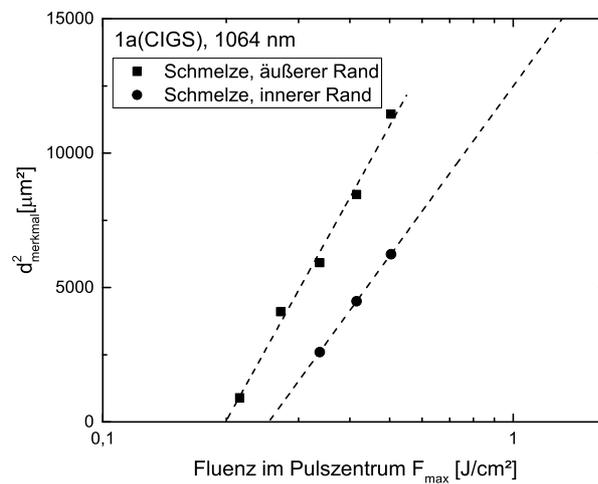


Abb. 4.19: Einzelpulse an Probe 1a(CIGS) (Pulsradius $80\ \mu\text{m}$, Wellenlänge $\lambda = 1064\ \text{nm}$, Pulsenergien $22\ \mu\text{J}$ bis $51\ \mu\text{J}$), es bildet sich ein Schmelzring aus, da das CIGS die Laserstrahlung absorbiert.



(a)



(b)

Abb. 4.20: (a) Einzelpuls auf Probe 1a(CIGS) (Pulsradius $80\ \mu\text{m}$, Wellenlänge $1064\ \text{nm}$, Pulsenergien $42\ \mu\text{J}$), es bildet sich ein Schmelzring aus (II), ein delaminierter Bereich, im Folgenden mit I bezeichnet, fehlte; (b) die am inneren Radius des Schmelzringes ermittelte Fluenz beträgt etwa $0,3\ \text{J}/\text{cm}^2$, am äußeren Rand $0,2\ \text{J}/\text{cm}^2$



Abb. 4.21: Einzelpulse auf Probe 1a(CIGS) (Pulsradius 113,5 mm, Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm, Pulsenergien 34 μ J bis 186 μ J); es finden sich in jeden Fall CIGS-Reste am Kraterboden, bei niedrigen Fluenzen finden noch keine vollständige Aufschmelzung des CIGS-Materials statt; bei höheren Fluenzen bilden sich außerhalb der Krater zirkuläre Risse.

erkennbar ist. Ab 123 μ J tritt im Zentrum ein vollständig geschmolzener Bereich auf, in dem das Mo sichtbar wird. Zudem wurden Tröpfchen geschmolzenen CIGS-Materials nach außen aus dem Pulszentrum entfernt. Außerhalb dieses vollständig geschmolzenen Bereiches bleibt ein Bereich mit nur angeschmolzenem CIGS zurück.

Die Kraterränder unterscheiden sich hier von denen der Pulse, die mit kleinerem Spottedurchmesser generiert wurden. Trotz des Auftretens der Schmelze ist es möglich, dass hier teilweise ein unvollständiger Lift-Off-Prozess stattfand, bei dem allerdings nicht die komplette CIGS-Schicht bis zum Mo entfernt wurde, so dass CIGS-Reste im Kraterzentrum zurückgeblieben sind. Mögliche Ursache ist, dass hier lokal innerhalb der CIGS-Schicht eine starke Absorption stattfand, die die Schicht teilweise abgesprengt hat. Gut sichtbar sind bei Pulsenergien von 154 μ J und 168 μ J, dass sich außerhalb des Kraters zirkuläre Risse bilden.

Abbildung 4.22 (a) zeigt die Durchmesser (rot gestrichelt) der auftretenden charakteristischen Merkmale exemplarisch. Es ergeben sich für die Wellenlänge 1064 nm die Schwellfluenzen $F_{delam,1064nm} = 0,12$ J/cm² und $F_{schmelz,1064nm} = 0,28$ J/cm² für den Kraterrand bzw. für das Auftreten von Schmelze am Kraterboden.

Ein nochmals vergrößerter Pulsradius führt zu einer großflächigen Delamination der CIGS-Schicht. Abbildung 4.23 zeigt wieder Einzelpulse auf Probe 1a(CIGS) mit einem Radius von 210 μ m bei Pulsenergien von 96 μ J bis 186 μ J. Die Maximalfluenzen im Pulszentrum betragen dementsprechend 0,13 J/cm² bis 0,27 J/cm². Die lokale Fluenz am Rand der entstehenden Aufwölbung beträgt bei allen Pulsen etwa 0,16 J/cm². Da die Fluenzen nicht ausreichen, CIGS vollständig aufzuschmelzen oder zu verdampfen, kann davon ausgegangen werden, dass hier durch verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten thermisch induzierte, mechanische Spannungen zu einer Delamination der Schicht führen, was den zu beobachtenden Effekt des Aufwölbens oder Bucklingeffekt ermöglicht. Eine vollständige Ablation der Schicht findet nicht statt.

Eine Schädigung des Mo ist auch bei Fluenzen über 1 J/cm² nicht zu beobachten, was sich durch die Absorption der Strahlung innerhalb der CIGS-Schicht erklären lässt. Die eingestrahlte Energie erreicht einerseits nur zu einem Teil die Mo-Schicht, andererseits geht durch das Schmelzen von CIGS Energie in Form von Schmelzwärme verloren und führt nicht mehr zu einer weiteren

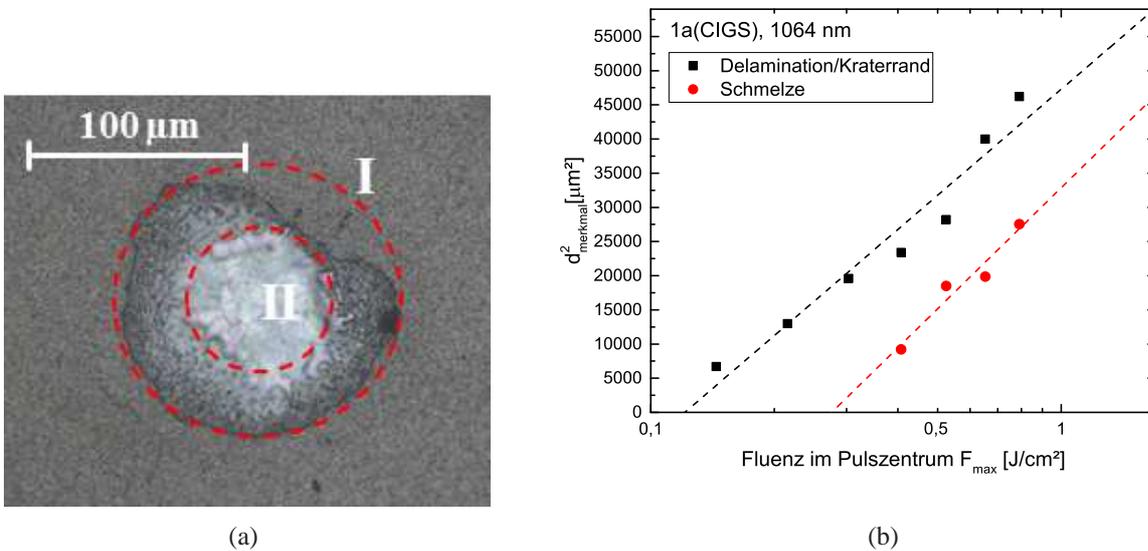


Abb. 4.22: (a) Einzelpuls auf Probe 1a(CIGS) (Pulsradius 113,5 μm, Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm, Pulsenergien 96 μJ); gut zu unterscheiden sind die Bereiche von teilweise (innerhalb Bereich I) und vollständig (innerhalb Bereich II) aufgeschmolzenem CIGS; (b) Liu-Plot der charakteristischen Merkmale I und II mit den Schwellfluenzen $F_{\text{delam},1064\text{nm}} = 0,12 \text{ J/cm}^2$ und $F_{\text{schmelz},1064\text{nm}} = 0,28 \text{ J/cm}^2$ bei 1064 nm

Erwärmung des Materials. An Probe 1a(CIGS) wird bei 1064 nm sichtbar, dass ein vergrößerter Pulsradius eine Delamination der CIGS-Schicht vom darunter liegenden Mo begünstigt. Fluenzen von über $0,3 \text{ J/cm}^2$ führen zum Schmelzen der CIGS-Schicht. Bei Fluenzen kleiner als $0,3 \text{ J/cm}^2$ schmilzt die CIGS-Schicht an, jedoch sind Strukturen der ursprünglichen Morphologie noch erkennbar. An Probe 1a(CIGS) war durch die wie erwartet aufgetretene Absorption innerhalb der CIGS-Schicht bei 1064 nm kein Lift-Off möglich. Zum Teil wird die Schicht abgesprengt, jedoch bleiben in allen Fällen deutliche Schmelzreste am Kraterboden zurück. Zudem scheint die Wahl größerer Pulsradien Lift-Off-Prozesse zu begünstigen.

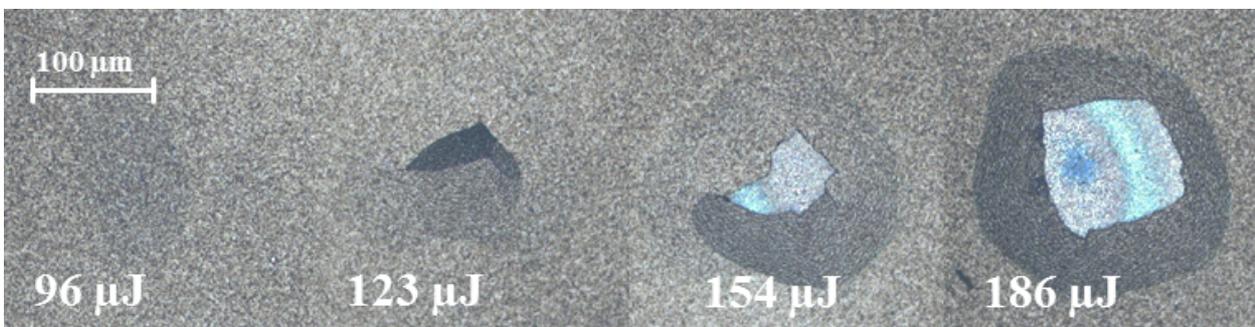


Abb. 4.23: Einzelpulse auf Probe 1a(CIGS) (Pulsradius 220 μm, Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm, Pulsenergien 96 μJ bis 186 μJ); die CIGS-Schicht wird delaminiert und wölbt sich auf, Ursache sind thermisch induzierte, mechanische Spannungen.

Probe 2a(CIGS_ZnO) Bei Proben mit ZnO und CdS auf dem CIGS ist zu erwarten, dass sich die für das Auftreten von Schmelze oder anderen fluenzabhängigen, charakteristischen Merkmalen typischen Fluenzen ändern, da oberhalb der CIGS-Schicht im Schichtstapel zum einen die ZnO-Schicht Strahlung durch freie Ladungsträger absorbiert, zum anderen aber weniger Energie durch die Reflexion an den Grenzflächen verloren geht. Außerdem wird bei Probe 2a(CIGS_ZnO) auf Grund ihrer Zusammensetzung (siehe 4.1.1) erwartet, dass innerhalb der CIGS-Schicht bei einer Wellenlänge von 1064 nm keine oder eine im Gegensatz zu Probe 1a(CIGS) deutlich verringerte Absorption stattfindet.

Grundsätzlich zeigen sich jedoch wieder ähnliche Schädigungsmerkmale. Abbildung 4.24 zeigt Einzelpulse bei einem Radius von 48 μm auf dem Absorber mit TCO (Probe 2a(CIGS_ZnO)). Die Pulsenergie wurde von 10 μJ bis 51 μJ variiert. Ab einer Pulsenergie von 12 μJ zeigt sich wieder ein Schmelzring am Rand des Kraters, bei geringeren Energien ist eine Verfärbung sichtbar. Der verfärbte Bereich zeigt optisch keine weiteren strukturellen Veränderungen. Die Laserenergie wurde nicht an der Grenzfläche TCO/CIGS absorbiert, das Schmelzen beginnt entweder innerhalb der CIGS-Schicht oder an der Grenzfläche CIGS/Mo. Das CIGS innerhalb des entstandenen Schmelzringes wird entfernt, so dass das Mo sichtbar ist. Bei höheren Pulsenergien setzt die Schädigung des Mo-Rückkontaktes ein, was sich zunächst durch das Bilden von Rissen, bei höheren Pulsenergien durch eine Mo-Ablation zeigt.

Abbildung 4.25 zeigt einen Einzelpuls bei 22 μJ Pulsenergie mit den Radien der charakteristischen Merkmale (Schmelzring und Mo-Ablation). Die Fluenz an der Position des Schmelzringes beträgt 0,35 J/cm^2 , wobei hier der innere Rand des Schmelzringes betrachtet wird. Dieser Wert ist mit dem von Probe 1a(CIGS) vergleichbar, der zum vollständigen Aufschmelzen bzw. zur Ablation der CIGS-Schicht geführt hat. Möglicherweise setzt sich die Schmelze nicht sichtbar außerhalb des Kraterandes fort. Abbildung 4.25 zeigt die Schwellfluenzen für die Probe 2a(CIGS_ZnO) für die auftretende Delamination bzw. den Kraterand, das Auftreten von Schmelze und der Schädigung des Mo-Rückkontaktes.

Es ergeben sich für 1064 nm $F_{delam,1064nm} = 0,29 \text{ J}/\text{cm}^2$ und $F_{schmelz,1064nm} = 0,33 \text{ J}/\text{cm}^2$ und $F_{Mo,1064nm} = 0,68 \text{ J}/\text{cm}^2$. Es fällt zudem auf, dass der Anstieg der Anpassungsgerade für die Delamination und den Kraterdurchmesser deutlich größer ist als für die Schmelze. Es kann geschlossen werden, dass für dieses Merkmal der Zusammenhang $d_{Merkmal}^2 = \frac{1}{2} \ln(F_{max}/F_{Merkmal}) \cdot 2 \cdot d_{Puls}^2$ nicht gilt. Mögliche Ursache ist hier, dass eine niedrige Grenzflächenhaftung zwischen CIGS und Mo die Delamination begünstigt.

Geringere Energiedichten, das heißt, größere Pulsradien begünstigen eine Delamination und so auch Lift-Off-Prozesse. So war es an Probe 2a(CIGS_ZnO) auch bei einer Wellenlänge von 1064 nm möglich, reproduzierbar einen Lift-Off zu erzeugen. Die Probe zeigte bei Pulsradien von 53 μm bis 94 μm delaminierte Bereiche mit Radien von 39 μm bis 74 μm (gezeigt in Abbildung

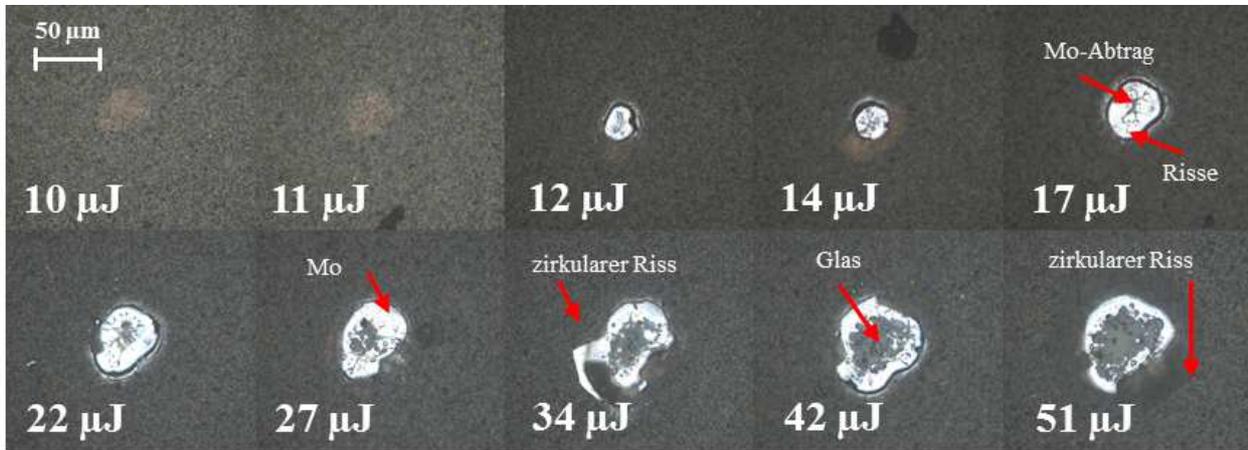


Abb. 4.24: Einzelpulse auf Probe 2a(CIGS_ZnO) (Pulsradius $48 \mu\text{m}$, Wellenlänge 1064 nm , Pulsenergien $12 \mu\text{J}$ bis $51 \mu\text{J}$); es bildet sich ab $17 \mu\text{J}$ ein Schmelzring, ab $22 \mu\text{J}$ setzt die Schädigung des Mo ein

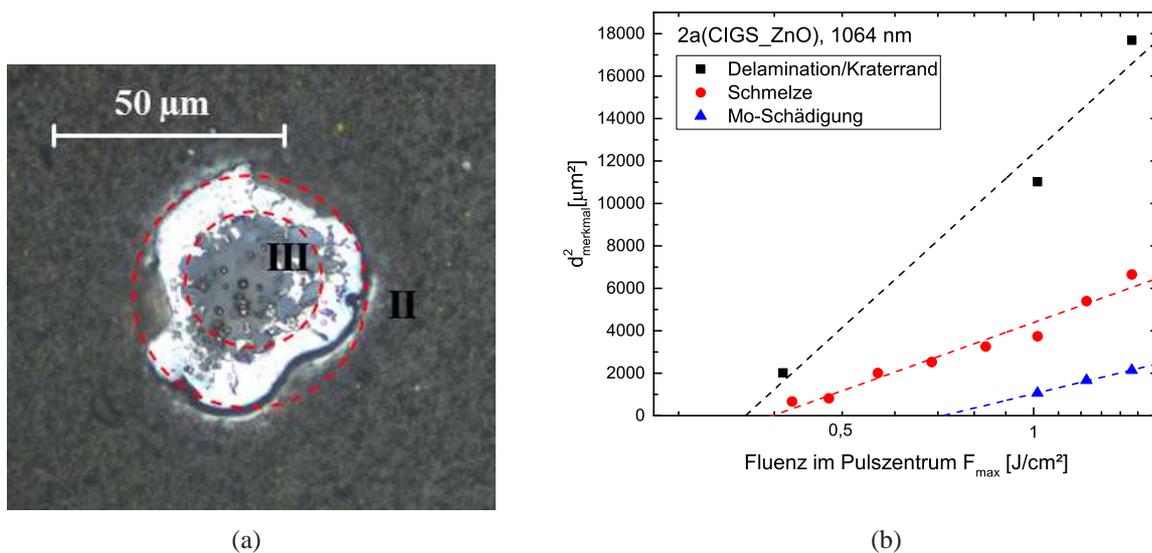


Abb. 4.25: (a) Einzelpuls auf Probe 2a(CIGS_ZnO) (Pulsradius $48 \mu\text{m}$, Wellenlänge 1064 nm , Pulsenergien $42 \mu\text{J}$); innerhalb von III wird das Mo beschädigt, (b) die lokalen Fluenzen betragen $0,29 \text{ J}/\text{cm}^2$ für den Kraterrand, $0,33 \text{ J}/\text{cm}^2$ für das Auftreten von CIGS-Schmelze und $0,68 \text{ J}/\text{cm}^2$.

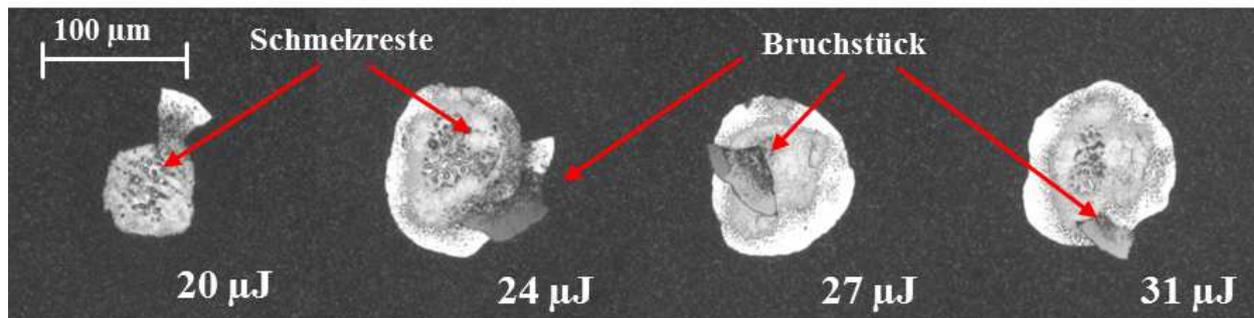


Abb. 4.26: Einzelpulse auf Probe 2a(CIGS_ZnO) (Pulsradius $66 \mu\text{m}$, Wellenlänge 1064 nm , Pulsenergien $20 \mu\text{J}$ bis $31 \mu\text{J}$); bei $20 \mu\text{J}$ erfolgt ein unvollständiges Entfernen der Schichten, in allen Fällen bleiben Schmelzreste am Kraterboden zurück

4.26 für den Pulsradius von $66 \mu\text{m}$). Der Lift-Off trat unabhängig vom Pulsradius bei der gleichen Maximalfluenz ($(0,26 \pm 0,01) \text{ J/cm}^2$) im Pulszentrum auf. Die aus den Radien der delaminierten Bereiche ermittelten lokalen Fluenzen betragen $(0,075 \pm 0,009) \text{ J/cm}^2$. Im Zentrum der Krater befand sich wieder ein geschmolzener Bereich. Die lokalen Fluenzen am Rand dieses Bereiches betragen $(0,13 \pm 0,01) \text{ J/cm}^2$ und liegen im Bereich der Schädigungsschwelle von CIGS. Bezüglich Schmelze und Mo-Schädigung zeigt Probe 2a(CIGS_ZnO) ein ähnliches Verhalten wie Probe 1a(CIGS). Die Fluenzen, die zum Auftreten von Schmelzresten führen, sind vergleichbar.

Probe 3a(CIGS_200nm) Bei Probe 3a(CIGS_200nm) handelt es sich um eine Probe mit einem deutlich dünneren Absorber. Dünne Absorber sind Gegenstand der Forschung, da hier Material, insbesondere In, eingespart werden kann [Fth09]. Wie bei Probe 2a(CIGS_ZnO) wird hier erwartet, dass innerhalb der CIGS-Schicht keine lineare Absorption stattfindet. Abbildung 4.27 zeigt Einzelpulsstrukturen, die auf dem dünnen Absorber erzeugt wurden. Der Pulsradius betrug $66 \mu\text{m}$, die Pulsenergien wurden von $11 \mu\text{J}$ bis $186 \mu\text{J}$ variiert.

Bei sehr geringen Energien wird die CIGS-Schicht entfernt, ohne dass Schmelzreste im Krater zurückbleiben. Ab $22 \mu\text{J}$ verbleibt ein Rest tröpfchenförmiger Schmelze auf dem Boden. Die lokale Fluenz an der Position dieses Schmelzringes beträgt etwa $0,51 \text{ J/cm}^2$ und liegt oberhalb des Bereiches der Fluenzen, der an den Proben 1a(CIGS) und 2a(CIGS_ZnO) für das Auftreten von Schmelze beobachtet wird. Außerhalb dieses Bereiches mit geschmolzenen CIGS-Resten liegt das Mo frei. Innerhalb weist der Mo-Rückkontakt ab $34 \mu\text{J}$ Risse auf (Abbildung 4.28). Die Maximalfluenz im Pulszentrum beträgt hier etwa $0,55 \text{ J/cm}^2$. Bei $154 \mu\text{J}$ und $186 \mu\text{J}$ bilden sich schließlich Aufwölbungen der Mo-Schicht. Eine mögliche Erklärung für die Schädigung der Mo-Schicht, die hier bereits bei Fluenzen unterhalb der ermittelten Schädigungsschwelle eintritt, ist eine im Vergleich zu Mo an Luft höhere Absorption der CIGS/Mo-Grenzfläche. Bis zur Delamination der CIGS-Schicht kann durch eine hohe Grenzflächenabsorption mehr Energie in die Mo-Schicht eingetragen werden, als an Luft. Die kaum vorhandenen Schmelzreste weisen zudem darauf hin, dass nur ein kleiner Teil der eingestrahelten Energie für das Erwärmen und Schmelzen von CIGS verlo-

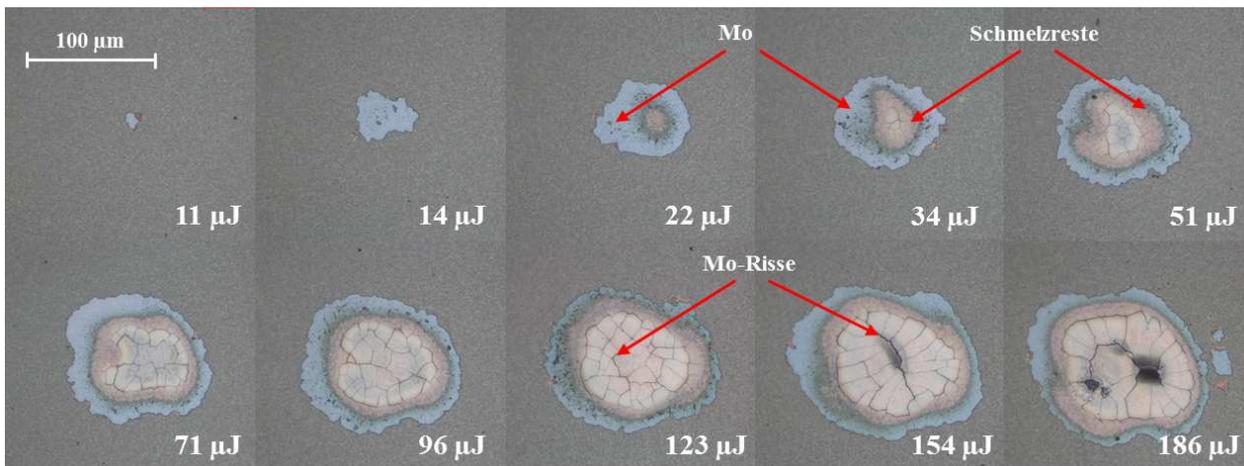


Abb. 4.27: Einzelpulse auf Probe 3a(CIGS_200nm) (Pulsradius $66 \mu\text{m}$, Wellenlänge λ 1064 nm, Pulsenergien $11 \mu\text{J}$ bis $186 \mu\text{J}$); es bildet sich ab $22 \mu\text{J}$ ein Schmelzring, ab $34 \mu\text{J}$ setzt die Schädigung des Mo in Form von Rissbildung ein

ren gegangen ist.

Probe 3a(CIGS_200nm) zeigt im Vergleich zu den Proben 1a(CIGS) und 2a(CIGS_ZnO) bei 1064 nm deutlich weniger Schmelzreste. Die Bereiche nahe des Kraterrandes zeigen die frei liegende Mo-Schicht. Richtung Kraterzentrum schließt sich ein ringförmiger Bereich mit Schmelzresten und dann wieder Mo mit deutlichen strukturellen Schäden an.

In Abbildung 4.28 sind die Liu-Plots für die Probe 3a(CIGS_200 nm) gezeigt. Die Schwellfluenszen für 1064 nm betragen bei einer Wellenlänge von 1064 nm $F_{delam,1064nm} = 0,31 \text{ J/cm}^2$ und $F_{schmelz,1064nm} = 0,51 \text{ J/cm}^2$ für den Kraterrand und die Schmelze.

Lift-Off-Prozesse sind bei 1064 nm möglich, allerdings muss die CIGS-Schicht für diese Wellenlänge transparent sein. Probe 1a(CIGS) zeigt eine Absorption innerhalb der Schicht, so dass kein vollständiger Lift-Off stattfinden kann. Die Proben 2a(CIGS_ZnO) und 3a(CIGS_200nm) sind wie in 4.1.1 auf Grund ihrer minimalen Bandlücken oberhalb der Photonenenergie von 1,16 eV bei 1064 nm transparent aber auch hier bleiben in allen Fällen Schmelzreste am Kraterboden zurück.

Phänomenologie von Laserstrukturen bei einer Wellenlänge von 1342 nm

Bei 1342 nm zeigen sich im Wesentlichen ähnliche, charakteristische, phänomenologische Eigenschaften. Da CIGS bei dieser Wellenlänge unabhängig von seiner Zusammensetzung transparent ist, wird erwartet, dass Schmelzeffekte schwächer ausgeprägt sind. Es werden jeweils wieder die Proben 1a(CIGS), 2a(CIGS_ZnO) und 3a(CIGS_200nm) mit Einzelpulsen bearbeitet.

Probe 1a(CIGS) Abbildung 4.29 zeigt Einzelpulse auf Probe 1a(CIGS). Der Pulsradius betrug $113 \mu\text{m}$, die Pulsenergien wurden von $69 \mu\text{J}$ bis $169 \mu\text{J}$ variiert. Im Gegensatz zu den Experimenten bei 1064 nm finden sich keine Schmelzringe im Krater, in deren Innerem das CIGS bis zum Mo

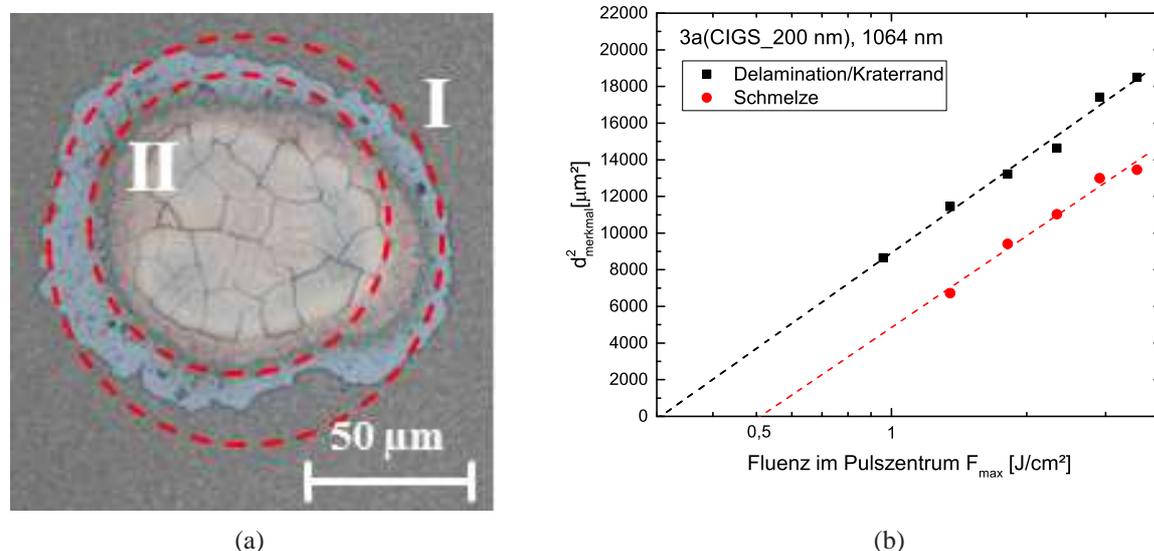


Abb. 4.28: (a) Einzelpuls auf Probe 3a(CIGS_200nm) (Pulsradius $66 \mu\text{m}$, Wellenlänge λ 1064 nm, Pulsenergie $96 \mu\text{J}$); es zeigt sich ein CIGS-Schmelzring bei II, die lokale Fluenz beträgt nach Anpassung der Liu-Plots (b) dort $0,51 \text{ J/cm}^2$, am Kraterrand I beträgt die lokale Fluenz $0,31 \text{ J/cm}^2$

entfernt wurde. Die Schicht wölbt sich bei Pulsenergien bis $70 \mu\text{J}$ zunächst auf, ohne dass eine Ablation stattfindet. Bei höheren Pulsenergien wird lediglich eine Scholle im Pulszentrum entfernt. Der danach frei liegende Bereich zeigt geschmolzene bzw. wieder erstarrte, flächig auftretende CIGS-Reste. Um die entfernte Scholle bleiben aufgewölbte Teile der CIGS-Schicht zurück, das bedeutet, dass die Schicht von unten nach oben gedrückt wurde. Die Höhe der Aufwölbung beträgt bis zu $10 \mu\text{m}$. Mit weiter zunehmender Pulsenergie werden die aufgestellten Schollen ebenfalls entfernt und es bleiben nur noch CIGS-Reste am Grabenboden zurück. Zwischen CIGS-Resten und Grabenrand ist ein heller, etwa $10 \mu\text{m}$ breiter Bereich sichtbar, in dem das Mo frei liegt. Da dieser Bereich mit $10 \mu\text{m}$ schmal ist, befinden sich möglicherweise auch rekristallisierte CIGS-Tröpfchen an der Grabenwand. Phänomenologisch zeigt sich an Probe 1a(CIGS), dass eine Delamination zumindest zum Teil stattgefunden haben muss, die zu den randnahen Bereichen ohne CIGS-Reste führt.

In Abbildung 4.30 (a) sind die Merkmale exemplarisch an einem Einzelpuls dargestellt. In 4.30 (b) werden aus den Liu-Plots die charakteristischen Schwellfluenzen ermittelt. Die Fluenzen betragen $0,38 \text{ J/cm}^2$ am sichtbaren Grabenrand und $0,61 \text{ J/cm}^2$ am Rand der Schmelze. Im Vergleich zu den ermittelten Fluenzen bei 1064 nm liegt insbesondere der Wert für die Schmelze etwa um den Faktor 2 höher.

Probe 2a(CIGS_ZnO) mit dem TCO auf der CIGS-Schicht zeigt bei 1342 nm ein weiteres bisher nicht beobachtetes Merkmal. In Abbildung 4.31 wurde bei einem Pulsradius von $86 \mu\text{m}$ die Pulsenergie von $108 \mu\text{J}$ bis $216 \mu\text{J}$ variiert. Zunächst findet der Lift-Off-Prozess auf der vollständi-

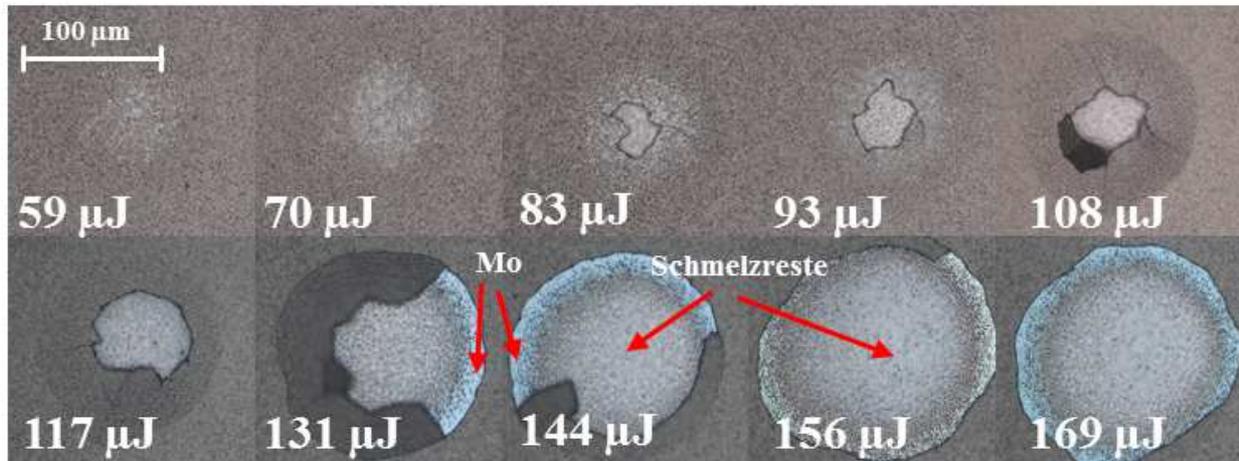


Abb. 4.29: Einzelpulse auf Probe 1a(CIGS) bei 1342 nm auf einem 2000 nm dicken Absorber bei Pulsenergien von 59 μJ bis 169 μJ und einem Pulsradius von 110 μm . Die CIGS-Schicht wölbt sich zunächst auf. Ab 83 μJ wird die Schicht teilweise entfernt, ab 156 μJ komplett.

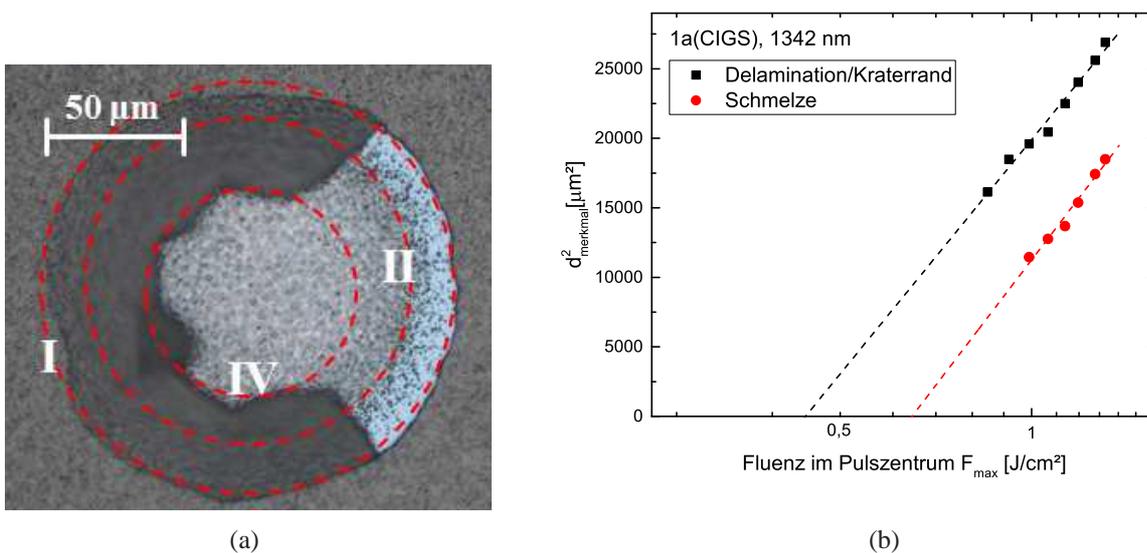


Abb. 4.30: (a) Einzelpuls auf Probe 1a(CIGS) (Pulsradius 113 μm , Wellenlänge 1342 nm, Pulsenergie 131 μJ), von außen nach innen zeigen sich ein Bereich, in dem Mo offen liegt (zwischen I und II), innerhalb von II wieder erstarrte CIGS-Schmelze und zwischen I und IV ein Bereich, der sich durch einen unvollständigen Lift-Off auszeichnet, (b) Liu-Plot der Merkmale I und II, die Schwellfluenzen betragen $F_{delam,1342nm} = 0,38 \text{ J/cm}^2$ und $F_{schmelz,1342nm} = 0,61 \text{ J/cm}^2$

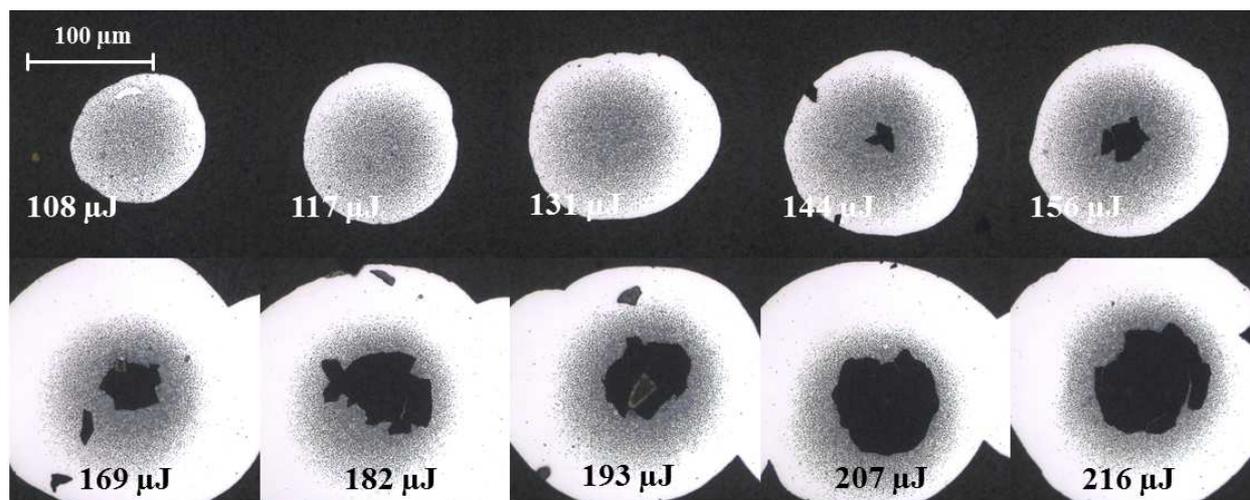


Abb. 4.31: Einzelpulse auf Probe 2a(CIGS_ZnO) bei einer Wellenlänge von 1342 nm auf einem 2000 nm dicken Absorber mit geringer Grenzflächenhaftung, Variation der Pulsenergie 108 μJ bis 216 μJ bei einem Pulsradius von 86 μm , bei geringen Pulsenergien findet der Lift-Off vollständig statt, bei 83 μJ bleiben im Pulszentrum Reste des Schichtstapels zurück

gen Spotfläche statt. Im Pulsinneren sind jeweils CIGS-Tröpfchen als dunkler Bereich im inneren des ablatierten Bereiches sichtbar, jedoch insbesondere bei geringen Pulsenergien keine geschlossene Schicht wieder erstarrter Schmelze. In Vergleich zu Probe 1a(CIGS) verbleiben deutlich weniger Reste am Kraterboden.

Ab einer Pulsenergie von 144 μJ bleibt im Zentrum ein Teil des Schichtstapels zurück. Ein möglicher Grund ist, dass die Maximalfluenz im Zentrum nicht ausreicht, um CIGS zu verdampfen. Das Material wird lediglich angeschmolzen und nicht delaminiert. Außerdem wächst der Durchmesser des delaminierten Bereiches mit höheren Energien überproportional an. Abbildung 4.32 zeigt in (b) dieses Verhalten. Während am äußeren Rand der Schmelzreste immer ähnliche lokale Fluenzen von $F_{\text{schmelz},1342\text{nm}} = 0,55 \text{ J/cm}^2$ vorliegen, ergibt sich die Schwellfluenz am Kraterrand zu $F_{\text{delam},1342\text{nm}} = 0,80 \text{ J/cm}^2$. Zieht man die Anpassungsgerade für den Kraterrand zur Bestimmung des Pulsradius heran, ergibt sich mit 180 μm ein etwa doppelt so großer Wert wie der, der nominell aus der Fokusposition ermittelte wurde (86 μm). Das bedeutet, dass der Durchmesser bzw. die Fläche des delaminierten Bereich nicht rein fluenzdeterminiert ist.

Probe 3a(CIGS_200nm) Abbildung 4.33 zeigt einen erfolgten Lift-Off eines dünnen Absorbers (Probe 3a(CIGS_200nm)) mit einer Dicke von etwa 200 nm. Die Pulsenergien wurden von 108 μJ bis 216 μJ variiert. Der Pulsradius betrug 88 μm . Es lassen sich auch hier innerhalb der geschädigten Fläche gut verschiedene Bereiche unterscheiden, die je nach gewählter Pulsenergie verschieden stark ausgeprägt sind.

Direkt am Grabenrand schließt sich ein Bereich an, der frei von Rückständen oder Partikeln ist. Das CIGS wurde hier delaminiert und entfernt. Der Mo-Rückkontakt ist intakt und zeigt weder Verfärbungen noch Risse. Daran schließt sich ein ringförmiger Bereich mit CIGS-Resten an. Das

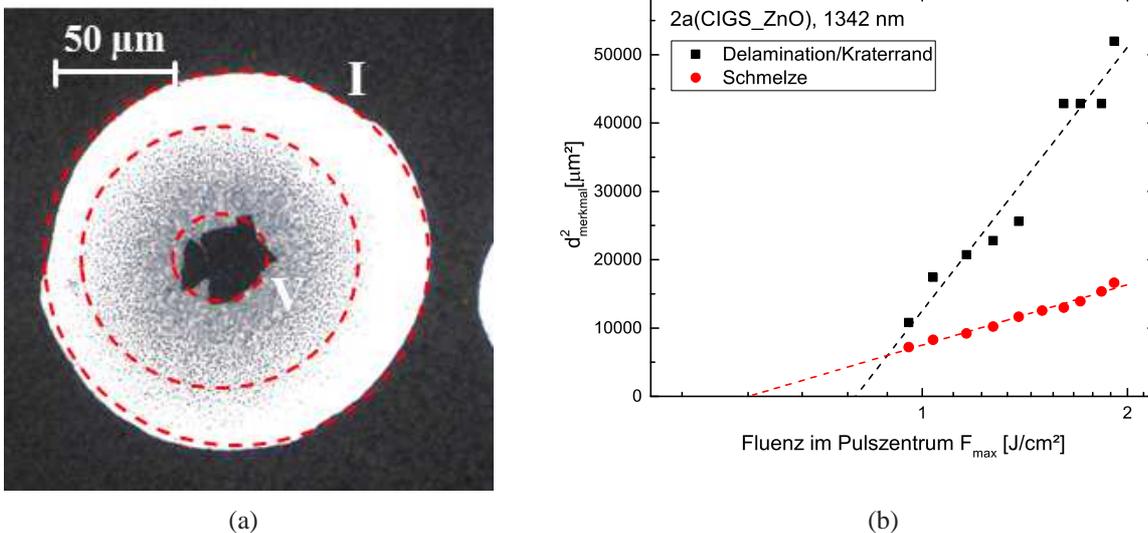


Abb. 4.32: (a) Einzelpuls auf Probe 2a(CIGS_ZnO) (Pulsradius $86 \mu\text{m}$, Wellenlänge 1342 nm , Pulsenergie $156 \mu\text{J}$), von außen nach innen zeigt sich ein Bereich, in dem das Mo offen liegt (zwischen I und II), innerhalb von II wieder erstarrte CIGS-Schmelze und innerhalb von V Reste des Schichtstapels. In (b) wurden die Schwellfluenzen der Merkmale I und II aus den Anpassungsgeraden der Liu-Plots zu $F_{delam,1342\text{nm}} = 0,80 \text{ J/cm}^2$ und $F_{schmelz,1342\text{nm}} = 0,55 \text{ J/cm}^2$ bestimmt.

Material ist geschmolzen und wieder erstarrt. Es weist die Form kleiner Tröpfchen auf. Innerhalb des Ringes schließt sich ein Bereich an, der keine CIGS-Tröpfchen mehr zeigt. Es kann davon ausgegangen werden, dass das CIGS hier komplett verdampft ist. In diesem Bereich existieren sichtbare Risse im Mo. Sie gehen der Mo-Ablation voraus, die bei höheren Fluenzen auftritt. Schließlich wird Mo abgetragen und das Glas wird sichtbar.

Abbildung 4.34 a) zeigt einen Spot, bei dem alle Bereiche eindeutig unterscheidbar sind. In Teil b) sind die entsprechenden Fluenzen aufgetragen, die im Abstand der jeweiligen Radien zum Pulszentrum ermittelt wurden. Für die Mo-Schädigungsschwelle ergibt sich hier ein Wert von $F_{Mo,1342\text{nm}} = 1,27 \text{ J/cm}^2$, der etwas größer als der mit einer Wellenlänge von 1064 nm an einer Mo-Schicht ermittelte ist. Ein möglicher Grund ist die Wärmeleitung zwischen Mo und CIGS. So trägt nicht die gesamte im Mo deponierte Energie zum Erhitzen bis zur Zerstörungsschwelle bei. Außerdem ist die Reflektivität von Mo bei 1342 nm (an Luft) etwa doppelt so groß wie bei 1064 nm . Die ermittelte Fluenz am Grabenrand betrug hier $F_{delam,1342\text{nm}} = 0,28 \text{ J/cm}^2$. Es zeigt sich, dass hier alle Effekte jeweils bei den gleichen lokalen Fluenzen auftreten, das heißt, dass sie fluenzdeterminiert sind. Die beobachteten Merkmale entsprechen denen aus den Experimenten bei 1064 nm , jedoch ist die Breite der Bereiche ohne Schmelzreste größer als bei 1064 nm .

Zusammengefasst ergibt sich, dass bei 1342 nm an allen verwendeten Proben ein Lift-Off erzielt werden konnte. Unterschiede zeigten sich vor allem in der Menge der am Kraterboden verbleibenden Reste. Die für das Auftreten der charakteristischen Merkmale notwendigen Fluenzen,

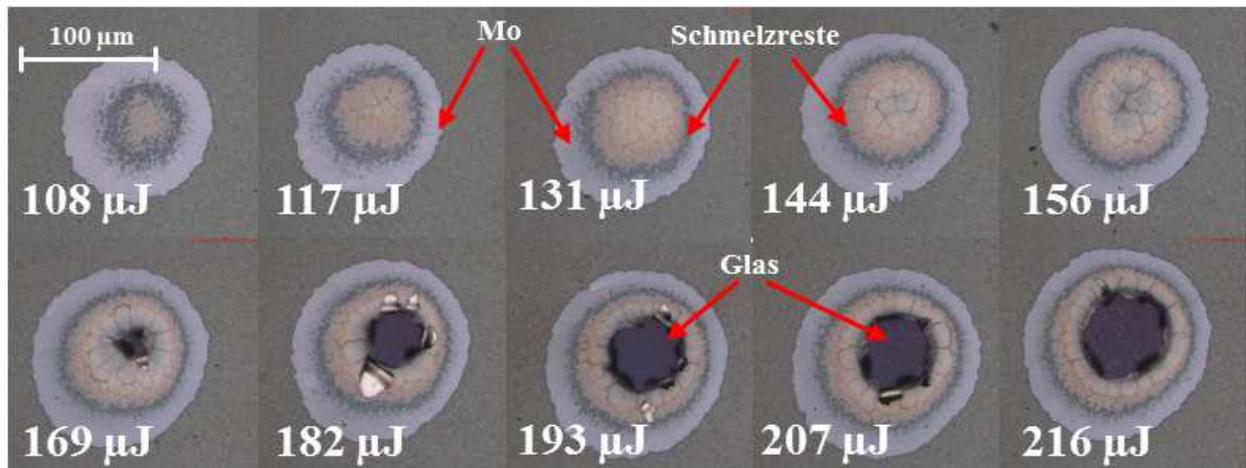


Abb. 4.33: Einzelpulse auf Probe 3a(CIGS_200nm) bei 1342 nm auf einem 200 nm dicken Absorber, Variation der Pulsenergien von 108 μJ bis 216 μJ , mit zunehmender Pulsenergie bilden sich erst Risse im Mo, später setzt die Mo-Ablation ein.

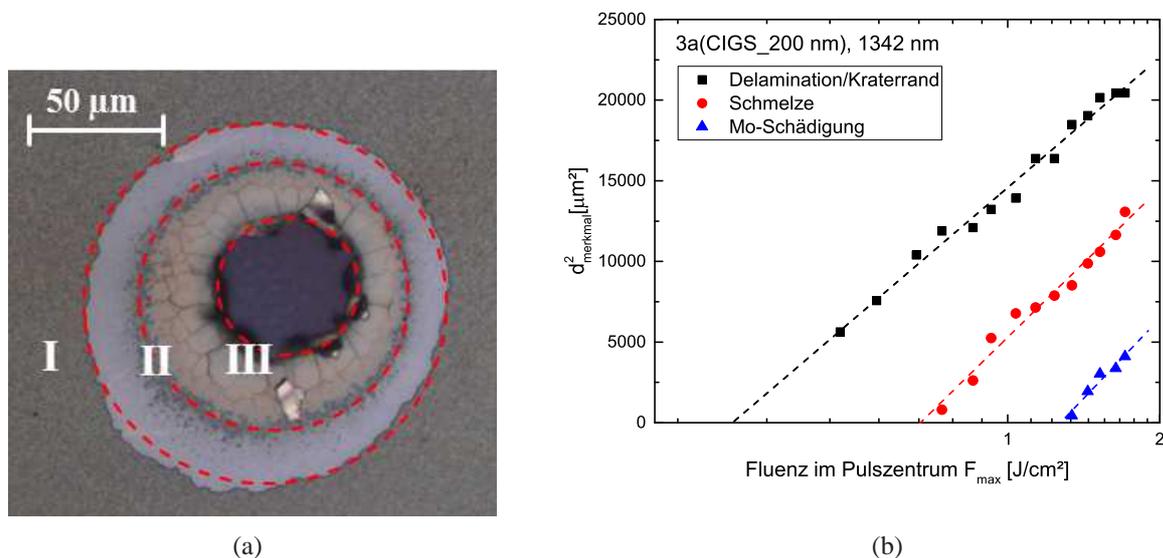


Abb. 4.34: (a) Einzelpuls auf Probe 3a(CIGS_200nm) (Pulsradius 88 μm , Wellenlänge 1342 nm, Pulsenergie 193 μJ), von außen nach innen zeigen sich verschiedene Bereiche: ein freiliegender Mo-Rückkontakt (zwischen I und II), ein Ring von rekristallisierten CIGS-Resten (Radius II), Mo mit sichtbaren Rissen (zwischen II und III) und ein Bereich, in dem Mo ablatiert wurde (innerhalb von III), (b) Liu-Plots der Merkmale I, II und III, die charakteristischen Schwellfluenzen betragen $F_{\text{delam},1342\text{nm}} = 0,28 \text{ J/cm}^2$, $F_{\text{schmelz},1342\text{nm}} = 0,67 \text{ J/cm}^2$ und $F_{\text{Mo},1342\text{nm}} = 1,27 \text{ J/cm}^2$.

sind bei 1342 nm jeweils etwas höher als bei 1064 nm. Als Grund kommt die im nahen Infrarot höhere Reflektivität der CIGS/Mo-Grenzfläche in Frage.

4.3.3 Zusammenfassung der phänomenologischen Merkmale an Einzelpulsen

Zusammengefasst wurden an den mit dem Laser erzeugten Strukturen folgende Merkmale beobachtet und bezüglich Größe und Fluenzabhängigkeit untersucht:

- I Delamination der CIGS-Schicht vom Mo, die Grenze dieser Delamination definiert in den meisten Fällen den Kraterrand. An Probe 3a(CIGS_200 nm) wurde bei 1342 nm bei kleinen Pulsenergien nur dieses Merkmal ohne das Auftreten von Schmelze beobachtet.
- II Schmelzreste am Kraterboden (als Tröpfchen oder großflächige Schmelze) treten bei allen Proben und Wellenlängen auf. Es bleiben zunächst tröpfchenförmige Reste zurück, die mit zunehmender Fluenz zu einer geschlossenen Fläche wieder erstarrter Schmelze werden.
- III Schädigung in Form der Bildung von Rissen bzw. Ablation des Mo-Rückkontaktes bis zum Glas.
- IV Unvollständiger Lift-Off oder Aufwölbungen.
- V Zurückgebliebener Schichtstapel im Kraterzentrum. Nur eine Probe zeigte dieses Merkmal.

Tabelle 4.6 zeigt die ermittelten Werte für die Schwellfluenzen von Delamination, Schmelzen von CIGS und Schädigung des Mo für beide Wellenlängen von 1064 nm und 1342 nm als Übersicht. Die mit einem Sternchen versehenen Werte für die Delamination an Probe 2a(CIGS_ZnO) sind hier der Vollständigkeit wegen mit aufgeführt, allerdings gilt in diesem Fall der Zusammenhang $d_{\text{Merkmal}}^2 = -\frac{1}{2} \ln(F_{\text{max}}/F_{\text{Merkmal}}) d_{\text{Puls}}^2$ von Durchmesser und Fluenz nicht. Die Fluenzen sind bei 1342 nm jeweils um den Faktor 1,6 bis 2,5 größer als bei 1064 nm. Es wird also weniger Energie absorbiert, die zur Erwärmung des Schichtstapels beiträgt. Probe 1a(CIGS) und 2a(CIGS_ZnO) zeigen für das Auftreten von Schmelze jeweils ähnliche Schwellfluenzen, bei Probe 3a(CIGS_200nm) sind diese etwas höher.

Probe und Wellenlänge	lokale Fluenzen bei		
	Delamination [J/cm ²]	Schmelzring [J/cm ²]	Schädigung Mo [J/cm ²]
1a(CIGS), 1064 nm	0,12 ± 0,01	0,28 ± 0,03	0,68 ± 0,03
2a(CIGS_ZnO), 1064 nm	0,29 ± 0,03*	0,33 ± 0,02	
3a(CIGS_200nm), 1064 nm	0,31 ± 0,03	0,51 ± 0,05	
1a(CIGS), 1342 nm	0,38 ± 0,01	0,61 ± 0,06	1,27 ± 0,02
2a(CIGS_ZnO), 1342 nm	0,80 ± 0,04*	0,55 ± 0,03	
3a(CIGS_200nm), 1342 nm	0,28 ± 0,01	0,67 ± 0,02	

Tab. 4.6: lokale Fluenzen, die zum Auftreten der charakteristischen Merkmale der Einzelpulsstrukturen führen

4.3.4 Erzeugung von Gräben und Prüfung der elektrischen Eigenschaften

Um Gräben zu erzeugen, werden Einzelpulse aneinander gereiht, so dass sie überlappen. An Proben, an denen kein Lift-Off möglich war, konnten nur Gräben mit direkter Ablation erzeugt werden, deren Ränder bzw. der Kraterboden Schmelzreste aufwiesen. Bei einer Wellenlänge von 1342 nm konnten Gräben auf allen Proben 1a(CIGS), 2a(CIGS_ZnO) und 3a(CIGS_200nm) erzeugt werden.

Abbildung 4.35 zeigt Gräben auf Probe 1a(CIGS), die mit einer Wellenlänge von 1342 nm erzeugt wurden. Der Pulsabstand beträgt 120 µm. Die Pulsenergien wurden von 108 µJ bis 216 µJ variiert. Bis zu einer Pulsenergie von 131 µJ fand kein vollständiger Lift-Off statt. Ein dem entsprechendes Verhalten wurde bereits auch an Einzelpulsen beobachtet. In allen entstandenen Gräben zeigt sich ein CIGS-Schmelzrest am Grabenboden, der jeweils bis auf etwa 10 µm bis 20 µm an den Grabenrand heran reicht. Es ist wahrscheinlich, dass sich Tröpfchen auch an der Grabenwand befinden. Das kann zu lokalen Kurzschlüssen führen. Die Maximalfluenz, die für einen vollständigen Lift-Off notwendig ist, beträgt 0,91 J/cm² und liegt oberhalb der für das Entstehen von CIGS-Schmelzresten auf dem Grabenboden. In diesem Fall kann also kein Graben ohne Schmelzreste erzeugt werden. Mögliche Ursache ist, dass die bei Probengruppe 1(CIGS) hohe Grenzflächenhaftung eine Delamination durch thermisch induzierte, mechanische Spannungen verhindert.

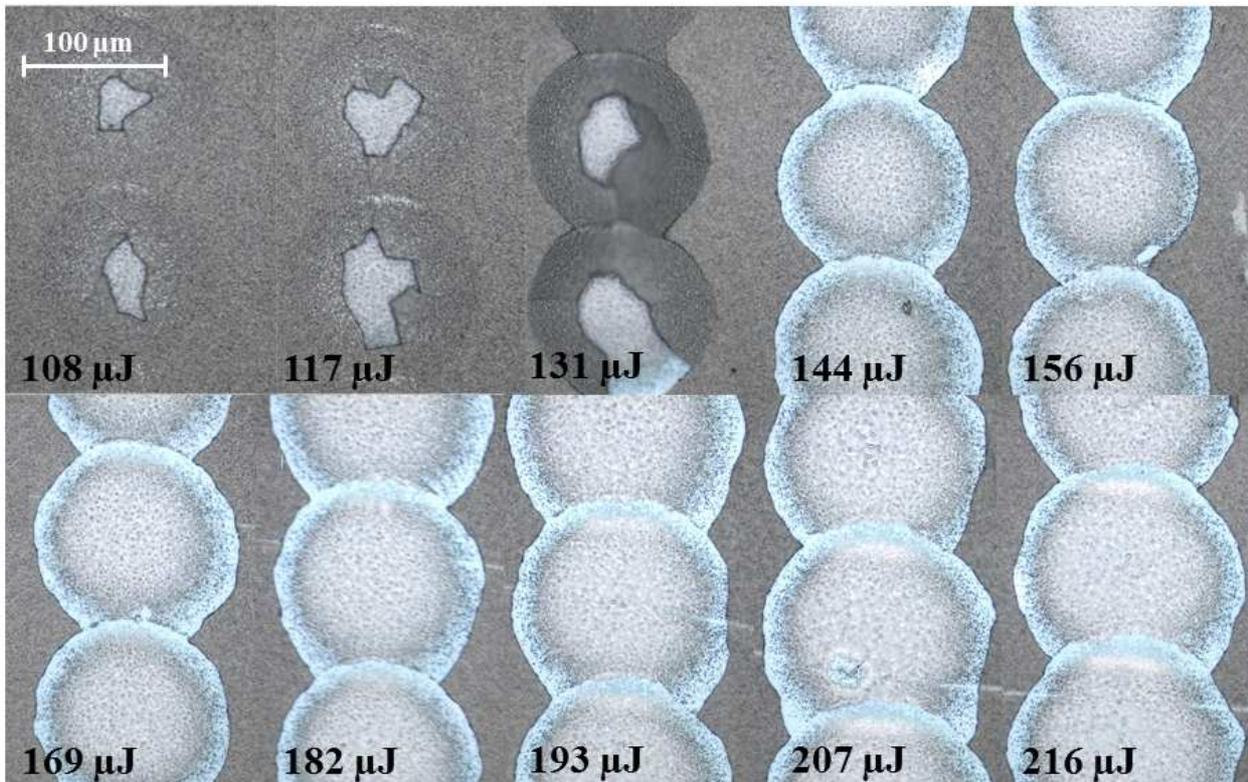


Abb. 4.35: Mit 1342 nm-Pulsen erzeugte Laserscribes an Probe 1a(CIGS) (Pulsradius 100 μm , Pulsenergien 108 μJ bis 216 μJ). Ab einer Pulsenergie von 144 μJ erfolgt ein vollständiger Lift-Off. Ab Grabenboden bleiben jeweils Schmelzreste zurück.

In Abbildung 4.36 wurden Scribes bei 1342 nm auf Probe 2a(CIGS_ZnO) erzeugt. Die Pulsenergien wurden von 108 μJ bis 169 μJ variiert, der Pulsradius betrug 85 μm . Bei kleineren Pulsenergien tritt kein Lift-Off auf. Die Maximalfluenz bei erstmaligem Lift-Off beträgt 0,96 J/cm². Mit zunehmender Pulsenergie findet sich eine größere Menge an CIGS-Schmelzresten am Grabenboden. Die Reste treten in Form von Tröpfchen auf und bilden im Unterschied zu Probe 1a(CIGS) keine geschlossenen Decke. Mit zunehmender Pulsenergie wird zudem die Grabengeometrie unregelmäßiger. Der untere Teil der Abbildung 4.36 zeigt den Vergleich zweier Gräben, die mit Pulsenergien von 59 μJ bzw. 169 μJ erzeugt wurden. Der Unterschied zwischen minimaler und maximaler Grabenbreite ist bei hoher Pulsenergie deutlich größer.

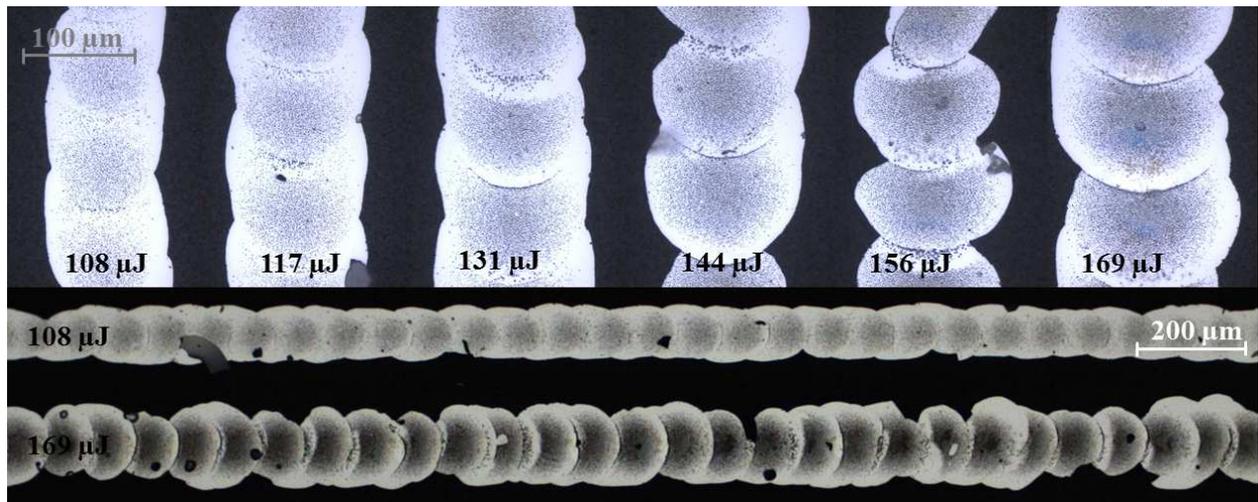


Abb. 4.36: Mit 1342 nm-Pulsen erzeugte Laserscribes an Probe 2a(CIGS_ZnO) (Pulsradius 85 μm , Pulsenergien 108 μJ bis 169 μJ). Mit zunehmender Pulsenergie bleiben mehr CIGS-Schmelzreste am Grabenboden zurück. Der Graben wird zudem unregelmäßiger (untere Abbildung zeigt den Vergleich der Gräben 59 μJ und 169 μJ).

Abbildung 4.37 zeigt Gräben auf Probe 3a(CIGS_200nm) (dünner Absorber) mit einem Pulsabstand von ca. 61 μm . Der Pulsradius betrug 90 μm . Variiert wurde hier die Pulsenergie von 59 μJ bis 169 μJ . Der erste Graben zeigt keinerlei CIGS-Reste am Boden, da hier die maximale Fluenz im Pulszentrum unterhalb der in Abschnitt 4.6 ermittelten Schwellfluenz für das Auftreten von Schmelzresten liegt. Erste Reste sind im dritten Graben zu sehen, die Maximalfluenz liegt hier mit 0,65 J/cm^2 im Bereich der Schwellfluenz.

Erste Anzeichen einer Mo-Schädigung zeigen sich bei den Gräben mit Pulsenergien von 117 μJ und 131 μJ , die zugehörigen Maximalfluenzen betragen 0,92 J/cm^2 und 1,03 J/cm^2 . Eine deutliche Ablation des Mo ist bei einer Maximalfluenz von 1,34 J/cm^2 zu sehen. Der Wert liegt ebenfalls im Bereich der ermittelten Schwellfluenz. Die Breite des schmalsten Grabens beträgt 75 μm bei einer Maximalfluenz von 0,47 J/cm^2 . Schwellfluenz für die Ablation ist in diesem Fall 0,35 J/cm^2 . Entsprechend der Darstellung in 4.37 fällt der Radius bei weiterer Verringerung der Pulsenergie und so auch der Maximalfluenz schnell auf 0 ab, so dass eine weitere Verringerung der Grabenbreite eine zum einen eine sehr konstante Pulsenergie und zum anderen konstante Probenparameter, die die Absorption bedingen, notwendig sind.

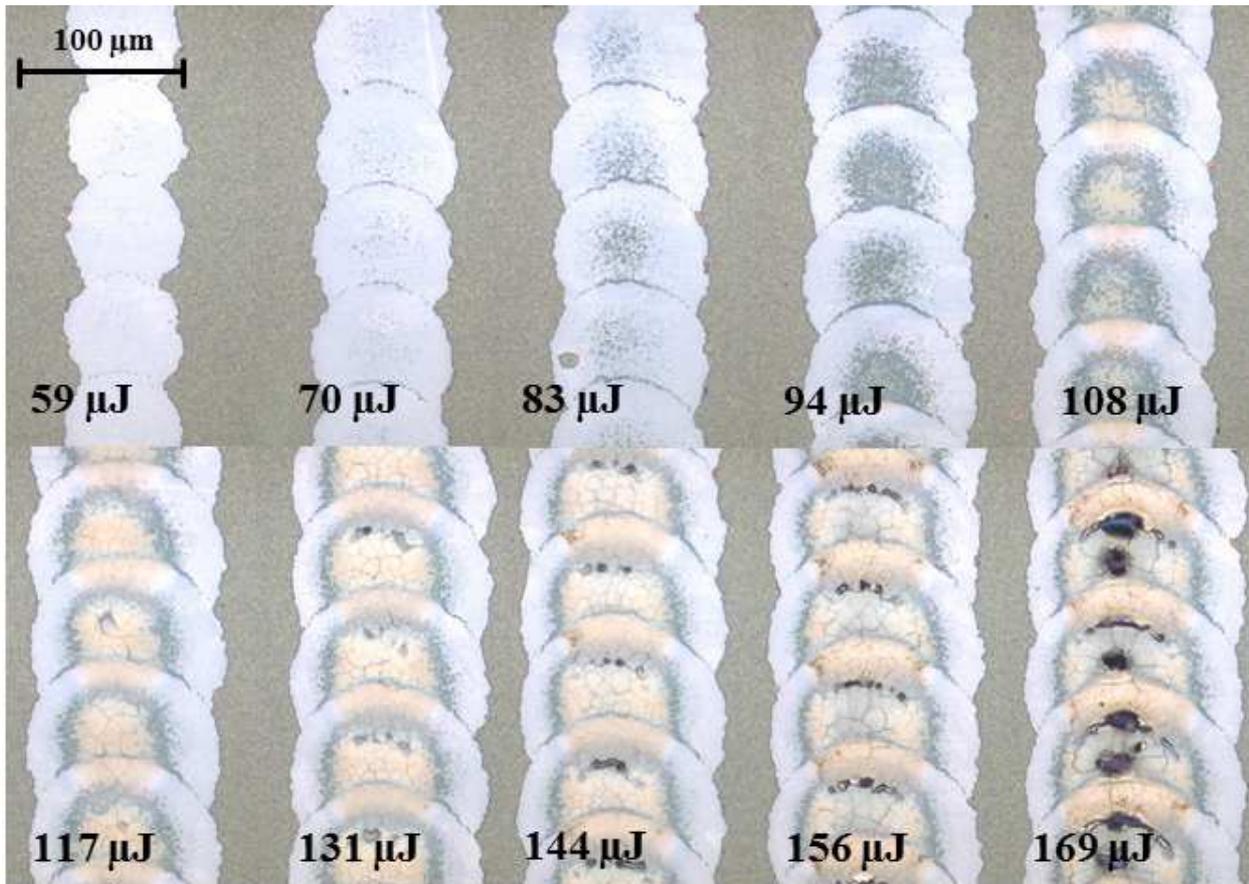


Abb. 4.37: Mit 1342 nm-Pulsen erzeugte Lasergräben an Probe 3a(CIGS_200nm) (Pulsradius 90 µm, Pulsenergien 59 µJ bis 169 µJ). Graben 1 zeigt keine CIGS-Reste am Boden und weist die minimale Grabenbreite von 75 µm auf.

Bewertung der Grabenkanten Abbildung 4.38 zeigt Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Grabenkanten der Proben 1a(CIGS) und 3a(CIGS_200nm). Probe 1a(CIGS) zeigt eine Bruchkante mit tröpfchenförmigen Resten nahe dem Grabenrand. Direkt am Grabenrand finden sich keine Schmelzreste. Bei Probe 3a(CIGS_200nm) erfolgt der Lift-Off ohne Schmelzreste. Die auf der CIGS-Oberfläche sichtbare Struktur der Körner setzt sich auch hier bis zum Rand des Grabens fort.

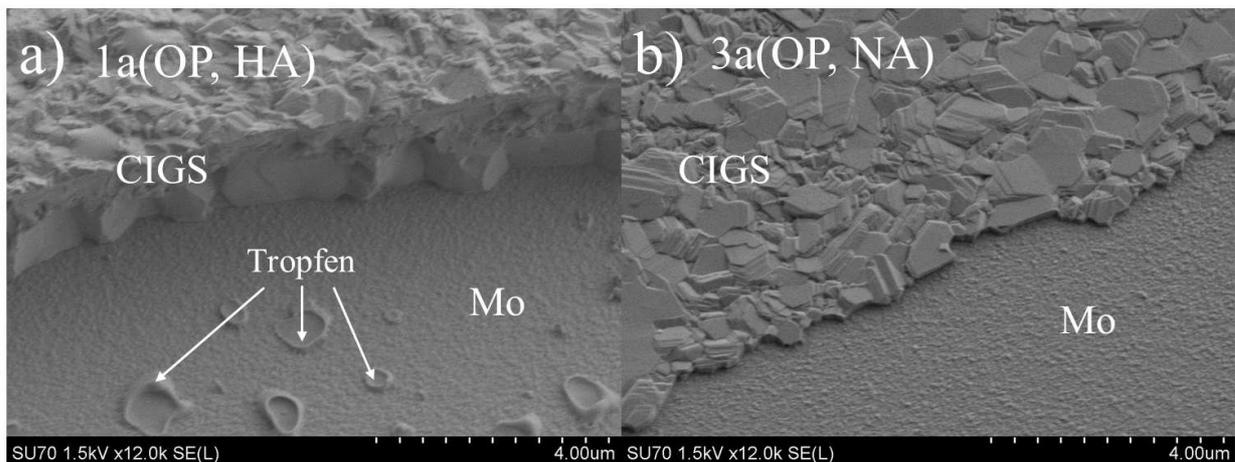


Abb. 4.38: REM-Aufnahmen der Grabenkanten nach erfolgtem Lift-Off unter Nutzung der Laserwellenlänge 1342 nm der Proben 1a(CIGS) (a) und 3a(CIGS_200nm). Wie auch in den lichtmikroskopischen Aufnahmen zu sehen, finden sich bei Probe 1a(CIGS) tröpfchenförmige Reste auf dem Kraterboden und nahe des Kraterrandes. Bei Probe 3a(CIGS_200nm) fehlen diese Reste.

Um zu untersuchen, ob die elektrische Trennung durch den Graben analog zur mechanischen Strukturierung erfolgt, wurde eine einfache Widerstandsmessung über den Grabenrand durchgeführt. Dazu wurde eine quadratische Struktur geritzt (Fläche $A_{el}=25 \text{ mm}^2$) mit dem Lasergraben als eine Seite dieses Quadrates (Abbildung 4.39). Dann wurde der Widerstand R_{laser} von TCO-Oberfläche auf der Teststruktur zum Mo-Rückkontakt bestimmt. Die Messungen erfolgten nur an den Proben 2a(CIGS_ZnO), also an den P3-Strukturen. Das gut leitfähige ZnO befindet sich auf einem elektrischen Potential, die Spannung fällt über dem CIGS zum Mo hin ab. Als Vergleich wurden dieselben quadratischen Strukturen durch mechanisches Ritzen erzeugt und ebenfalls eine Widerstandsmessung durchgeführt, um den Widerstand R_{mech} zu bestimmen. Die Messungen werden jeweils fünffach durchgeführt.

Die Tabelle 4.7 mit Ergebnissen der elektrischen Untersuchung der erzeugten Gräben, die jeweils die kleinste Menge an Schmelzresten am Grabenboden aufwies, zeigt, dass die mit einer Wellenlänge von 1342 nm erzeugten Strukturen ebenfalls Widerstände im Kilohmbereich aufweisen. Der mit $\rho=R/d_{CIGS} \cdot A_{el}$ ermittelte spezifische Widerstand des CIGS-Materials beträgt $256 \Omega \text{ cm}$ und liegt im Bereich von Literaturwerten für CIGS-Solarzellen [Lam01, Xue08] von 10^2 - $10^3 \Omega \text{ cm}$.

Die P3-Gräben die auf Probe 2a(CIGS_ZnO) mit einer Wellenlänge von 1064 nm erzeugt wurden, zeigen hingegen deutlich niedrigere Widerstände von nur wenigen Hundert Ohm. Die Verringerung des Widerstandes kann Schmelzresten oder thermisch induzierten Modifikationen am Grabenrand zugeschrieben werden. Bei einer Wellenlänge von 1064 nm war ein Lift-Off nur im Ansatz möglich. Es blieben in jedem Fall Schmelzreste zurück, die über die Laserkante Kurzschlüsse erzeugen können. Ein ähnlicher Trend zeigt sich auch bei einer Wellenlänge von 1342 nm. Bei höherer Pulsenergie finden sich mehr Schmelzreste am Grabenboden, der ermittelte Widerstand sinkt in diesem Fall.

Findet der Lift-Off ohne das Auftreten von Schmelzresten statt, so entspricht die entstehende Grabenkante einer Bruchkante ähnlich der, die bei der mechanischen Strukturierung auftreten. In diesem Fall ist die für den P3-Graben notwendige elektrische Trennung gewährleistet.

Probe	R_{mech} [k Ω]	R_{laser} [k Ω]	Parameter Laser
2a(CIGS_ZnO),1342 nm	340 \pm 15	320 \pm 5	$E_{\text{Puls}}=108\mu\text{J}$, $r_{\text{Puls}}=85\mu\text{m}$
2a(CIGS_ZnO),1342 nm	340 \pm 15	80 \pm 6	$E_{\text{Puls}}=168\mu\text{J}$, $r_{\text{Puls}}=85\mu\text{m}$
2a(CIGS_ZnO),1064 nm	340 \pm 15	<1	

Tab. 4.7: Die mit einer Wellenlänge von 1342 nm erzeugten Strukturen zeigen hohe Widerstände, die in der gleichen Größenordnung liegen wie die Widerstände, die an mechanisch strukturierten Gräben bestimmt wurden. Die P3-Strukturen, die mit einer Wellenlänge von 1064 nm erzeugt wurden, zeigten niedrige Widerstände von wenigen Hundert Ohm.

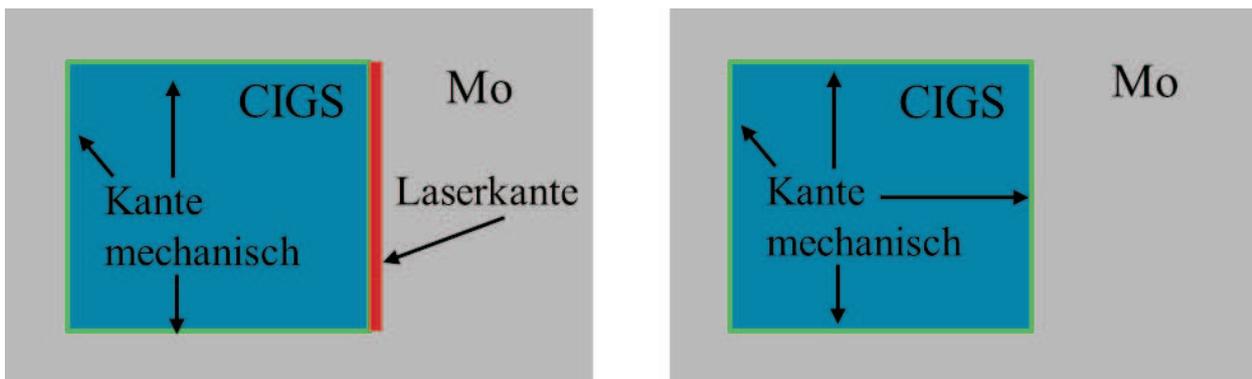


Abb. 4.39: Prüfstrukturen zur Prüfung der elektrischen Eigenschaften der Grabenkanten. Entlang einer Laserkante wird durch mechanisches Ritzen eine quadratische Struktur erzeugt, so dass die Laserkante eine Seite des Quadrates darstellt. Als Referenz wird die gleiche Struktur mit vier mechanisch geritzten Kanten erzeugt.

4.3.5 Ablauf des Ablationsprozesses

Im Folgenden wird ein hypothetischer, modellhafter Ablauf des Ablationsprozesses formuliert. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass zwei Mechanismen Lift-Off-Prozesse verursachen können.

- Zum einen kann ein Lift-Off schon stattfinden, wenn Schmelz- und Verdampfungstemperatur des CIGS-Materials noch nicht erreicht wurden. Hier reicht womöglich allein der Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus, um mechanische Spannungen zu induzieren, die bei entsprechend niedriger Grenzflächenhaftung zu einer Delamination und zur Entfernung des delaminierten Bereiches führen. Ein solcher Prozess wurde an den Proben mit dünnen Absorbern (200 nm) beobachtet.

- Ein zweiter Mechanismus beinhaltet ein explosives Absprengen durch Verdampfen von Material. Erhitzt sich das CIGS nahe der CIGS/Mo-Grenzfläche bis zur Verdampfungstemperatur, kann das Absprengen des darüber liegenden Schichtstapels durch den entstehenden Dampfdruck unterstützt werden.

Auf Grund der beobachteten strukturellen und morphologischen Merkmale der erzeugten Strukturen, lässt sich ein prinzipielles Modell für den Ablauf des Ablationsprozesses formulieren. Als Haupteinflussfaktoren sind zu nennen:

- Die Schichtzusammensetzung der CIGS-Schicht bestimmt das Absorptionsverhalten. Insbesondere, wenn Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet wird, besteht die Möglichkeit der direkten Ablation, die zu großen geschmolzenen Bereichen führt was die Strukturierungsergebnisse bei einer Wellenlänge von 1064 nm bestätigt haben.
- Die Grenzflächenhaftung der CIGS-Schicht auf dem Mo-Rückkontakt ist ebenfalls eine entscheidende Größe, da sie die durch thermisch induzierte, mechanische Spannungen bedingte Delamination während des Prozesses bedingt. Eine starke Grenzflächenhaftung führt zu schlecht ausgeprägter Delamination, was dazu führt, dass entweder ein Lift-Off nicht auftritt oder die abgesprengte Fläche nur wenig größer als die vom Laser erhitzte ist. In diesem Fall befinden sich mitunter CIGS-Tröpfchen nahe an der oder auf der Grabenwand.
- Da Energie an der Grenzfläche CIGS/Mo deponiert werden muss, ist das Absorptionsverhalten des Rückkontaktes von Bedeutung.

Im Fall, bei dem die CIGS-Schicht so zusammengesetzt ist, dass sämtliche Laserstrahlung bereits innerhalb der Schicht absorbiert wird, findet kein Lift-Off statt. Übersteigt die eingestrahlte Fluenz die Schädigungsschwelle des CIGS-Materials, tritt eine direkte Ablation auf. Ist das Material jedoch transparent für Strahlung, so kann Laserenergie an der Grenzfläche CIGS/Mo deponiert werden. Abbildung 4.40 zeigt den Ablauf. Zunächst wird die Schicht durchstrahlt und der Mo-Rückkontakt absorbiert einen Teil der einfallenden Energie. An der Grenzfläche (im Mo) wird während der Pulsdauer fortwährend Energie eingetragen, was zu einer indirekten Erwärmung des CIGS-Materials durch Wärmeleitung führt. Ist die Temperatur hoch genug, kommt es zum Verdampfen und der Schichtstapel wird abgesprengt.

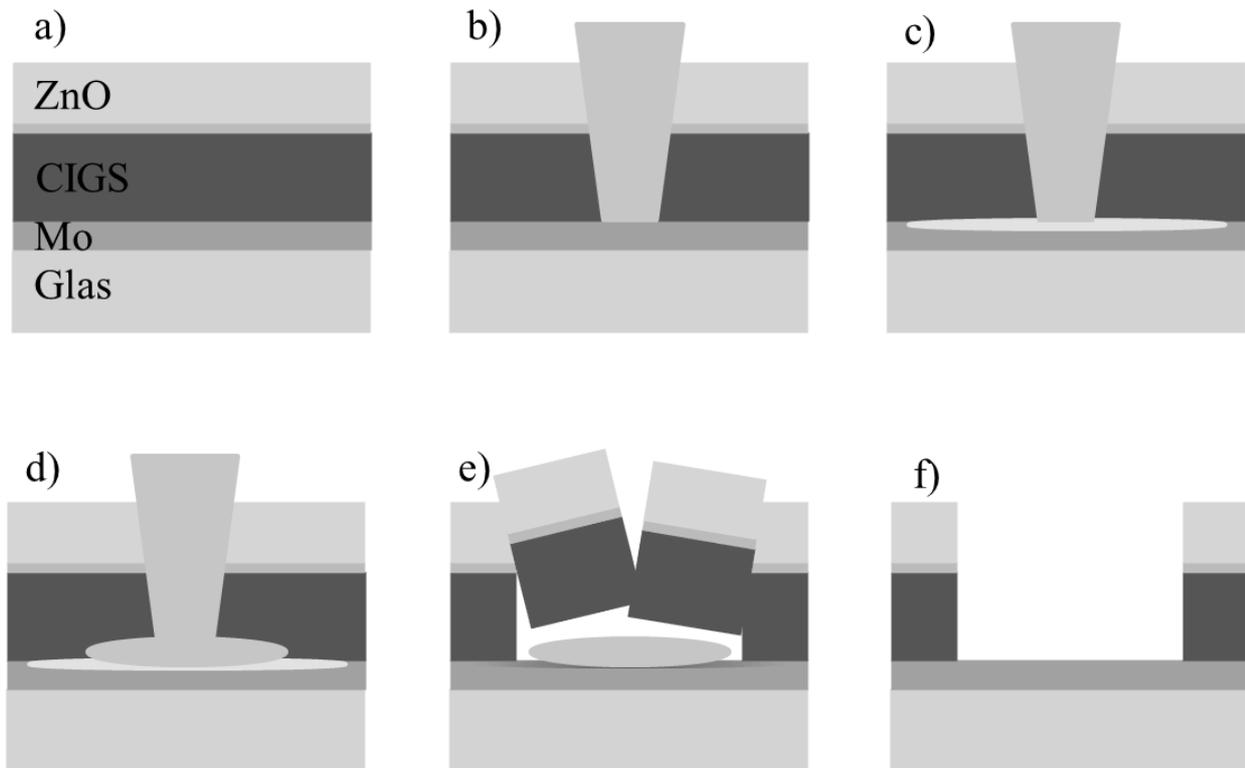


Abb. 4.40: Prozessablauf des verdampfungsgetriebenen Lift-Off-Prozesses schematisch: der Schichtstapel (a) wird durchstrahlt (b). An der Grenzfläche CIGS/Mo wird Energie eingetragen (c), CIGS schmilzt (d), verdampft schließlich und sprengt den Schichtstapel ab (e) und erzeugt einen Graben (f).

Im Folgenden Kapitel wird basierend auf einem Simulationsansatz ein Modell erstellt, das diese den Abtragsprozess beeinflussenden Eigenschaften in Zusammenhang mit den Laserprozessparametern diskutiert.

4.4 Modellierung von Absorption, Wärmeerzeugung und Wärmeleitung

Im folgenden Kapitel soll ein Modell entwickelt werden, das die Absorption von Laserstrahlung der Wellenlängen 1064 nm und 1342 nm in Glas/Mo/CIGS-Schichtsystemen beschreibt. Es wird die tiefenabhängige variable Zusammensetzung der CIGS-Schicht bzw. das dadurch bestimmte tiefenabhängige Absorptionsverhalten modelliert. Berücksichtigt werden ebenfalls unterschiedliche, wellenlängenabhängige Reflektivitäten an der CIGS/Mo-Grenzfläche und die Temperaturabhängigkeit der CIGS-Bandlücke. Es soll ausgehend von den gemessenen Kenngrößen der Proben (Zusammensetzung, Mo-Reflektivität), bekannten Materialkennwerten (Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität, usw.) und den verwendeten Laserparametern ein zeitabhängiges Temperaturprofil durch den Schichtstapel berechnet werden. Die berechneten Ergebnisse werden in Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen der Laserstrukturierung diskutiert und es wird der Einfluss der Probeneigenschaften auf den Laserprozess bewertet.

4.4.1 Modellierung von Wärmeleitung im Schichtsystem

Da die Zeitskala, auf der der Ablationsprozess abläuft, in einem Bereich liegt, in dem auch Effekte wie Wärmeleitung und Schmelzprozesse relevant sind, wird ein Modell erstellt, das die thermischen Effekte und die Absorption der eingestrahlten Energie zeitaufgelöst beschreibt. Da die Bandlücke, die thermische Leitfähigkeit und die Wärmekapazität temperaturabhängig Änderungen aufweisen, werden für diese Größen, insoweit bekannt, temperaturabhängige Werte eingeführt. Zur Modellierung der Wärmeleitung im Schichtsystem, wurde auf das explizite Eulerverfahren [But05] zurückgegriffen.

Die differentiellen Ausdrücke der Wärmeleitungsgleichung werden durch Differenzen ersetzt. Für ein eindimensionales Modell gilt dann mit der temperaturabhängigen Temperaturleitfähigkeit $\kappa(T)$

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \kappa(T) \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta z^2} \quad (4.8)$$

Um die Absorption und die daraus resultierende Erwärmung durch eingestrahlte Laserenergie zu berücksichtigen, ist ein Quellterm L zu ergänzen. Ein weiterer Term Q_{latent} repräsentiert den Einfluss der latenten Wärme bei Aufschmelzen und Verdampfen von Material.

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \kappa(T) \frac{\Delta^2 T}{\Delta z^2} + L(\alpha(T, z), \lambda, I_{laser}(t), \rho) + Q_{latent}(T, T_{melt}, \rho) \quad (4.9)$$

In Gleichung 4.9 entspricht t Zeit, $\alpha(T, z)$ ist der temperaturabhängige Absorptionskoeffizient, λ die Laserwellenlänge und I_{laser} die Laserintensität zur Zeit t . Die Erwärmung eines Halbleiters führt zu einer kleineren Bandlücke. Diese verkleinerte Bandlücke erhöht das Absorptionsvermö-

gen für die Band-Band-Absorption. Es handelt sich also hier um eine positive Rückkopplung. Der Effekt muss durch eine Temperaturabhängigkeit gemäß der Varshni-Gleichung (siehe Kapitel 2.4.2) berücksichtigt werden und geht mit der Temperaturabhängigkeit von $\alpha(T, z)$ in das Modell ein. Q_{latent} ist 0, wenn sich die Temperatur des Materials unterhalb des Schmelzpunktes befindet und beträgt $-L$, wenn die Temperatur des Materials den Schmelzpunkt T_{melt} erreicht hat, jedoch durch die Einstrahlung die notwendige Schmelzwärme noch nicht eingebracht wurde. Wenn die in das System eingebrachte Energie die Schmelzwärme übersteigt, wird L wieder zu 0. ρ ist die spezifische Wärmekapazität des bestrahlten Materials.

Von einem Zeitschritt zum darauf folgenden ergibt sich eine Vorschrift zur Berechnung der Temperatur mit

$$T_z^{i+1} = T_z^i + \frac{T_{z+1}^i - 2T_z^i + T_{z-1}^i}{\Delta z^2} \Delta t + \Delta T_{L,Q} \quad (4.10)$$

Δt ist hier die zeitliche Differenz zwischen den Iterationsschritten und Δz der räumliche Abstand der Knotenpunkte im Material. $\Delta T_{L,Q}$ ist hier die Änderung der Temperatur, die durch den Eintrag von Laserenergie L (unter Berücksichtigung latenter Wärme Q verursacht wird).

Die Parameter wie Wärmeleitfähigkeit, Dichte, Wärmekapazität für CIGS, Mo und Glas wurden entsprechend Tabelle 4.8 gewählt. Die thermische Leitfähigkeit und die Wärmekapazität weisen eine Temperaturabhängigkeit auf [Shi88], die mit einer geeigneten, polynomiellen Funktion angepasst und dann in das Modell integriert wurde. Für CIGS liegen keine temperaturabhängigen Daten vor. Hier wurden konstante Werte angenommen. Die Schmelztemperatur von CIGS schwankt je nach Zusammensetzung zwischen 1260 K für CuGaSe_2 und 1340 K für CuInSe_2 . Im Modell wird ein konstanter Wert von 1300 K angenommen. Ein Siedepunkt für CIGS oder ähnliche Chalkopyrite ist nicht bekannt. Die Verdampfungsenergie bleibt daher im Modell unberücksichtigt. Für die Modellierung wird zunächst ein System aus den Schichten CIGS, Mo und Glas angenommen. Für die Glasschicht ist es ausreichend, eine geringe Dicke (etwa 300 nm) anzunehmen, da hier die Wärmeleitfähigkeit sehr niedrig ist und sich somit das Glas innerhalb des betrachteten Zeitraums von wenigen ns nur oberflächlich erwärmt.

Es wird davon ausgegangen, dass die durch den Laser eingetragene Energie vollständig gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz absorbiert und in thermische Energie umgewandelt wird. Strahlende Rekombination wird als Effekt nicht betrachtet. Es kann davon ausgegangen werden, dass im Falle der Absorption sämtliche Ladungsträger im CIGS-Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Bei einer Fluenz von 1 J/cm^2 beträgt die Photonendichte bei 1064 nm etwa $5,38 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, die Anzahl der Ladungsträger bei einer Schichtdicke von $2 \mu\text{m}$ CIGS ist mit etwa $4,00 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ca. 6 Größenordnungen kleiner. Es werden also bereits beim Anstieg der Laserenergie zu Beginn des Pulses alle Valenzbandelektronen ins Leitungsband angeregt. Die Lebensdauer angeregter Elektronen-Loch-Paare liegt in CIGS-Materialien im Bereich von wenigen bis einigen 10 ns [Ohn98], [Shi07]. Es kann also noch während des ns-Laserpulses zu strahlender Rekombination

kommen. Dieser Anteil trägt nicht unmittelbar zur Erwärmung des Materials bei, jedoch können emittierte Photonen von Elektronen im Valenzband oder Leitungsband reabsorbiert werden. Durch die hohe Photonendichte werden rekombinierte Elektronen jedoch unmittelbar wieder angeregt, so dass sich während des Laserpulses kontinuierlich nahezu alle Valenzbandelektronen im Leitungsband befinden. Dort werden sie durch Absorptionen von Photonen in energetisch höhere Zustände angeregt, verlieren aber diese Energie innerhalb weniger ps [Cos73] durch Thermalisierung an das Kristallgitter, was zur Erwärmung des Materials führt. Da die Thermalisierungszeit kurz gegenüber der Dauer des Laserpulses ist, erfolgt im Modell die Erwärmung ohne Zeitverzug. Im Vergleich dazu sind bei der Betrachtung kürzerer Laserprozesse im ps- oder fs-Bereich Elektronen- und Gittertemperatur mit Hilfe des Zweitemperaturmodells separat zu betrachten.

Parameter	CIGS	Molybdän	Glas
Dichte ρ [kg/m ³]	5770 [Sur89]	10200 [Gre88]	2500 [Fai35]
Wärmekapazität c_p [J/(kg·K)]	300 [Lid04]	205,37+0,16·T -8,96·10 ⁻⁵ ·T ² +2,72·10 ⁻⁸ ·T ³ [Shi88]	467,75+1,01·T -3,12·10 ⁻⁴ ·T ² [Tyd72]
thermische Leitfähigkeit λ_T [W/(m·K)]	3,7 [Lid04]	152,78-5,09·10 ⁻² ·T +9,68·10 ⁻⁶ ·T ² [Shi88]	1 [Jan06]
Schmelzpunkt T_{melt} [K]	1300 K [Tin91]	2896 [Lid04]	846 [Sew05] (Glasübergangstemp- eratur)
Schmelzwärme Q_{latent} [kJ/mol]	75,3 für Cu(In _{0,5} ,Ga _{0,5})Se ₂ [Mat91]	36,6 [Ber71]	
Übergangswärme Q_{trans} [kJ/mol]	8,4 für Cu(In _{0,5} ,Ga _{0,5})Se ₂ [Mat91]		

Tab. 4.8: Materialparameter für die Modellierung der thermischen Effekte

4.4.2 Implementierung und Größe der Zeit- und Ortsschritte

Für die Modellierung werden die betrachteten Schichten in n Teilschichten zerlegt. Diese erhalten jeweils eigenen Materialparameter wie Bandlücke (bzw. Absorptionskoeffizient), Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität, usw.. Die Berechnung erfolgt dann iterativ, in dem die Temperaturänderung

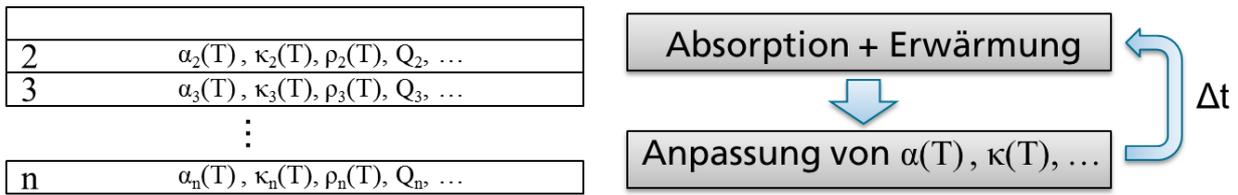


Abb. 4.41: Schema der Implementierung der Modellrechnung. Der Schichtstapel wird in n Teilschichten mit eigenen Materialparametern zerlegt. Die Berechnung der Temperaturänderung erfolgt schrittweise in Zeitintervallen Δt unter Berücksichtigung der Absorption in diesen Intervallen.

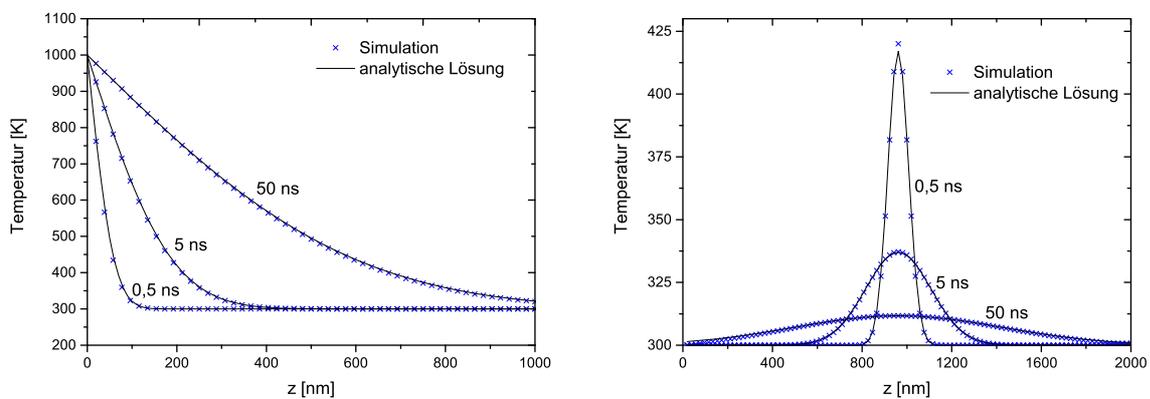


Abb. 4.42: Vergleich der analytischen Lösungen der Wärmeleitungsgleichung für eine CIGS-Schicht, die an der Oberfläche auf 1000 K gehalten wird und einer CIGS-Schicht mit einer punktförmigen Temperaturerhöhung bei $z = 1000$ nm mit der Lösung aus der Simulation

ΔT von Zeit t zu $t + \Delta t$ ermittelt wird, wobei zwischen zwei Zeitschritten die jeweils im Zeitintervall Δt eingebrachte Energie und die daraus resultierende Erwärmung berechnet wird. Abbildung 4.41 zeigt das Vorgehen schematisch.

Nach Implementierung des Modells wird geprüft, wie groß die Zeitschritte gewählt werden dürfen. Hierfür wird ein Vergleich mit einer bekannten analytischen Lösung des Wärmeleitungsproblems durchgeführt. Als Modellsystem für den Vergleich wird eine CIGS-Schicht angenommen, deren Oberflächentemperatur konstant bei 1000 K gehalten wird. In einem weiteren Fall wird in die Temperatur in der CIGS-Schicht bei $t = 0$ an einem Punkt auf 1000 K gesetzt. Die Temperaturverteilung wird dann nach 0,5 ns, 5 ns und 50 ns ermittelt und mit der analytischen Lösung verglichen. Abbildung 4.42 zeigt diesen Vergleich für Zeitschritte von 1,0 ps und Ortsschritte von 20 nm. Beide Lösungen stimmen hier in beiden Fällen gut überein. Bei der Wahl zu großer Zeit- bzw. Ortsschritte wird das Modell instabil und es treten Oszillationen der Lösung auf. Das ist eine typische Eigenschaft des expliziten Eulerverfahrens. Die folgenden Berechnungen werden mit Ortsschritten der Größe 20 nm und Zeitschritten von 1 ps durchgeführt.

4.4.3 Einführung einer temperaturabhängigen Bandlücke

Um Effekte auf das Absorptionsverhalten durch Temperaturerhöhung zu berücksichtigen, wird die Bandlücke dynamisch angepasst. Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke liegen für CuInSe_2 und CuGaSe_2 vor. Tabelle 4.9 zeigt die Literaturangaben als Übersicht. Die Änderungen reichen von $-1 \cdot 10^{-4}$ eV/K bis $-2 \cdot 10^{-4}$ eV/K, jeweils im Temperaturbereich zwischen 0 K und 300 K. Gemäß der Varshni-Gleichung, die temperaturabhängige Bandlückenänderungen beschreibt, steigt die Änderungsrate mit höherer Temperatur etwas an. Nach [Var67] liegt die Änderungsrate für die direkten Halbleiter GaAs, InP und InAs zwischen 100 K und 300 K bei $-3,9 \cdot 10^{-4}$, $-3,0 \cdot 10^{-4}$ und $-2,2 \cdot 10^{-4}$. Im Bereich von 1000 K bis 1200 K ist die Änderungsrate deutlich höher bei $-7,8 \cdot 10^{-4}$ eV/K, $-4,7 \cdot 10^{-4}$ eV/K und $-3,1 \cdot 10^{-4}$ eV/K. Für CuInSe_2 dominiert bei prozessrelevanten Temperaturen (> 300 K) durch die niedrige Debyetemperatur von 222 K [Bac77] lineare Anteil der Bandlückenänderung. CuGaSe_2 zeigt ein ähnliches Verhalten mit einer Bandlückenänderung von $-2,1 \cdot 10^{-4}$ eV/K [Bau00] und einer Debyetemperatur von 262 K [Boh82]. Im Modell wird deshalb die Änderung der Bandlücke lediglich linear beschrieben. Es wurde im Gegensatz zur Betrachtung mit statischer Bandlücke zusätzlich davon ausgegangen, dass mit dem Schmelzen des CIGS-Materials die Halbleitereigenschaften verloren gehen und dann Totalabsorption vorliegt. Hier findet ein Übergang vom Halbleiter- zum Metallzustand statt [Tau68b]. Effekte wie eine Reflexion der Grenzfläche zwischen geschmolzenem und festem CIGS wurden nicht modelliert, da keine Daten zum Brechungsindex von geschmolzenem CIGS vorliegen.

Material	Bandlücke [eV/K]	Quelle
CuInSe_2	$-0,2 \cdot 10^{-4}$	[Neu86]
	$-0,14 \cdot 10^{-4}$	[Hör77]
	$-0,1 \cdot 10^{-4}$	[Rin86]
CuGaSe_2	$-0,21 \cdot 10^{-4}$	[Bau00]

Tab. 4.9: Temperaturabhängigkeit der Bandlücken für CuInSe_2 und CuGaSe_2

Um den Einfluss einer dynamischen, temperaturabhängigen Bandlücke zu illustrieren, werden Berechnungen an zwei CIGS-Modellsystemen durchgeführt. Es handelt sich um eine für die verwendete Laserstrahlung opaque Schicht und eine Schicht, die transparent ist, so dass Strahlung erst am Mo absorbiert wird.

Abbildung 4.43 zeigt den Vergleich zweier Simulationen mit statischer und dynamischer Bandlücke an einer CIGS-Schicht mit einem konstanten $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ -Verhältnis von 0,2 und einer Dicke von 2000 nm. Die darunter liegende Mo-Schicht ist 300 nm dick. Die Laserfluenz betrug $0,2 \text{ J/cm}^2$ bei einer Wellenlänge von 1064 nm. Es ergeben sich deutliche Unterschiede im Absorptionsverhalten und der daraus resultierenden Temperaturverteilung. Eine dynamische Bandlücke

führt dazu, dass Energie näher an der Oberfläche absorbiert wird, als mit statischer Bandlücke. Eine lokale Erwärmung führt hier zu einer positiven Rückkopplung, die wiederum das Absorptionsvermögen erhöht und somit die weitere Erwärmung verstärkt. Dementsprechend sind die erreichten Maximaltemperaturen bei dynamischer Bandlücke auch etwa doppelt so hoch. Für die angestrebten Lift-Off-Prozesse bedeutet das, dass Bereiche kleiner Bandlücken, die zu einer Absorption im CIGS führen, im Verlauf der Lasereinwirkung eine Transmission von Strahlung zur CIGS/Mo-Grenzfläche weitgehend verhindern. Schmale Bereiche mit kleinerer Bandlücke heizen sich auf, auch wenn sie zunächst einen Teil der Strahlung transmittieren. Die angesprochene Rückkopplung verstärkt die Erwärmung, was zur Totalabsorption führt. Durch die Wärmeleitung in der Schicht wird der Bereich hoher Absorption während der Pulsdauer größer. Es ist zudem möglich, dass es lokal zum Schmelzen der CIGS-Schicht kommt.

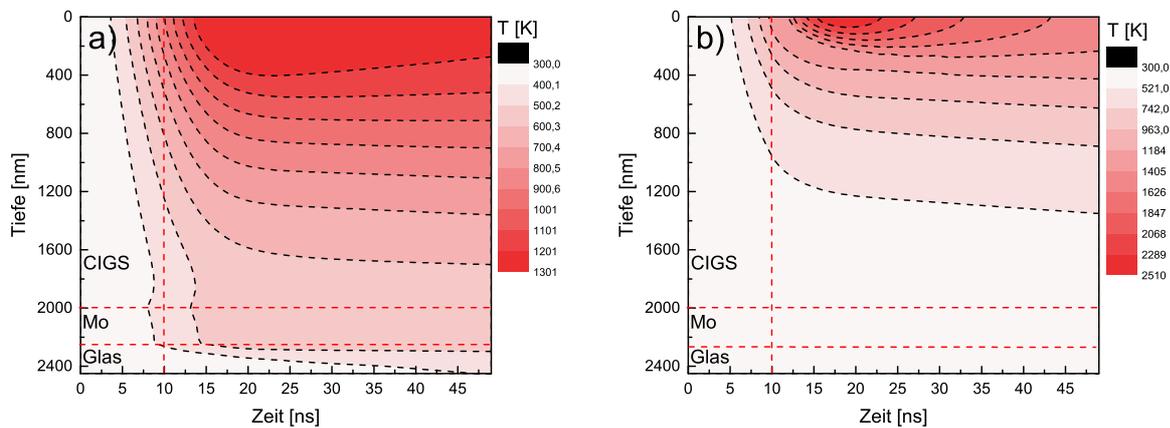


Abb. 4.43: Vergleich der Temperaturverteilung bei statischer (links) und dynamischer, temperaturabhängiger (rechts) Bandlücke (Wellenlänge 1064 nm, Fluenz $0,2 \text{ J/cm}^2$, Pulsdauer 10 ns, $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) = 0,2$). Eine dynamische Bandlücke führt zu einer deutlich oberflächennäheren Absorption mit höheren Maximaltemperaturen.

Abbildung 4.44 zeigt den Vergleich der Temperaturverläufe bei statischer und dynamischer, temperaturabhängiger Bandlücke in einem Modellsystem mit einem $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ -Verhältnis von 0,3, einer Dicke von 2000 nm auf 300 nm Mo. Die CIGS-Schicht ist für die in der Simulation verwendete Wellenlänge 1064 nm transparent. Die Laserfluenz betrug hier $0,4 \text{ J/cm}^2$, die Reflektivität der CIGS/Mo-Grenzfläche 0,6. Bei der gewählten Zusammensetzung der CIGS-Schicht, wird Strahlung der Wellenlänge 1064 nm transmittiert, so dass erst an der Grenzfläche CIGS/Mo absorbiert wird. Ist die Bandlücke konstant, erhitzt sich während des gesamten Prozesses die Mo-Schicht. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit stellt sich über die Tiefe der Mo-Schicht eine nahezu konstante Temperatur ein, deren Maximum etwa bei 2300 K liegt. Zwischen Mo und CIGS findet ein Wärmeübertrag bzw. Wärmeleitung statt, so dass sich die CIGS-Schicht an der Grenzfläche ebenfalls auf Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur erhöht.

Eine dynamische Bandlücke ändert das Absorptionsverhalten grundsätzlich. Zu Beginn erwärmt sich auch hier nur die Mo-Schicht. Da durch Wärmeleitung auch eine Erwärmung der CIGS-Schicht erfolgt, verkleinert sich hier kontinuierlich die Bandlücke, bis Strahlung bei 1064 nm absorbiert wird. Die CIGS-Schicht wird oberhalb der Mo-Schicht stark absorbierend und erwärmt sich lokal stark. Es findet also innerhalb der Pulslänge eine Änderung des Absorptionsmechanismus statt. In der Modellrechnung wurde eine Maximaltemperatur von 2540 K erreicht. Das liegt etwa 260 K höher als bei statischer Bandlücke, jedoch liegt das Temperaturmaximum innerhalb der CIGS-Schicht und nicht mehr im Mo. Eine solche Situation kann für Lift-Off-Prozesse von Vorteil sein, da eine lokale Verdampfung von CIGS nahe dem Rückkontakt das erwünschte Absprengen des darüber liegenden Schichtstapels bewirken kann.

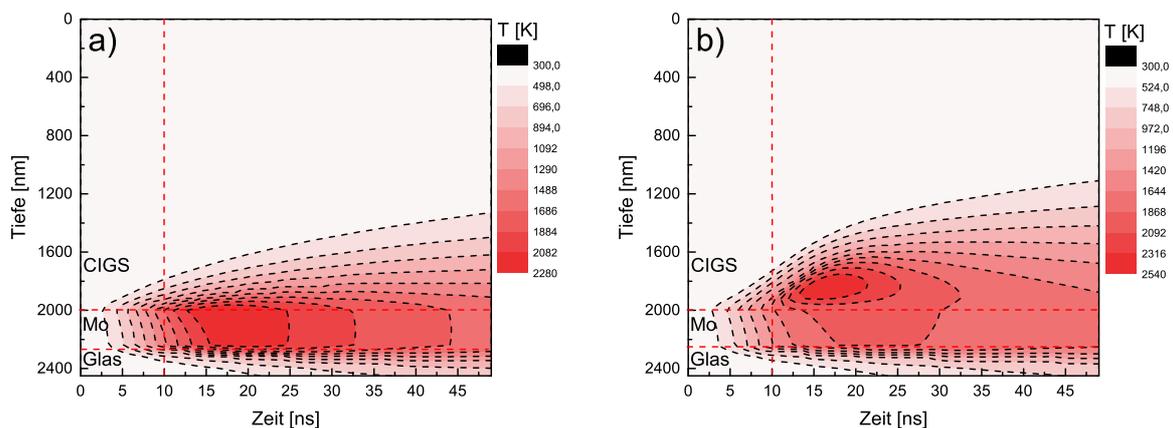


Abb. 4.44: Vergleich der Temperaturverteilung bei statischer und dynamischer, temperaturabhängiger Bandlücke (Wellenlänge 1064 nm, Fluenz $0,3 \text{ J/cm}^2$, Pulsdauer 10 ns, $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])=0,3$). Bei statischer Bandlücke findet Absorption ausschließlich im Mo statt. Ist die Bandlücke dynamisch, so wird die CIGS-Schicht oberhalb der Mo-Schicht bei Erreichen eine Grenztemperatur absorbierend und erwärmt sich lokal stark.

4.4.4 Berücksichtigung der latenten Schmelzwärme

Schmelzwärme wird im Modell für CIGS und Mo berücksichtigt. Die Werte betragen $75,3 \text{ kJ/mol}$ für $\text{Cu}(\text{In}_{0,5}, \text{Ga}_{0,5})\text{Se}_2$ und 36 kJ/mol für Mo. In einem für das Modell nutzbaren volumenbezogenen Wert ergibt sich $1,38 \text{ MJ/m}^3$ für $\text{Cu}(\text{In}_{0,5}, \text{Ga}_{0,5})\text{Se}_2$ und $3,83 \text{ MJ/m}^3$. Es findet zudem eine Änderung der kristallographischen Struktur in Chalkopyritsystemen statt. Es handelt sich um den Übergang von der Chalkopyrit- in die Zinkblendenstruktur. Die entsprechenden Temperaturen sind 1100 K für CuInSe_2 , 1046 K für CuGaSe_2 und 1175 K für $\text{Cu}(\text{In}_{0,5}, \text{Ga}_{0,5})\text{Se}_2$. Die Übergangsenthalpien Q_{trans} betragen $16,20 \text{ kJ/mol}$ für CuInSe_2 , $9,4 \text{ kJ/mol}$ für CuGaSe_2 und $8,4 \text{ kJ/mol}$ für $\text{Cu}(\text{In}_{0,5}, \text{Ga}_{0,5})\text{Se}_2$ [Mat91]. Im Modell wird der Wert für $\text{Cu}(\text{In}_{0,5}, \text{Ga}_{0,5})\text{Se}_2$ zur Schmelzwär-

me addiert, da die Übergangstemperatur nahe der Schmelztemperatur liegt. Angaben zur latenten Wärme beim Verdampfen von CIGS oder ähnlichen Halbleitern wie CuInSe_2 oder CuGaSe_2 existieren in der Literatur nicht. Die Wärmemenge, die erforderlich ist, um ein Volumen CIGS um 1000 K zu erwärmen ist nur um den Faktor 1,12 größer, als die, die notwendig ist, um dasselbe Volumen zu Schmelzen. Das heißt, dass die latente Wärme die Temperaturverteilung wesentlich beeinflusst.

4.4.5 Weitere Annahmen und Grenzen des Modells

Im Modell bleiben einige Effekte unberücksichtigt

- Die Absorption an der Grenzfläche CIGS/Mo wurde als vollständige Absorption des entsprechenden Strahlungsanteils in den ersten 20 nm der Mo-Schicht beschrieben. Die Transmittanz beträgt bei dieser Dicke noch etwa 0,35 [Ord88]. Der im Vergleich zu CIGS große Wärmeleitkoeffizient im Mo führt dazu, dass sich große Temperaturgradienten im Mo schnell verkleinern und sich ein flaches Temperaturprofil einstellt, so dass der Unterschied zu einer exponentiell abfallenden Beschreibung des Absorptionsverhaltens vernachlässigbar ist.
- Der Einfluss von Grenzflächenreflexionen wurde jeweils nur als einzelne Reflexion durch Nutzung der Fresnelschen Gleichungen berücksichtigt. Mehrfachreflexionen wurden nicht ausgewertet.
- Der Wärmeübergang an der Grenzfläche CIGS/Luft ist für die hier untersuchten Lift-Off-Prozesse nicht relevant, da im Falle des Lift-Offs die notwendige Energie an der Grenzfläche CIGS/Mo deponiert wird. Die Zeit, in der Wärmeleitung durch die gesamte CIGS-Schicht stattfindet, liegt oberhalb der Pulsdauer, so dass die Temperaturänderung der CIGS-Oberfläche während des Lift-Offs klein bleibt und der Schmelzpunkt nicht erreicht wird.
- Da es sich um ein 1D-Modell handelt, bleibt die Wärmeleitung in die verbleibenden zwei Raumrichtungen unberücksichtigt. Die laterale Ausdehnung des Schichtsystems ist deutlich (ein bis zwei Größenordnungen) größer als die Ausdehnung in z-Richtung. Innerhalb der Pulsdauer findet eine signifikante Wärmeleitung nur auf Submikrometerebene statt, so dass die laterale Wärmeleitung ohnehin nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Temperaturverteilung hat.
- Die Reflexion an der Grenzfläche CIGS/geschmolzenes CIGS bleibt ebenfalls unberücksichtigt, da die Änderung des Brechungsindex beim Übergang vom festen zum geschmolzenen Zustand unbekannt ist.
- Vernachlässigt wird im 1D-Modell auch die thermische Ausdehnung der Materialien. Die verwendeten Werte für die Bandlücke weisen bereits eine Temperaturabhängigkeit auf. Die

Auswirkungen auf die Dichte sind bei einem Ausdehnungskoeffizienten von etwa 10^{-6}K^{-1} gering, so dass der Einfluss auf die Wärmekapazität ebenfalls klein ist.

4.4.6 Experimentelle Evaluation des Simulationsmodells

Im Folgenden wird das Modell genutzt, um den Laserprozess für die in dieser Arbeit verwendeten Proben (1a(CIGS), 2a(CIGS_ZnO), 3a(CIGS_200nm)) zu simulieren. Es wird ermittelt, welche Temperaturen im Schichtstapel herrschen, wenn die charakteristischen Fluenzen als Eingabegröße genutzt werden, die zum Auftreten von Schmelze bzw. einer Schädigung des Mo-Rückkontaktes führen. Anhand des Vergleiches mit experimentellen Beobachtungen wird eine Bewertung des Modells hinsichtlich der Fähigkeit, die tatsächlich im Schichtstapel auftretenden Temperaturverteilungen zu errechnen, vorgenommen. Danach werden ausgewählte Prozesse mit den in Abschnitt 4.3.2 verwendeten Parametern simuliert, um Aussagen über den genauen Ablauf des Prozesses zu treffen.

Berücksichtigung von Grenzflächenreflexionen und Schichtzusammensetzung im Modell

In Kapitel 4.3.2 wurden die jeweiligen Schwellfluenzen für das Auftreten von Schmelze und Mo-Schädigung experimentell bestimmt. Da es sich hier um die Fluenzen handelt, die direkt aus den Pulsenergien errechnet wurden und das Modell lediglich den Schichtstapel CIGS/Mo/Glas berücksichtigt, müssen Reflexionsverluste an den Grenzflächen CIGS/Luft bzw. ZnO/Luft, CdS/ZnO und CIGS/CdS von der Eingabefluenz abgezogen werden. Hierfür werden die Fresnelschen Gleichungen bei senkrechtem Einfall unter Zuhilfenahme der Realteile der Brechungsindices verwendet ($n_{\text{ZnO}} = 1.94$ [Sha04], $n_{\text{CdS}} = 2.26$ und $n_{\text{CIGS}} = 3$ [Pau03]). Diese Näherung ist gerechtfertigt, da die simulierten Prozesse, die zu einem Lift-Off führen, jeweils die Transparenz der CIGS-Schicht voraussetzen. In dem Fall ist der imaginäre Anteil des komplexen Brechungsindex nahe null. Entsprechende experimentelle Ergebnisse sind in der Literatur zu finden [Lev10].

Mit den bekannten Realteilen der Brechungsindices für die Einzelmaterialien kann der reflektierte Anteil mit $R = (n_1 - n_2)^2 / (n_1 + n_2)^2$ berechnet werden. Die Fluenz, die in der Modellrechnung auf die CIGS-Schicht wirkt, wird dem entsprechend um den Anteil der Reflexion vermindert. An der Grenzfläche CIGS/Luft wird unter der Annahme der Brechungsindices $n_{\text{CIGS}} = 3$ und $n_{\text{Luft}} = 1$ etwa 25 % der Strahlung reflektiert. Der Korrekturfaktor für die Fluenz beträgt bei den Proben ohne ZnO also 0,75.

In den Proben mit ZnO treten Absorptionseffekte durch freie Ladungsträger im nahen Infrarot auf. Der Effekt kann abhängig von der Konzentration eine Größenordnung von mehreren 10 Prozent annehmen [Jin88]. Es wurde zunächst die Transmission vom Schichtstapel ZnO/CdS/CIGS₂Kleber/Glas mit der Transmission betrachtet. Bei einfacher Betrachtung der

Grenzflächenreflexionen bedingt durch die Unterschiede der Brechungsindices ergibt sich für das Schichtsystem Glas/Kleber/ZnO/CdS/CIGS eine Transmission von 69%. Gemessen wurden 41% bei 1100 nm und 33% bei 1342 nm. Das heißt, dass durch zusätzliche Absorptionseffekte im Infrarot 28% bei 1100 nm bzw. 36% bei 1342 nm der Strahlung absorbiert werden. Im Modell ergibt sich bis zur Grenzfläche CIGS/Mo durch die Grenzflächen rechnerisch eine Absorption von 12%. Berücksichtigt man die zusätzliche Absorption nun in gleichem Maße, wie sie bei der Messung aufgetreten ist ergibt sich als Korrekturfaktor für die Fluenz 0,52 für 1064 nm und 0,42 für 1342 nm.

Weitere Schicht- und Grenzflächeneigenschaften, die im Modell berücksichtigt werden, sind

- Die Zusammensetzung der CIGS-Schicht und somit die tiefenabhängige Bandlücke werden aus den vorhandenen ToF-SIMS Tiefenprofilen gewonnen und in Form eines Polynoms, das das tiefenabhängige Verhältnis $[Ga]/([In]+[Ga])$ beschreibt, in das Modell eingebracht.
- Die Reflexion an der CIGS/Mo Grenzfläche wird wie in [Erf12] durch die Berechnung des reflektierten Anteils mit $R = |(\tilde{n}_{CIGS} - \tilde{n}_{Mo})^2 / (\tilde{n}_{CIGS} + \tilde{n}_{Mo})^2|$ berücksichtigt, wobei \tilde{n} jeweils die komplexen Brechungsindices der Materialien darstellen und aus [Kff71] und [Pau03] entnommen wurden.

Das heißt, die CIGS-Grenzfläche wird zunächst als idealer Übergang zwischen CIGS und Mo aufgefasst. Das resultiert in Grenzflächenabsorptionswerten von $A_{interface,1064\text{ nm}} = 0,61$ und $A_{interface,1342\text{ nm}} = 0,38$. Aus den Reflexionsmessungen aus Kapitel 4.2.3 sind die Reflektivitäten der Mo-Oberflächen an Luft bekannt. Die Mo-Oberfläche von Probe 2a(CIGS_ZnO) zeigte eine im Vergleich zu reinem Mo und zu Probe 1a(CIGS) eine höhere Absorption. Diese wird in der Modellgrenzfläche in genau dem gleichen Maße berücksichtigt, in dem sie an Luft aufgetreten ist.

Reproduktion der Ablationsschwellen für CIGS und Mo

Um die Aussagekraft des Modells zu bestätigen, wird zunächst geprüft, ob die Ablationsschwellen für CIGS und Mo reproduziert werden können. Eine Modellrechnung mit einer CIGS-Schicht, die ein konstantes $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Verhältnis von 0,2 aufweist und somit für 1064 nm hochabsorbierend ist, zeigt bei einer Eingabefluenz (nach Reflexion an der Grenzfläche Luft/CIGS) von $0,14\text{ J/cm}^2$ ein Erreichen der Schmelztemperatur von CIGS an der Oberfläche (Abbildung 4.45 a). Der um die an der Grenzfläche Luft/CIGS auftretenden Reflexionsverluste korrigierte (vor Reflexion an der Grenzfläche Luft/CIGS) Wert von $0,18\text{ J/cm}^2$ liegt im Bereich der Literaturwerten für die Schädigungsschwelle von CIGS, die von $0,14\text{ J/cm}^2$ (für 1064 nm, 0,1 ns und 1064 nm und 250 ns), über $0,32\text{ J/cm}^2$ (für 1064 nm, 10 ns) bis $0,5\text{ J/cm}^2$ (für 1064 nm, 70 ns) variieren [Com00]. Da CIGS durch seine tiefenabhängige Zusammensetzung auch eine tiefenabhängig unterschiedliche Absorption aufweisen kann, kann es auch zu bei verschiedenen Probensystemen unterschiedlich

bestimmten Ablations- bzw. Schädigungsschwellen kommen.

Eine Fluenz von $0,90 \text{ J/cm}^2$, die auf eine Mo-Schicht wirkt, wenn die Mo-Reflektivität der von Mo an Luft entspricht, führt im Modell zu Oberflächentemperaturen von 3000 K , was im Bereich der Schmelztemperatur von Mo liegt. In der Literatur schwanken die angegebenen Schädigungsfluenzen von $0,44 \text{ J/cm}^2$ bis $1,5 \text{ J/cm}^2$ [Com00]. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit stellt sich im Mo innerhalb weniger ns ein nahezu homogenes Temperaturprofil ein. Je dünner die Mo-Schichten sind, desto weniger Mo-Material steht zur Verfügung, in dem sich die eingebrachte Laserenergie verteilen kann. In das Glas wird nur ein kleiner Teil der Energie abgegeben, da die Wärmeleitfähigkeit deutlich niedriger ist. Das heißt, dass bei dünneren Mo-Schichten, mit niedrigeren Schädigungsschwellen zu rechnen ist. Eine allgemein gültige Schädigungsschwelle lässt sich so auch für Mo-Schichten nicht angeben. So werden für Mo-Schichten der Dicken 2000 nm , 1000 nm , 500 nm und 300 nm bei einer Fluenz von $0,5 \text{ J/cm}^2$ (Eingabefluenz $0,33 \text{ J/cm}^2$) Maximaltemperaturen von 1823 K , 1900 K , 2347 K und 2910 K erreicht. Der Einfluss der Mo-Dicke wird in Kapitel 5.2.4 nochmals diskutiert.

Die in der Rechnung unter Nutzung einer Fluenz, die der Schädigungsschwelle entspricht, erreichten Maximaltemperaturen entsprechen den jeweiligen Schmelztemperaturen von CIGS und Mo.

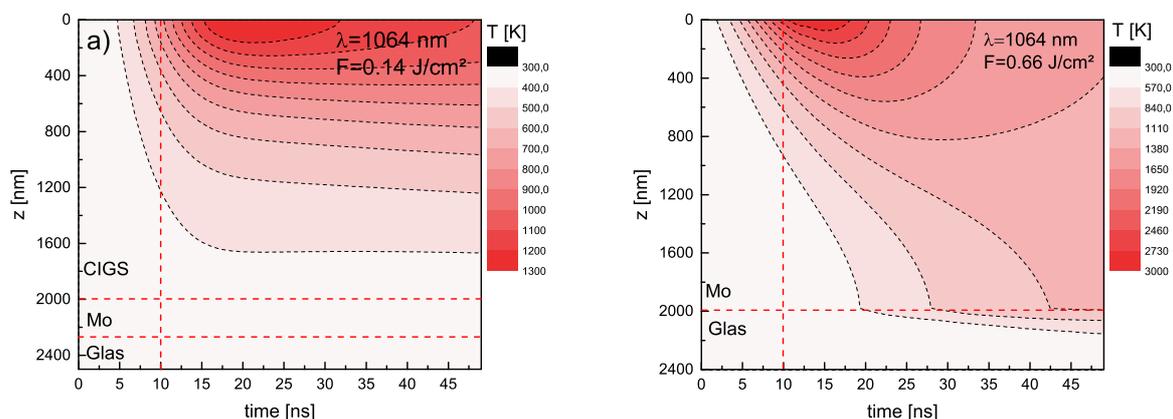


Abb. 4.45: a) zeigt die Temperaturverteilung einer CIGS-Schicht auf Glas bei einer Fluenz von $0,18 \text{ J/cm}^2$ (Eingabefluenz von $0,14 \text{ J/cm}^2$), es wird ca. die CIGS-Schmelztemperatur erreicht. b) zeigt die Temperaturverteilung einer $2 \mu\text{m}$ dicken Mo-Schicht bei einer Fluenz von $0,90 \text{ J/cm}^2$ (Eingabefluenz von $0,66 \text{ J/cm}^2$)

Reproduktion des Schmelz- und Schädigungsverhaltens von CIGS und Mo-Rückkontakt

Es werden zur weiteren Evaluation des Modells zunächst Rechnungen mit den in Abschnitt 4.3.2 ermittelten Schwellfluenzen für das Auftreten von Schmelze am Kraterboden und der Schädigung

des Rückkontaktes (sofern im Experiment beobachtet) durchgeführt. Tabelle 4.10 zeigt die Eingabegrößen für die zwei Fälle für die Proben 1a(CIGS), 2a(CIGS_ZnO) und 3a(CIGS_200nm) als Übersicht.

Auftreten von CIGS Schmelzresten				
Probe	Wellenlänge λ [nm]	Mo Absorption A	Fluenz Laser $F_{max,exp}$ [J/cm ²]	Fluenz korrigiert $F_{max,korr}$ [J/cm ²]
1a(CIGS)	1064	0,61	$0,28 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,02$
1a(CIGS)	1342	0,38	$0,61 \pm 0,06$	$0,46 \pm 0,05$
2a(CIGS_ZnO)	1064	0,70	$0,33 \pm 0,02$	$0,17 \pm 0,01$
2a(CIGS_ZnO)	1342	0,43	$0,55 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,02$
3a(CIGS_200nm)	1064	0,61	$0,51 \pm 0,05$	$0,38 \pm 0,03$
3a(CIGS_200nm)	1342	0,38	$0,67 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,02$

Auftreten einer Mo-Schädigung				
Probe	Wellenlänge λ [nm]	Mo Absorption A	Fluenz Laser F_{max} [J/cm ²]	Fluenz korrigiert $F_{max,korr}$ [J/cm ²]
2a(CIGS_ZnO)	1064	0,70	$0,68 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,02$
3a(CIGS_200nm)	1342	0,38	$1,27 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,01$

Tab. 4.10: Werte für die Mo-Absorption und Fluenzen, die in der Modellrechnung verwendet werden, um Grenzfälle wie das erstmalige Auftreten von Schmelze oder der Mo-Schädigung zu simulieren. „Fluenz Laser“ bezeichnet die Fluenz, die aus der Pulsenergie und dem Pulsdurchmesser ermittelt wurde, die korrigierte Fluenz berücksichtigt die Reflexion an Grenzflächen und die Absorption im ZnO und beschreibt so die Fluenz, die direkt auf den CIGS/Mo-Stapel wirkt.

Probe 1a(CIGS) Abbildung 4.46 zeigt die Modellergebnisse für Probe 1a(CIGS) bei 1064 nm und 1342 nm. Es werden Maximaltemperaturen von 1210 K bei 1064 nm (Eingabefluenz $F_{korr}=0,21$ J/cm²) und 1128 K bei 1342 nm (Eingabefluenz $F_{korr}=0,46$ J/cm²) erreicht. Das entspricht einer Abweichung von 7 % bzw. 13 % zum erwarteten Wert von etwa 1300 K, der Schmelztemperatur von CIGS. Das Modell unterschätzt hier also die Schmelztemperaturen. Als mögliche Ursache kommt der gewählte Wert für die Absorption an der CIGS/Mo-Grenzfläche in Frage. Im Modell wird von einer idealen Mo-Oberfläche ausgegangen, die sich in Kontakt mit CIGS befindet, da sich die Oberfläche in der optischen Charakterisierung an Luft ähnlich wie einer ideale Mo-Oberfläche verhalten hat. In [Erf12] wurde gezeigt, dass die reale Grenzfläche im Vergleich zur idealen Grenzfläche eine schwächere Reflexion aufweist, allerdings wurden dort die realen Mo-Schichten nicht separat nach dem Trennen optisch charakterisiert.

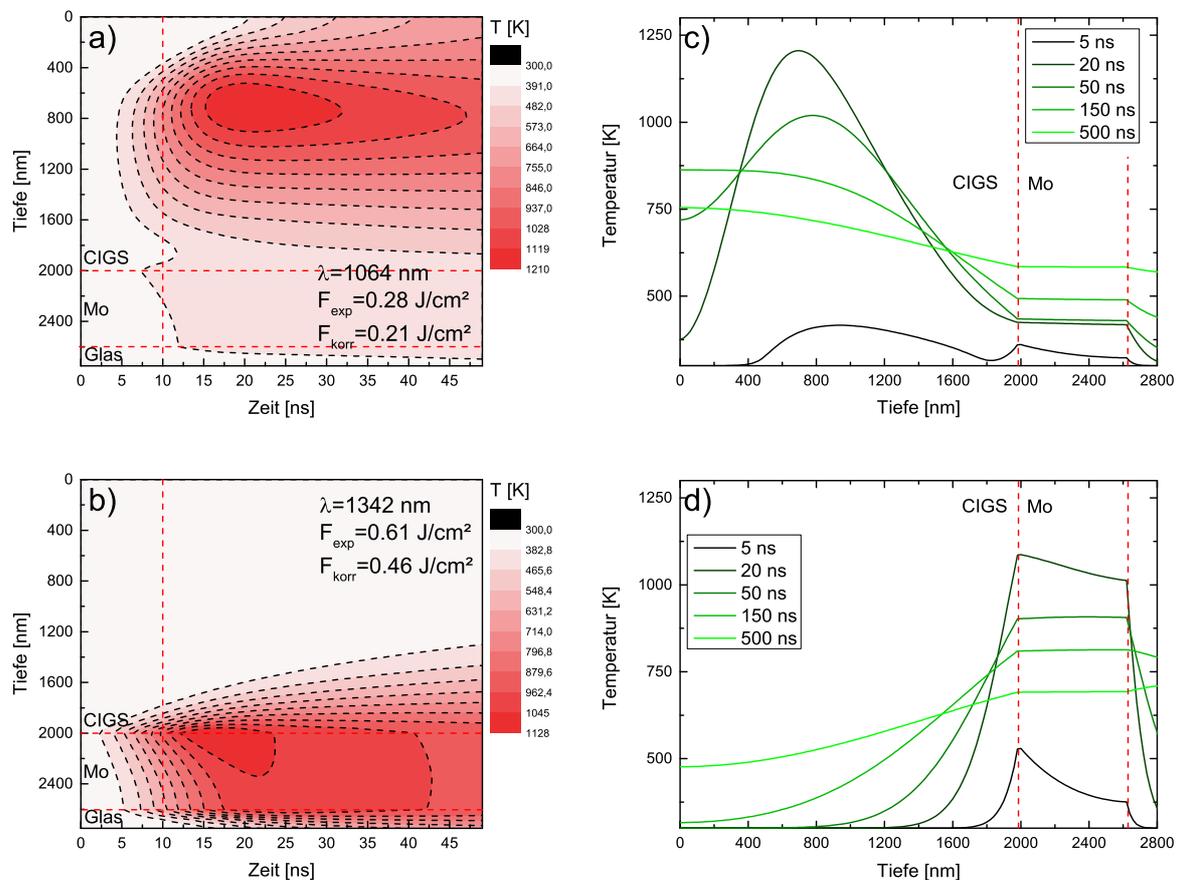


Abb. 4.46: Temperaturverteilung von 0 ns bis 50 ns für Probe 1a(CIGS) bei den Laserwellenlängen (a) 1064 nm und (b) 1342 nm bei Fluenzen, die den Schwellfluenzen für das Auftreten von CIGS-Schmelze entsprechen (Pulsdauer 10 ns, Pulsmaximum bei 10 ns). c) und d) zeigen die tiefenabhängige Temperaturverteilung in (a) und (b) zu ausgewählten Zeitpunkten.

Gut sichtbar ist, dass sich das Absorptionsverhalten bei beiden Wellenlängen qualitativ stark unterscheidet. Bei 1064 nm (4.46 a) führt die CIGS-Zusammensetzung dazu, dass bereits in der CIGS-Schicht eine starke Absorption auftritt. Insbesondere zu Beginn des Laserpulses kann noch ein Teil der Strahlung den Mo-Rückkontakt erreichen, so dass sich die Mo-Schicht auf etwa 450 K erwärmt. Mit zunehmender Temperatur im CIGS und der damit verbundenen Verkleinerung der Bandlücke findet jedoch der größte Teil der Absorption im CIGS selbst statt, was dort zu einer starken Erwärmung führt. Das Verhalten lässt sich in 4.46 c) gut nachvollziehen. Bei einer Zeit von 5 ns zeigt sich noch ein lokales Maximum der Temperatur an der Grenzfläche CIGS/Mo, bei 20 ns liegt die Position der höchsten Temperatur im CIGS. Das Pulsmaximum liegt bei 10 ns, allerdings steigt die Temperatur bis etwa 20 ns weiter an. Dann sinkt die maximale Temperatur und die Wärmeleitung im Schichtsystem führt zu einer Homogenisierung des Temperaturprofils. Bei einer Wellenlänge von 1342 nm findet im CIGS keine Absorption statt. Es erwärmt sich wie er-

wartet nur das Mo. Durch Wärmeleitung erwärmt sich auch die CIGS-Schicht ausgehend von der CIGS/Mo-Grenzfläche.

Aus dem Ergebnis kann gefolgert werden, dass es auf zwei verschiedenen Wegen zum Schmelzen von CIGS während des Laserpulses kommen kann. Eine Variante ist die direkte Absorption von Strahlung im CIGS, was zu einer direkten Erwärmung und bei Erreichen der Schmelztemperatur zum Schmelzen führt. Die andere Variante ist, dass zunächst das Mo und dann durch einen Wärmeübertrag aus der Mo-Schicht auch das CIGS erwärmt wird, bis es auch hier schmilzt. Phänomenologisch können die in der Simulation identifizierten Prozesse ebenfalls unterschieden werden (siehe 4.3.2), d.h. die durch die Simulation ermittelten Temperaturverteilungen entsprechen dem erzielten experimentellen Ergebnis. Die direkte Ablation mit der resultierenden CIGS-Schmelze ist bei einer Wellenlänge von 1064 nm zu beobachten. Das direkte Schmelzen führt zu großflächigen Strukturen, die sich eindeutig als Schmelze identifizieren lassen. Die indirekte Erwärmung, die bei einer Laserwellenlänge von 1342 nm zu beobachten ist, führt zu einer tröpfchenartigen Erscheinung der wieder erstarrten CIGS-Reste am Kraterboden.

Probe 2a(CIGS_ZnO) Bei Probe 2a(CIGS_ZnO) zeigt sich ein deutlich anderes Bild bei 1064 nm und einer Eingabefluenz von $F_{korrr}=0,17 \text{ J/cm}^2$ (Abbildung 4.47). Die CIGS-Schicht ist hier für beide Wellenlängen transparent, da das minimale Verhältnis $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ für die Probe bei 0,25 liegt. Demnach findet jeweils die Absorption nur im Mo statt. Durch Wärmeleitung erwärmt sich auch die CIGS-Schicht, wird aber durch die eintretende Bandlückenverkleinerung noch nicht hochabsorbierend. Beide Ergebnisse sind vergleichbar, jedoch wurde bei 1342 nm bei einer Eingabefluenz von $F_{korrr}=0,23 \text{ J/cm}^2$ eine etwas niedrigere Maximaltemperatur von 1084 K ermittelt.

Im Experiment war bei den Proben der Gruppe 2 keine direkte Ablation zu beobachten, die an der CIGS-Oberfläche einsetzt, wenn die eingestrahelte Energie die Schädigungsschwelle erreicht, das heißt, dass die Laserenergie in erster Linie nicht innerhalb der CIGS-Schicht absorbiert wird. Die durch die Simulation ermittelte Temperaturverteilungen, insbesondere die Lage des Temperaturmaximums, entsprechen auch hier den aus den experimentellen Ergebnissen getroffenen Erwartungen.

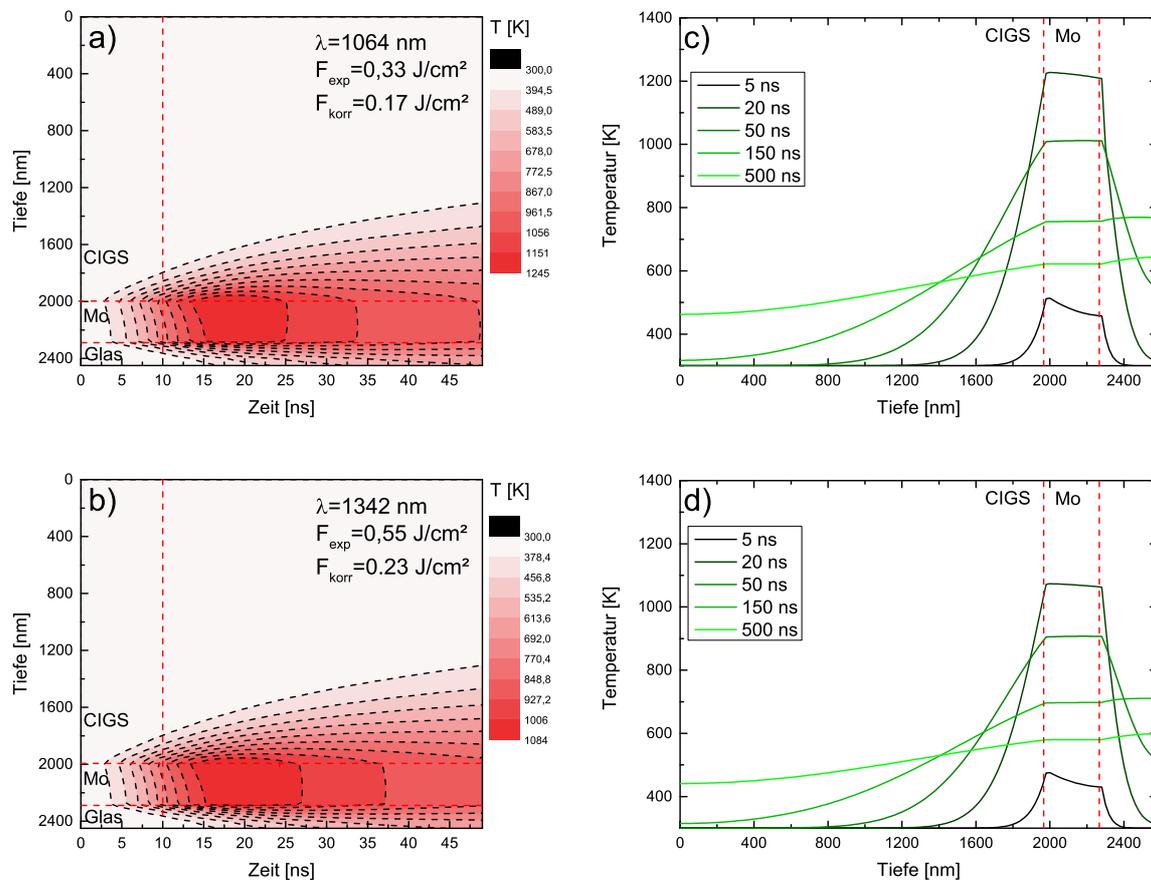


Abb. 4.47: Temperaturverteilung von 0 ns bis 50 ns für Probe 2a(CIGS_ZnO) bei den Wellenlängen (a) 1064 nm und (b) 1342 nm bei Fluenzen, die den Schwellfluenzen für das Auftreten von CIGS-Schmelze entsprechen (Pulsdauer 10 ns, Pulsmaximum bei 10 ns). c) und d) zeigen die Temperaturverteilung zu ausgewählten Zeitpunkten.

Die Temperatur für die Schädigung des Mo, die mit dem Modell für Probe 2a(CIGS_ZnO) ermittelt wird, liegt unter der Mo-Schmelztemperatur. In Abbildung 4.48 zeigt die Maximaltemperatur von 1925 K bei einer Wellenlänge von 1064 nm und einer Eingabefluenz $F_{\text{korr}} = 0,35 \text{ J/cm}^2$. Mögliche Ursache für das Unterschätzen ist, dass das Modell keine Ablation beinhaltet und so die CIGS-Schicht im Modell noch Energie durch Wärmeleitung oder direkte Absorption aufnimmt, im Experiment jedoch bereits entfernt war. Unter diesen Umständen würde nach dem Entfernen der CIGS-Schicht das Mo direkt der Laserstrahlung ausgesetzt sein.

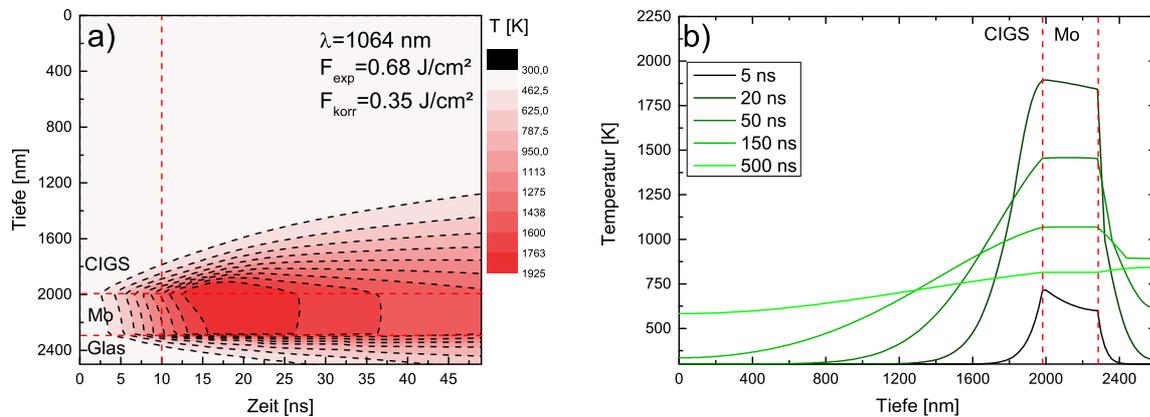


Abb. 4.48: Temperaturverteilung für Probe 2a(CIGS_ZnO) (a) 1064 nm bei einer Fluenz, die der Schwellfluenz für das Auftreten von einer Mo-Schädigung entspricht (Pulsdauer 10 ns, Pulsmaximum bei 10 ns). Die erreichten Temperaturen liegen unter den Schmelztemperaturen von Mo. b) zeigt die Temperaturverteilung zu ausgewählten Zeitpunkten.

Probe 3a(CIGS_200nm) Abbildung 4.49 (b) zeigt die Temperaturverteilung von Probe 3a(CIGS_200nm) bei den Eingabefluenzen von $F_{korr}=0,38 \text{ J/cm}^2$ und $F_{korr}=0,50 \text{ J/cm}^2$, die im Experiment bei 1064 nm und 1342 nm zu sichtbaren Schmelzresten geführt haben. Es werden Maximaltemperaturen von etwa 1516 K bei 1064 nm und 1323 K bei 1342 nm erreicht, was bei 1064 nm über der Schmelztemperatur von CIGS liegt. Die gewählte Mo-Reflektivität entsprach hier während der gesamten Simulationszeit dem Wert für eine CIGS/Mo-Grenzfläche. Im Experiment wurde an dieser Probe lediglich ein schmaler Ring von Schmelzresten beobachtet. Ein großer Teil der Krater zeigte die frei liegende Mo-Oberfläche. Schlussfolgerung daraus ist, dass im Verlauf des Prozesses möglicherweise eine lokale Delamination der CIGS-Schicht stattgefunden hat. Das bedeutet, dass sich innerhalb der Pulsdauer auch die Reflexionseigenschaften der CIGS/Mo-Grenzfläche lokal ändern. Es wird erwartet, dass die Reflektivität steigt, da mit der Entfernung der CIGS-Schicht nur noch eine Grenzfläche Mo/Luft vorliegt. In dem Fall wird dann weniger Energie in das Mo eingebracht. Im Modell wird ein solches mögliches Verhalten nicht berücksichtigt, was zu einer Überschätzung der auftretenden Temperaturen führt.

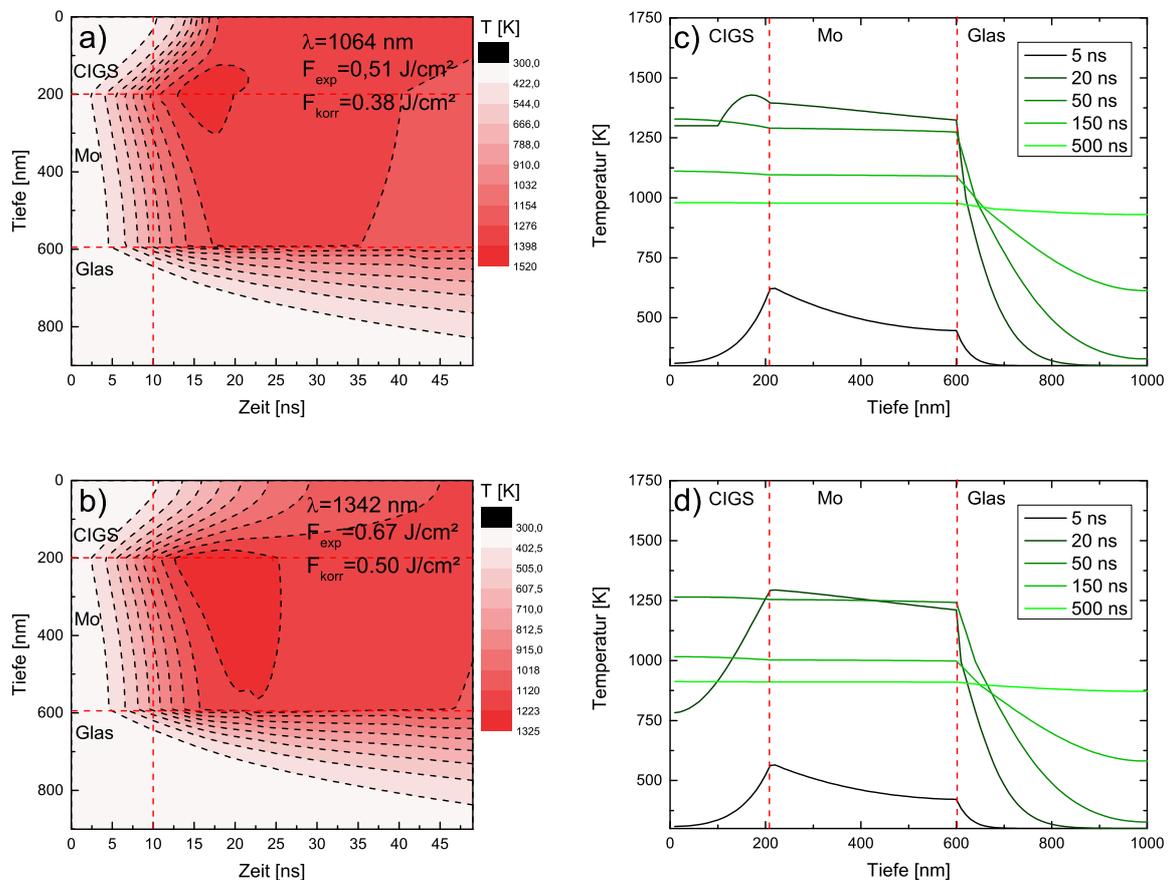


Abb. 4.49: Temperaturverteilung für Probe 3a(CIGS_200nm) (a) 1064 nm und (b) 1342 nm bei Fluenzen, die den Schwellfluenzen für das Auftreten von CIGS-Schmelze entsprechen (Pulsdauer 10 ns, Pulsmaximum bei 10 ns). Die erreichte Temperatur liegt für 1064 nm oberhalb, für 1342 nm im Bereich der Schmelztemperatur von CIGS. c) und d) zeigen die Temperaturverteilung zu ausgewählten Zeitpunkten.

Zusammenfassung der Modellevaluation Durch Modellrechnungen wurden unter Eingabe der Schwellfluenzen, die im Experiment zum erstmaligen Auftreten von CIGS-Schmelzresten bzw. einer Schädigung des geführt haben, die auftretenden Maximaltemperaturen ermittelt. Die Abweichungen der ermittelten Maximaltemperaturen (Abbildung 4.50) zur CIGS-Schmelztemperatur beträgt maximal 15 %, das heißt, dass die Modellrechnung die im Prozess innerhalb der CIGS-Schicht herrschenden Temperaturen gut reproduziert.

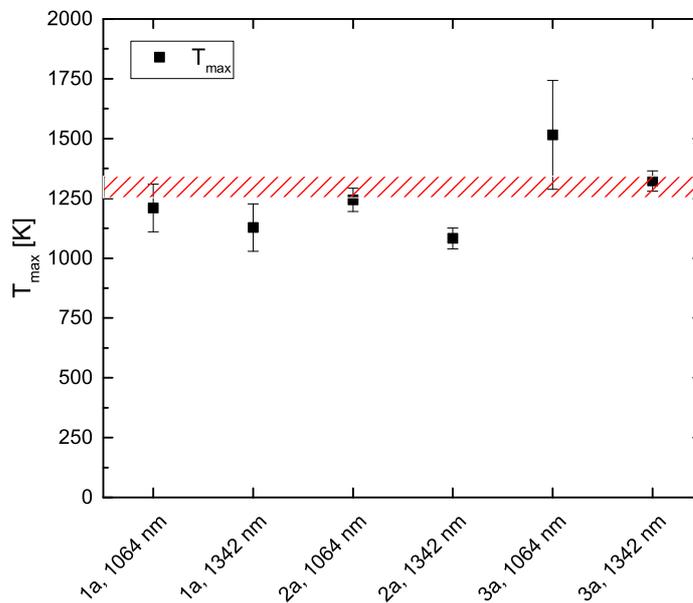


Abb. 4.50: Vergleich der im Modell ermittelten Maximaltemperaturen mit dem Bereich der möglichen Schmelztemperaturen von CIGS [Tin91]. Die Abweichungen betragen weniger als 15% für die Probensysteme 1a(CIGS) und 2a(CIGS_TCO) außer für Probensystem 3a(CIGS_200 nm) bei 1064 nm. Hier werden die Temperaturen überschätzt.

Die Temperaturen, die für die Mo-Schädigung ermittelt wurden, sind einige Hundert K zu niedrig. Die Abweichungen lassen sich begründen und haben ihre Ursache in den Vereinfachungen wie eine fehlende Ablation, die für das Modell gemacht wurden. Im Folgenden werden noch die Prozesse simuliert, die im Experiment zu vielversprechenden Grabenstrukturen geführt haben. Das sind insbesondere Strukturen, die wenig oder keinerlei Schmelze am Boden aufwiesen.

4.4.7 Prozesssimulation für ausgewählte experimentelle Prozessparameter

Im Folgenden wird das Modell genutzt, um die Temperaturverteilung für ausgewählte Prozesse aus den experimentellen Ergebnissen an den Probensystemen 1a(CIGS) 2a(CIGS_ZnO) und 3a(CIGS_200nm) zu berechnen. Es werden die Eingabefluenzen gewählt, die im Experiment zum besten Ergebnis geführt haben, und jeweils eine weitere Fluenz, die dann eine Änderung des Ablationsverhaltens zur Folge hatte, wie etwa die Bildung von Schmelzresten auf dem Grabenboden. Als Wellenlänge wird jeweils 1342 nm verwendet, da hier die unerwünschte Absorption innerhalb der CIGS-Schicht nicht auftritt.

Probe 1a(CIGS) Im Experiment zeigte Probe 1a(CIGS), dass bei einer Wellenlänge von 1342 nm ein Erzeugen von Gräben möglich war, allerdings blieben jeweils Schmelzreste am Kraterboden zurück. Abbildung 4.51 zeigt die Modellrechnungen für die Fluenzen $F_{korr} = 0,51 \text{ J/cm}^2$

($F_{exp} = 0,68 \text{ J/cm}^2$) und $F_{korr} = 1,02 \text{ J/cm}^2$ ($F_{exp} = 1,37 \text{ J/cm}^2$). In Abbildung 4.51 a) werden an der Grenzfläche CIGS/Mo Temperaturen erreicht, die etwa der Schmelztemperatur von CIGS entsprechen. Im Experiment zeigte sich eine Aufwölbung, in deren Mitte ein Stück der CIGS-Schicht fehlte. Am Boden war CIGS-Schmelze zu sehen. Es kann nicht auf den Mechanismus, der die Ursache für die Aufwölbung ist, geschlossen werden. Als Ursache kommt in Frage, das Se und In aus dem CIGS in die Gasphase wechseln [Wes08]. CIGS weist außerdem einen größeren Wärmeausdehnungskoeffizient als Mo auf. Allerdings findet eine Erwärmung nur nahe der Grenzfläche CIGS/Mo statt, so dass ein Aufwölben zur Kratermitte hin unwahrscheinlich ist. Eine Erwärmung des Mo-nahen Bereiches der CIGS-Schicht und die damit verbundene Aufwölbung würden zu einer Aufwölbung der äußeren Bereiche des Kraters führen.

Bei einer Fluenz von $F_{korr} = 1,02 \text{ J/cm}^2$ werden vom Modell Temperaturen von fast 4000 K ermittelt. Hier werden die Maximaltemperaturen vom Modell überschätzt, da ein Entfernen von Material aus dem Schichtstapel und die zum Verdampfen notwendige Verdampfungswärme unberücksichtigt bleiben. Im Experiment zeigte sich ein vollständig erfolgter Lift-Off mit Resten am Kraterboden, was die These der Überschätzung stützt. Das Modell zeigt außerdem, dass die Temperaturen im Mo unterhalb seiner Schmelztemperatur liegen. Im Experiment war ebenfalls keine Schädigung des Mo zu beobachten.

Abbildung 4.52 zeigt die Temperaturverteilungen für ausgewählte Fluenzen. Zu sehen ist, dass sich eine Erhöhung der Fluenz hauptsächlich auf die Temperaturen im CIGS nahe der CIGS/Mo-Grenzfläche auswirkt. Das Verhalten lässt sich durch die vergrößerte Absorption nach Erwärmung des CIGS erklären. Da die eingestrahelte Energie dann im hochabsorbierenden CIGS verbleibt, wird das Mo nur noch durch Wärmeleitung weiter erwärmt.

Simulation und Experiment stimmen hier gut überein, das heißt, die ermittelten charakteristischen Temperaturverteilungen lassen sich eindeutig den experimentellen Ergebnissen zuordnen.

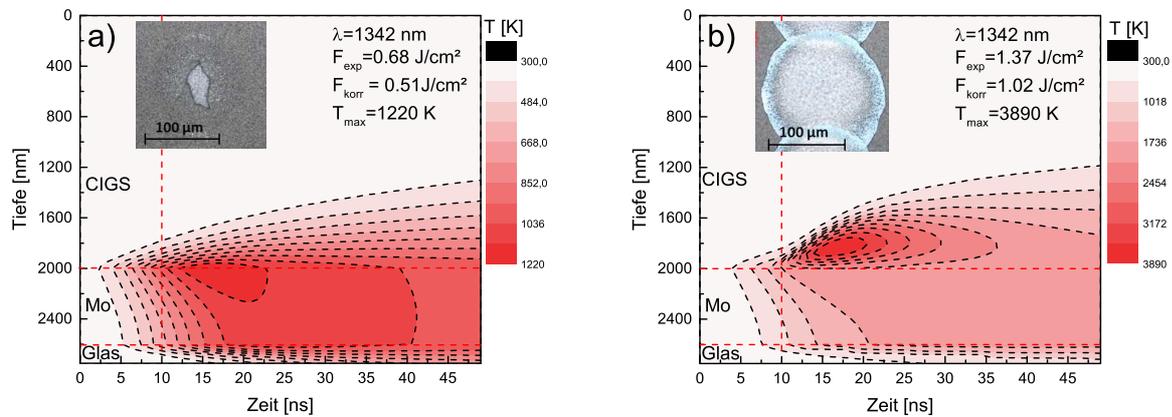


Abb. 4.51: Temperaturverteilungen im Pulszentrum für die für die Strukturierung von Probe 1a(CIGS) verwendeten Parameter (Wellenlänge 1342 nm, Pulsdauer 10 ns). Im Experiment war bei einer Fluenz von $F_{korr} = 0,51 \text{ J/cm}^2$ ($F_{exp} = 0,68 \text{ J/cm}^2$) noch kein Lift-Off zu beobachten, bei $F_{korr} = 1,02 \text{ J/cm}^2$ ($F_{exp} = 1,37 \text{ J/cm}^2$) fand ein Lift-Off mit verbleibenden CIGS-Resten auf dem Grabenboden statt.

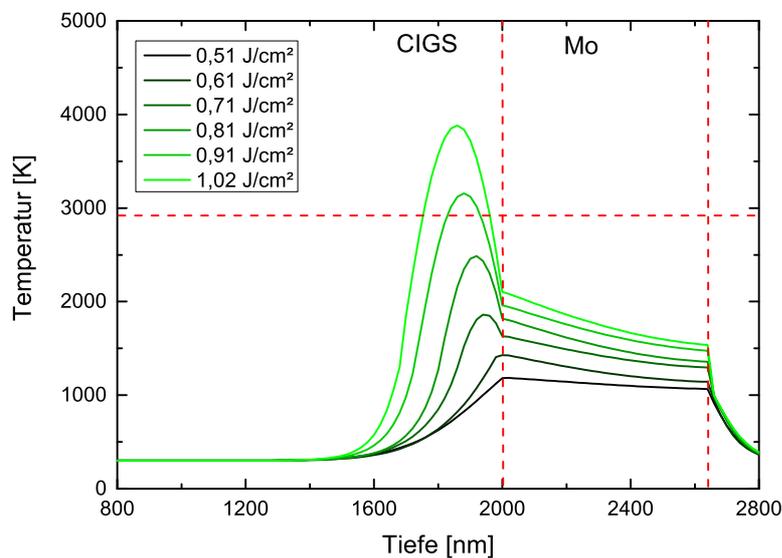


Abb. 4.52: Temperaturverteilungen im Pulszentrum für Probe 1a(CIGS) (Wellenlänge 1342 nm, Pulsdauer 10 ns) für verschiedene (korrigierte) Fluenzen zum Zeitpunkt der maximalen Temperatur. Mit zunehmender Fluenz wird oberhalb der Mo-Schicht im CIGS Energie deponiert. Das Mo heizt sich nicht bis zur Schmelztemperatur auf.

Probe 2a(CIGS_ZnO) Abbildung 4.53 zeigt die Temperaturverteilungen in Probe 2a(CIGS_ZnO) für die Fluenzen $F_{korr} = 0,40 \text{ J/cm}^2$ ($F_{exp} = 0,96 \text{ J/cm}^2$) und $F_{korr} = 0,63 \text{ J/cm}^2$ ($F_{exp} = 1,50 \text{ J/cm}^2$).

Bei $F_{korr} = 0,40 \text{ J/cm}^2$ werden 1565 K erreicht. Im Experiment war das die Fluenz, bei der ein vollständiger Lift-Off erzeugt werden konnte. Am Kraterboden finden sich CIGS-Reste in Form von Tröpfchen. Die Menge an sichtbaren Resten steigt mit zunehmender Fluenz an. Die Tröpfchenform der Reste unterscheidet sich deutlich vom flächigen Auftreten an Probe 1a(CIGS). Mögliche Ursache ist hier, dass das Schmelzen nur lokal durch den Kontakt von CIGS zu Mo stattfindet, insbesondere bei einer Fluenz von $F_{korr} = 0,40 \text{ J/cm}^2$, da hier das Temperaturmaximum im Mo liegt. Bei höheren Fluenzen (etwa $F_{korr} = 0,63 \text{ J/cm}^2$) erwärmt sich auch das CIGS, so dass die direkte Absorption nahe der CIGS/Mo-Grenzfläche einsetzt. Als Resultat finden sich dann größere Tropfen bzw. ein flächiges Auftreten von Schmelzresten am Kraterboden.

Die Temperaturverteilungen (Abbildung 4.54) entsprechen qualitativ denen von Probe 1a(CIGS). Das CIGS nahe der CIGS/Mo-Grenzfläche heizt sich mit höherer Fluenz zunehmend auf, die Temperatur des Mo bleibt unterhalb des Schmelzpunktes. Auch hier stimmen Simulation und Experiment gut über ein. Auf der CIGS-Mo-Grenzfläche finden sich Schmelzreste und eine Schädigung des Mo ist nicht zu beobachten.

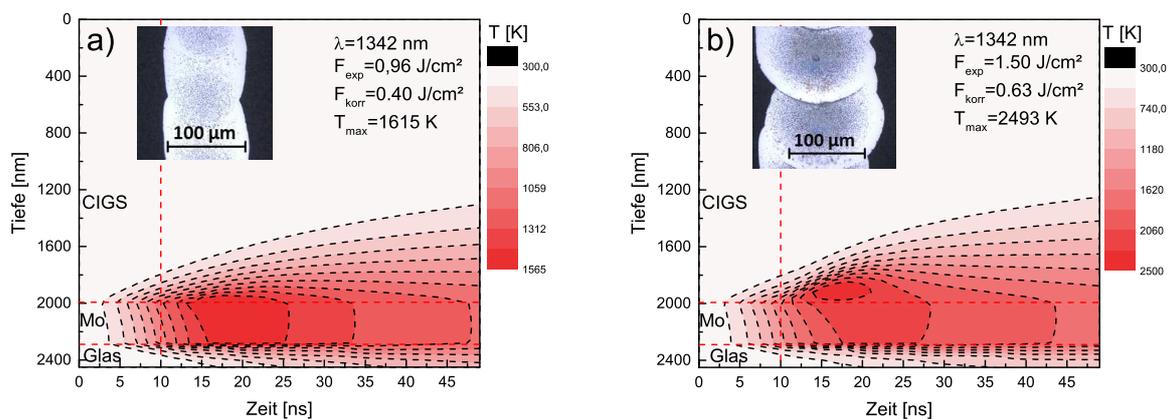


Abb. 4.53: Temperaturverteilungen im Pulszentrum für die Strukturierung von Probe 2a(CIGS_ZnO) verwendeten Parameter (Wellenlänge 1342 nm) für zwei verschiedene Fluenzen. Ab einer Fluenz von $F_{korr} = 0,40 \text{ J/cm}^2$ ($F_{exp} = 0,96 \text{ J/cm}^2$) wurde im Experiment ein Lift-Off zu beobachten. Die erreichte Temperatur liegt über der Schmelztemperatur von CIGS, es finden sich Schmelzreste am Kraterboden.

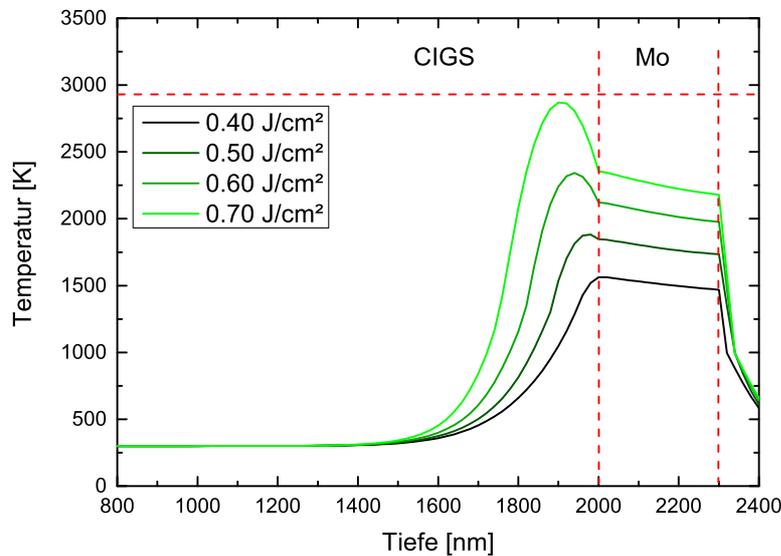


Abb. 4.54: Temperaturverteilungen im Pulszentrum für Probe 2a(CIGS_ZnO) (Wellenlänge 1342 nm) für verschiedene (korrigierte) Fluenzen zum Zeitpunkt der maximalen Temperatur. Mit zunehmender Fluenz wird oberhalb der Mo-Schicht im CIGS Energie eingebracht. Das Mo heizt sich nicht bis zur Schmelztemperatur auf.

Probe 3a(CIGS_200nm) Für Probe 3a(CIGS_200nm) ergibt sich bei einer Fluenz von $F_{korr} = 0,35 \text{ J/cm}^2$ ($F_{exp} = 0,47 \text{ J/cm}^2$) eine Maximaltemperatur von 1026 K (Abbildung 4.55). Bei dieser Fluenz wurde im Experiment das beste Resultat erzielt. Da am Kraterboden keinerlei Reste zu beobachten waren, kann geschlussfolgert werden, dass eine vollständige Delamination der CIGS-Schicht vom Mo noch unterhalb der Schmelztemperatur stattfindet. Bei einer Fluenz von $F_{korr} = 0,64 \text{ J/cm}^2$ ($F_{exp} = 0,85 \text{ J/cm}^2$) liefert das Modell eine Maximaltemperatur von 1766 K. Hier war im Experiment ebenfalls das Erzeugen eines Grabens möglich, jedoch blieben Reste in Form eines Ringes zurück. Die Reste treten hier wie bei Probe 2a(CIGS_ZnO) ebenfalls in Form von Tröpfchen auf. Das Verhalten der Temperaturverteilung entspricht auch hier qualitativ dem der Proben 1a(CIGS) und 2a(CIGS_ZnO) (Abbildung 4.56). Die Maximaltemperaturen werden bei hohen Fluenzen werden hier wieder überschätzt, da das Modell keine Verdampfung bzw. eine dynamische Ablation der Schichten beinhaltet.

Die ermittelten Temperaturverteilung entsprechen auch hier den experimentellen Beobachtungen, insbesondere bezüglich des Auftretens von Schmelzresten am Kraterboden.

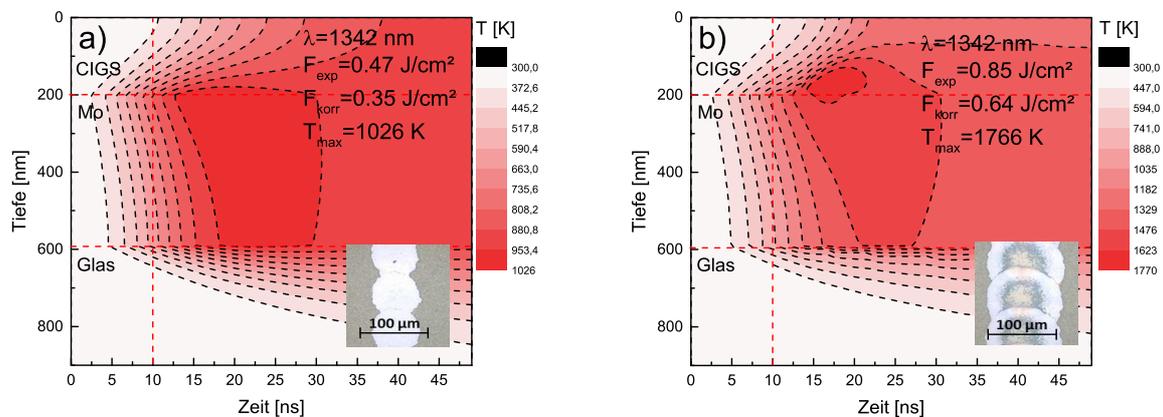


Abb. 4.55: Temperaturverteilungen im Pulszentrum für die für die Strukturierung von Probe 3a(CIGS_200nm) verwendeten Parameter (Wellenlänge 1342 nm). Ein Lift-Off war bereits bei einer Fluenz von $F_{korr} = 0,35 \text{ J/cm}^2$ ($F_{exp} = 0,47 \text{ J/cm}^2$) (a) zu beobachten, die erreichte Maximaltemperatur liegt unter über dem Schmelzpunkt von CIGS. Höhere Fluenzen führen wieder zur Absorption innerhalb der CIGS-Schicht (b).

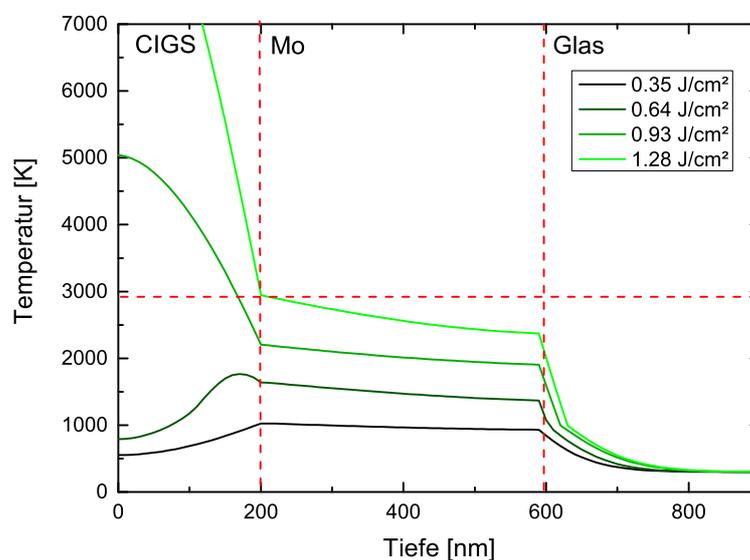


Abb. 4.56: Temperaturverteilungen im Pulszentrum für Probe 3a(CIGS_200nm) (Wellenlänge 1342 nm) für verschiedene Fluenzen zum Zeitpunkt der maximalen Temperatur. Mit zunehmender Fluenz wird oberhalb der Mo-Schicht im CIGS Energie eingebracht. Das Mo heizt sich nicht bis über Schmelztemperatur auf. Das Modell überschätzt hier die Temperaturen, da keine Ablation bzw. ein Verdampfen berücksichtigt wird.

Temperaturen am Kraterrand Es sollen nun noch die Temperaturen ermittelt werden, die unter Eingabe der Fluenzen, die am Kraterrand herrschten, auftreten. Für die Proben 1a(CIGS) und 3a(CIGS_200nm) wurden die für die Delamination am Kraterrand ermittelten Grenzfluenzen als Eingabe für die Modellrechnungen genutzt. Für die Probe 2a(CIGS_ZnO) konnte keine Grenzfluenz ermittelt werden, so dass für die einzelnen genutzten Pulsenergien jeweils die Fluenz am Kraterrand errechnet wurde und dann der kleinste, der größte und ein Mittelwert verwendet wurden. Tabelle 4.11 zeigt die Werte als Übersicht.

Abbildung 4.57 zeigt schließlich die ermittelten Temperaturen. Da für die Probe 2a(CIGS_ZnO) keine einzelne Grenzfluenz verwendet werden konnte, ergibt sich hier ein großer Bereich möglicher Temperaturen. Bei den anderen Proben resultiert der ermittelte Temperaturbereich aus der Unsicherheit der Eingabefluenzen. Die ermittelten Temperaturen liegen im Bereich der üblichen Abscheidetemperaturen von CIGS-Schichten bei Nutzung eines Koverdampfungsprozesses (rot eingezeichnet). Sämtliche Werte liegen unterhalb der CIGS-Schmelztemperatur, so dass ein Schmelzen von CIGS am Kraterrand ausgeschlossen werden kann. Die ermittelten Temperaturen stützen so die experimentell Ergebnisse, in denen am Kraterrand keine Schmelze beobachtet wurde. Die ermittelten Temperaturen liegen zudem unter der Temperatur von 1170 K, bei der ein Übergang von der Chalkopyritstruktur zur Zinkblendenstruktur stattfindet [Mat91].

Fluenzen am Kraterrand				
Probe	Wellenlänge λ [nm]	Mo Absorption A	Fluenz Laser F_{exp} [J/cm ²]	Fluenz korrigiert F_{korr} [J/cm ²]
1a(CIGS)	1064	0,61	$0,12 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$
1a(CIGS)	1342	0,38	$0,38 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,01$
2a(CIGS_ZnO)	1064	0,70	0,21 (min)	0,11 (min)
2a(CIGS_ZnO)	1064	0,70	0,11 (med)	0,06 (med)
2a(CIGS_ZnO)	1064	0,70	0,05 (max)	0,03 (max)
2a(CIGS_ZnO)	1342	0,43	0,45 (min)	0,20 (min)
2a(CIGS_ZnO)	1342	0,43	0,25 (med)	0,11 (med)
2a(CIGS_ZnO)	1342	0,43	0,05 (max)	0,02 (max)
3a(CIGS_200nm)	1064	0,61	$0,31 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,02$
3a(CIGS_200nm)	1342	0,38	$0,28 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$

Tab. 4.11: Werte für die Mo-Absorption und Fluenzen, die im Experiment am Kraterrand aufgetreten sind. Die korrigierten Fluenzen entsprechen wieder den Fluenzen, die nach Abzug der reflektierten Anteile als Eingabegröße für das Modell dienen.

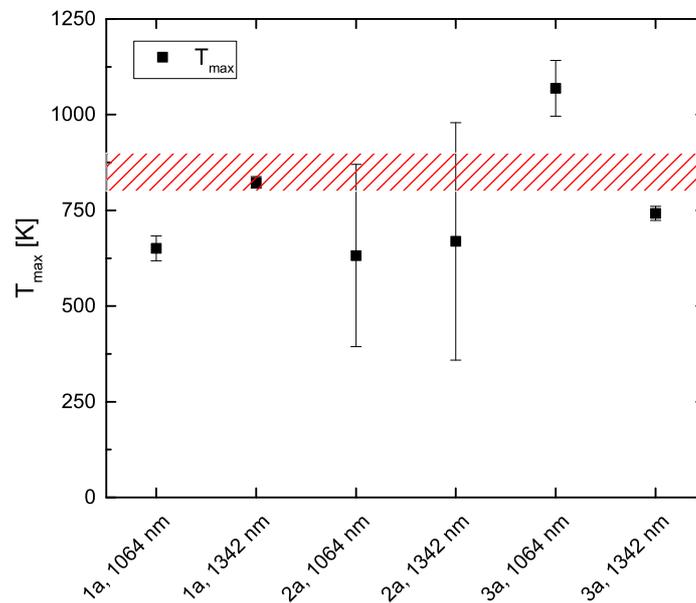


Abb. 4.57: Vergleich der im Modell ermittelten Maximaltemperaturen an den jeweiligen Kraterrändern. Zusätzlich eingezeichnet ist der Bereich der üblichen Abscheidetemperaturen (bei Koverdampfung) von CIGS-Schichten. Die auftretenden Temperaturen liegen im Bereich der Abscheidetemperaturen und weit unterhalb der CIGS-Schmelztemperatur.

Zusammenfassung der Simulationen ausgewählter Prozesse Bei der genutzten Wellenlänge von 1342 nm ähneln sich die Temperaturverteilungen aller drei Proben qualitativ. Wird die eingestrahelte Fluenz kontinuierlich erhöht, so findet ein Übergang von der Absorption durch das Mo zur Absorption im CIGS statt. Die Proben 2a(CIGS_ZnO) und 3a(CIGS_200nm) zeigten im Experiment jeweils einen erfolgten Lift-Off, der bei Fluenzen stattfand, die für einen Übergang zur CIGS-dominierten Absorption nicht ausreichten. Schlussfolgerung daraus ist, dass der hier stattfindende Lift-Off nicht durch ein Verdampfen der CIGS-Schicht hervorgerufen wird, sondern mechanische Prozesse wie die Relaxation der auftretenden Scherspannungen nach der Delamination der CIGS-Schicht vom Mo zur Ablation führen. Die Delamination der CIGS-Schicht erfolgt vor dem Erreichen ihrer Schmelztemperatur. Die Tatsache, dass bei den Proben 2a(CIGS_ZnO) und 3a(CIGS_200nm) kein teilweise erfolgter Lift-Off mit Aufwölbungen an den Grabenrändern aufgetreten ist, stützt diese These.

Auf den Grabenböden der Proben 2a(CIGS_ZnO) und 3a(CIGS_200nm) blieben dennoch Schmelzreste in Tropfenform zurück. Eine mögliche Ursache ist, dass die CIGS-Schicht auch nach der Delamination noch lokal Kontakt zur deutlich wärmeren (mit Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von CIGS) Mo-Schicht hat, was so an diesen Punkten zum Schmelzen führt. Probe 1a(CIGS) zeigte einen vollständigen Lift-Off erst nach dem Übergang zur CIGS-dominierten Absorption. Das Aufwölben der CIGS-Schicht und das Auftreten eines unvollständigen Lift-Offs,

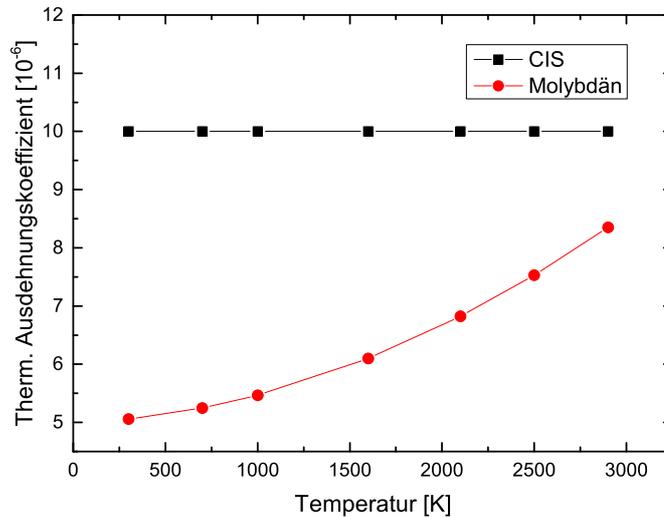


Abb. 4.58: Thermische Ausdehnungskoeffizienten von Mo und CIS im Temperaturbereich von 300 K bis 2900 K

stützen die Vermutung, dass der Ablationsprozess hier durch ein Verdampfen erfolgt. Eine Delamination der CIGS-Schicht findet nicht statt. Durch den während des Prozesses bestehenden vollflächigen Kontakt von CIGS mit dem wärmeren Mo erfolgt auch das Schmelzen auf der gesamten Kraterfläche.

Es lassen sich also zwei Prozesse unterscheiden, die zum Lift-Off der CIGS-Schicht führen, was die in Kapitel 4.3.5 getroffene Hypothese bestätigt. Einer ist hauptsächlich durch mechanische Spannungen getrieben, der andere erfolgt durch ein Verdampfen von Material und einem damit verbundenen explosiven Absprennen. Beide Prozesse lassen sich anhand der errechneten Temperaturverteilung im Schichtstapel unterscheiden. Die durch mechanische Spannungen getriebene Ablation zeigt ein Temperaturmaximum (kleiner als die Schmelztemperatur von CIGS) an der Oberfläche der Mo-Schicht. Delamination, die durch ein Verdampfen von Material getrieben wird, zeigt in der Temperaturverteilung deutlich höhere Temperaturen. Zudem liegt das Temperaturmaximum nun im CIGS, innerhalb von 200 nm oberhalb der Mo-Schicht.

4.4.8 Beitrag der Temperaturverteilung zum Delaminationsverhalten

Die am stärksten von der Erwärmung betroffenen Schichten, die Mo- und die CIGS-Schicht besitzen unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten. Für Mo sind temperaturabhängige Werte in der Literatur zu finden [Shi88]. Für CIGS fehlen Daten, allerdings wurden die Ausdehnungskoeffizienten für CuInSe_2 in mehreren Arbeiten untersucht [Pas14]. Es finden sich nur in einigen Arbeiten Daten zur Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten [Kis81], [Sch06],

[Pas14]. Die Werte zeigen eine schwache Temperaturabhängigkeit, so dass im Folgenden der Wert $\alpha_{th,CIGS} = 10 \cdot 10^{-6}$ verwendet wird. Abbildung 4.58 zeigt die Ausdehnungskoeffizienten von Mo und CIS im Temperaturbereich von 300 K bis 2900 K. Insbesondere im Bereich unterhalb der Schmelztemperatur von CIGS ist der Wert für Mo nahezu doppelt so groß. Es ist offensichtlich, dass, um eine vollständige Delamination der CIGS-Schicht vom Mo zu erreichen, das Lösen beider Schichten unterhalb des Schmelzpunktes von CIGS erfolgen muss.

In dieser Arbeit soll keine umfassende mechanische Simulation der thermischen Spannungen im Schichtsystem gegeben werden, jedoch lässt sich unter vereinfachenden Annahmen eine Abschätzung treffen. Betrachtet man das Schichtsystem Mo/CIGS als aus n Einzelschichten zusammengesetzt, so lässt sich jeder Einzelschicht n , je nachdem, ob sie dem CIGS oder dem Mo zugehörig ist, eine Temperatur und ein Ausdehnungskoeffizient zuordnen. Die Elastizitätsmoduli von Mo und CIGS sind mit $E_{Mo} = 329$ GPa [Far77] und $E_{CIGS} = 75$ GPa [Tin96] bekannt. Eine Schicht mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{Schicht}$, die um ΔT erwärmt wird, erfährt eine Dehnung

$$\varepsilon_{Schicht} = \alpha_{th,Schicht} \Delta T \quad (4.11)$$

Befindet sich die Schicht auf einem starren Substrat, so tritt in der Schicht die Spannung $\sigma_{Schicht}$ auf.

$$\sigma_{Schicht} = \frac{E_{Schicht}}{1 - \nu_{Schicht}} \cdot \varepsilon_{Schicht} \quad (4.12)$$

Dabei ist $E_{Schicht}$ der E-Modul der Schicht, $\nu_{Schicht}$ die Poissonzahl. Die Querkontraktion wird für die Abschätzung vernachlässigt, deshalb wird die Poissonzahl zu Null gesetzt. Es ergibt sich $\sigma_{Schicht} = E_{Schicht} \cdot \varepsilon_{Schicht}$. Wenn man nun annimmt, dass alle n Einzelschichten starr mit dem Substrat verbunden sind und keine Dehnung erfahren, kann man die durch die Erwärmung auftretenden Spannungen innerhalb der Teilschichten mit $\sigma_n = E_n \cdot \varepsilon_n$ bestimmen. Interessant ist der Unterschied der auftretenden Spannungen zwischen zwei aufeinander folgenden Teilschichten $\Delta\sigma_n = \sigma_{n+1} - \sigma_n$, insbesondere im Bereich der CIGS/Mo-Grenzfläche, da hier die Delamination für den Lift-Off stattfindet. Abbildung 4.59 zeigt die Abschätzung für Probe 1a(CIGS) bei einer Laserfluenz von $0,61$ J/cm². Deutlich zu sehen ist, dass der Unterschied der mechanischen Spannungen an der Grenzfläche CIGS/Mo deutlich größer ist, als in anderen Bereich des Schichtstapels. Zu berücksichtigen ist hier, dass die ermittelten Werte die real auftretende Spannung überschätzen, da die Schichten als starr betrachtet werden. Außerdem führt ein Schmelzen der Schicht zum Abbau der Spannungen.

Als Kennwert für den Vergleich der verwendeten Proben wird der Unterschied der Spannungen 100 nm oberhalb und 100 nm unterhalb der CIGS/Mo-Grenzfläche herangezogen. In Abbildung 4.60 werden diese Unterschiede an Modellrechnungen der Proben 1a(CIGS) und 2a(CIGS_ZnO) verglichen. Die verwendeten Fluenzen ($0,61$ J/cm² für Probe 1a(CIGS) und $0,51$ J/cm² für Probe 2a(CIGS_ZnO)) entsprechen denen, bei denen erstmals eine Änderung des Absorptionsverhaltens

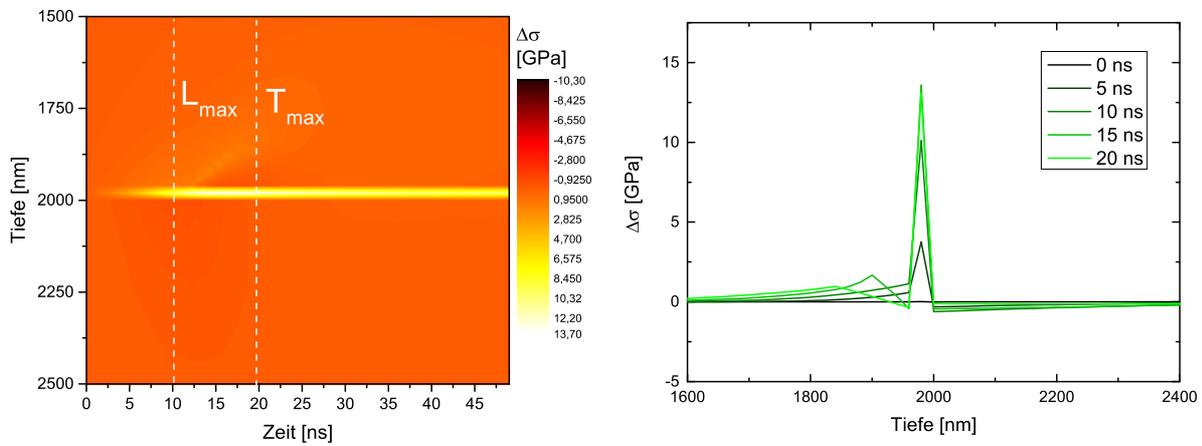


Abb. 4.59: Die Temperaturunterschiede und die Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten führen zu mechanischen Spannungen. Die Abschätzung (links) zeigt das Auftreten der Spannungen hauptsächlich an der CIGS/Mo-Grenzfläche (L_{max} und T_{max} sind die Zeiten des Maximums des Laserpulses und des Auftretens der maximalen Temperatur). Rechts dargestellt ist der Spannungsverlauf für ausgewählte Zeiten.

von der reinen Mo-Absorption zur Absorption im CIGS (durch die verringerte Bandlücke) stattgefunden hat.

Zunächst wachsen die Werte für $\Delta\sigma$ kontinuierlich an, wobei Probe 2 trotz kleinerer Fluenz und gleicher Absorption an der CIGS/Mo-Grenzfläche einen größeren Anstieg zeigt. Das Verhalten lässt sich durch die unterschiedlichen Dicken der Mo-Schicht erklären. In der deutlich dickeren Schicht von Probe 1a(CIGS) kann mehr Energie deponiert werden, was zu einer langsameren Erwärmung führt. Ein kleinerer Temperaturunterschied zwischen Mo und CIGS führt dann zu kleineren Unterschieden in der auftretenden mechanischen Spannung. So zeigt Probe 2a(CIGS_ZnO) bei 10 ns einen um etwa ein Drittel höheren Spannungsunterschied als Probe 1a(CIGS). Zu beachten ist, dass der Graph bei Erreichen der CIGS-Schmelztemperatur seine Gültigkeit verliert. Aus den Untersuchungen der CIGS/Mo-Grenzfläche ist bekannt, dass Probe 1a(CIGS) zudem eine um den Faktor 1,4 größere maximale Scherspannung aufweist.

Es tragen also zwei Effekte dazu bei, dass eine Delamination vor dem Übergang von der Mo-Absorption zur CIGS-Absorption, unwahrscheinlicher wird. Das sind die größere Haftfestigkeit und die dickere Mo-Schicht, die durch ihre Eigenschaft als Wärmesenke die maximal auftretenden mechanischen Spannungen verringert.

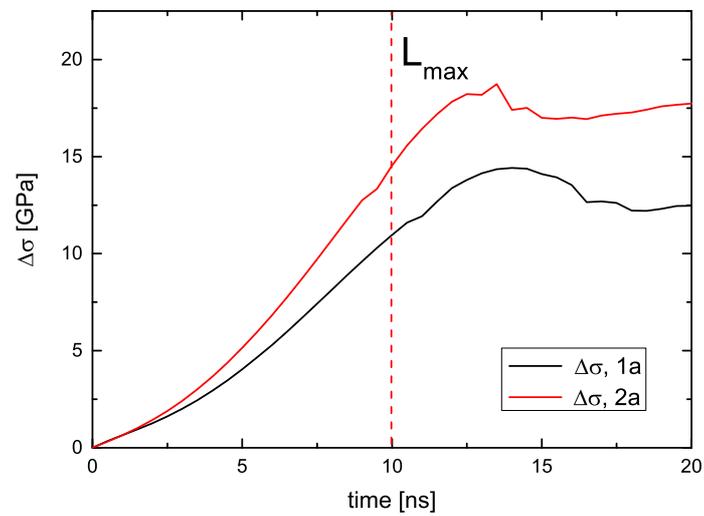


Abb. 4.60: Vergleich der Spannungsunterschiede zwischen Mo und CIGS für die Probe 1a(CIGS) und 2a(CIGS_ZnO). Probe 2a(CIGS_ZnO) zeigt einen deutlich größeren Unterschied, was kombiniert mit der geringeren Grenzflächenhaftung, die für diese Probe bestimmt wurde, eine Delamination vor dem Anschmelzen der CIGS-Schicht begünstigt.

5 Diskussion

5.1 Mechanismus des Lift-Off-Prozesses

Sowohl im Experiment als auch in der Simulation lassen sich drei grundlegend phänomenologisch verschiedene Resultate beobachten. In Abbildung 5.1 werden die drei Varianten gegenüber gestellt.

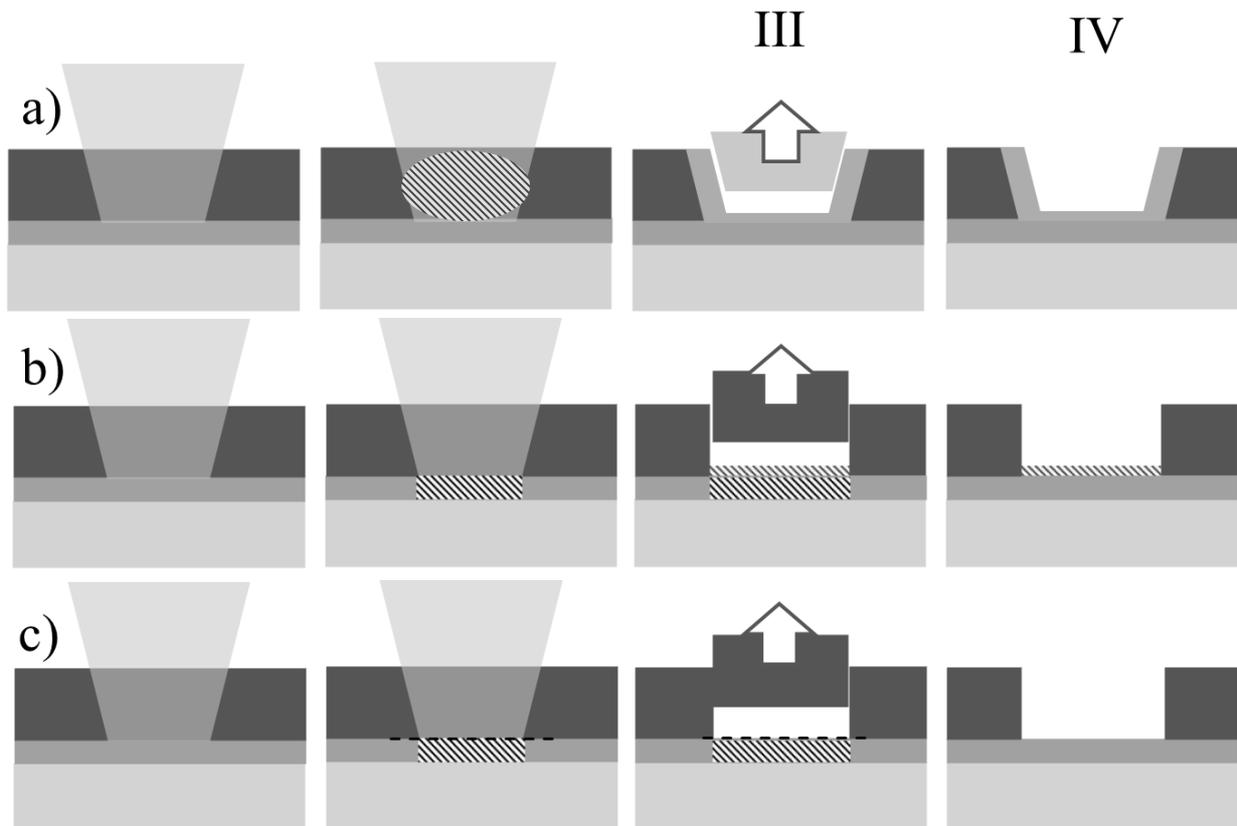


Abb. 5.1: Überblick über die beobachteten Abtragsmechanismen. a) Abtrag ohne Lift-Off. Absorption in der CIGS-Schicht (II) führt zum Schmelzen bzw. Verdampfen (III). Es bleiben Schmelzreste an Grabenboden und Grabenrändern zurück (IV). b) Lift-Off ohne Delamination, die Mo-Schicht wird erwärmt (II), durch Wärmeleitung erhitzt sich das CIGS nahe der CIGS/Mo-Grenzfläche bis es hochabsorbierend wird. Eine Verdampfung führt zum Lift-Off (III). Es bleiben Schmelzreste am Grabenboden zurück (IV). c) Lift-Off mit Delamination, die Mo-Schicht wird erwärmt, thermische Spannungen verursachen die lokale Delamination der CIGS-Schicht vom Mo (II), die Schicht wird entfernt (III). Es bleiben keine Schmelzreste an Grabenboden und Grabenrändern zurück (IV).

In a) findet kein Lift-Off statt, dieser Prozess entspricht dem direkten Abtrag. Die CIGS-Schicht wird vom Laser bestrahlt (I), erwärmt sich (II) und durch Schmelzen bzw. Verdampfen wird das Material abgetragen (III). Zurück bleiben Schmelzreste auf dem Kraterboden und an den Kraterkanten (IV).

b) und c) zeigen jeweils einen Lift-Off-Prozess. Die Mechanismen, die zum Lift-Off führen, unterscheiden sich bezüglich des Ablationsvorgangs. In b) heizt die eingestrahelte Laserenergie das Mo auf (I und II). Durch den kontinuierlich bestehenden Kontakt zwischen CIGS und Mo, heizt sich das CIGS-Material nahe dem Mo durch Wärmeleitung auf, bis es hochabsorbierend wird, was dazu führt, dass dann Absorption nur noch im CIGS stattfindet. Die dabei erreichten Temperaturen steigen lokal schnell an, so dass ein Schmelzen und Verdampfen von Material möglich wird (III). Das Schmelzen bzw. Verdampfen findet nur nahe dem Mo statt, da die Wärmeleitung innerhalb der CIGS-Schicht so gering ist, dass sich andere Bereiche nicht oder nur kaum erwärmen. Das heißt, ein Lift-Off kann trotzdem stattfinden. In diesem Fall bleiben jedoch Schmelzreste als geschlossene Fläche am Kraterboden zurück (IV).

In c) erreicht die Temperatur im CIGS nicht die Schwelle, die dazu führt, dass es für Laserstrahlung mit Wellenlängen oberhalb der entsprechenden Bandlückenenergie hochabsorbierend wird. Bereits davor findet die Delamination an der CIGS/Mo-Grenzfläche statt (II). Der Vorgang beinhaltet also kein explosives Verdampfen von CIGS-Material. In diesem Fall würden Reste von Schmelze am Kraterboden zurückbleiben.

Es kann nicht abschließend gesagt werden, welcher Vorgang letztendlich zur Entfernung des delaminierten Bereiches führt. In Frage kommt, dass die Delamination ruckartig erfolgt. Da sich die Mo-Schicht durch die Temperaturerhöhung ausgedehnt hat, würde eine Delamination der CIGS-Schicht zu einer Aufwölbung der äußeren Bereiche führen. Erfolgt diese Aufwölbung ruckartig, so kann die CIGS-Schicht unter der Bedingung der vollständigen Delamination entfernt werden (III). Weiterhin ist möglich, dass bereits vor Erreichen der CIGS-Schmelztemperatur Se und In in die Gasphase übergeht und so für einen erhöhten Dampfdruck an der Grenzfläche sorgen, welcher die Ablation verursacht. Schmelzreste befinden sich in diesem Fall nicht auf dem Kraterboden (IV). Abbildung 5.2 stellt nochmals exemplarisch experimentell erzielte Ergebnisse mit den entsprechenden durch die Simulation ermittelten Temperaturverteilungen gegenüber.

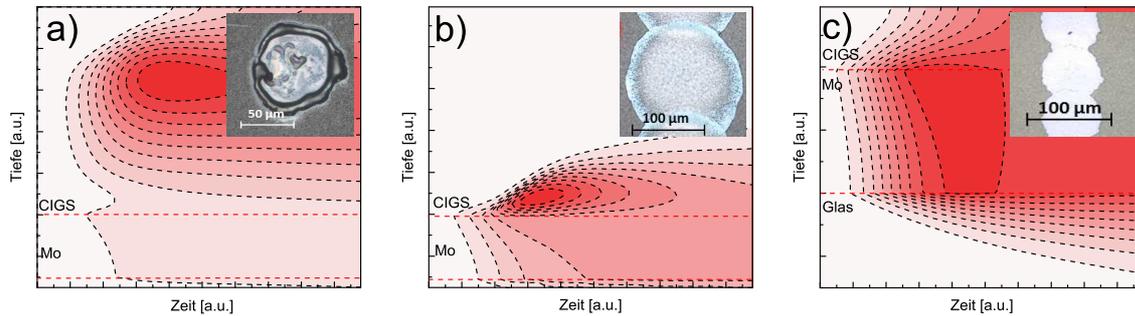


Abb. 5.2: Phänomenologisch sind im Experiment und in der Simulation drei unterschiedliche Resultate zu beobachten: a) Absorption in der CIGS-Schicht (kein Lift-Off), b) Lift-Off ohne Verdampfen von CIGS (Delamination vor dem Abtrag), c) Lift-Off durch Verdampfen von CIGS (keine Delamination vor dem Abtrag)

5.2 Einfluss der Schicht- und Grenzflächeneigenschaften auf den Lift-Off-Prozess

Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen und den Simulationen, die durchgeführt wurden, können die wesentlichen Einflussparameter, die die Temperaturen im Schichtstapel und so den Lift-Off-Prozess beeinflussen, benannt und beschrieben werden. Es handelt sich um

- Zusammensetzung der CIGS-Schicht, Verhältnis $[Ga]/([In]+[Ga])$
- $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Verhältnis an der Grenzfläche CIGS/Mo
- Dicke des Mo-Rückkontaktes
- Grenzflächenhaftung CIGS/Mo
- Absorptionsverhalten an der Grenzfläche CIGS/Mo
- Einfluss der Anwesenheit eines ZnO-Frontkontaktes
- Dicke des über dem Mo liegenden Schichtstapels

Im Folgenden werden diese prozessrelevanten Eigenschaften bezüglich ihres Einflusses auf den Lift-Off-Prozess diskutiert.

5.2.1 Bedeutung des $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ -Verhältnisses und der Laserwellenlänge

Der Einfluss des $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ -Verhältnisses und der Laserwellenlänge werden gemeinsam diskutiert, da beide Eigenschaften über die durch die Bandlücke bestimmte Absorption direkt miteinander zusammenhängen. Da CIGS-Solarzellen durch ihre Gradierung auch nur lokal vorhandene Bereiche mit einer Bandlücke kleiner als die Photonenenergie der verwendeten Laserstrahlung aufweisen können, wird zunächst der Einfluss solcher Bereiche diskutiert.

In Kapitel 4.1.2 wurde gezeigt, dass abhängig von der Probenzusammensetzung Strahlung anteilig durch die CIGS-Schicht transmittiert werden kann. Diese Beobachtung berücksichtigt jedoch nicht, dass sich das Absorptionsverhalten durch eine Temperaturerhöhung in der Schicht ändert. In Abbildung 5.3 sind die Temperaturverteilungen zweier Modellsysteme mit unterschiedlichem $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ -Profil gezeigt. Die Zusammensetzung unterscheidet sich hier nur durch einen vertikalen Versatz des gesamten Gradierungsprofils, der dazu führt, dass in einem Modellsystem (a) innerhalb der CIGS-Schicht ein Bereich zu finden ist, der Strahlung absorbiert. In Modellsystem (b) findet keine Absorption statt. Die Fluenz betrug $0,4 \text{ J/cm}^2$ bei einer Wellenlänge von 1064 nm. Der Anteil der Strahlung, der bei 300 K von einer solchen Schicht transmittiert wird, wurde mit dem optischen Modell aus 4.1.2 errechnet und beträgt etwa 60 %. Dieser Wert sinkt jedoch schnell ab, wenn sich die CIGS-Schicht lokal erwärmt, da dann durch die Bandlückenverkleinerung der Absorptionskoeffizient steigt.

Diese Änderung des Absorptionsvermögens führt in der Modellrechnung in grundlegend unterschiedlichen Temperaturverteilungen. Während ohne Absorption innerhalb der CIGS-Schicht die Energie hauptsächlich an der Grenzfläche CIGS/Mo absorbiert wird, verbleibt im anderen Fall ein großer Teil der Energie im CIGS.

Deutlicher wird das Verhalten, wenn die Temperaturverteilung bezüglich der Zeit differenziert wird, so dass die Änderungsrate der Temperatur sichtbar wird. c) und f) in Abbildung 5.3 zeigen die Änderungsraten für beide Modellsysteme. Zu sehen ist, dass in c) zu Beginn des Pulses eine Absorption im CIGS und an der Grenzfläche CIGS/Mo stattfindet. Bei etwa 8 ns steigt die Änderungsrate der Temperatur im CIGS lokal an. Ursprung des Anstieges ist der Bereich in der Mitte der Schicht, der bereits einen Teil der Energie absorbiert hat. Gut zu sehen ist, dass mit diesem Anstieg unterhalb des hochabsorbierenden Bereiches die Änderungsrate absinkt. Das heißt, dass hier ein Abschattungseffekt auftritt, der die Transmission zur CIGS/Mo-Grenzfläche verhindert. Im Zuge dessen sinkt die Temperatur im Mo noch während des Pulses wieder ab. In f) tritt durch die temperaturabhängige Änderung der Bandlücke ebenfalls lokal ein Übergang zu hoher Absorption auf. Da bei einer für 1064 nm transparenten Schicht die Erwärmung der CIGS-Schicht nur durch Wärmeleitung stattfindet, liegt der Ursprung des hochabsorbierenden Bereiches an der CIGS/Mo-Grenzfläche. Der Bereich hoher Absorption verlagert sich in beiden Fällen im Verlauf der Pulsdauer in Richtung der Probenoberfläche.

Als Schlussfolgerung hieraus kann gezogen werden, dass auch lokal stark begrenzte Bereiche, in denen die Bandlücke so klein ist, dass Absorption innerhalb der CIGS-Schicht stattfindet, dafür sorgen, dass Energie hauptsächlich in das CIGS eingetragen wird und ein Schmelzen hervorgerufen wird. Die im Modellsystem erreichten Maximaltemperaturen liegen weit oberhalb der Schmelztemperatur von CIGS.

Der Einfluss der Wellenlänge kann nicht losgelöst von der Schichtzusammensetzung betrachtet werden. Eine größere Wellenlänge hat in Bezug auf das Absorptionsverhalten denselben Effekt wie ein kleinerer Anteil an In in der Schicht. Durch die geeignete Wahl der Wellenlänge kann somit Absorption im CIGS vermieden werden, so dass die Laserenergie die Grenzfläche CIGS/Mo erreicht. Ab 1220 nm ist CIGS unabhängig von seiner Zusammensetzung transparent. Die Nutzung der Wellenlänge 1342 nm ist eine geeignete Alternative, da das CIGS zum einen transparent ist, zum anderen ist der Effekt der Absorption durch freie Ladungsträger im ZnO noch nicht zu groß. Die Wellenlänge beeinflusst zusätzlich die Absorption an der Grenzfläche CIGS/Mo. Da die Reflektivität von Mo und auch der CIGS/Mo-Grenzfläche mit zunehmender Wellenlänge steigt, sind die benötigten Fluenzen bei 1342 nm höher als bei 1064 nm. Da eine direkte Absorption bei 1342 nm erst bei einer kleineren Bandlücke als bei 1064 nm möglich wird, tritt ein Effekt wie in Abbildung 5.3 e) später ein.

Die CIGS-Schicht selbst beeinflusst also durch ihre Zusammensetzung, das heißt durch das Verhältnis $[Ga]/([In]+[Ga])$ den Ablauf des Laserprozesses entscheidend. Um einen Lift-Off-Prozess erfolgreich durchzuführen, muss die CIGS-Schicht zwingend transparent für die verwendete Laserstrahlung sein, da auch kleine Bereiche innerhalb der Schicht mit erhöhter Absorption zum Schmelzen führen. Auch wenn Transmissionsmessungen bei 1064 nm zeigen, dass nur ein kleiner Teil der Strahlung absorbiert wird, muss berücksichtigt werden, dass die Strahlungsintensität bei einer Transmissionsmessung nicht ausreicht, um das Material signifikant zu erwärmen, und so die Bandlücke gemäß Varshni [Var67] zu verkleinern.

Bei hohen Energiedichten, wie sie bei der Laserstrukturierung auftreten, erwärmt sich das Material auch, wenn nur ein kleiner Teil der einfallenden Strahlung absorbiert wird. Es tritt dann eine positive Rückkopplung auf: Ein absorbierender Bereich erhitzt sich und durch Wärmeleitung seine unmittelbare Umgebung, was in der Folge wieder zu erhöhter Absorption führt. Diese Absorption sorgt dafür, dass keine Strahlung zur Grenzfläche CIGS/Mo durchdringen kann. Delamination und Lift-Off bleiben aus.

Die minimalen $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Verhältnisse aktueller Hocheffizienzellen betragen 0,2 bis 0,3 [Jac15]. Bei 1064 nm findet im CIGS bis zum einem $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Verhältnis von 0,25 eine Absorption statt, so dass für die industrielle Anwendung nur die Wellenlänge 1342 nm in Frage kommt. Der Einfluss der CIGS-Schicht lässt sich auch auf die Nutzung von kürzeren Laserpulsen übertragen. Hier kann es durch die hohen Intensitäten zusätzlich noch zu nichtlinearen Absorptionseffekten kommen, die Bedingung der Transparenz im linearen Absorptionsregime bleibt jedoch bestehen.

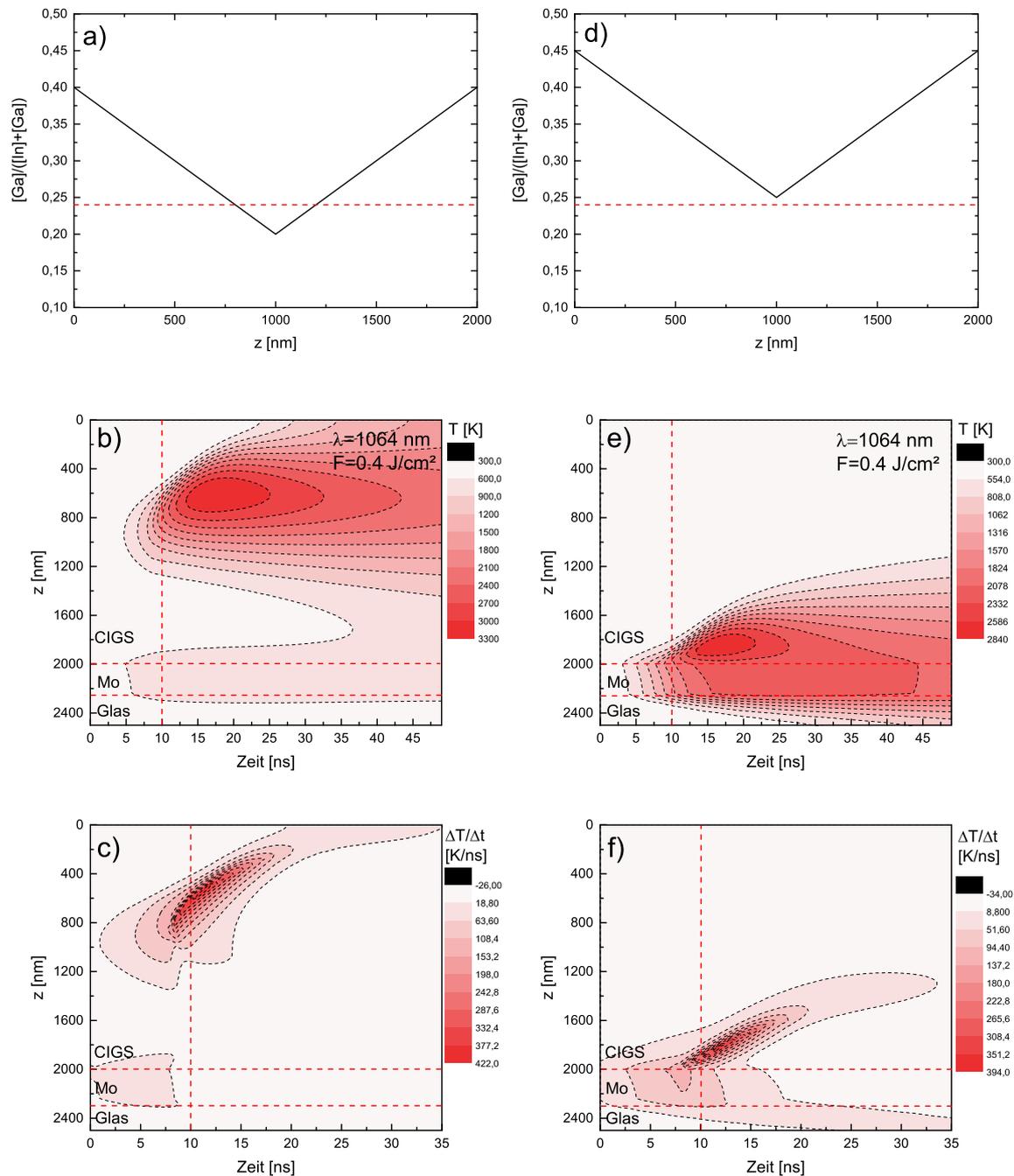


Abb. 5.3: Vergleich zweier Modellsysteme mit unterschiedlicher Gradierung. Das $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Profil ist jeweils in den Graphen a) und d) zu sehen. Befindet sich innerhalb der CIGS-Schicht ein Bereich mit hoher Absorption, ändert sich das Absorptionsverhalten grundlegend. In e) ist eine Transmission zur Grenzfläche CIGS/Mo möglich, in b) wird nur anfangs Strahlung bis zur CIGS/Mo-Grenzfläche transmittiert. c) und f) zeigen die Ableitungen der Temperatur bezüglich der Zeit. In c) führt die Bandlückenverkleinerung zu einer Abschattung, so dass die Grenzfläche CIGS/Mo keiner Strahlung mehr erreicht.

5.2.2 [Ga]/([In]+[Ga])-Verhältnis an der Grenzfläche CIGS/Mo

Das [Ga]/([In]+[Ga])-Verhältnis an der Grenzfläche CIGS/Mo bestimmt, wann der Übergang von der Mo-dominierten Absorption zur CIGS-dominierten Absorption stattfindet. Bei 1342 nm hat das Verhältnis eine untergeordnete Bedeutung, da hier durch die kleinere Photonenenergie von 0,92 eV der Übergang zum CIGS-dominierten Absorptionsverhalten nur bei sehr In-reichen Schichten ($[Ga]/([In]+[Ga]) < 0,07$) stattfindet.

Bei 1064 nm findet der Übergang zum CIGS-dominierten Absorptionsverhalten bis zum einem [Ga]/([In]+[Ga])-Verhältnis von 0,46 vor Erreichen der Schmelztemperatur von CIGS statt, wenn man eine Änderung der Bandlücke von 0,14 eV/1000 K zu Grunde legt. Das erklärt das Auftreten von deutlich mehr CIGS-Schmelze bei dieser Wellenlänge. Das Aufschmelzen findet dann deutlich früher im Prozess statt, da weniger Energie durch Wärmeleitung in die CIGS-Schicht übertragen werden muss. Dieses Verhalten hat wiederum Auswirkungen auf die Wahrscheinlichkeit, mit der eine vollständige Delamination vor dem Schmelzen eintritt, die so bei einer Wellenlänge von 1064 nm unwahrscheinlicher ist als bei 1342 nm.

Bei 1342 nm muss das [Ga]/([In]+[Ga])-Verhältnis kleiner als 0,08 sein, um vor dem Schmelzen in das CIGS-dominierte Absorptionsverhalten zu wechseln. Das [Ga]/([In]+[Ga])-Verhältnis hat üblicherweise sein Minimum innerhalb der CIGS-Schicht, zur Vorderseite und zur Rückseite hin steigt es an, da diese Gradierung die Effizienz erhöht [Glo05], [Lun05], [Dul00]. Kann Laserstrahlung den Rückkontakt erreichen, so ist prinzipiell mit beiden Wellenlängen ein Lift-Off möglich. Die Wellenlänge 1342 nm ist dennoch vorzuziehen, da mit einem späteren Schmelzen an der CIGS/Mo-Grenzfläche zu rechnen ist.

5.2.3 Grenzflächenhaftung CIGS/Mo

Da die Delamination der CIGS-Schicht vom Mo-Rückkontakt Voraussetzung für das Erfolgen des Lift-Offs ist, ist die Grenzflächenhaftung, insbesondere die maximale Scherspannung ein weiterer Schlüsselparameter. Je kleiner die maximale Scherspannung, die für eine Delamination benötigt wird, ist desto wahrscheinlicher ist ein Lift-Off, ohne oder nur mit wenigen Schmelzresten am Kraterboden. Ein Ausbleiben der Delamination kann trotzdem zu einem Lift-Off führen, jedoch ist der Mechanismus, der zur Entfernung der CIGS-Schicht führt, dann verdampfungsgetrieben, was bedeutet, dass am Kraterboden deutlich mehr Schmelze zurückbleibt. Im Experiment zeigte Probe 1a (die Probe mit der höchsten maximalen Scherspannung), dieses Verhalten. Zu bemerken ist, dass die MoSe₂-Schicht offenbar keinen Einfluss auf die Grenzflächenhaftung hat. Die Tatsache, dass das MoSe₂ beim mechanischen Entfernen immer am Mo haften bleibt, stützt diese These.

5.2.4 Dicke des Mo-Rückkontaktes

Die Dicke der Mo-Schicht beeinflusst die Temperatur, die an der Grenzfläche CIGS/Mo beim Bestrahlen mit einer bestimmten Fluenz erreicht wird. Auf Grund der im Vergleich hohen Wärmeleitfähigkeit des Mo, stellt sich innerhalb der Schicht während der Pulsdauer ein weitgehend homogenes Temperaturprofil normal zur Probenoberfläche ein. Die eingestrahlte Energie verteilt sich also gleichmäßig über die Tiefe der Mo-Schicht. Das heißt, dass die innerhalb der Schicht eingetragene Wärme, die zum Erreichen einer bestimmten Temperatur notwendig ist, direkt proportional zur Schichtdicke ist. Ein Teil der Energie wird durch Wärmeleitung an das darunter liegende Glas und an die CIGS-Schicht darüber abgegeben. Dieser Teil ist jedoch deutlich kleiner, da sowohl CIGS als auch Glas deutlich kleinere Wärmeleitung als Mo aufweisen. Der Bereich, der nahe am Mo liegt, heizt sich auf, die Wärme kann jedoch nur langsam abgeführt werden.

Das Verhalten lässt sich an einer Modellrechnung leicht verdeutlichen. Abbildung 5.4 (links) zeigt das Verhältnis der errechneten Temperaturen jeweils in einem Abstand von 100 nm von der CIGS/Mo-Grenzfläche im CIGS und im Mo. Es wurde darauf verzichtet, hier die bereits verwendete Abschätzung der mechanischen Spannungen zu zeigen, da sich der Spannungszustand mit dem Schmelzen der CIGS-Schicht stark ändert. Allerdings ist offensichtlich, dass eine Delamination der CIGS-Schicht vom Mo, umso wahrscheinlicher wird, je größer der Temperaturunterschied zwischen beiden Schichten ist. Als Modellprobenparameter wurde ein konstantes Verhältnis $[Ga]/([In]+[Ga])$ von 0,3 und eine Absorption am Mo von 0,44 gewählt. Die Wellenlänge betrug 1342 nm bei einer Fluenz von $0,4 \text{ J/cm}^2$. Die Dicke der Mo-Schicht wurde von 200 nm bis 1000 nm variiert. Mit abnehmender Mo-Schichtdicke vergrößert sich das Temperaturverhältnis von etwa 1,3 auf 1,7. Im rot gekennzeichneten Bereich setzt das Schmelzen der CIGS-Schicht ein. Dann wird der größte Teil der Strahlung bereits im CIGS absorbiert und kann die Mo-Schicht nicht mehr erreichen. Das Temperaturverhältnis sinkt dann rapide ab, da nun auch die CIGS-Schicht erwärmt wird, bis sie eine höhere Temperatur als das Mo hat. Ab einer Zeit von 20 ns gleichen sich die Temperaturen an, das Temperaturverhältnis geht gegen eins.

Eine weitere Variante, vor dem Schmelzen im Mo eine hohe Temperatur zu erzeugen, besteht in der Erhöhung der Pulsenergie bzw. der Fluenz. Abbildung 5.4 zeigt am selben Modellsystem die Variation der Fluenzen von $0,4 \text{ J/cm}^2$ bis $0,8 \text{ J/cm}^2$. Es lassen sich zwei Effekte beobachten. Zum einen steigt das Temperaturverhältnis wie erwartet an, bleibt jedoch unter den Werten, die bei dünneren Mo-Schichten erzielt wurden. Zum anderen setzt mit zunehmender Fluenz das Schmelzen der CIGS-Schicht (gekennzeichnet durch den Abfall des Verhältnisses) eher ein. Bei $0,4 \text{ J/cm}^2$ bleibt die Bandlückenenergie im CIGS oberhalb der Photonenenergie bei 1342 nm, so dass keine starke Absorption auftritt. Mit zunehmender Zeit gleichen sich die Temperaturen von CIGS und Mo wieder an. Erfolgt ein Lift-Off innerhalb der Laserpulsdauer, so trifft die Strahlung der verbleibenden Pulsdauer dann auf die freigelegte Mo-Schicht. Nutzt man hohe Fluenzen, führt das zu einer Schädigung des Rückkontaktes. Im Experiment war das Verhalten bei der Prozessierung von Probe 3a mit Laserpulsen der Wellenlänge 1342 nm gut zu beobachten.

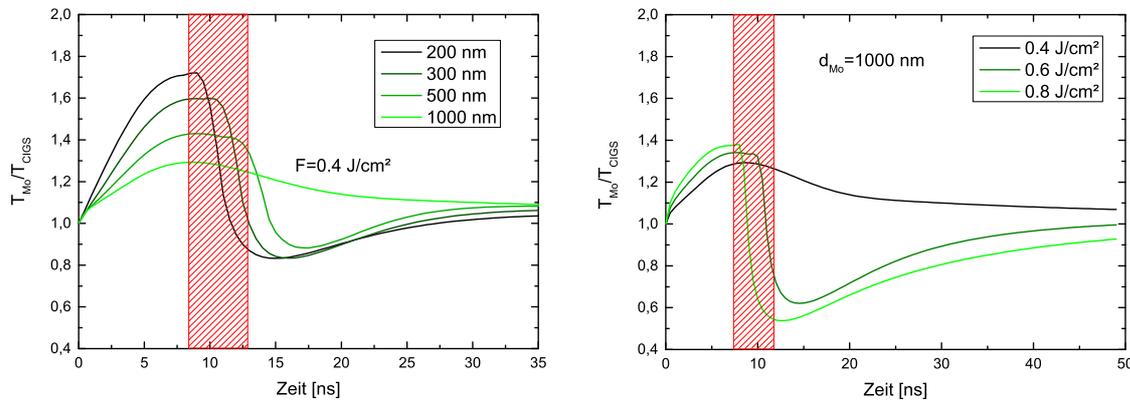


Abb. 5.4: Verhältnis der Temperaturen von CIGS und Mo, jeweils im Abstand von 100 nm von der CIGS/Mo-Grenzfläche (links). Dünnere Mo-Schichten führen zu größeren Temperaturunterschieden und begünstigen die Delamination. Eine Erhöhung der Fluenz erhöht den Temperaturunterschied ebenfalls, jedoch bleiben die Temperaturunterschiede kleiner als im Modellsystem mit dünnen Mo-Schichten (rechts).

Schlussfolgerung ist, dass für einen Lift-Off dünne Mo-Schichten und die Nutzung geringer Fluenzen günstig sind. Bei der Herstellung von CIGS-Solarzellen, bei denen das für hohe Effizienzen notwendige Natrium aus dem Glas durch den Rückkontakt diffundiert, spielt die Dicke des Mo-Rückkontaktes auf zweierlei Weise eine Rolle. Je dicker die Schicht, desto weniger Natrium kann in die CIGS-Schicht diffundieren, was zu niedrigeren Wirkungsgraden führt. Die Natriumdifffusion ist jedoch nicht nur von der Dicke abhängig. Durch das Aufbringen von Mo-Doppel- oder Dreifachschichten lässt sich das Diffusionsverhalten beeinflussen [Yoo10]. Zu dünne Mo-Schichten erhöhen den Serienwiderstand der Zelle, so dass der Rückkontakt nicht beliebig dünn sein kann. Bezogen auf hohe Zelleffizienzen gute Ergebnisse werden mit Dicken von bis zu 200 nm bis 300 nm erzielt [KS09]. Für Laserstrukturierung mittels Lift-Off-Prozessen bedeutet das, dass die vorteilhaften, geringen Mo-Dicken den industriellen Anforderungen nicht widersprechen.

5.2.5 Absorptionsverhalten an der Grenzfläche CIGS/Mo

Das Absorptionsverhalten bzw. die Reflektivität an der Grenzfläche CIGS/Mo bestimmt direkt, welcher Anteil der einfallenden Strahlung vom Mo absorbiert wird. Hier unterscheiden sich die Werte für die beiden genutzten Wellenlängen, da die Mo-Reflektivität bei 1342 nm höher ist. Außerdem zeigten die verwendeten Proben selbst Unterschiede im Absorptionsvermögen des Mo. Abbildung 5.5 zeigt Modellrechnungen für verschiedene Absorbanzen ($A_{Mo} = 0,2$, $A_{Mo} = 0,4$ und $A_{Mo} = 0,6$). Dargestellt ist wieder jeweils das Verhältnis der ermittelten Temperaturen, die 100 nm oberhalb und unterhalb der CIGS/Mo-Grenzfläche auftreten. Die gewählten Parameter des Modellsystems sind wieder $[Ga]/([In]+[Ga]) = 0,3$, $d_{Mo} = 300 \text{ nm}$. Die Fluenz betrug $0,4 \text{ J/cm}^2$ bei 1342 nm. Ein hohes Absorptionsvermögen der Mo-Schicht führt zu größeren Temperaturunter-

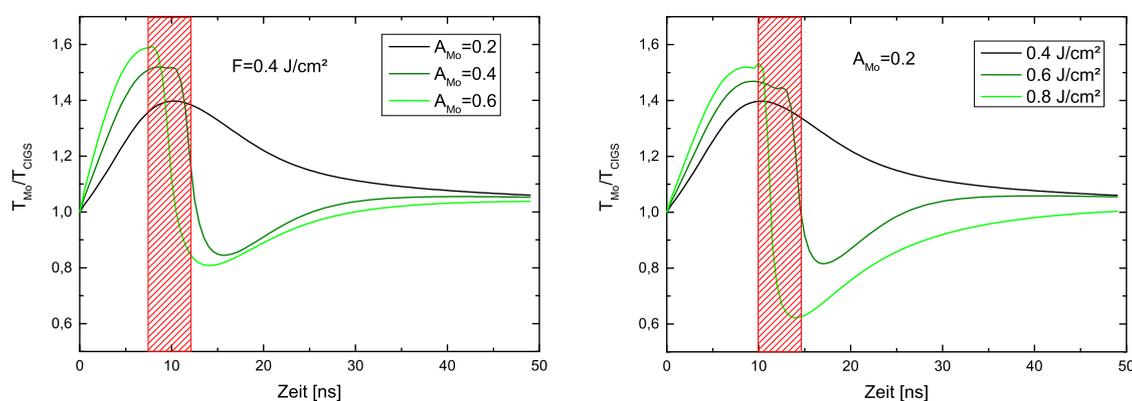


Abb. 5.5: Mit zunehmendem Absorptionsvermögen der Mo-Schicht nimmt der Temperaturunterschied zwischen CIGS und Mo zu (links). Eine geringe Mo-Absorption lässt sich zum Teil durch Erhöhung der Fluenz ausgleichen (rechts).

schieden zwischen Mo und CIGS, was für eine Delamination vorteilhaft ist. Offensichtlich ist, dass bei steigender Mo-Reflektivität ohne Fluenzänderung die erreichte Temperatur im Mo sinkt. Eine Erhöhung der Fluenz kann diesen Effekt zum Teil ausgleichen, allerdings bleibt der Temperaturunterschied zwischen Mo und CIGS unter dem, der bei hoher Mo-Absorption erreicht wird. Für CIGS-Solarzellen, insbesondere für ultradünne Absorber ist ein hohes Absorptionsvermögen der Mo-Schicht von Nachteil, da verhindert wird, dass einfallendes Licht den Absorber ein zweites Mal durchlaufen kann. Das heißt also, dass hier die Eigenschaften, die positiv für die Zelleffizienz sind und die, die einen Lift-Off-Prozess begünstigen diametral gegenüberstehen. Da eine Erhöhung der Fluenz eine hohe Mo-Reflektivität zum Teil ausgleichen kann, können Lift-Off-Prozesse trotzdem erzeugt werden. Ein perfekter Reflektor an der Rückseite jedoch, würde einen Lift-Off verhindern.

5.2.6 Einfluss der ZnO-Schicht

Die ZnO-Schicht trägt auf zweierlei Weise zur Beeinflussung des Lift-Off-Prozesses bei. Als erster Punkt sei die Absorption im infraroten Wellenlängenbereich genannt. Bei 1064 nm und insbesondere bei 1342 nm wird (abhängig von der Dotierung der ZnO-Schicht) durch freie Ladungsträger ein Teil der Strahlung absorbiert, welcher dann nicht mehr für den Lift-Off zur Verfügung steht. Durch die Absorption erwärmt sich ebenfalls die ZnO-Schicht. Wird nun die CIGS-Schicht nahe der ZnO/CdS/CIGS-Grenzflächen erwärmt, so kann es auch hier zur Ausbildung eines hochabsorbierenden Bereiches kommen, insbesondere, wenn die Wellenlänge 1064 nm genutzt wird. Eine weitere Einflussgröße ist die Dicke der Schicht. Sie hat Einfluss auf das Delaminationsverhalten und wird im Folgenden zusammen mit der Dicke der CIGS-Schicht diskutiert.

5.2.7 Dicke des über dem Mo liegenden Schichtstapels

Neben der Grenzflächenhaftung beeinflusst die Dicke des Stapels über dem Mo den Lift-Off Prozess. Im Detail wurde diese Abhängigkeit in dieser Arbeit nicht untersucht, es sollen aber trotzdem mögliche Effekte genannt werden. Je dicker der Stapel über dem Mo, desto größer muss die Energie sein, die aufgebracht werden muss, um den delaminierten Bereich herauszubrechen. Es ist also davon auszugehen, dass dünnere Schicht eines Materials besser entfernt werden können als dickere. Im Experiment zeigt die dünnste Schicht 200 nm (Probe 3a) die kleinsten möglichen Flächen, auf der der Lift-Off stattgefunden hat.

5.2.8 Einfluss von Dauer und zeitlicher Form des Laserpulses

Neben den Probeneigenschaften beeinflusst die Form des Laserpulses selbst die Temperaturverteilung, die im Schichtstapel erzielt wird. Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse wurden ausschließlich mit Gaußpulsen der Pulslänge 10 ns erzielt. Es sollen nun dennoch die Auswirkungen eines Rechteckpulses und der Wahl kürzerer Pulsdauern (im ns-Bereich) diskutiert werden.

Abbildung 5.6 zeigt die Temperaturunterschiede zwischen CIGS und Mo, jeweils im Abstand von 100 nm von der Grenzfläche, wenn die Pulsdauer bzw. die Pulsform variiert wird. Als Modellsystem diente eine 2000 nm dicke CIGS-Schicht mit konstantem Verhältnis $[Ga]/([In] + [Ga]) = 0,3$ auf 500 nm Mo mit einer Absorbanz von $A_{Mo} = 0,4$. Die Fluenz betrug $0,35 \text{ J/cm}^2$ bei einer Wellenlänge von 1342 nm. Zunächst wurden die Ergebnisse von Pulsen mit den Längen 20 ns, 10 ns und 5 ns miteinander verglichen.

Da die Pulslängen noch im ns-Bereich liegen, ist mit zusätzlichen nichtlinearen Absorptionseffekten nicht zu rechnen. Zu sehen ist, dass die Wahl kürzerer Pulse zu einem größeren Temperaturunterschied führt, was eine Delamination der CIGS-Schicht begünstigt. Je länger die Pulse werden, desto weniger ausgeprägt ist der Temperaturunterschied, da sich die Temperaturen von CIGS und Mo durch Wärmeleitung angleichen. Ein weiterer Vorteil von kürzeren Pulsen ist, dass sich durch die verminderten Wärmeleitungseffekte auch das CIGS direkt an der Grenzfläche bis zum Erreichen der kritischen Scherspannung weniger stark erwärmt, was zu weniger Schmelze am Grabenboden führt. Kurze Pulse ermöglichen die Nutzung kleinerer Fluenzen, um eine bestimmte Scherspannung an der CIGS/Mo-Grenzfläche zu erreichen. Das heißt, dass insgesamt weniger Energie in den Schichtstapel eingebracht werden muss, was die Menge an auftretender Schmelze verringern kann.

In Abbildung 5.6 (rechts) wird der Verlauf des Temperaturunterschiedes, der unter der Annahme eines 10 ns-Gaußpulses ermittelt wurde mit denen verglichen, die unter der Annahme von Rechteckpulsen mit Pulslängen 10 ns und 5 ns ermittelt wurden. Die Fluenz beträgt wieder jeweils $0,35 \text{ J/cm}^2$. Die Nutzung eines Rechteckpulses führt wie auch die Nutzung kürzerer Pulse im Vergleich zu einem Gaußpuls ebenfalls zu einem größeren Temperaturunterschied zwischen CIGS und Mo. Reduziert man die Pulsdauer, steigert sich der Effekt. Der Temperaturunterschied

steigt innerhalb weniger ns auf seinen Maximalwert. Das heißt, dass an der CIGS/Mo-Grenzfläche innerhalb dieser Zeit nur wenig Schmelze entstehen kann. Wählt man die Pulsdauer so, dass die CIGS-Delamination am Pulsende stattfindet, so wird danach im Gegensatz zur Nutzung von Gaußpulsen keine Energie mehr im Schichtsystem deponiert, da die Laserenergie sofort auf null abfällt. Die Wahrscheinlichkeit einer Mo-Schädigung, die nach dem Lift-Off eintritt, sinkt.

Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen bezüglich Pulsform und -dauer treffen. Lift-Off-Prozess sind mit Gauß- und Rechteckpulsen erreichbar, wobei Rechteckpulse die Menge an entstehender Schmelze verringern können.

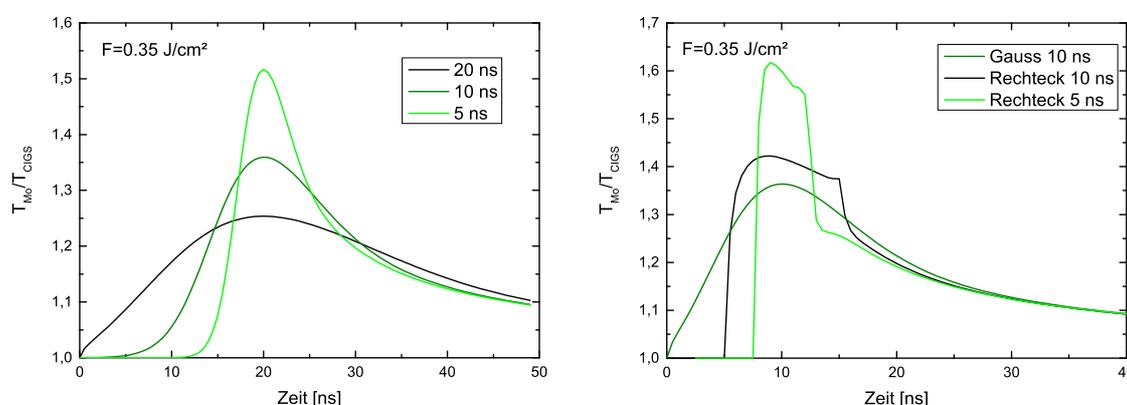


Abb. 5.6: Kürzere Pulse führen zu größeren Temperaturunterschieden zwischen CIGS und Mo und begünstigen so die Delamination (links). Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch mit Rechteckpulsen mit ähnlichen Pulsdauern erzielen (rechts).

Abschließend lassen sich Probeneigenschaften bzw. laserbezogene Prozessparameter formulieren, die für das Erzeugen von Laserstrukturen mittels ns-Lift-Off-Prozesse günstig sind. Die CIGS-Schicht muss für die genutzte Wellenlänge transparent sein (das ist bei 1342 nm immer der Fall). Die Grenzflächenhaftung sollte niedrig sein. In dieser Arbeit führten Werte für die maximale Scherspannung von 1 GPa bis 5 GPa zum Lift-Off. Dünne Mo-Schichten führen zu einer wahrscheinlicheren Delamination der CIGS-Schicht vom Mo und begünstigen so den Lift-Off. Weiterhin ist eine hohe Absorbanz an der CIGS/Mo-Grenzfläche für den Energieeintrag im Mo notwendig. Geringe Absorptionsvermögen können jedoch durch Erhöhung der Fluenz ausgeglichen werden.

Untergeordnete Rollen spielen die ZnO-Schicht und bei 1342 nm das Verhältnis $[Ga]/([In] + [Ga]) = 0,3$ am Rückkontakt. Die Wellenlänge 1064 nm ist nur in wenigen Fällen geeignet, da typische CIGS-Schichten hier nicht vollständig transparent sind. Eine Erwärmung der Schicht führt im Gegensatz zur Nutzung von 1342 nm schneller zu einem Übergang zu erhöhter Absorption, weil die Bandlückenenergie ohnehin bereits nahe der Photonenenergie liegt. Bei einer Wellenlän-

ge von 1342 nm bestehen die eben genannten Probleme nicht. In dieser Arbeit war es möglich mit Gaußpulsen der Länge 10 ns Lift-Off-Prozesse zu erzeugen. Insbesondere an dünnen Absorbern wurden Strukturen erzeugt, die frei von Schmelzresten waren. Mit kürzeren Pulsen (etwa 5 ns) könnten auch an weiteren Schichtsystemen Ergebnisse erzielt werden, die weniger Schmelzreste am Grabenboden aufweisen.

5.3 Technologische Implementierung

Im Folgenden soll eine Einordnung des untersuchten Lift-Off-Prozesses in die industriellen und wissenschaftlichen Umfelder der CIGS- Dünnschichtphotovoltaik und Lasertechnologie erfolgen. Es soll zunächst ein kurzer Überblick über die verfügbaren Laserquellen gegeben werden, die die in dieser Arbeit ermittelten Anforderungen erfüllen.

Lift-Off-Prozesse sind grundsätzlich unabhängig von der Pulsdauer der verwendeten Laserstrahlung möglich. Bedingung ist immer die Nutzung einer Wellenlänge im nahen Infrarot, bei Pulsenenergien, die hoch genug sind, um eine Ablation ermöglichen. In Frage kommen hauptsächlich 1319 nm (Nd:YAG), 1342 nm (Nd:YVO₄). Die Nutzung 1540 nm (Er:YAG) ist prinzipiell ebenfalls denkbar, jedoch nimmt mit zunehmender Wellenlänge die Absorption durch freie Ladungsträger im ZnO zu. Da in vielen Anwendungsfeldern die Nutzung von 1064 nm oder der zugehörigen oberen harmonischen Wellenlängen ausreicht, finden sich nur wenige ns-Laser mit Wellenlängen im nahen Infrarot auf dem Markt. Bei 1319 nm sind die erreichten Pulsenergien (z.B. Dream Lasers SDL-139-QSL) von 10-15 µJ zu gering, um einen Lift-Off zuverlässig zu erzeugen. Die in dieser Arbeit verwendeten Pulsenergien lagen immer oberhalb von 50 µJ. Bei 1342 nm werden höhere Pulsenergien im Bereich von einigen Hundert Mikrojoule erreicht (400 µJ beim Innolas NANIO, 180 µJ beim GEOLA RGB-ALF-1379F und 300 µJ beim XITON Impress 447). Die Pulsdauern liegen 80 ns beim Innolas NANIO und mit 55 ns beim GEOLA RGB-ALF-1379F über dem Bereich, der für einen Lift-Off ohne bzw. mit wenigen Schmelzresten nutzbar ist.

Im nahen Infrarot bleibt nur der XITON Impress 447, der über ausreichend Pulsenergie und ausreichend kurze Pulse verfügt. Die Repetitionsraten der Laser liegen unter 100 kHz. Da die Vorschubgeschwindigkeiten der Substrate in der CIGS-Solarzellenproduktion mehrere Meter pro Sekunde betragen, müssen pro Graben bei einem Pulsabstand von 50 µm pro Sekunde mindestens 20000 Pulse appliziert werden. Auf einem CIGS-Substrat befinden sich üblicherweise 100 Subzellen, das heißt, dass bei der Nutzung eines einzelnen Lasers und einem Vorschub von 1 m/s eine Repetitionsrate von 2 MHz notwendig ist. Das können die zum Zeitpunkt des Entstehens dieser Arbeit verfügbaren Modelle nicht bieten.

Eine mögliche Alternative ist die Nutzung von ps-Lasern. Die Prozesse, die dann zum Abtrag führen sind jedoch nicht mehr allein mit der linearen Absorption zu beschreiben, da auf Grund der hohen Peakintensitäten nichtlineare Effekte hinzukommen. Verfügbare Laser wie der XITON Pixie verfügen über ausreichend große Repetitionsraten, jedoch sind die erreichbaren Pulsenergien

nicht für eine Ablation von CIGS-Dünnschichten geeignet.

Hier gibt es jedoch aktuelle Entwicklungen, die zu Lasern führen können, die hohe Pulsenergien bei Pulsdauern im ps-Bereich ermöglichen. In [Rod15] wird ein Laser gezeigt der bei 13 ps Pulsdauer und der Wellenlänge 1342 nm Pulsenergien von etwa 30 μJ erreicht. Die Repetitionsrate beträgt hier 300 kHz. Die höchste bei 1342 nm erreichte Pulsenergie (im Pikosekundenbereich) beträgt etwa 250 μJ , allerdings liegt hier die Repetitionsrate bei nur 1 kHz [Che15].

Im Femtosekundenbereich gibt es am Markt keine Laser im nahen Infrarot, die für die Ablation ausreichende Pulsenergien aufweisen. Eine Möglichkeit ist, die nötige Wellenlänge durch einen parametrischen optischen Oszillator zu erzeugen. Für die industrielle Anwendung ist ein solches Verfahren jedoch zu aufwändig bzw. zu teuer. Der XITON Impress 447 stellt bezüglich Wellenlänge, Pulsenergie, Pulsdauer die für Lift-Off-Prozesse an CIGS geeignetste, am Markt verfügbare Alternative dar.

Für die CIGS-Industrie sind die Prozesse attraktiv, die zum einen robust gegenüber Schwankungen der Produkteigenschaften sind und zum anderen einen hohen Durchsatz ermöglichen. Hinzu kommt, dass der Betrieb wirtschaftlich möglich sein muss. Die Prozessierung von CIGS-Dünnschichten mit ns-Pulsen bei 1342 nm erfüllt diese Anforderungen teilweise. Der Prozess ist unabhängig von der CIGS-Zusammensetzung (das ist bei 1064 nm nicht der Fall), ist aber von Faktoren wie der Grenzflächenhaftung abhängig. ps- oder fs-Pulse könnten hier einen Ausweg bieten, da die thermisch induzierten Effekte wie das Auftreten von Schmelze minimiert werden, allerdings existieren derzeit keine geeigneten Ultrakurzpulsquellen für die Strukturierung.

6 Zusammenfassung

Die Nutzung von Lift-Off-Prozessen zur Laserstrukturierung ist eine viel versprechende Alternative zum Abtrag durch direkte Ablation, da hier die abzutragende CIGS-Schicht nicht direkt durch den Laser erwärmt wird, was das Auftreten von Schmelze und so die Bildung leitfähiger Phasen vermindert bzw. verhindern kann. In dieser Arbeit wurde erstmals die Nutzung von Lasern mit Wellenlängen im nahen Infrarot (1064 nm und 1342 nm) vergleichend systematisch untersucht, da in diesem Wellenlängenbereich ein Durchstrahlen von CIGS ohne direkte Absorption möglich ist, da das Material hier abhängig von seinem $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ -Verhältnis transparent sein kann. Beide verwendete Laser verfügten über eine Pulsdauer von 10 ns. Die Pulsdauer von 10 ns stellt für Laser bei 1342 nm, die über Pulsenergien von bis zu 200 μJ verfügen und so in der Lage sind einen Abtrag zu erzeugen, derzeit das technische Limit dar.

Ziel der Arbeit war, die Nutzung von Lift-Off-Prozessen als Möglichkeit zur Erzeugung von P2- bzw. P3-Gräben, zu evaluieren und den Einfluss von Prozessparametern wie Wellenlänge oder Fluenz, bzw. von Schicht und Grenzflächenparametern wie das Verhältnis $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$, die Dicke der Mo-Schicht oder der Grenzflächenhaftung auf den Prozess zu untersuchen.

Während bei einer Wellenlänge von 1064 nm die direkte Absorption von Laserenergie im CIGS-Material den Lift-Off erschwert bzw. verhindert, konnte mit einer Wellenlänge von 1343 nm für alle verwendeten Probensysteme ein Lift-Off erzielt werden. Insbesondere sehr dünne CIGS-Absorber ließen sich völlig ohne das Auftreten von Schmelzresten entfernen. Wesentlich für das Auftreten eines Lift-Offs ist die Absorption der Laserenergie an der CIGS/Mo-Grenzfläche. Zudem zeigte sich, dass bei Schichten mit kleiner Grenzflächenhaftung am CIGS/Mo-Grenzfläche, ein Lift-Off mit deutlich weniger Schmelzresten am Grabenboden auftritt, im Vergleich zu Schichten mit hoher Grenzflächenhaftung.

Um ein besseres Verständnis des Lift-Off-Prozesses zu gewinnen, wurden für phänomenologische Merkmale wie die Delamination und Entfernung der CIGS-Schicht, dem Auftreten von Schmelze und der Schädigung des Mo-Rückkontaktes charakteristische Fluenzen ermittelt, bei denen die genannten Effekte erstmals auftreten. Diese Fluenzen sind abhängig vom Probentyp und lassen sich nicht auf beliebige CIGS/Mo/Glas-Schichtsysteme übertragen. Die Ursachen bzw. Schichteigenschaften, die für die Unterschiede der charakteristischen Fluenzen verantwortlich sind, wurden untersucht. Dafür wurden die verwendeten Schichtsysteme hinsichtlich ihrer tiefenabhängigen Zusammensetzung und ihrer optischen bzw. mechanischen Grenzflächeneigenschaften cha-

rakterisiert.

Für die Bestimmung der tiefenabhängigen Bandlücke der CIGS-Schichten wurden quantitative ToF-SIMS-Messungen auf das CIGS-Materialsystem übertragen, die es erlauben, aus dem bestimmten tiefenabhängigen $[Ga]/([In]+[Ga])$ -Verhältnis, die tiefenabhängige Bandlücke zu bestimmen. Die optischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften der CIGS/Mo-Grenzflächen wurden durch Reflektionsmessungen, XPS und Abzugs- bzw. Ritztests bestimmt. Für Ritzversuche wurde ein spezieller, experimenteller Aufbau entwickelt und aufgebaut, der es ermöglicht während der Ritzversuche maximale Scherkräfte mit hoher zeitlicher Auflösung zu bestimmen.

Die Wechselwirkung des Laserlichtes mit dem Schichtstapel CIGS/Mo/Glas wurde durch ein optisch-thermisches Modell beschrieben. Die notwendigen Eingabegrößen, insbesondere die Eigenschaften der verwendeten Schichtstapel wurden den experimentell gewonnenen Ergebnissen entnommen. Das entwickelte Modell beschreibt im Kern die Absorption von Strahlung im Schichtstapel und die daraus resultierende Erwärmung. Das Modell erweitert bereits bestehende, bekannte Modelle um zwei Punkte.

- Zum einen wird das erstmals tiefenabhängige Verhältnis $[Ga]/([In]+[Ga])$ und das somit auf die Tiefe bezogen nicht konstante Absorptionsverhalten berücksichtigt.
- Zum anderen werden positive Rückkopplungen, die durch eine durch die Erwärmung verursachte stärkere Absorption entstehen, berücksichtigt, indem die Bandlücke des CIGS-Materials als temperaturabhängig gemäß Varshni beschrieben wurde.

Als Eingabegrößen werden folgende Laserparameter sowie Probeneigenschaften genutzt.

- Die Eigenschaften der Probe werden durch die Schichtdicken von Mo und CIGS, das Verhältnis In/Ga , die Absorption am Interface CIGS/Mo sowie Materialparametern wie der Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität sowie Dichte berücksichtigt.
- Als Laserparameter wurden Wellenlänge, Fluenz, Pulsdauer und die zeitliche Pulsform berücksichtigt.

Bei Eingabe der Fluenzen, die im Experiment zum Auftreten von CIGS-Schmelze geführt haben, reproduziert das Modell die hierfür notwendigen Temperaturen für alle Proben mit Abweichungen von weniger als 15%. Die experimentell erzielten Lift-Off-Ergebnisse konnten mit Hilfe des Modells drei grundsätzlich verschiedenen Abtragsprozessen zugeordnet werden: einem direkten Abtrag, das heißt einem Abtrag beginnend auf der Schichtoberfläche, mit dem Auftreten von Schmelz am Grabenboden und an den Grabenrändern, einem Lift-Off mit dem Auftreten von Schmelz am Grabenboden und einem Lift-Off ohne das Auftreten von Schmelze. Zudem wurde mit Hilfe des Modells der Einfluss von Parametern wie CIGS-Zusammensetzung, Dicke der Mo-Schicht oder der zeitlichen Form des Laserpulses auf den Lift-Off systematisch untersucht:

- Die CIGS-Gradierung beeinflusst insbesondere bei einer Wellenlänge von 1064 nm das Absorptionsverhalten stark. Liegt das Verhältnis $[Ga]/([In]+[Ga])$ innerhalb der CIGS-Schicht unterhalb der Grenze, die zur Absorption führt, so kann kein Lift-Off erzielt werden, auch wenn zunächst ein Teil der Strahlung transmittiert wird und die Grenzfläche CIGS/Mo erreicht. In dem Fall führt die durch die Absorption von Strahlung hervorgerufene, lokale Erwärmung zu einer verkleinerten Bandlücke, was wiederum das Absorptionsvermögen vergrößert. Es handelt sich hier um eine positive Rückkopplung. Letztendlich führt die anfängliche Teilabsorption zur Schmelze des CIGS-Materials.
- Die Dicke der Mo-Schicht ist ein weiterer Schlüsselparаметer, der den Lift-Off-Prozess beeinflusst. Je dicker die Mo-Schicht, desto mehr Wärmeenergie kann von ihr aufgenommen werden. Die Mo-Schicht agiert hier als Wärmesenke. Für den Lift-Off-Prozess ist ein großer Temperaturunterschied zwischen CIGS und Mo von Vorteil, da die auftretenden, thermisch induzierten mechanischen Spannungen die Delamination der CIGS-Schicht begünstigen. Je dünner die Mo-Schicht ist, desto größer ist dieser Temperaturunterschied.
- Die Absorption an der Grenzfläche CIGS/Mo ist ebenfalls ein wichtiger Faktor. Je besser das Absorptionsvermögen an dieser Grenzfläche ist, desto mehr Energie kann in die Mo-Schicht eingekoppelt werden, was den Temperaturunterschied zwischen CIGS und Mo vergrößert.
- Die Dauer und zeitliche Form der Laserpulse hat ebenfalls einen Einfluss auf den Temperaturunterschied zwischen CIGS und Mo. Es konnte gezeigt werden, dass kürzere Pulse den Lift-Off begünstigen. Die Nutzung von Rechteckpulsen ist gegenüber der Nutzung von Gauß-Pulsen von Vorteil, jedoch ist der Einfluss deutlich kleiner als der der Pulsdauer.

Die Untersuchungen zeigen, dass Lift-Off-Prozesse grundsätzlich zur Strukturierung von Dünnschichtsolarzellen geeignet sind. Die Wellenlänge von 1342 nm besitzt gegenüber der Wellenlänge 1064 nm den Vorteil, dass die CIGS-Schicht unabhängig von ihrer Zusammensetzung durchstrahlt werden kann. Die Einflüsse der ermittelten Größen, die den Ausgang des Lift-Off-Prozess bestimmen, wurden hinsichtlich der Erfordernisse, die seitens der CIGS-Solarzellenindustrie bestehen, diskutiert. Offen bleibt die Untersuchung von Lift-Off-Prozessen bei kürzeren Pulsen, etwa im ps-Bereich. Hier stehen derzeit noch keine geeigneten Laserquellen zur Verfügung.

Symbolverzeichnis

μ_c	Ladungsträgerbeweglichkeit
A	optische Absorption
A_{del}	Fläche Delamination
A_M, A_E	relative natürliche Isotopenhäufigkeiten
α	Absorptionskoeffizient
α_0	Vorfaktor Absorptionskoeffizient lineare Absorption
α_1	Vorfaktor Absorptionskoeffizient Übergänge in höhere Bänder
α_c	Absorptionskoeffizient freie Ladungsträger
α_E^+	Ionisierungswahrscheinlichkeit des Elementes E (ToF-SIMS)
α_{th}	thermischer Ausdehnungskoeffizient
α_v	Parameter in Varshni-Gleichung
β_v	Debyetemperatur in Varshni-Gleichung
β_{MCs^+}	Bildungswahrscheinlichkeit MCs^+ -Cluster (ToF-SIMS)
c	Lichtgeschwindigkeit
c_E	Konzentration des Elementes E (ToF-SIMS)
c_p	spezifische Wärmekapazität
γ_c	mittlere Stoßzeit
E_{bin}	Bindungsenergie (XPS)
E_{gap}	Energie der Bandlücke
E_{kin}	kinetische Energie (XPS, ToF-SIMS)
E_{Mo}, E_{CIGS}	Elastizitätsmoduli von Molybdän und CIGS
E_{ph}	Photonenenergie
E_{puls}	Laserpulsenergie
ε	mechanische Dehnung
F	Fluenz
F_{max}	Maximalfluenz im Pulszentrum
$F_{n,max}$	Maximalkraft (Pulltest)
F_{reib}	Reibungskraft

I	Strahlungsintensität
I_E, I_M	Sekundärionenintensitäten (Element E in Matrix M, ToF-SIMS)
I_{max}	Maximalintensität
I_P	Primärionenstrom (ToF-SIMS)
I_{trans}	transmittierte Strahlung
k	Boltzmannkonstante
κ	Temperaturleitfähigkeit
λ	Wellenlänge
λ_T	thermische Leitfähigkeit
m^*	effektive Masse
m_e	Masse Elektron
m_E	Masse detektiertes Ion (ToF-SIMS)
n	Brechungsindex
N_c	Ladungsträgerdichte
ν	Poissonzahl
ϕ_P, ϕ_S	Austrittsarbeit Probe/Detektor (XPS)
q	Elementarladung
q_E	Ladung detektiertes Ion (ToF-SIMS)
Q_{latent}	latente Wärme (Schmelzwärme)
Q_{trans}	Übergangswärme
R	Reflektion
R_{InGa}	Konzentrationsverhältnis [Ga]+([In]+[Ga])
r_{Puls}	Laserpulsradius
RSF_E	relativer Sensitivitätsfaktor für das Element E (ToF-SIMS)
ρ	Dichte
R_{mech}, R_{laser}	elektrischer Widerstand
SF_{MCs^+}	Sensitivitätsfaktor für MCs^+ -Cluster (ToF-SIMS)
SF	Sensitivitätsfaktor (XPS)
s_{tof}	ToF-SIMS-Flugstrecke (ToF-SIMS)
σ'	Pulsradius
σ_{normal}	Haftfestigkeit (Belastung normal zur Probenoberfläche)
σ_{sher}	maximale Scherspannung
t	Zeit
t_{ToF}	Flugzeit der Sekundärionen (ToF-SIMS)
T	Temperatur
T_{melt}	Schmelztemperatur
τ	Laserpulsdauer
Θ	Gerätetransmission (ToF-SIMS)

$U_{extractor}$	ToF-SIMS Extraktorspannung (ToF-SIMS)
v	Geschwindigkeit der Sekundärionen(ToF-SIMS)
Y_E	Sputterrate des Elementes E (ToF-SIMS)
z_0	Rayleighlänge

Literaturverzeichnis

- [AB98] S. Ameer-Beg, W. Perrie, S. Rathbone, J. Wright, W. Weaver und H. Champoux, *Femtosecond laser microstructuring of materials*, Applied Surface Science **127**, 875 (1998).
- [AR05] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kälin, F. V. Kurdesau, A. N. Tiwari und M. Döbeli, *Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In, Ga)Se₂ based solar cells*, Thin Solid Films **480**, 433 (2005).
- [Ass05] L. Assmann, J. C. Bernède, A. Drici, C. Amory, E. Halgand und M. Morsli, *Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties*, Applied Surface Science **246** (1-3), 159 (2005).
- [Bac77] K. J. Bachmann, F. S. Hsu, F. A. Thiel und H. M. Kasper, *Debye temperature and standard entropies and enthalpies of compound semiconductors of the type I-III-VI₂*, Journal of Electronic Materials **6** (4), 431 (1977).
- [Bar95] T. L. Barr und S. Seal, *Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard*, Journal of Vacuum Science & Technology A **13** (3), 1239 (1995).
- [Bar04] M. Bar, W. Bohne, J. Rohrich, E. Strub, S. Lindner, M. C. Lux-Steiner, C. H. Fischer, T. P. Niesen und F. Karg, *Determination of the band gap depth profile of the pentenary Cu(In_(1-x)Ga_x)(S_ySe_(1-y))₂ chalcopyrite from its composition gradient*, Journal of Applied Physics **96** (7), 3857 (2004).
- [Bar10] R. Bartlome, B. Strahm, Y. Siquin, A. Feltrin und C. Ballif, *Laser applications in thin-film photovoltaics*, Applied Physics B **100** (2), 427 (2010).
- [Bau00] A. Bauknecht, S. Siebentritt, J. Albert, Y. Tomm und M. C. Lux-Steiner, *Excitonic photoluminescence from CuGaSe₂ single crystals and epitaxial layers: temperature dependence of the band gap energy*, Japanese journal of applied physics **39** (S1), 322 (2000).
- [Ber71] B. Y. Berezin, V. Y. Chekhovskoi und A. E. Sheindlin, *Enthalpy of solid and liquid Molybdenum by levitation calorimetry. Heat of fusion of Molybdenum* (1971).
- [Ber90] J. C. Bernede, J. Pouzet und Z. K. Alaoui, *Preparation and characterization of molybdenum diselenide thin films*, Applied Physics A **51** (2), 155 (1990).
- [Boh82] K. Bohmhammel, P. Deus, G. Kühn und W. Möllee, *Specific heat, debye temperature, and belated properties of chalcopyrite semiconducting compounds CuGaSe₂, CuGaTe₂, and CuInTe₂*, Physica Status Solidi (a) **71** (2), 505 (1982).

- [Bri83] D. Briggs und M. P. Seah, *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, D. Briggs, & M. P. Seah, (Editors), John Wiley & Sons, Chichester 1983, xiv+ 533 (1983).
- [Bul91] S. J. Bull, *Failure modes in scratch adhesion testing*, Surface and coatings technology **50** (1), 25 (1991).
- [But05] J. C. Butcher, *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*, Wiley Online Library, ISBN 0470868279 (2005).
- [Buz12] A. Buzás und Z. Geretovszky, *Nanosecond laser-induced selective removal of the active layer of CuInGaSe₂ solar cells by stress-assisted ablation*, Physical Review B **85** (24), 245304 (2012).
- [Che15] Y. Chen, K. Liu, J. Yang, N. Zong, F. Yang, H.-Y. Xu, W. Tu, Z. Liu, Q.-J. Peng und Y. Bo, *High Energy, High Peak Power 1342 nm Picosecond Nd:YVO₄ Regenerative Amplifier*, Quantum Electronics, IEEE Journal of **51** (9), 1 (2015).
- [Chi13] A. Chirila, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener und H. Hagendorfer, *Potassium-induced surface modification of Cu(In, Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells*, Nature Materials **12** (12), 1107 (2013).
- [Com00] A. D. Compaan, I. Matulionis und S. Nakade, *Laser scribing of polycrystalline thin films*, Optics and Lasers in Engineering **34** (1), 15 (2000).
- [Cos73] M. Costato, S. Fontanesi und L. Reggiani, *Electron energy relaxation time in Si and Ge*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **34** (3), 547 (1973).
- [Del78] V. R. Deline, W. Katz, C. A. Evans Jr und P. Williams, *Mechanism of the SIMS matrix effect*, Applied Physics Letters **33** (9), 832 (1978).
- [Dul00] T. Dullweber, G. Hanna, W. Shams-Kolahi, A. Schwartzlander, M. A. Contreras, R. Noufi und H. W. Schock, *Study of the effect of gallium grading in Cu(In, Ga)Se₂*, Thin Solid Films **361**, 478 (2000).
- [Ehr13] M. Ehrhardt, A. Wehrmann, P. Lorenz und K. Zimmer, *Patterning of CIGS thin films induced by rear-side laser ablation of polyimide carrier foil*, Applied Physics A **113** (2), 309 (2013).
- [Erf12] F. Erfurth, Z. Jehl, M. Bouttemy, N. Dahan, P. Tran-Van, I. Gerard, A. Etcheberry, J.-J. Greffet, M. Powalla und G. Voorwinden, *Mo/Cu(In, Ga)Se₂ back interface chemical and optical properties for ultrathin CIGSe solar cells*, Applied Surface Science **258** (7), 3058 (2012).
- [Fai35] C. A. Faick, J. C. Young, D. Hubbard und A. N. Finn, *Index of refraction, density and thermal expansion of some soda-alumina-silica glasses*, Bur. Stand. J. Res **14**, 133 (1935).
- [Far77] R. Farraro und R. B. Mclellan, *Temperature dependence of the Young's modulus and shear modulus of pure nickel, platinum, and molybdenum*, Metallurgical Transactions A **8** (10), 1563 (1977).

- [Feu16] T. Feurer, P. Reinhard, E. Avancini, B. Bissig, J. Löckinger, P. Fuchs, R. Carron, T. P. Weiss, J. Perrenoud und S. Stutterheim, *Progress in thin film CIGS photovoltaics—Research and development, manufacturing, and applications*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications (2016).
- [Fog89] E. Fogarassy, C. Fuchs, F. Kerherve, G. Hauchecorne und J. Perriere, *Laser-induced forward transfer of high-TcYBaCuO and BiSrCaCuO superconducting thin films*, Journal of Applied Physics **66** (1), 457 (1989).
- [Fth09] V. Fthenakis, *Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells*, Renewable and Sustainable Energy Reviews **13** (9), 2746 (2009).
- [Gae14] Gaetan Masson, *A Snapshot of Global PV: 2014*, <http://www.iea-pvps.org/> (2014).
- [Gao95] Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi und H.-N. Migeon, *On the SIMS depth profiling analysis: reduction of matrix effect*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes **143**, 11 (1995).
- [Gat08] R. R. Gattass und E. Mazur, *Femtosecond laser micromachining in transparent materials*, Nature Photonics **2** (4), 219 (2008).
- [Geč10] P. Gečys, G. Račiukaitis, M. Ehrhardt, K. Zimmer und M. Gedvilas, *ps-laser scribing of CIGS films at different wavelengths*, Applied Physics A **101** (2), 373 (2010).
- [Geč12] P. Gečys, G. Raciukaitis, A. Wehrmann, K. Zimmer, A. Braun und S. Ragnow, *Scribing of thin-film solar cells with picosecond and femtosecond lasers*, J. Laser Micro Nanoeng **7** (1), 33 (2012).
- [Glo05] M. Gloeckler und J. R. Sites, *Band-gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **66** (11), 1891 (2005).
- [Gna91] H. Gnaser und H. Oechsner, *SIMS depth profile analysis using MCs⁺ molecular ions*, Fresenius' journal of analytical chemistry **341** (1-2), 54 (1991).
- [Gna94a] H. Gnaser und H. Oechsner, *Emission of MCs⁺ secondary ions from semiconductors by caesium bombardment*, Surface and interface analysis **21** (4), 257 (1994).
- [Gna94b] H. Gnaser und H. Oechsner, *The influence of polarizability on the emission of sputtered molecular ions*, Surface Science **302** (1-2), L289 (1994).
- [Gre88] N. N. Greenwood, A. Earnshaw und K. Hückmann, *Chemie der elemente*, Bd. 1, VcH Weinheim (1988).
- [Gre15] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta und E. D. Dunlop, *Solar cell efficiency tables (Version 45)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **23** (1), 1 (2015).
- [Haa08] S. Haas, A. Gordijn und H. Stiebig, *High speed laser processing for monolithical series connection of silicon thin-film modules*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **16** (3), 195 (2008).
- [Har03] R. Harpeness, A. Gedanken, Am Weiss und M. A. Slifkin, *Microwave-assisted synthesis of nanosized MoSe₂*, Journal of Materials Chemistry **13** (10), 2603 (2003).

- [Hei13] G. Heise, A. Heiss, C. Hellwig, T. Kuznicki, H. Vogt, J. Palm und H. P. Huber, *Optimization of picosecond laser structuring for the monolithic serial interconnection of CIS solar cells*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **21** (4), 681 (2013).
- [Her06] J. Hermann, M. Benfarah, S. Bruneau, E. Axente, G. Coustillier, T. Itina, J.-F. Guillemoles und P. Alloncle, *Comparative investigation of solar cell thin film processing using nanosecond and femtosecond lasers*, Journal of Physics D: Applied Physics **39** (3), 453 (2006).
- [Hof00] S. Hofmann, *Ultimate depth resolution and profile reconstruction in sputter profiling with AES and SIMS: Arxiv preprint cond-mat/0002451* (2000).
- [Hör77] W. Hörig, H. Neumann, H.-J. Höbler und G. Kühn, *Temperature dependence of the absorption edge in CuInSe_2* , physica status solidi (b) **80** (1), K21 (1977).
- [Hua00] J. M. Huang und D. F. Kelley, *Synthesis and characterization of MoSe_2 and WSe_2 nanoclusters*, Chemistry of materials **12** (10), 2825 (2000).
- [Hul87] T. R. Hull, J. S. Colligon und A. E. Hill, *Measurement of thin film adhesion*, Vacuum **37** (3), 327 (1987).
- [Ion15] Iontof GmbH, *ToF-SIMS 5: Superior Performance for all SIMS Applications* (2015).
- [Jac15] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier und M. Powalla, *Properties of Cu(In,Ga)Se_2 solar cells with new record efficiencies up to 21.7%*, physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters **9** (1), 28 (2015).
- [Jan06] L. Janssen und M. Warmoeskerken, *Transport phenomena data companion*, VSSD Delft, The Netherlands, ISBN 9071301591 (2006).
- [Jar15] E. Jarzembowski, M. Maiberg, F. Obereigner, K. Kaufmann, S. Krause und R. Scheer, *Optical and electrical characterization of Cu(In, Ga)Se_2 thin film solar cells with varied absorber layer thickness*, Thin Solid Films (2015).
- [Jeo11] S. C. Jeoung, H.-S. Lee, J. S. Yahng, H. K. Lee, H. Y. Moon, K. J. Kim, D. G. Lee, D. H. Park, Y. S. Yu und S.-J. Ji, *Micro-structuring of CIGS thin-film coated on Mo back contact by ultrafast laser 'rail-roading' patterning*, Optics express **19** (18), 16730 (2011).
- [Jin88] Z.-C. Jin, I. Hamberg und C. G. Granqvist, *Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films*, Journal of Applied Physics **64** (10), 5117 (1988).
- [Jub11] M. Jubault, L. Ribeaucourt, E. Chassaing, G. Renou, D. Lincot und F. Donsanti, *Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells **95**, S26 (2011).
- [Kau13] K. Kaufmann, S. Wahl, S. Meyer und C. Hagendorf, *Quantitative elemental analysis of photovoltaic Cu(In, Ga)Se_2 thin films using MCs^+ clusters*, Surface and interface analysis **45** (1), 434 (2013).
- [Kel99] M. K. Kelly, R. P. Vaudo, V. M. Phanse, L. Görgens, O. Ambacher und M. Stutzmann, *Large free-standing GaN substrates by hydride vapor phase epitaxy and laser-induced liftoff*, Japanese journal of applied physics **38** (3A), L217 (1999).

- [Kes04] F. Kessler und D. Rudmann, *Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules*, Solar Energy **77** (6), 685 (2004).
- [Kff71] M. M. KffiiLLOVA, L. V. Nomerovannaya und M. M. Noskov, *Optical properties of molybdenum single crystals*, Soviet Physics JETP **33** (6) (1971).
- [Kis81] P. Kistaiah, Y. C. Venudhar, K. S. Murthy, L. Iyengar und Rao, K V Krishna, *Temperature dependence of tetragonal distortion and thermal expansion of copper indium selenide*, Journal of Physics D: Applied Physics **14** (7), 1311 (1981).
- [KS09] Y. Kamikawa-Shimizu, S. Shimada, M. Watanabe, A. Yamada, K. Sakurai, S. Ishizuka, H. Komaki, K. Matsubara, H. Shibata und H. Tampono, *Effects of Mo back contact thickness on the properties of CIGS solar cells*, Physica Status Solidi (a) **206** (5), 1063 (2009).
- [Kud03] Y. Kudriavtsev, A. Villegas, A. Godines und R. Asomoza, *Emission of CsM⁺ clusters*, Applied Surface Science **206** (1), 187 (2003).
- [Küp87] S. Küper und M. Stuke, *Femtosecond UV excimer laser ablation*, Applied Physics B **44** (4), 199 (1987).
- [Lam01] M. Lammer, U. Klemm und M. Powalla, *Sodium co-evaporation for low temperature Cu (In, Ga) Se₂ deposition*, Thin Solid Films **387** (1), 33 (2001).
- [Lee13] S. H. Lee, C. K. Kim, J. H. In, H. S. Shim und S. H. Jeong, *Selective removal of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ absorber layer with no edge melting using a nanosecond Nd:YAG laser*, Journal of Physics D: Applied Physics **46** (10), 105502 (2013).
- [Lem13] A. Lemke, D. Ashkenasi und H. J. Eichler, *Picosecond laser induced selective removal of functional layers on CIGS thin film solar cells*, Physics Procedia **41**, 769 (2013).
- [Lev10] S. Levchenko, G. Gurieva, E. J. Friedrich, J. Trigo, J. Ramiro, J. M. Merino, E. Arushanov und M. Leon, *Optical constants of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ films deposited by flash evaporation*, Mold. J. Phys. Sciences **9** (2), 148 (2010).
- [Lid04] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC press, ISBN 0849304857 (2004).
- [Liu82] J. M. Liu, *Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes*, Optics letters **7** (5), 196 (1982).
- [LK12] Z. J. Li-Kao, N. Naghavi, F. Erfurth, J. F. Guillemoles, I. Gérard, A. Etcheberry, J. L. Pelouard, S. Collin, G. Voorwinden und D. Lincot, *Towards ultrathin copper indium gallium diselenide solar cells: proof of concept study by chemical etching and gold back contact engineering*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **20** (5), 582 (2012).
- [Lun03] O. Lundberg, M. Bodegard, J. Malmström und L. Stolt, *Influence of the Cu(In,Ga)Se₂ thickness and Ga grading on solar cell performance*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **11** (2), 77 (2003).
- [Lun05] O. Lundberg, M. Edoff und L. Stolt, *The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells*, Thin Solid Films **480-481**, 520 (2005).

- [Luq11] A. Luque (Hg.), *Handbook of photovoltaic science and engineering*, Wiley, Chichester, 2. ed. Aufl., ISBN 978-0-470-72169-8 (2011).
- [Mar05] D. F. Marrón, A. Meeder, S. Sadewasser, R. Würz, C. A. Kaufmann, T. Glatzel, T. Schedel-Niedrig und M. C. Lux-Steiner, *Lift-off process and rear-side characterization of CuGaSe₂ chalcopyrite thin films and solar cells*, Journal of Applied Physics **97** (9), 094915 (2005).
- [Mat91] H. Matsushita, S. Endo und T. Irie, *Thermodynamical properties of I-III-VI₂-group chalcopyrite semiconductors*, Japanese journal of applied physics **30** (6R), 1181 (1991).
- [Mey89] P. V. Meyers, *Advances in CdTe nip photovoltaics*, Solar cells **27** (1), 91 (1989).
- [Mos13] R. Moser, M. Domke, G. Marowsky und H. P. Huber, *Nanosecond Laser Lift-Off of a Copper-Indium-Diselenide Thin Film at a Wavelength of 1342nm*, Physics Procedia **41**, 746 (2013).
- [Mur10] R. Murison, C. Dunskey, M. Rekow, C. Dinkel, J. Pern, L. Mansfiels, T. Panarello und S. Nikumb (Hg.), *CIGS P1, P2, P3 laser scribing with an innovative fiber laser* (2010).
- [Neu86] H. Neumann, *Optical properties and electronic band structure of CuInSe₂*, Solar cells **16**, 317 (1986).
- [Ohn98] B. Ohnesorge, R. Weigand, G. Bacher, A. Forchel, W. Riedl und F. H. Karg, *Minority-carrier lifetime and efficiency of Cu(In, Ga)Se₂ solar cells*, Applied Physics Letters **73** (9), 1224 (1998).
- [Ord88] M. A. Ordal, R. J. Bell, R. W. Alexander, L. A. Newquist und M. R. Querry, *Optical properties of Al, Fe, Ti, Ta, W, and Mo at submillimeter wavelengths*, Applied optics **27** (6), 1203 (1988).
- [Org03] K. Orgassa, H. W. Schock und J. H. Werner, *Alternative back contact materials for thin film Cu(In, Ga)Se₂ solar cells*, Thin Solid Films **431**, 387 (2003).
- [Org04] K. Orgassa, *Coherent Optical Analysis of the ZnO/CdS/Cu(In, Ga)Se₂ Thin Film Solar Cell*, Shaker, ISBN 3832227342 (2004).
- [Pas14] W. Paszkowicz, R. Minikayev, P. Piszora, D. Trots, M. Knapp, T. Wojciechowski und R. Bacewicz, *Thermal expansion of CuInSe₂ in the 11–1,073 K range: an X-ray diffraction study*, Applied Physics A **116** (2), 767 (2014).
- [Pau03] P. D. Paulson, R. W. Birkmire und W. N. Shafarman, *Optical characterization of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ alloy thin films by spectroscopic ellipsometry*, Journal of Applied Physics **94** (2), 879 (2003).
- [Pei01] Z. L. Pei, C. Sun, M. H. Tan, J. Q. Xiao, D. H. Guan, R. F. Huang und L. S. Wen, *Optical and electrical properties of direct-current magnetron sputtered ZnO:Al films*, Journal of Applied Physics **90** (7), 3432 (2001).
- [Per83] A. J. Perry, *Scratch adhesion testing of hard coatings*, Thin Solid Films **107** (2), 167 (1983).

- [Per10] F. J. Pern, L. Mansfield, S. Glynn, B. To, C. DeHart, S. Nikumb, C. Dinkel, M. Rekow, R. Murison, T. Panarello und C. Dunskey (Hg.), *All-laser scribing for thin-film CuInGaSe₂ solar cells*, IEEE, ISBN 1424458900 (2010).
- [Rač10] G. Račiukaitis und P. Gečys, *Picosecond-laser structuring of thin films for CIGS solar cells*, J. Laser Micro Nanoeng **5** (1), 10 (2010).
- [Rei13] P. Reinhard, A. Chirila, P. Blosch, F. Pianezzi, S. Nishiwaki, S. Buechelers und A. N. Tiwari, *Review of progress toward 20% efficiency flexible CIGS solar cells and manufacturing issues of solar modules*, Photovoltaics, IEEE Journal of **3** (1), 572 (2013).
- [Ric88] D. S. Rickerby, *A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion*, Surface and coatings technology **36** (1), 541 (1988).
- [Rin86] C. Rincón und J. González, *Temperature dependence of the bandgap in CuInSe₂*, Solar cells **16**, 357 (1986).
- [Rod15] A. M. Rodin, M. Grishin, A. Michailovas, G. Chazevskis und N. Ulevichius (Hg.), *High average power picosecond laser for selective material processing at 1342 nm wavelength*, International Society for Optics and Photonics (2015).
- [Rom04] N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari und A. Podesta, *Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells*, Solar Energy **77** (6), 795 (2004).
- [Roy86] J. J. Roy, *Ultrasonic scribing of thin film solar cells* (1986).
- [Rub85] M. Rubin, *Optical properties of soda lime silica glasses*, Solar energy materials **12** (4), 275 (1985).
- [Rud04] D. Rudmann, A. F. Da Cunha, M. Kaelin, F. Kurdesau, H. Zogg, A. N. Tiwari und G. Bilger, *Efficiency enhancement of Cu (In, Ga) Se₂ solar cells due to post-deposition Na incorporation*, Applied Physics Letters **84** (7), 1129 (2004).
- [Rut05] D. Ruthe, K. Zimmer und T. Höche, *Etching of CuInSe₂ thin films—comparison of femtosecond and picosecond laser ablation*, Applied Surface Science **247** (1-4), 447 (2005).
- [Sch06] S. Schorr und G. Geandier, *In-situ investigation of the temperature dependent structural phase transition in CuInSe₂ by synchrotron radiation*, Crystal Research and Technology **41** (5), 450 (2006).
- [Sch11] S. Schleussner, U. Zimmermann, T. Wätjen, K. Leifer und M. Edoff, *Effect of gallium grading in Cu(In, Ga)Se₂ solar-cell absorbers produced by multi-stage coevaporation*, Solar Energy Materials and Solar Cells **95** (2), 721 (2011).
- [Sch13] M. Schüle, C. Schultz, V. Juzumas, K. Stelmaszczyk, M. Weizman, C. Wolf, N. Papathanasiou, B. Rau, R. Schlatmann, V. Quaschnig, B. Stegemann und F. Fink, *Laser Patterning of CIGS Based Solar Cells Using Nano- and Picosecond Pulses - Possibilities and Challenges*, Proceedings 28th EUPVSEC 2302–2306 (2013).
- [Sew05] Seward III, Thomas P und T. Vascott, *High temperature glass melt property database for process modeling*, Wiley-American Ceramic Society, ISBN 1574982257 (2005).

- [Sha04] F. K. Shan und Y. S. Yu, *Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films*, Journal of the European Ceramic Society **24** (6), 1869 (2004).
- [Shi72] D. A. Shirley, *High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold*, Physical Review B **5** (12), 4709 (1972).
- [Shi88] H. Shinno, M. Kitajima und M. Okada, *Thermal stress analysis of high heat flux materials*, Journal of Nuclear Materials **155**, 290 (1988).
- [Shi07] S. Shirakata und T. Nakada, *Time-resolved photoluminescence in Cu(In, Ga)Se₂ thin films and solar cells*, Thin Solid Films **515** (15), 6151 (2007).
- [Sie73] K. Siegbahn, *Electron spectroscopy for chemical analysis*, Springer, ISBN 1468429639 (1973).
- [Ste87] P. A. Steinmann, Y. Tardy und H. E. Hintermann, *Adhesion testing by the scratch test method: the influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load*, Thin Solid Films **154** (1), 333 (1987).
- [Sur89] D. K. Suri, K. C. Nagpal und G. K. Chadha, *X-ray study of CuGa_xIn_{1-x}Se₂ solid solutions*, Journal of Applied Crystallography **22** (6), 578 (1989).
- [Tau68a] J. Tauc, *Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si*, Materials Research Bulletin **3** (1), 37 (1968).
- [Tau68b] J. Tauc, *Optical properties of some Molten semiconductors*, Helvetica Physica Acta (6-7) (1968).
- [Tin91] T. Tinoco, C. Rincón, M. Quintero und G. S. Pérez, *Phase diagram and optical energy gaps for CuIn_yGa_{1-y}Se₂ alloys*, Physica Status Solidi (a) **124** (2), 427 (1991).
- [Tin96] T. Tinoco, A. Polian, D. Gomez und J. P. Itie, *Structural studies of CuInS₂ and CuInSe₂ under high pressure*, physica status solidi (b) **198** (1), 433 (1996).
- [Tyd72] V. Tydlitát, A. Blažek, J. Endrýs und J. Staněk, *Messung der Enthalpie und Berechnung der spezifischen Waerme von Glas*, Glastechn. Ber. **45**, 352 (1972).
- [Var67] Y. P. Varshni, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, Physica **34** (1), 149 (1967).
- [Vic01] J. C. Vickerman und D. Briggs (Hg.), *ToF-SIMS: Surface analysis by mass spectrometry*, IM, Chichester, ISBN 1901019039 (2001).
- [Wat15] J. Watson, *Share of thin film module production to remain at 7 % through 2019*, <http://analysis.pv-insider.com/industry-insight/share-thin-film-module-production-remain-7-through-2019> (2015).
- [Wei07] L. Weinhardt, M. Blum, M. Bär, C. Heske, O. Fuchs, E. Umbach, J. D. Denlinger, K. Ramanathan und R. Noufi, *Chemical properties of the Cu(In, Ga)Se₂/Mo/glass interfaces in thin film solar cells*, Thin Solid Films **515** (15), 6119 (2007).
- [Wes08] P.-O. Westin, U. Zimmermann und M. Edoff, *Laser patterning of P2 interconnect via in thin-film CIGS PV modules*, Solar Energy Materials and Solar Cells **92** (10), 1230 (2008).

- [Wes11] P.-O. Westin, U. Zimmermann, M. Ruth und M. Edoff, *Next generation interconnective laser patterning of CIGS thin film modules*, Solar Energy Materials and Solar Cells **95** (4), 1062 (2011).
- [Wes12] P.-O. Westin, J. T. Wätjen, U. Zimmermann und M. Edoff, *Microanalysis of laser micro-welded interconnections in CIGS PV modules*, Solar Energy Materials and Solar Cells **98**, 172 (2012).
- [Wir16] H. Wirth, *Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland*, <https://www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/studien-und-positionspapiere/aktuelle-fakten-zur-photovoltaik-in-deutschland> (2016).
- [Xue08] Y.-m. Xue, B.-h. Yang, C.-q. Qu, L. Zhang, C.-m. Xu und Y. Sun, *Structural and electrical properties of co-evaporated In, Ga-rich CIGS thin films*, Optoelectronics Letters **4** (6), 437 (2008).
- [Yoo10] J.-H. Yoon, K.-H. Yoon, J.-K. Kim, W.-m. Kim, J.-k. Park, T. S. Lee, Y.-J. Baik, T.-Y. Seong und J.-h. Jeong, *Effect of the Mo back contact microstructure on the preferred orientation of CIGS thin films*, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE (2010).
- [Yu10] P. Y. Yu und M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Graduate Texts in Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 4. ed. Aufl., ISBN 3642007090 (2010).

Liste eigener Publikationen

K. Kaufmann, C. Hagendorf. Indirect ablation of Cu(In,Ga)Se₂-layers by ns pulses with a wavelength of 1342 nm. Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016 43th IEEE, 2016

K. Kaufmann, V. Naumann, S. Großer, C. Hagendorf. Methods for resistivity and thickness measurements of high resistivity interfacial layers in photovoltaic TCO multilayers, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2015 41th IEEE, 2015

K. Kaufmann, S. Wahl, S. Meyer, E. Jarzembowski, C. Hagendorf. Quantitative Analysis of Matrix Elements and Sodium in Photovoltaic Cu(In, Ga)Se₂ Thin Films by the use of Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry. Proceeding 30th EUPVSEC, 2015

K. Kaufmann, M. Werner, S. Swatek, M. Köhler, C. Hagendorf. Influence of Interfacial MoSe₂ Layers on ns Laser Scribing of Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells. Proceedings 28th EUPVSEC 2013

K. Kaufmann, S. Wahl, S. Meyer, C. Hagendorf. Quantitative elemental analysis of photovoltaic Cu(In,Ga)Se₂ thin films using MCs⁺ clusters. Surface and Interface Analysis 45.1 (2013): 434-436

K. Kaufmann, S. Swatek, M. Werner, C. Hagendorf. Characterization of Laser Structures in Photovoltaic CIGS Thin Film Systems. Proceedings 27th EUPVSEC, 2012

J. Röth, K. Kaufmann, S. Eiternick, C. Belgardt, M. Grimm, N. Bernhard. A Comparison of Different Laser Separation Methods for Half Cell Production. Proceeding 30th EUPVSEC, 2015

V. Naumann, K. Kaufmann, C. Hagendorf. Methodological approach for assessment of sputter intermixing and field induced migration of Na in SiN_x and ZnO during ToF-SIMS depth profiling. SIMS Europe Münster (2016)

S. Krause, K. Kaufmann, K. Lancaster, V. Naumann, S. Großer, C. Hagendorf. Fs-laser micro machining for μ -TLM resistivity test structures in photovoltaic TCO multilayers. Proc. SPIE 9898, Photonics for Solar Energy Systems VI, 98980R (2016)

T. Schneider, J. Ziegler, K. Kaufmann, K. Ilse, A. Sprafke, R. Wehrspohn, Enhanced density of negative fixed charges in Al₂O₃ layers on Si through a subsequent deposition of TiO₂, Proc. SPIE 9898, Photonics for Solar Energy Systems VI, 989816 (2016)

- E. Jarzembowski, M. Maiberg, F. Obereigner, K. Kaufmann, S. Krause, & R. Scheer. Optical and Electrical Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells With Varied Absorber Layer Thickness. *Thin Solid Films*, 576, 75-80, 2015
- E. Jarzembowski, F. Syrowatka, K. Kaufmann, W. Fränzel, T. Hölscher, R. Scheer. The Influence of Sodium on the Molybdenum/Cu(In,Ga)Se₂ Interface Recombination Velocity, Determined by Time Resolved Photoluminescence. *Applied Physics Letters* 107.5 (2015): 051601
- A. Moldovan, F. Feldmann, K. Kaufmann, S. Richter, M. Werner, C. Hagendorf, M. Zimmer, J. Rentsch, M. Hermle. Tunnel oxide passivated carrier-selective contacts based on ultra-thin SiO₂ layers grown by photo-oxidation or wet-chemical oxidation in ozonized water. *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2015 42th IEEE, 2015
- S. Richter, K. Kaufmann, V. Naumann, M. Werner, A. Graff, S. Großer, C. Hagendorf. High-resolution structural investigation of passivated interfaces of silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 142 (2015), 128-133
- J. Ziegler, M. Mews, K. Kaufmann, T. Schneider, A. Sprafke, L. Korte, & R.B. Wehrspohn. Plasma-enhanced atomic-layer-deposited MoOx emitters for silicon heterojunction solar cells. *Applied Physics A*, 120(3), (2015), 811-816
- H. U. Zuehlke, T. Kiessling, K. Kaufmann, N. Bernhard, M. Turek, F. Kaule, S. Schoenfelder, J. Bagdahn, D. Lewke, PV Cell separation by Thermal Laser Separation, *Proceeding SNEC*, 2015
- A. Moldovan, F. Feldmann, G. Krugel, M. Zimmer, J. Rentsch, M. Hermle, A. Roth-Fölsch, K. Kaufmann, C. Hagendorf. Simple cleaning and conditioning of silicon surfaces with UV/ozone sources. *Energy Procedia*, 55 (2014), 834-844
- S. Eiternick, K. Kaufmann, J. Schneider, & M. Turek. Loss Analysis for Laser Separated Solar Cells. *Energy Procedia*, 55, (2014), 326-330
- E. Jarzembowski, S. Hartnauer, W. Fränzel, K. Kaufmann, R. Scheer. Investigation of the Selenium to Metal Evaporation Ratio with Respect to Absorber Structure and Electrical Properties of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2013
- S. Bahl, K. Kaufmann, S. Schönfelder, J. Bagdahn, Investigations and Modeling for Mechanical Scribing of CIGS Thin Film Solar Cells, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition EUPVSEC, 2013
- S. Richter, K. Kaufmann, C. Hagendorf. Chemical Characterization of SiC and Si₃N₄ Precipitates in Multicrystalline Silicon by NIR Microscopy and ToF-SIMS. *physica status solidi (c)* 8.3 (2011): 796-799

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Kai Kaufmann
Geburtsdatum	14.03.1980
Geburtsort	Annaberg-Buchholz
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Wohnanschrift	Leipziger Straße 36 06108 Halle
E-Mail	kaufmann.kai@googlemail.com

Schulbildung

09/1986-08/1996	Adam-Ries-Schule in Annaberg, Realschulabschluss
09/2002-08/2005	Schule des 2. Bildungsweges Kolleg und Abendgymnasium in Halle (Saale), Abitur (Note 1,5)

Hochschulbildung

10/2005-06/2011	Studium der Physik (Diplom) Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
07/2010-06/2011	Diplomarbeit „Quantitative Elementanalyse photovoltaischer Cu(In,Ga)Se ₂ -Dünnschichtsysteme mit Flugzeitsekundärionen- massenspektrometrie und Photoelektronenspektroskopie“
seit 01/2012	Promotionsstudent an der MLU Halle-Wittenberg im kooperativen Forschungskolleg „Struktursolar“

Berufstätigkeit

08/2008-04/2011	Wissenschaftliche Hilfskraft am Fraunhofer CSP in Halle (Saale)
seit 09/2011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Hochschule Anhalt Köthen

Eidesstattliche Erklärungen

Eigenständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel zur Erstellung meiner Dissertation verwendet habe. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Erklärung über Vorstrafen und Ermittlungsverfahren

Hiermit erkläre ich, dass gegen mich keinerlei Vorstrafen vorliegen und kein Ermittlungsverfahren eingeleitet ist.

Erklärung über etwaige frühere Promotionsverfahren

Hiermit erkläre ich, dass ich mich zuvor an keiner anderen Institution um den Doktorgrad beworben und dass ich keinerlei vergebliche Promotionsversuche unternommen habe.

Halle (Saale), den

Kai Kaufmann

Danksagung

Vor etwa 15 Jahren traf ich die Entscheidung meine damalige berufliche Tätigkeit aufzugeben und mich nochmals komplett umzuorientieren, mit dem Ziel um Abitur nachzuholen und danach zu studieren. Ein spezielles Studienfach stand zu dieser Zeit noch nicht fest, außer dass es etwas im Bereich der Naturwissenschaften sein würde. Letztlich entschied ich mich für die Physik und habe diese Entscheidung zu keinem Zeitpunkt bereut. Als sehr späte Folge dieser Entscheidung am Ende dreier Lebensabschnitte (Abitur, Studium, Promotionszeit) schreibe ich nun hier diese Danksagung und möchte die Gelegenheit nutzen Danke zu sagen.

Zunächst einmal Danke ich Prof. Dr. Roland Scheer für die Möglichkeit, die Arbeit anzufertigen. Im Projekt kooperativen Forschungskolleg „Struktursolar“ wurden neun interessante, sehr verschiedene Themen innerhalb der Photovoltaik bearbeitet und ich konnte innerhalb der Seminare und durch die Zusammenarbeit mit den anderen Doktoranden viel lernen.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. Jörg Bagdahn für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Den Großteil der Promotionszeit verbrachte ich am Fraunhofer CSP in der Gruppe „Diagnostik Solarzellen“. Hier habe ich ein sehr kollegiales Arbeitsumfeld mit Kollegen, die bei Fragen immer ein offenes Ohr haben, erlebt. Ich danke Dr. Christian Hagedorf für die unmittelbare Betreuung und für das Durchsehen der Rohfassung der Arbeit. Diskussionen mit Christian haben immer geholfen, einen Schritt zurückzutreten und den roten Faden nicht zu verlieren.

Großer Dank gilt Stefanie Wahl und Dr. Sylke Meyer für die ICPMS-Analysen an CIGS-Sichten. Auch danke ich Steffi Göller und Dr. Martina Werner für die Präparation von TEM-Lamellen und die darauf folgenden TEM-Analysen.

Den Mitdoktoranden, die zum jetzigen Zeitpunkt zum Teil keine Doktoranden mehr sind, Dr. Susanne Richter, Dr. Volker Naumann, Dr. Dominik Lausch, Rico Meier, Tabea Luka, Stephan Krause, Marcus Gläser, Jens Hirsch, Hamed Hanifi, Klemens Ilse und Kevin Meier danke ich für das nette Miteinander, die interessanten Diskussionen und die fruchtbare Zusammenarbeit.

Besonderer Dank gilt der Firma Xiton Photonics und Dr. Martin Nittmann für die Möglichkeit experimentelle Arbeiten mit dem 1342 nm-Laser durchzuführen.

Weiterhin danke ich meinen Bandkollegen Tobias Reinicke, Robert Schönhoff und Danny Schulemann, mit denen ich nun schon seit einigen Jahren musizieren darf, für die langen Abende in Proberaum und Studio und für die Konzerte, die wir zusammen spielen konnten. Das ist ein wunderbarer Ausgleich, den ich nicht missen möchte. Ich danke meiner Familie für die Unterstützung die mich trotz anfänglicher Skepsis während Ab-

itur und Studium immer unterstützt haben. Schlussendlich danke ich Caro, die mir immer geduldig mit mir war, wenn ich weniger gut drauf war.