

# Kapitel 2

## Oberflächen und Grenzflächen von Halbleitern

Die vorliegende Arbeit untersucht die elektrischen Eigenschaften von Dünnschichtsolarzellen basierend auf Chalkopyrit-Heterostrukturen. Diese Strukturen werden einerseits durch das verwendete Halbleitermaterial und andererseits durch die Schicht-Oberflächen beziehungsweise die Grenzflächen zwischen den Schichten beeinflusst. Daher werden vorab die für die vorliegende Arbeit wesentlichen elektrischen Eigenschaften von Halbleitern behandelt [13, 32, 88, 110, 139, 154, 168].

Zustände und Dipole an Halbleiteroberflächen wirken sich auf deren elektrische Eigenschaften und damit auf den Bandverlauf an der Oberfläche aus. Für die Kelvinsondenkraftmikroskopie ist ein klares Verständnis der lokalen Austrittsarbeit wichtig. Mit diesen Voraussetzungen werden dann die elektrischen Eigenschaften von Halbleiterkontakten besonders in Hinblick auf die photovoltaische Anwendung diskutiert. Der spezielle Effekt der Oberflächenphotospannung und die damit verbundene Möglichkeit, Informationen über Grenz- und Oberflächen im Quasi-Gleichgewichtszustand zu erhalten wird vorgestellt. Eine Modellvorstellung über die Auswirkung von Oberflächenbandverbiegungen auf den Potentialverlauf entlang der Querschnitte von p/n-Übergängen wird beschrieben.

### 2.1 Elektrische Eigenschaften von Halbleiteroberflächen

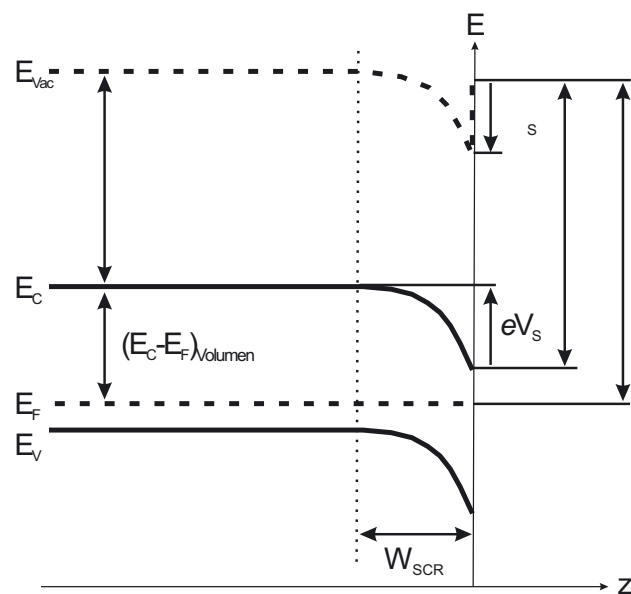
Die elektrischen und die optischen Eigenschaften von Halbleitern können mit Hilfe des Bändermodells [110, 168] beschrieben werden. Sie hängen von der energetischen Position und Ausdehnung der Bänder und deren Besetzung mit Elektronen ab. Bei  $T = 0$  K sind statistisch alle energetischen Zustände bis zur Fermi-Energie  $E_F$  besetzt. Halbleiter sind im Gegensatz zu Metallen charakterisiert durch eine Bandlücke  $E_g$ , einen Bereich ohne Zustände,

der eingeschlossen ist vom Valenzband und dem Leitungsband. Bei einem idealen undotierten Halbleiter liegt die Fermi-Energie in der Mitte der Bandlücke, so dass die Zustände des Valenzbandes bis zum Valenzbandmaximum (VBM) voll besetzt und die Zustände des Leitungsbandes bis zum Leitungsbandminimum (LBM) unbesetzt sind.

### 2.1.1 Zustände und Dipole an Oberflächen

Die periodische Anordnung der Atome im Festkörper ist die Grundlage für die Ausbildung der Energiebänder. Schon ein Abschluss durch eine ideale Oberfläche (d.h. ohne Rekonstruktion) zerstört diese Symmetrie senkrecht zur Oberfläche. Daher sind die elektrischen Eigenschaften der Einheitszellen in der Nähe von Oberflächen im Allgemeinen nicht identisch mit solchen im Volumen des Festkörpers. Aus diesem Grund können sich an Oberflächen zusätzliche elektrische Zustände bilden. Die Bildung von lokalisierten Oberflächenzuständen schließt meist noch weitere komplexere Effekte ein, wie z.B. Oberflächenatome mit nicht abgesättigten Bindungen („Dangling bonds“), Oberflächenrekonstruktionen, welche die Oberflächenenergie durch eine chemische oder physikalische Umordnung der Oberflächenatome reduzieren, strukturelle Defekte oder Adsorption von Fremdatomen an der Oberfläche.

Abbildung 2.1 zeigt ein schematisches Banddiagramm der Oberfläche eines p-Halbleiters mit Oberflächenbandverbiegung  $eV_s$  und Oberflächendipol  $\Delta\phi_s$ . Die wesentli-



**Abbildung 2.1:** Schematisches Banddiagramm einer Oberfläche eines p-Halbleiters unter dem Einfluss von Oberflächendipolen  $\Delta\phi_s$  und Oberflächenzuständen. Um die Ladungsneutralität zwischen Oberfläche und Volumen zu erhalten, entsteht eine Bandverbiegung  $eV_s$  in den Festkörper hinein. Dieser Bereich wird als Raumladungszone mit der Weite  $W_{SCR}$  bezeichnet.

chen Merkmale sollen im Folgenden kurz beschrieben werden. Oberflächenzustände können sowohl donator- wie auch akzeptorartig sein. Abhängig von ihrer Position sind sie bezüglich der Fermi-Energie neutral, positiv oder negativ geladen. Ein Laden der Oberflächenzustände bewirkt eine Änderung der Ladungsträgerdichte  $\rho(z)$  an der Oberfläche und damit nach der Poisson-Gleichung (2.1) auch ein von null verschiedenes elektrisches Potential  $\varphi(z)$ :

$$\epsilon_S \frac{d^2}{dz^2} \varphi(z) = -\rho(z), \quad (2.1)$$

hierbei ist  $\epsilon_S$  die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters. Bei einem besetzten Oberflächenzustand unterscheidet sich das Potential im Bereich der Oberfläche des Halbleiters vom Potential im Volumen und verursacht damit eine Bandverbiegung zur Oberfläche. Dieser Bereich für  $\rho(z) \neq const.$  wird als Raumladungszone (**S**pace **C**harge **R**egion, SCR) bezeichnet. Er besitzt die Weite  $W_{SCR}$ . Dadurch wird im thermischen Gleichgewicht die Ladungsneutralität zwischen Volumen und Oberfläche erhalten:

$$Q_{SS} + Q_{SC} = 0, \quad (2.2)$$

wobei  $Q_{SS}$  die Ladung der Oberflächenzustände und  $Q_{SC}$  die Ladung der Raumladungszone jeweils pro Einheitsfläche ist.

An Festkörperoberflächen können sich elektrische Dipole ausbilden. An idealen Oberflächen (d.h. ohne Rekonstruktion) kommen sie dadurch zustande, dass die oberflächennahen Wellenfunktionen der Elektronen aus der Oberfläche hinausragen können. Daher ist die Außenseite der Oberfläche leicht negativ und die Innenseite leicht positiv geladen [88]. Diese Trennung von positiven und negativen Ladungen auf atomarer Ebene verursacht einen mikroskopischen Dipol, dessen elektrisches Feld dem Austritt von Elektronen ins Vakuum entgegenwirkt (vgl. auch Abschnitt 2.1.2). Elektronen, die die Oberfläche erreichen, werden von der negativen Ladung außerhalb abgestoßen und der positiven innerhalb des Festkörpers angezogen. Eine abrupte Potentialbarriere ( $\Delta\phi_s/e$ ) für Elektronen hat sich an der Oberfläche ausgebildet. An realen Oberflächen wird der Oberflächendipol nicht nur durch diesen Effekt verursacht. Die weiter oben erwähnten Effekte wie Rekonstruktion und Orientierung der Oberfläche, Adsorption von Fremdatomen etc. bewirken zusätzliche Dipolmomente. Besonders bei den Adsorbaten spielt der Unterschied der Elektronegativität zwischen dem Halbleiter und den Fremdatomen eine entscheidende Rolle [88].

Die Größe und das Vorzeichen der Barriere bzw. Stufe im elektronischen Bandverlauf können durch die Elektronenaffinität  $\chi = E_{Vac} - E_C$  beschrieben werden, also die Energie, die nötig ist, ein Elektron vom Leitungsband mit der Energie  $E_C$  ins Vakuum mit der Energie  $E_{Vac}$  zu überführen. An der Oberfläche definiert man aufgrund der Einflüsse des Oberflächendipols eine effektive Elektronenaffinität  $\chi^*$ . Anhand von Abbildung 2.1 lässt sich die

Austrittsarbeit  $\Phi$  definieren als Energiedifferenz zwischen Fermi-Niveau  $E_F$  und Vakuum-Niveau  $E_{Vac}$ . Sie lässt sich ausdrücken durch:

$$\Phi = (E_C - E_F)_{Volumen} - eV_S + \chi - \Delta\phi_S = (E_C - E_F)_{Volumen} - eV_S + \chi^*, \quad (2.3)$$

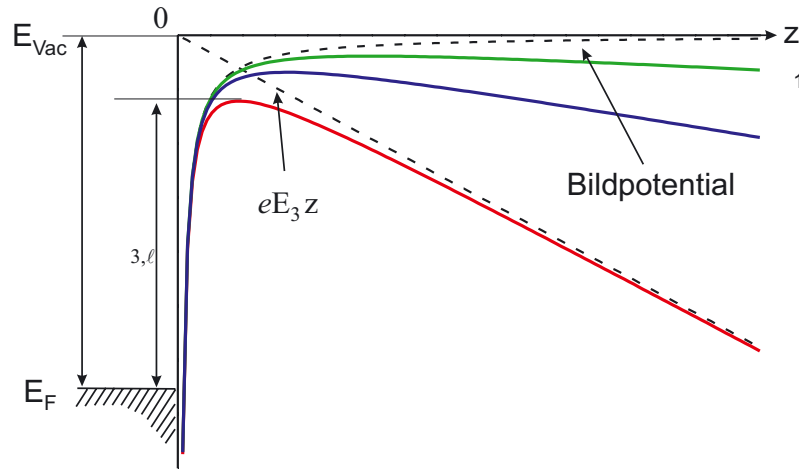
wobei sich der Index *Volumen* auf die Werte im Volumen des Halbleiters entfernt vom Einflussbereich der Oberfläche bezieht. Es gilt folgende Vorzeichenkonvention: Wird der energetische Abstand des Leitungsbandminimums bzw. des lokalen Vakuum-Niveaus an der Oberfläche zum Fermi-Niveau reduziert, dann ist die Bandverbiegung  $eV_S$  bzw. der Dipol  $\Delta\phi_S$  positiv.

### 2.1.2 Lokale und absolute Austrittsarbeit

Mit der Kelvinsondenkraftmikroskopie wird die Austrittsarbeit mit einer lateralen Auflösung im Nanometerbereich bestimmt. Dies ist ein grundlegender Vorteil gegenüber den anderen Analyse-Methoden, die die Werte über eine Oberfläche im Millimeterbereich integrieren, wenn man detaillierte Informationen über die elektrischen Eigenschaften von Oberflächen bekommen möchte. Diese Eigenschaft der Kelvinsondenkraftmikroskopie erfordert eine vertiefte Interpretation der zuvor eingeführte Größe der Austrittsarbeit (vgl. Abbildung 2.1) [88, 110, 168].

Die absolute oder auch integrale Austrittsarbeit  $\Phi$  ist eine für jedes Material ob Metall oder Halbleiter und jede Oberfläche charakteristische Größe. Sie ist definiert als die Energiedifferenz zwischen einem ruhenden Elektron im Vakuum - *im Unendlichen* - außerhalb des Einflussbereiches des Festkörpers  $E_{Vac}$  und einem Elektron im Volumen des Festkörpers mit der Energie  $E_F$ . Bei der Kelvinsondenkraftmikroskopie wird die Austrittsarbeit im Abstand von einigen Nanometern von der Oberfläche entfernt gemessen. Die Voraussetzung der *Unendlichkeit* in der Definition der absoluten Austrittsarbeit ist hier nicht gegeben. Mit dem Modell der lokalen Austrittsarbeit  $\Phi_\ell$  werden die Ergebnisse der Kelvinsondenkraftmikroskopie mit den örtlichen elektrischen Eigenschaften von Oberflächen erklärt.

Das elektrische Potential  $\phi$ , das ein Elektron beim Verlassen des Festkörpers durchläuft, setzt sich aus einem Volumen- und einem Oberflächenanteil zusammen. Der Oberflächenanteil wird hauptsächlich bestimmt durch die zuvor behandelten Oberflächendipole bzw. Oberflächenzustände und die daraus resultierenden elektrischen Felder  $\vec{E}$ . Dies hat zur Folge, dass jedes Elektron, welches den Festkörper verlässt, eine Änderung seiner potentiellen Energie  $e\phi(z)$  erfährt. Der Volumenanteil beinhaltet das chemische Potential, das aufgrund der chemischen Bindungen im Volumen des Festkörpers die Energie der Elektronen reduziert. In anderen Worten: Wenn ein Elektron den Verbund des Festkörpers verlässt, dann bleibt ein unbesetzter Zustand zurück. Dieser unbesetzte Zustand lässt sich mit dem Modell



**Abbildung 2.2:** Schematisches Banddiagramm einer Metalloberfläche und des Vakuums. Die absolute Austrittsarbeit des Metalls ist  $\Phi$ . Die lokale Austrittsarbeit  $\Phi_\ell$  berücksichtigt ein entlang der Oberfläche variierendes elektrisches Feld  $\vec{E}(x, y, z)$ . Diese Variationen verursachen eine lokale Veränderung des Oberflächenpotentials, exemplarisch dargestellt als  $\varphi_{1-3}$ , und damit der lokalen Austrittsarbeit.

einer Bildladung mit entgegengesetztem Vorzeichen quantitativ beschreiben. Die Coulomb-Wechselwirkung beider Ladungen führt zu einem attraktiven Bildpotential für das Elektron. Dieses verschwindet erst vollständig, wenn sich das Elektron *unendlich* weit von dem Festkörper entfernt hat:

$$\Phi = E_{Vac} - E_F \quad \text{mit} \quad E_{Vac} = e\varphi(z \rightarrow +\infty). \quad (2.4)$$

Diese Definition der Austrittsarbeit vernachlässigt, dass reale Oberflächen nie unendlich ausgedehnt sind und i.a. keine homogene Ladungsverteilung entlang der Oberfläche besitzen. Reale Oberflächen enthalten chemische und strukturelle Defekte, die die Oberflächenladung und damit auch das Oberflächenpotential  $\varphi(z)$  parallel zur Oberfläche in x- bzw. y-Richtung ändern. So erhält man ein entlang der Oberfläche variierendes Oberflächenpotential  $\varphi(x, y, z) = \varphi(\vec{r})$ . Das resultierende Potential, in dem sich das Elektron von der Oberfläche weg bewegt, ist gegeben durch die Summe des nur vom Abstand  $z$  abhängigen Bildpotentials und dem entlang der Oberfläche variierenden Oberflächenanteils, bestimmt durch die Größe des elektrischen Feldes  $\vec{E}$ :

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{e^2}{16\pi\epsilon_S z} + e\vec{E}\vec{r}. \quad (2.5)$$

Das Potential ist in Abbildung 2.2, der Einfachheit halber für ein Metall, in Abhängigkeit der vertikalen Entfernung  $z$  zur Oberfläche exemplarisch für drei verschiedene Oberflächenpotentiale  $\varphi_{1-3}$  dargestellt. Die verschiedenen Oberflächenpotentiale können durch

lokale Variationen des elektrischen Feldes entlang der Oberfläche verursacht werden. Dies wird in der Definition der lokalen Austrittsarbeit  $\Phi_\ell$  über die Abhängigkeit des Oberflächenpotentials von  $x$  und  $y$  berücksichtigt [88]:

$$\Phi_\ell = E_\ell - E_F \quad \text{mit} \quad E_\ell = e\varphi(x, y, z), \quad 0 < z < +\infty. \quad (2.6)$$

Die lokale Austrittsarbeit  $\Phi_\ell$  entspricht der energetischen Differenz zwischen der Fermi-Energie und dem jeweiligen Maximum der potentiellen Energie, welche als lokales Vakuum-Niveau  $E_\ell$  bezeichnet wird. Dort befindet sich das ruhende Elektron außerhalb der Reichweite des mikroskopischen Festkörperpotentials (Bildpotential), verursacht durch atomare Kräfte, jedoch noch im Einflussbereich des makroskopischen Potentials, hervorgerufen durch das elektrische Feld [88, 168, 173]. In der Definition der absoluten Austrittsarbeit hingegen wird ein effektiver Oberflächenanteil angenommen, der unabhängig von der Position an der Oberfläche ist.

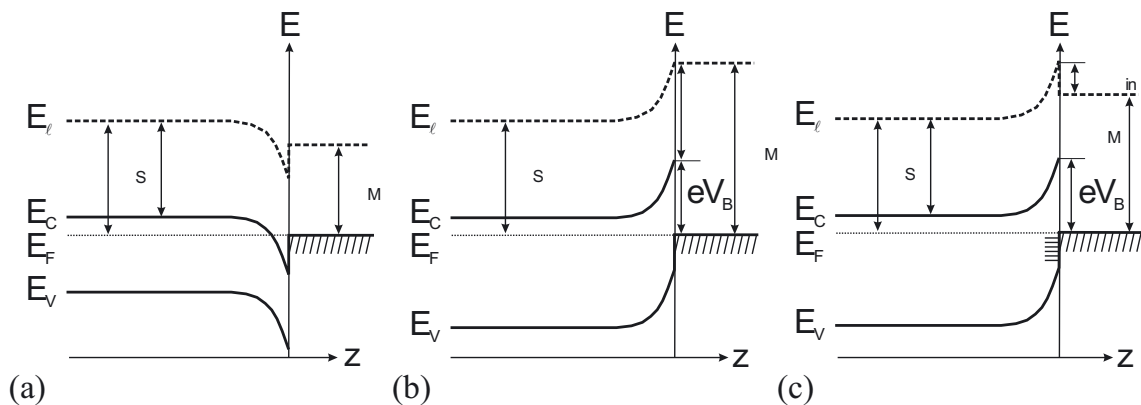
Im Folgenden soll auf die Unterscheidung zwischen absoluter und lokaler Austrittsarbeit verzichtet werden und nur noch der Begriff „Austrittsarbeit  $\Phi$ “ benutzen werden, womit dann die lokale Austrittsarbeit gemeint ist.

## 2.2 Elektrische Eigenschaften von Halbleiter-Übergängen

Die elektrischen Eigenschaften von Halbleiterkontakten sind zum Verständnis von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen wichtig [88, 110, 168]. Metall-Halbleiter-Übergänge treten an den Front- und Rückkontakten von Solarzellen auf. Ihre Beschreibung liefert grundlegende Informationen für das Verständnis anderer Übergänge. Halbleiter-Halbleiter-Übergänge bestimmen in allen Solarzellen die elektrischen Eigenschaften. Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen basieren auf Heteroübergängen, also auf Übergängen zwischen Halbleitern unterschiedlicher Materialien. Die Effizienz solcher Heterosolarzellen hängt von der Minimierung der Grenzflächenrekombination ab und damit entscheidend von der Bandanpassung.

### 2.2.1 Metall-Halbleiter-Übergang

Beim Metall-Halbleiter-Kontakt wird zwischen gleichrichtenden und ohmschen Kontakten unterschieden [88, 168, 173]. Die bestimmende Größe ist der Potentialverlauf an der Grenzfläche zwischen Metall und Halbleiter (vgl. Abbildung 2.3). Wenn sich ein Metall mit einem Halbleiter verbindet, gleichen sich die Fermi-Energien der beiden Materialien im thermischen Gleichgewicht an. Dadurch bildet sich im Halbleiter eine Raumladungszone aus, d.h.



**Abbildung 2.3:** Schematisches Banddiagramm eines ohmschen Kontakts (a), eines gleichrichtenden Kontakts im Schottky- (b) und im Bardeen-Grenzfall (c) für einen n-Halbleiter und ein Metall.

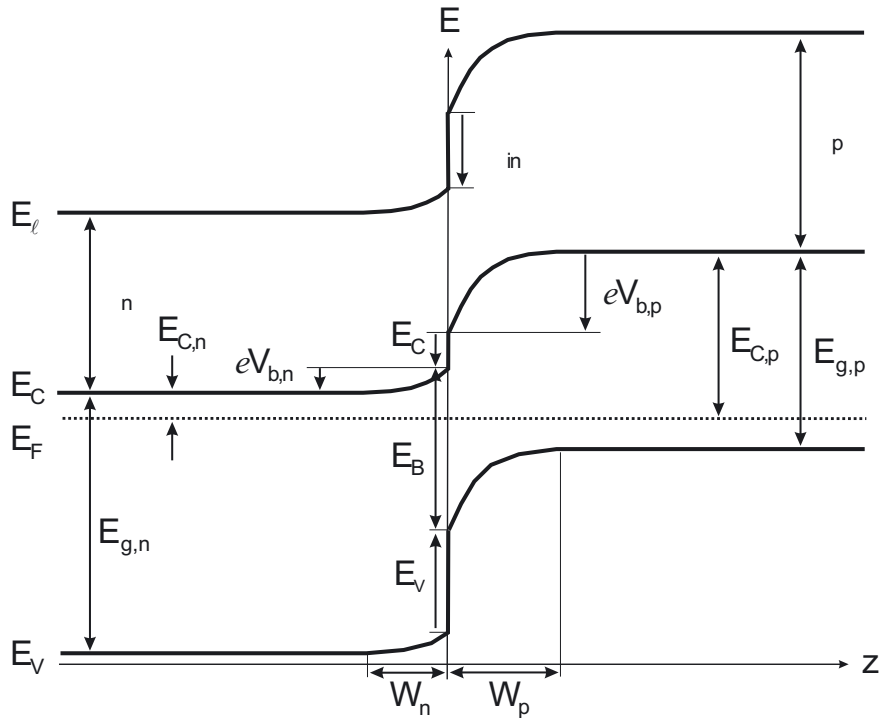
es entsteht eine Bandverbiegung zur Grenzfläche hin. Je nach Ausbildung einer Stufe oder eines Grabens zwischen dem Leitungsbandminimum im Halbleiter und der Fermi-Energie im Metall bildet sich ein ohmscher (Abbildung 2.3(a)) oder ein gleichrichtender Kontakt (Abbildung 2.3(b) und (c)) aus. In der Literatur [88, 168] wird zwischen dem Schottky- und dem Bardeen-Grenzfall, die in Abbildung 2.3(b) und (c) schematisch dargestellt sind, unterschieden.

Beim Schottky-Kontakt wird davon ausgegangen, dass die Grenzfläche frei von Grenzflächenzuständen ist. Die Potentialbarriere  $eV_B$ , die sich an der Grenzfläche ausbildet, wird als Schottky-Barriere bezeichnet.

Im Bardeen-Grenzfall befindet sich an der Grenzfläche eine hohe Dichte von Grenzflächenzuständen, diese sind in ihrer Wirkung zu vergleichen mit Oberflächenzuständen (vgl. Abschnitt 2.1.1). In diesem Fall ist die Zustandsdichte an der Halbleiteroberfläche so hoch, dass sich beim Ausbilden der Grenzfläche das Oberflächenpotential des Halbleiters nicht ändert und sich somit eine abrupte Änderung  $\Delta\phi_{in}$  des lokalen Vakuum-Niveaus and der Grenzfläche ergibt. Man bezeichnet in diesem Fall das Fermi-Niveau als *gepinnt* durch die Grenzflächenzustände. Dabei liegt die Grenzflächenzustandsdichte  $N_{in}$  bei Werten im Bereich  $N_{in} \geq 10^{14} \text{cm}^{-2}$ . An freien Oberflächen findet man ein gepinntes Fermi-Niveau ab einer etwas geringeren Oberflächenzustandsdichte  $N_{SS}$  von  $N_{SS} \geq 10^{12} \text{cm}^{-2}$  [164].

### 2.2.2 Halbleiter-Heteroübergang

Ein Halbleiter-Übergang ist der abrupte Übergang vom n-dotierten zum p-dotierten Gebiet eines Halbleiters. Dieses System wird als p/n-Homoübergang bezeichnet. Im Gegensatz dazu ist ein Halbleiter-Heteroübergang ein Übergang mit einer Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Halbleitern verschiedener Dotierung.



**Abbildung 2.4:** Schematisches Banddiagramm eines Halbleiter-Heteroübergangs zwischen einem n- und einem p-Halbleiter mit Grenzflächendipol  $\Delta\phi_{in}$ .

In Abbildung 2.4 ist solch ein Heteroübergang schematisch dargestellt. Die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung einer solchen Heterogrenzfläche sind die Banddiskontinuitäten  $\Delta E_C$  und  $\Delta E_V$  zwischen den Leitungs- und den Valenzbandkanten der verschiedenen Materialien, der Grenzflächendipol  $\Delta\phi_{in}$  und die Zustands- bzw. Ladungsdichte an der Grenzfläche. Diese bestimmen zusammen mit den Dotierungen der Halbleiter den Potentialverlauf und die Weite der Raumladungszone  $W_{SCR} = W_n + W_p$ . Aufgrund der meistens unterschiedlichen Elektronegativitäten der Materialien ist bei solchen Strukturen oft ein Grenzflächendipol vorhanden [110, 148].

Es soll folgende Vorzeichenkonvention gelten [88]: Steigt das Leitungsbandminimum bzw. Valenzbandmaximum beim Übergang vom n-Halbleiter zum p-Halbleiter an, dann ist  $\Delta E_C$  negativ bzw.  $\Delta E_V$  positiv. Die Diffusionsspannung  $V_D$  und der Grenzflächendipol  $\Delta\phi_{in}$  sind positiv, wenn sich das Potential vom n-Halbleiter zum p-Halbleiter reduziert.

Aus Abbildung 2.4 ist zu entnehmen, dass

$$\Delta E_C + \Delta E_V = \Delta E_g \equiv E_{g,n} - E_{g,p}, \quad (2.7)$$

wobei  $E_g$  die jeweilige Bandlücke des Halbleiters ist.

Unter Vernachlässigung von Grenzflächendipolen und für homogene Halbleiter ist  $\Delta E_C$



gleich der Differenz der Elektronenaffinitäten  $\chi$ . Dieser Zusammenhang wird auch als Anderson-Modell bezeichnet. In vielen Fällen kann dieses Modell jedoch experimentell nicht bestätigt werden. Einer der Gründe ist das Vorhandensein von Grenzflächendipolen, wodurch das Anderson-Modell erweitert wird zu  $\Delta E_C = \chi_p - \chi_n + \Delta\phi_{in}$ . In Experimenten wird außerdem die effektive Elektronenaffinität  $\chi^*$  bestimmt und nicht  $\chi$ , die durch das Konzept des lokalen Vakuum-Niveaus definiert wurde (vgl. Abbildung 2.1). Dies ist möglicherweise ein Grund für die anhaltende Diskussion über die genaue Bestimmung der Banddiskontinuitäten in Halbleiter-Heteroübergängen.

Aus Abbildung 2.4 lässt sich die Potentialstufe im Leitungsband ausdrücken als:

$$\Delta E_C = [(E_{C,n} - E_F)_{Volumen} - eV_{b,n}] - [(E_{C,p} - E_F)_{Volumen} + eV_{b,p}], \quad (2.8)$$

wobei  $V_b$  der jeweiligen Bandverbiegung an der Grenzfläche in den beiden Halbleitern entspricht. Die Diffusionsspannung  $V_D$  ist per Definition der gesamte Spannungsabfall an der Raumladungszone der Grenzfläche [88]:

$$V_D = V_{b,n} + V_{b,p} + \Delta\phi_{in}/e. \quad (2.9)$$

Damit ergibt sich:

$$\Delta E_C = E_{C,n} - E_{C,p} - eV_D + \Delta\phi_{in}. \quad (2.10)$$

Die Weite der Raumladungszone  $W_{SCR}$  eines Halbleiter-Heteroübergangs lässt sich unter Vernachlässigung von Grenzflächenladungen beschreiben durch die Konzentration der Akzeptoren  $N_a$  im p-Halbleiter bzw. Donatoren  $N_d$  im n-Halbleiter und die Diffusionsspannung  $V_D$  [178]:

$$W_n = \frac{N_a}{N_d} W_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{e} \frac{\varepsilon_p \varepsilon_n}{\varepsilon_p N_a + \varepsilon_n N_d} \cdot \frac{N_a}{N_d} \cdot V_D}. \quad (2.11)$$

Hierbei sind  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante und  $\varepsilon_p$  bzw.  $\varepsilon_n$  die jeweiligen relativen Dielektrizitätskonstanten des p- bzw. n-Halbleiters. Desweiteren wurde angenommen, dass die Ladungsverteilung des Halbleiter-Heteroübergangs durch räumlich konstante Raumladungsdichten angenähert werden kann (Schottky-Modell).

Für effiziente Solarzellen auf der Basis eines solchen Halbleiter-Heteroübergangs sind einige Voraussetzungen an die Auslegung zu machen. Die in dieser Arbeit untersuchten Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen besitzen eine n<sup>+</sup>/p-Struktur ( $N_a \gg N_d$ ). Der n-leitende Bereich (Fensterschicht) besitzt eine größere Bandlücke als der p-leitende Bereich (Absorber). Der Vorteil eines solchen Hetero- gegenüber eines Homoübergangs besteht in der Verschiebung des Maximums der Ladungsträgergeneration unter Beleuchtung in den Absorber und an den Ort des p/n-Übergangs, an dem auch das elektrische Feld, welches für die Tren-

nung der Elektronen-Loch-Paare verantwortlich ist, sein Maximum aufweist [83, 138]. Daher ist die Vermeidung von Oberflächenzuständen an der  $n^+$ -Fensterschicht und den damit verbundenen Rekombinationsströmen nicht so bedeutend wie in Homoübergängen, bei denen das Maximum der Generation direkt an der beleuchteten Oberfläche liegt.

Heterostrukturen können jedoch an der Grenzfläche zwischen Fensterschicht und Absorber eine hohe Dichte an Störstellen aufweisen, so dass die Rekombination über diese Grenzflächenzustände unter Beleuchtung signifikant wird. Um dennoch möglichst effiziente Solarzellen zu konstruieren, sollten solche Verlustströme minimiert werden.

Die Rekombinationsrate  $R$  innerhalb der Raumladungszone eines Halbleiterübergangs ist näherungsweise gegeben durch [83]:

$$R \approx \frac{np}{\tau(n+p)} \quad \text{mit} \quad np \approx n_i^2 \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right). \quad (2.12)$$

Dabei bezeichnen  $n$  und  $p$  die Konzentrationen der freien Elektronen bzw. Löcher,  $n_i$  die intrinsische Ladungsträgerdichte und  $\tau$  die Lebensdauer der Ladungsträger. Das Produkt der Ladungsträgerkonzentrationen ist hierbei abhängig von der angelegten Spannung  $V$ , kann aber innerhalb der Raumladungszone näherungsweise als konstant angesehen werden [83]. Daher hat die Rekombinationsrate  $R$  ihr Maximum bei  $n = p$  und fällt für hohe Ladungsträgerkonzentrationen schnell ab. Für eine feste Ladungsträgerlebensdauer an der Grenzfläche lässt sich also im Allgemeinen der Rekombinationsstrom durch ein Fermi-Niveau, das an der Grenzfläche in der Nähe des Leitungs- oder Valenzbandes ist, minimieren. Dies lässt sich durch eine stark asymmetrische Dotierung, optimal durch eine Inversion der Grenzfläche, einstellen [83, 134, 137]. Für die hier vorgestellten Solarzellen vom Typ  $n^+/p$  entspricht dies einer invertierten  $p$ -Absorber Oberfläche, also einer Fermi-Energie, die an der Grenzfläche in der Nähe des Leitungsbandminimums ist.

Wenn, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, die Bänder an der Grenzfläche nicht stetig sind, hängt der Rekombinationsstrom von der Leitungsbanddiskontinuität  $\Delta E_C$  ab. Ein positives  $\Delta E_C$  kann in der hier vorgestellten Struktur vorteilhaft sein, da die Inversion des  $p$ -Halbleiters vergrößert wird. In analytischen und numerischen Berechnungen konnte gezeigt werden, dass eine geringe positive Leitungsbanddiskontinuität (ein abrupter Abfall im Bandverlauf) keine wesentliche Verringerung des Photostroms der Solarzelle bewirkt [120]. Andererseits ist ein negatives  $\Delta E_C$  (eine Barriere im Bandverlauf) unvorteilhaft, da die Inversion reduziert wird und durch die kleinere Barriere  $E_B$  eine höhere Rekombinationswahrscheinlichkeit entsteht.

Einen weiteren wichtigen Beitrag zur Reduzierung der Grenzflächenrekombination können Grenzflächenladungen ausüben. Sie haben einen wesentlichen Einfluss auf die Weite  $W_{SCR}$  der Raumladungszone [110, 168] und damit auf die Grenzflächeninversion. Für

das hier vorgestellte Beispiel der  $n^+/p$ -Halbleiter-Heterostruktur bedeutet dies, dass positive Grenzflächenladungen eine stärkere Inversion des  $p$ -Halbleiters bewirken und daher einen positiven Einfluss auf die Eigenschaften der Solarzelle besitzen [83].

Ein Heteroübergang mit einer nicht vernachlässigbaren Dichte an Grenzflächenzuständen kann mit Hilfe des so genannten Ladungs-Neutralitäts-Niveaus beschrieben werden [139]. Dieses bezeichnet den energetischen Abstand zwischen dem Valenzbandmaximum und dem Fermi-Niveau  $E_F$ , welcher zu einer neutralen Oberfläche oder Grenzfläche führt. Eine Grenzflächeninversion der  $n^+/p$ -Halbleiter-Heterostruktur kann dabei mit einem Ladungs-Neutralitäts-Niveau nahe des Leitungsbandminimums an der Heterogrenzfläche beschrieben werden. Das Fermi-Niveau liegt dann unterhalb dieses Niveaus, so dass die dazugehörigen Grenzflächenzustände positiv geladen sind.

Für den Fall einer sehr hohen Dichte an Grenzflächenzuständen (vgl. auch Abschnitt 2.2.1) weicht das Fermi-Niveau an der Heterogrenzfläche nur minimal von dem Ladungs-Neutralitäts-Niveau ab. Das Fermi-Niveau wird dann als an der Grenzfläche *gepinnt* bezeichnet.

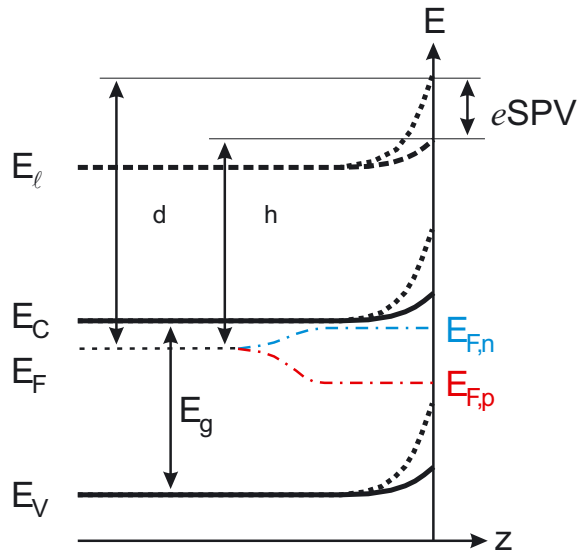
Für niedrigere Dichten der Grenzflächenzustände variiert die Lage des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche in Abhängigkeit der Dichte der Grenzflächenzustände zwischen dem Ladungs-Neutralitäts-Niveau und der Lage, die sich ohne jeglichen Beitrag der Grenzflächenzustände ergeben würde [134].

Klenk *et al.* haben zusammenfassend folgende Regeln zur Minimierung der Grenzflächenrekombination in den  $n^+/p$ -Heterosolarzellen aufgestellt [83]:

- Das Fermi-Niveau sollte sich an der Grenzfläche in der Nähe des Leitungsbandes befinden, um die Grenzfläche möglichst zu invertieren. Dafür vorteilhaft sind ein asymmetrisches Dotierprofil ( $n^+/p$ ), eine ausreichend große positive Grenzflächenladung und bei *gepinntem* Fermi-Niveau ein Ladungs-Neutralitäts-Niveau in der Nähe des Leitungsbandes an der Grenzfläche.
- Die Grenzfläche sollte so aufgebaut sein, dass die Barriere  $E_B$  nicht limitierend wirkt, also die Leitungsbanddiskontinuität  $\Delta E_C$  positiv ist.

## 2.3 Oberflächenphotospannung an Heterostrukturen

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Halbleiteroberflächen und Grenzflächen im thermischen Gleichgewicht betrachtet. Hier sollen kurz die wesentlichen Effekte erläutert werden, die im Nicht-Gleichgewichtszustand auftreten können. Bei der Absorption von Licht an Oberflächen kann eine Oberflächenphotospannung (**S**urface **P**hoto **V**oltage, SPV)

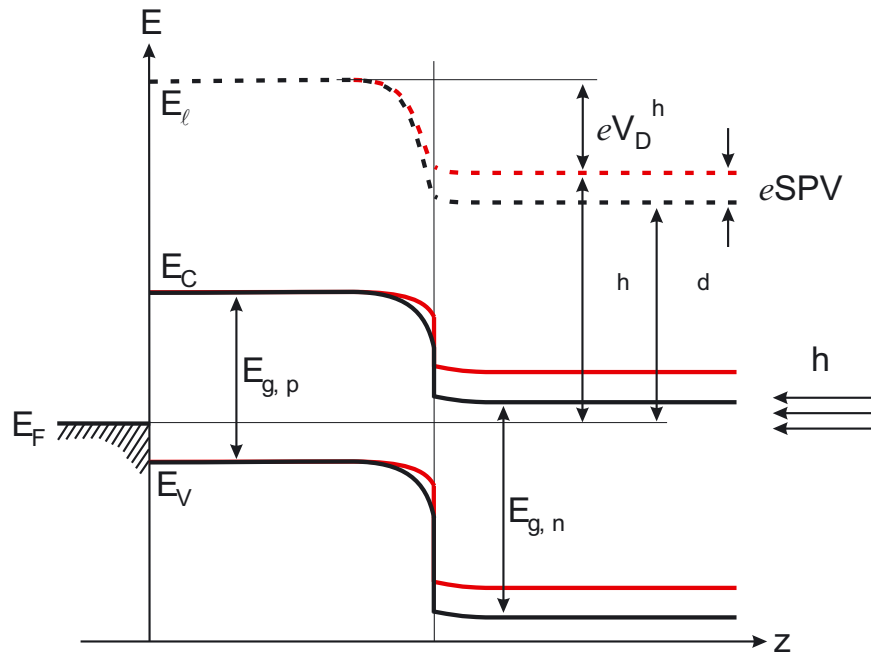


**Abbildung 2.5:** Schematisches Banddiagramm der Oberfläche eines n-Halbleiters im Quasi-Gleichgewichtszustand unter Beleuchtung ( $\hbar\omega \geq E_g$ ) [110]. Die Quasi-Fermi-Niveaus der Elektronen und Löcher sind mit  $E_{F,n}$  und  $E_{F,p}$  bezeichnet. Die Exponenten  $h$  und  $d$  kennzeichnen die Austrittsarbeit für den beleuchteten und den unbeleuchteten Fall.

entstehen. Damit ändert sich die Austrittsarbeit. Die Auswirkung der Lichtabsorption auf die Ladungstrennung wird photovoltaischer Effekt genannt [13, 32, 88, 110].

In Abbildung 2.5 ist das schematische Banddiagramm einer Oberfläche mit Oberflächenbandverbiegung im Quasi-Gleichgewichtszustand unter Beleuchtung und im Dunkeln dargestellt [110]. Photonen mit einer Energie größer als die Energie der Bandlücke des abgebildeten n-Halbleiters ( $\hbar\omega \geq E_g$ ) können absorbiert werden und erzeugen hauptsächlich Elektronen-Loch-Paare durch Band-Band Übergänge. Die Elektronen-Loch-Paare werden durch das elektrische Feld in der Raumladungszone an der Oberfläche räumlich getrennt und reduzieren die Oberflächenbandverbiegung. Desweiteren können auch Übergänge der Elektronen aus Defekt- und Oberflächenzuständen ins Band oder umgekehrt angeregt werden, jedoch ist der Wirkungsquerschnitt für diese Prozesse in reinem Material und mit Photonenenergien die größer als die Bandlücke sind sehr viel kleiner als der Wirkungsquerschnitt für den direkten Band-Band-Übergang [88]. Im Folgenden soll außerdem angenommen werden, dass die Eindringtiefe der Photonen wesentlich größer als die Weite der Raumladungszone  $W_{SCR}$  ist. Damit erhält man in dieser Region eine gleichmäßige Anregung.

Unter diesen Annahmen weicht die Verteilung der Ladungsträgerdichte in der Raumladungszone von der Verteilung bei thermischem Gleichgewicht ab, es bildet sich jedoch ein Quasi-Gleichgewicht der Ladungsträger in den Bändern aus [36]. Dieser Quasi-Gleichgewichtszustand der Elektronen- und Löcher-Verteilung lässt sich über sogenannte Quasi-Fermi-Niveaus  $E_{F,n}$  und  $E_{F,p}$  beschreiben. In erster Näherung kann man annehmen,



**Abbildung 2.6:** Schematisches Banddiagramm eines Heteroübergangs im Dunkeln und unter Beleuchtung durch den n-Halbleiter ( $E_{g,p} < \hbar\omega < E_{g,n}$ ). Die Struktur ist auf der Seite des p-Halbleiters kontaktiert. Die Austrittsarbeit an der Oberfläche des p-Halbleiters kann bezogen auf die Fermi-Energie des Kontaktmaterials bestimmt werden.

dass die Quasi-Fermi-Niveaus innerhalb der Raumladungszone konstant sind [36].

Abbildung 2.6 zeigt das schematische Banddiagramm eines n/p-Heteroübergangs im Dunkeln und unter Beleuchtung ( $E_{g,p} < \hbar\omega < E_{g,n}$ ). In Anlehnung an die in Kapitel 5 durchgeführten Messungen der Oberflächenphotospannung ist in diesem Beispiel der p-Halbleiter über einen ohmschen Kontakt geerdet, wohingegen der n-Halbleiter nicht kontaktiert ist und keine Oberflächenbandverbiegung aufweist.

Die photovoltaischen Eigenschaften eines solchen Heteroübergangs können durch die Veränderung der Austrittsarbeit an der Oberfläche des n-Halbleiters als Funktion der Beleuchtungsintensität charakterisiert werden [48, 88, 93, 94].

Bei Beleuchtung dieses Heteroübergangs mit Licht einer Energie  $E_{g,p} < \hbar\omega < E_{g,n}$  werden im p-Halbleiter Elektronen-Loch-Paare generiert. An der Grenzfläche baut sich eine Photospannung auf, d.h. die Diffusionsspannung verringert sich unter Beleuchtung ( $V_D^h < V_D$ ). Das Fermi-Niveau an der Oberfläche des n-Halbleiters verschiebt sich gegenüber dem unbeleuchteten Fall um diese Photospannung nach oben. Bei der hier angenommenen rückseitigen Kontaktierung des p-Halbleiters kann die Austrittsarbeit der Oberfläche relativ zum Fermi-Niveau des Absorbers bestimmt werden. Die an der Grenzfläche auftretende Photospannung kann als Veränderung der Austrittsarbeit der Oberfläche unter Beleuchtung, d.h. als SPV gemessen werden.

In einem einfachen Modell eines thermisch aktivierten Rekombinationsprozesses ergibt sich die SPV analog zur Leerlaufspannung  $V_{oc}$  einer Solarzelle zu [48]:

$$SPV = \frac{Ak_B T}{e} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1\right), \quad (2.13)$$

wobei  $J_0$  die Sättigungsstromdichte und  $J_{ph}$  die Photostromdichte der Diode bezeichnet. Der Diodenqualitätsfaktor  $A$  kann zur Unterscheidung zwischen verschiedenen Rekombinationsmodellen herangezogen werden [134, 138]. Ist die Photostromdichte  $J_{ph}$  proportional zur Lichtintensität, so erwartet man für  $J_{ph} > J_0$  nach Gleichung 2.13 in einer Auftragung der SPV gegenüber dem Logarithmus der Lichtintensität einen linearen Zusammenhang mit der Steigung  $A$ .

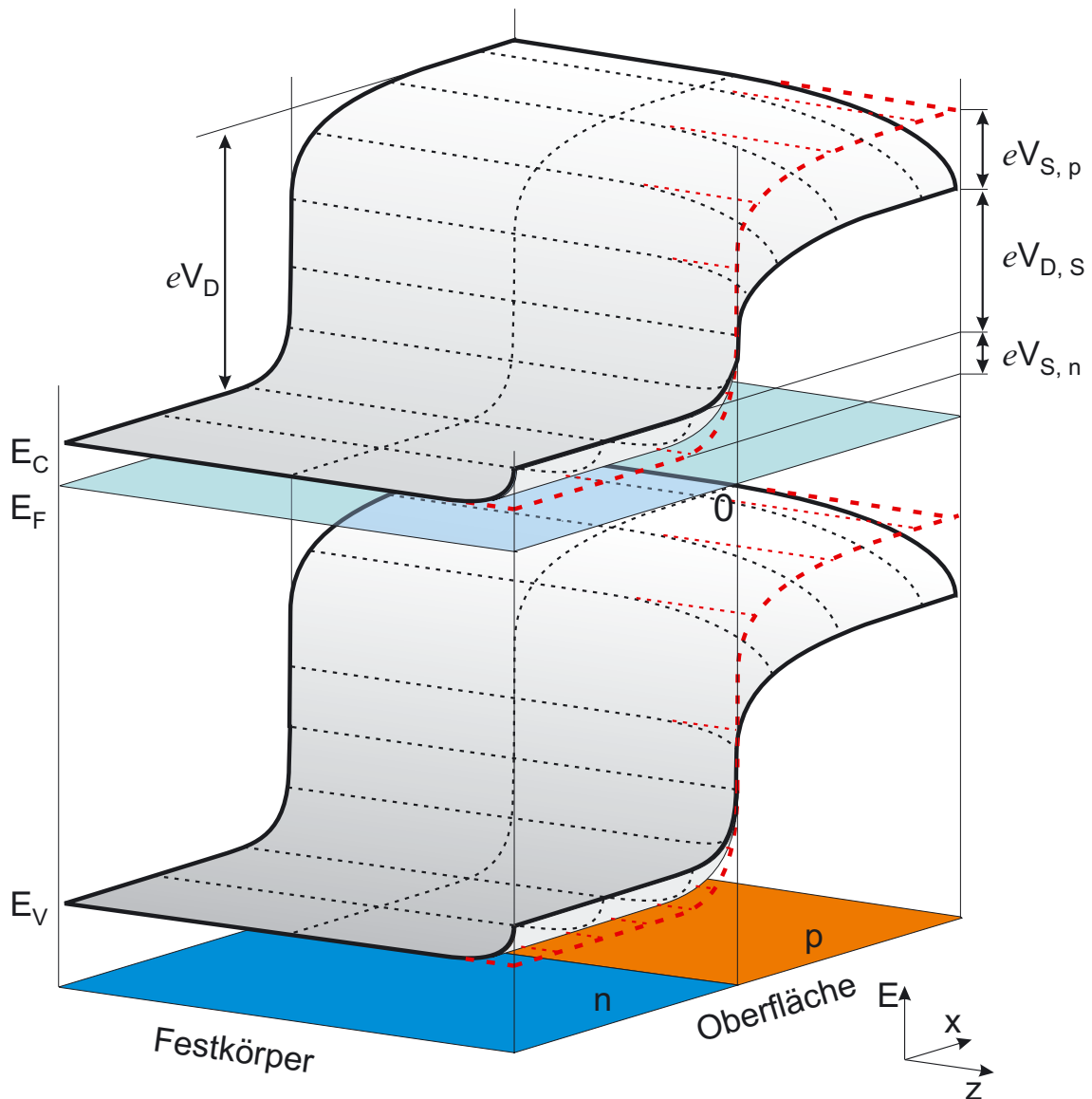
Gleichung 2.13 liegt das Superpositionsprinzip von Generations- und Rekombinationsstrom zugrunde. Ändern sich jedoch die Geschwindigkeit oder der Mechanismus der Rekombination mit zunehmender Beleuchtungsintensität, was z.B. durch eine Umbesetzung von Defektzuständen bei der Verschiebung des Quasi-Fermi-Niveaus auftreten kann, so zeigt die SPV nicht mehr die einfache logarithmische Abhängigkeit von  $J_{ph}$ .

Gleichung 2.13 ist ebenfalls nicht mehr gültig im Grenzfall hoher Beleuchtungsintensität. Dort verschwindet im Idealfall die Diffusionsspannung  $V_D^h$  (Flachbandsituation) und die SPV entspricht der Diffusionsspannung  $V_D$  [88, 110]. Inwieweit aus einer beobachteten Sättigung der Oberflächenphotospannung aber tatsächlich  $V_D$  bestimmt werden kann, hängt von der Größe der Sättigungsstromdichte  $J_0$  und von dessen Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität ab. Die an der Oberfläche des n-Halbleiters gemessene SPV (vgl. Abbildung 2.6) gibt aber unter den beschriebenen Voraussetzungen eine untere Grenze für die Diffusionsspannung an ( $V_D \geq SPV$ ).

## 2.4 Oberflächenbandverbiegung am p/n-Querschnitt

Aus ortsaufgelösten Messungen des Potentialverlaufs an Oberflächen von p/n-Querschnitten, die in dieser Arbeit vorgestellt werden (Kapitel 6), sind Rückschlüsse auf den Bandverlauf der Heteroübergänge möglich. Dabei sind Einflüsse durch Bandverbiegungen, Oberflächen- und Grenzflächendipole und Änderungen der Oberflächenstruktur zu berücksichtigen.

Im Folgenden wird der Fall einer Oberflächenbandverbiegung exemplarisch am Querschnitt eines p/n-Heteroübergangs erläutert. In Abbildung 2.7 ist schematisch ein 2D-Banddiagramm einer solchen Struktur dargestellt. In der  $x$ -Ebene bei  $z = 0$  befindet sich die Oberfläche des Querschnitts. Der Ursprung des dargestellten Koordinatensystems liegt an dieser Oberfläche zwischen p- und n-Halbleiter und der Fermi-Energie  $E_F$ . In negativer  $x$ -Richtung breitet sich der n-Halbleiter (blaue Fläche) und in positiver  $x$ -Richtung der p-



**Abbildung 2.7:** Schematisches 2D-Banddiagramm eines Querschnitts eines p/n-Heteroübergangs. An der Oberfläche ( $x$ -Ebene bei  $z=0$ ) wurde eine Oberflächenbandverbiegung des n- und p-Halbleiters berücksichtigt, wodurch die Diffusionsspannung  $V_D$  an der Oberfläche auf  $V_{D,S}$  reduziert wird.

Halbleiter (orange Fläche) aus. In negative  $z$ -Richtung gelangt man in den Festkörper hinein.

Schematisch sind das Valenzband, das Fermi-Niveau und das Leitungsband dargestellt. Es wurde angenommen, dass der n-Halbleiter eine größere Bandlücke und Dotierung gegenüber dem p-Halbleiter aufweist. An der Oberfläche beider Materialien wurde eine Bandverbiegung angenommen, die tendenziell eine Verschiebung des Fermi-Niveaus an der Oberfläche in Richtung der jeweiligen Bandlückenmitte verursacht [13, 32]. An der Oberfläche ist der Bandverlauf ohne Oberflächenbandverbiegung rot skizziert, der dem Verlauf im Festkörper weit von der Oberfläche entfernt entspricht.

Unter den vereinfachten Annahmen des Anderson-Modells folgt der Potentialverlauf des lokalen Vakuum-Niveaus unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Elektronenaffinitäten dem Verlauf des Leitungsbandminimums an der Oberfläche. Wie aus Abbildung 2.7 zu entnehmen ist, ist aus diesem Potentialverlauf nur mit Kenntnis der genauen Größe der Oberflächenbandverbiegung eine Aussage über die Diffusionsspannung der Grenzfläche zu treffen. Unter Einhaltung der in Abschnitt 2.2.2 eingeführten Vorzeichenkonvention gilt für die hier dargestellte Struktur:

$$V_D = V_{D,S} + V_{S,p} - V_{S,n}, \quad (2.14)$$

wobei  $V_{D,S}$  die an der Oberfläche bestimmte Diffusionsspannung und  $V_{S,p/n}$  die jeweilige Oberflächenbandverbiegung weit entfernt von der Grenzfläche bezeichnen.

Wie in Abschnitt 2.3 erläutert lässt sich durch Beleuchtung der untersuchten Oberfläche die Oberflächenbandverbiegung minimieren, so dass in intensitätsabhängigen Messungen der Oberflächenphotospannung ein Wert für die Größe der Bandverbiegung experimentell zugänglich ist. Bei der Beleuchtung von Querschnitten ist zusätzlich zu beachten, dass im Allgemeinen sowohl eine Minimierung der Oberflächenbandverbiegung als auch eine Reduzierung der Bandverbiegung an dem p/n-Heteroübergang das mittels Kelvinsondenkraftmikroskopie (vgl. Kapitel 3.1.3) bestimmte Oberflächenpotential verändern. Um den Einfluss des p/n-Heteroübergangs zu minimieren und damit die Oberflächenbandverbiegung separat zu bestimmen, kann der p/n-Heteroübergang kurzgeschlossen werden [45].