

# Kapitel 3

## Experimentelle Methoden

Die Kelvinsondenkraftmikroskopie ermöglicht die Charakterisierung von Oberflächen mit lateraler Auflösung. Simultan zur Topographie wird die lokale Austrittsarbeit im Nanometerbereich bestimmt. Diese Methode ist eine Weiterentwicklung der Rastersondenkraftmikroskopie, die wesentlich am Hahn-Meitner-Institut vorangetrieben wurde [40, 42, 44, 145, 160, 163, 161, 162].

In der vorliegenden Arbeit werden zum ersten Mal direkte Messungen des Potentialverlaufs mit dem Kelvinsondenkraftmikroskop an Querschnitten von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen durchgeführt. Um die Ergebnisse der Messungen interpretieren und verstehen zu können, müssen die Grundlagen der Kelvinsondenkraftmikroskopie bekannt sein. Zur Analyse der Spitzen-Proben-Wechselwirkung wird ein Modell zur Simulation vorgestellt.

Die Kombination mit Methoden der Photoelektronenspektroskopie ermöglicht über eine detaillierte Bestimmung der lokalen Austrittsarbeit hinaus auch eine Charakterisierung der Oberflächen bezüglich der Stöchiometrie, der integralen Austrittsarbeit und des energetischen Bandverlaufs. So können auch die Positionen des Leitungsbandminimums und des Valenzbandmaximums in Beziehung zu den Ergebnissen der Untersuchungen mit dem Kelvinsondenkraftmikroskop gebracht werden. Damit erhalten die Ergebnisse praktische Relevanz für die Fortentwicklung von Heterostrukturen.

Zur Bestimmung des Fortschritts der neu entwickelten und untersuchten Heterosolarzellen im Vergleich zu bisherigen Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen wurden mit den Standard-Methoden Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen und spektrale Quanteneffizienzen bestimmt.

## 3.1 Rastersondenmikroskopie

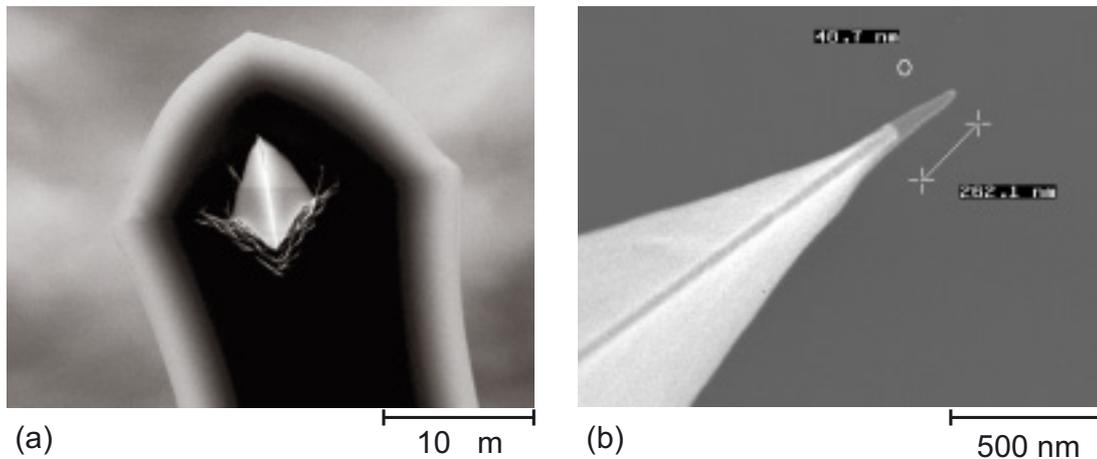
Die Charakterisierung von Oberflächen auf der Nanometer-Skala hat sich in den letzten Jahrzehnten, seit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (STM) [7, 8] und des Rasterkraftmikroskops (AFM) [6] durch Binnig *et al.*, sehr schnell entwickelt. Entsprechend sind in den letzten Jahren zahlreiche Bücher und Übersichtsartikel zur Rastersondenmikroskopie (*scanning probe microscopy* SPM) erschienen, u.a. [177, 35, 146].

Das STM ist aufgrund seiner Arbeitsweise, es wird der Tunnelstrom zwischen einer Sonde und der Probe konstant gehalten, auf leitende Proben beschränkt. Das AFM hingegen basiert auf der Messung von atomaren Kräften und ist somit bei allen Materialien, also auch bei Isolatoren einsetzbar [177]. Dies ermöglicht eine breites Spektrum an Anwendungen auf Halbleitern, auf organischen Proben und in der Chemie. Außerdem bietet das AFM ein weites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten mit denen nicht nur die Topographie, sondern eine Reihe weiterer wichtiger Material- und Oberflächeneigenschaften bestimmt werden können. Dazu zählen insbesondere das *magnetic force microscope* (MFM) [75] zur Analyse der magnetischen Eigenschaften, das *electrostatic force microscope* (EFM) [2, 4, 12, 20, 24, 25, 47, 155, 157] zur Bestimmung der elektrostatischen Kräfte zwischen Spitze und Probe und das *scanning capacitance microscope* (SCM) [14, 15] zur Untersuchung der kapazitiven Einflüsse im AFM. Das im Folgenden vorgestellte Kelvinsondenkraftmikroskop (*Kelvin probe force microscope*, KPFM) gehört zu den EFMs und ermöglicht die Messung der lokalen Austrittsarbeit auf der Nanometer-Skala.

Nach einer kurzen Einführung in die Rastersondenkraftmikroskopie und die Wechselwirkungen zwischen Sonde und Probe wird zunächst in Abschnitten 3.1.2 und 3.1.3 das Kelvin-Prinzip zur Messung von Austrittsarbeiten vorgestellt und dann in Abschnitt 3.1.4 die Funktionsweise des in dieser Arbeit verwendeten Mikroskops mit den vorgenommenen Veränderungen am kommerziellen AFM beschrieben. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird eine Simulation der Spitzen-Proben-Wechselwirkung zur qualitativen Analyse der Messergebnisse vorgestellt.

### 3.1.1 Rastersondenkraftmikroskopie

Die Rastersondenkraftmikroskop (AFM) ermöglicht die Abbildung von Oberflächenstrukturen, im folgenden als Topographie bezeichnet, von leitenden und nicht leitenden Oberflächen. Im Gegensatz zum Rastertunnelmikroskopie wird bei der Rasterkraftmikroskopie nicht der Tunnelstrom, sondern die Kraft zwischen einer Sonde und der Probe auf mikroskopischer Ebene detektiert. Das von Binnig *et al.* [6] 1986 vorgestellte AFM wurde seitdem kontinuierlich weiterentwickelt, so dass 1995 auch mit diesem Messprinzip im *noncontact*-Modus atomare Auflösung erzielt werden konnte [37, 78, 121, 166, 167, 170].



**Abbildung 3.1:** REM-Aufnahmen eines Cantilevers. (a) Balken und Spitze eines PtIr beschichteten n-Si-Cantilevers. (b) Vergrößerung der Spitze mit einer Nadel aus hochverdichtetem diamantartigem Graphit.

Der Abbildungsmodus der Rastersondenkraftmikroskopie beruht auf der Kraftwechselwirkung zwischen einer Sonde und der Probenoberfläche. Die Sonde besteht aus einer konisch zulaufenden Spitze, die am vorderen Ende eines parallel zur Probenoberfläche befestigten Biegebalkens sitzt. Dieser Typ von Sonde wird als Cantilever bezeichnet und ist in einer Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme (REM) in Abbildung 3.1 dargestellt. Abbildung 3.1(a) zeigt die Aufnahme des vorderen Teils eines mit PtIr beschichteten n-Si-Cantilevers. Am vorderen Ende des etwa  $200\ \mu\text{m}$  langen und  $20\ \mu\text{m}$  breiten Balkens sitzt die Spitze, die in Abbildung 3.1(b) vergrößert dargestellt ist. Auf der Spitze wurde vor dem Aufbringen der PtIr-Beschichtung eine etwa  $300\ \text{nm}$  lange und etwa  $20\ \text{nm}$  breite Nadel aus hochverdichtetem diamantartigem Graphit aufgewachsen (NanoAndMore GmbH, [www.nanoandmore.com](http://www.nanoandmore.com)).

Zur Detektion der Kräfte auf atomarer Ebene wird im verwendeten AFM die Verbiegung des Cantilevers über die Auslenkung eines von der Rückseite des Balkens reflektierten Laserstrahls gemessen. Dazu dient eine lichtempfindliche Diode, die in vier Quadranten unterteilt ist. An jedem Quadranten kann je nach Beleuchtungsintensität ein definierter Photostrom abgegriffen werden, der durch einen Strom-Spannungs-Wandler in eine Spannungsdifferenz umgewandelt wird. Wird die Probe durch Piezoelemente an die Spitze angenähert, so nehmen die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche zu. Dies bewirkt eine Verbiegung des Cantilevers, die über eine Veränderung des Signals der 4-Quadranten-Photodiode bestimmt wird. Zur Regelung des Abstands wird diese Änderung konstant gehalten, so dass die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche während der Abrasterung der Oberfläche konstant bleibt.

Eine Beschreibung weiterer Detektionsmethoden findet man bei Sarid [146] und Wiesendanger [177].

Man unterscheidet zwischen zwei grundlegend verschiedenen Funktionsweisen des Rasterkraftmikroskops, dem *contact*-Modus und dem *noncontact*-Modus. Im *contact*-Modus befindet sich die Spitze, wie der Name schon sagt, im Kontakt mit der Probenoberfläche. Die dabei auftretenden repulsiven Kräfte bewirken, je nach Stärke der Wechselwirkung, eine Verbiegung des Cantilevers. Diese statische Verbiegung kann direkt über die Photodiode als Spannungsdifferenz gemessen werden. Daher wird dieser Modus auch als statischer Modus bezeichnet. Im *noncontact*-Modus, dem dynamischen Abbildungsmodus, wird der Cantilever zu einer Schwingung angeregt [101]. Je nach Einfluss der zwischen Probe und Spitze wirkenden Kräfte verändert sich das Schwingungsverhalten des Cantilevers, das wiederum über die Photodiode detektiert werden kann.

Zur Bestimmung der Spitzen-Proben-Wechselwirkung im *noncontact*-Modus regt man den Cantilever bei seiner Resonanzfrequenz  $\omega$  zu mechanischen Schwingungen an. Die Resonanzfrequenz der freien Schwingung ergibt sich näherungsweise aus der Bewegungsgleichung eines gedämpften harmonischen Oszillators unter Berücksichtigung der Federkonstanten  $k$  und der effektiven Masse  $m^*$  des Cantilevers zu:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m^*}}. \quad (3.1)$$

Eine Kraft  $F$  zwischen Spitze und Probe bewirkt eine Änderung der effektiven Federkonstanten. Für kleine Auslenkungen gegenüber dem Spitzen-Proben-Abstand ( $z \gg A$ ) ergibt sich in erster Näherung [38]:

$$k_{eff} = k - \frac{\partial F}{\partial z}. \quad (3.2)$$

Damit ergibt sich die durch die Wechselwirkung veränderte Resonanzfrequenz  $\omega'$  des Cantilevers zu:

$$\omega' = \sqrt{\frac{k_{eff}}{m^*}} = \omega \sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{\partial F}{\partial z}}. \quad (3.3)$$

Ist die Änderung der Kraft  $\partial F/\partial z$  klein gegenüber der Federkonstanten  $k$  kann man die Gleichung (3.3) durch folgende Näherung ausdrücken:

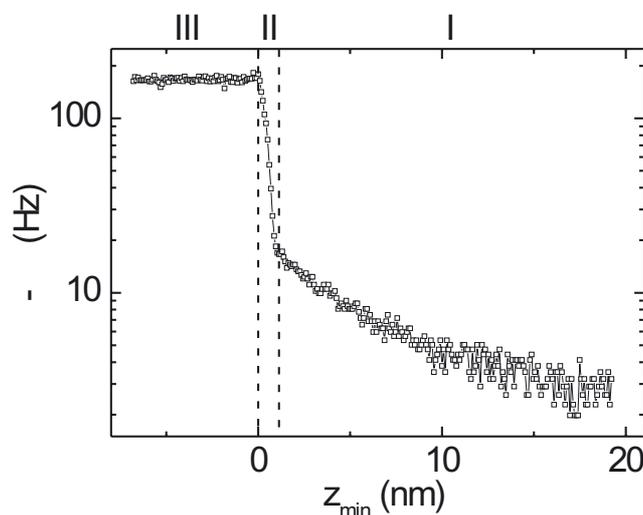
$$\omega' \approx \omega \left(1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}\right). \quad (3.4)$$

Damit erhält man für die Verschiebung der Resonanzfrequenz  $\Delta\omega$  des Cantilevers durch einen Kraftgradienten

$$\Delta\omega = \omega' - \omega \approx -\omega \frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}. \quad (3.5)$$

Wirken auf den Cantilever attraktive Kräfte, d.h.  $\partial F/\partial z > 0$ , dann bewirkt dies eine negative Frequenzverschiebung  $\Delta\omega$  und damit eine Verringerung der tatsächlichen Resonanzfrequenz. Sind die Kräfte repulsiv, dann vergrößert sich die Resonanzfrequenz.

Ein Abbild der Oberfläche im dynamischen *noncontact*-Modus erhält man, indem die Spitze in einem konstanten Abstand, d.h. bei konstanter Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta\omega$ , über die Probenoberfläche gerastert wird. Zur Detektion der Frequenzverschiebung wird im Ultrahochvakuum die Frequenz-Modulations-Methode (FM-Modus) verwendet (vgl. Anhang A). Durch eine positive Rückkopplung wirkt der Cantilever entsprechend seiner momentanen Resonanzfrequenz  $\omega$  als Frequenz bestimmendes Element der Schwingung. Veränderungen im Kraftgradienten bewirken eine Veränderung in der Resonanzfrequenz des Cantilevers, die detektiert wird. Der Abstand kann über einen festen Sollwert der Resonanzfrequenzverschiebung konstant gehalten werden [1].



**Abbildung 3.2:** Frequenzverschiebung in Abhängigkeit des minimalen Spitzen-Proben-Abstandes eines PtIr-beschichteten Cantilevers. Der Nullpunkt der Abszisse wurde durch das Maximum in der Verschiebung der Resonanzfrequenz, d.h. dem Auftreten von repulsiven Wechselwirkungen, festgelegt.

Abbildung 3.2 zeigt eine typische Frequenz-Abstandskurve eines PtIr-beschichteten Cantilevers. Der Nullpunkt der Abszisse wurde in diesem Graphen durch das Maximum in der Verschiebung der Resonanzfrequenz, d.h. dem Auftreten von repulsiven Wechselwirkungen im Umkehrpunkt der Cantileveroszillation, festgelegt. Die Kräfte, die auf den schwingenden Cantilever wirken, kann man grob in drei Bereiche (I–III) einteilen [160, 38]. Für typische Spitzen-Proben-Abstände von  $z_{\min} \geq 5$  nm im Umkehrpunkt der Schwingung überwiegen die langreichweitigen und attraktiven Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe. Dazu zählen insbesondere die van der Waals Kräfte, die elektrostatischen Kräfte und die magnetischen Kräfte. Nähert sich die Cantileverspitze an die Oberfläche an, dann nimmt die negative Frequenzverschiebung aufgrund dieser Wechselwirkungen zunächst langsam zu (Bereich I). Nähert man die Spitze weiter an die Probenoberfläche an, so addieren sich zu diesen Kräften weitere interatomare, attraktive kurzreichweitige Kräfte, hervorgerufen durch

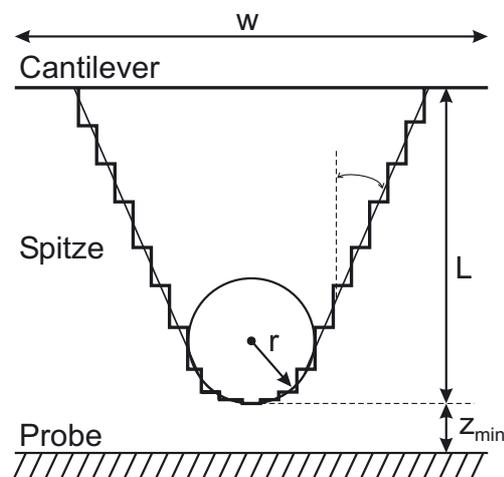
chemische Bindungen (Bereich II). In diesem Bereich mit einem Spitzen-Proben-Abstand von 0 – 1 nm wurden 1995 erstmals *noncontact* AFM-Messungen mit atomarer Auflösung erreicht [78, 37, 170]. Beim weiteren Annähern der Spitze treten zunehmend repulsive Kräfte aufgrund der Pauli-Abstoßung von überlappenden Wellenfunktionen von Elektronen auf (Bereich III). Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkung. Daher lag der typische Arbeitsabstand der Spitze zwischen 3 – 10 nm.

Wie schon erwähnt setzt sich im *noncontact*-Modus für große Spitzen-Proben-Abstände die Wechselwirkung aus den langreichweitigen Komponenten der elektrostatischen, magnetischen und den van der Waals-Kräften zusammen [70]. Im folgenden sollen die Kräfte, die zwischen Spitze und Probe wirken, näher beschrieben werden. Die magnetische Wechselwirkung wird in der folgenden Betrachtung nicht weiter behandelt, da in dieser Arbeit ausschließlich unmagnetische Spitzen und Proben verwendet wurden.

Die im Vakuum grundsätzlich attraktive van der Waals-Wechselwirkung [53] kann näherungsweise bestimmt werden, indem die Spitze des Cantilevers, wie in Abbildung 3.3 dargestellt, durch eine Kugel mit dem Radius  $r$  beschrieben wird. Die Wechselwirkung mit einer unendlich ausgedehnten Probenoberfläche in einem Abstand  $z_{min}$  ergibt sich dann näherungsweise zu [4]:

$$F_{vdW} = -\frac{C_H r}{6z_{min}^2}. \quad (3.6)$$

Hierbei beschreibt die Hamaker-Konstante  $C_H$  die dielektrischen Eigenschaften von Probe und Spitze. Wie man aus Gleichung (3.6) erkennt, ist die van der Waals-Kraft proportional zu  $1/z^2$  und damit sehr sensitiv auf Veränderungen im Spitzen-Proben-Abstand. Dies gilt jedoch



**Abbildung 3.3:** Schematisches Abbild einer Cantileverspitze zur Definition der Breite  $w$ , der Spitzenlänge  $L$ , des Spitzenradius  $r$ , des Öffnungswinkels  $\beta$  und des Spitzen-Proben Abstandes  $z_{min}$ .

nur, wenn sich die materialabhängige Hamaker-Konstante  $C_H$  nicht verändert [53, 177].

Liegt zwischen Spitze und Probe eine Potentialdifferenz  $V$  an, so treten zusätzlich langreichweitige attraktive elektrostatische Wechselwirkungen auf. Die elektrostatische Kraft ist gegeben durch

$$F_{es} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2, \quad (3.7)$$

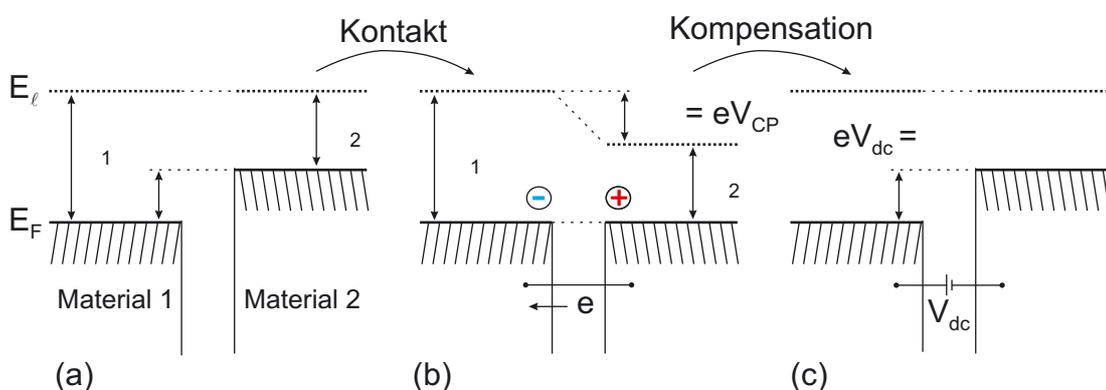
wobei  $\partial C/\partial z$  die Ableitung der Kapazität des von Spitze und Probe gebildeten Kondensators nach ihrem Abstand  $z$  bezeichnet. Dieser Term beinhaltet die Abstandsabhängigkeit der elektrostatischen Kraft [4]. Gleichung (3.7) ist exakt für alle Spitzen und Proben mit metallischem Charakter gültig. Bei Halbleitern muss dagegen die Bandverbiegung an der Halbleiteroberfläche und somit eine nichtlineare Beziehung zwischen Oberflächenladung und der angelegten Spannung mit berücksichtigt werden [67]. Dieser nicht lineare Effekt kann jedoch mit dem hier realisierten Aufbau der Kelvin-Methode vermieden werden [160].

### 3.1.2 Das Kelvin-Prinzip zur Messung von Austrittsarbeiten

Das Kelvinsondenkraftmikroskop ist eine Weiterentwicklung der von Lord Kelvin 1898 vorgestellten Methode zur Bestimmung von Austrittsarbeiten [73, 181]. Beide basieren auf der Bestimmung des Kontaktpotentials zwischen einer Sonde und einer Probe. Das Kontaktpotential ( $V_{CP}$ ) zweier Materialien ist definiert durch:

$$V_{CP} = \frac{1}{e}(\Phi_2 - \Phi_1) = \Delta\Phi/e, \quad (3.8)$$

wobei  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  die Austrittsarbeiten des jeweiligen Materials sind.



**Abbildung 3.4:** Darstellung von zwei Materialien mit unterschiedlicher Austrittsarbeit  $\Phi$ . (a) Die beiden Materialien befinden sich nicht im Kontakt, ihre lokalen Vakuumniveaus sind gleich. (b) Bringt man die Materialien in Kontakt miteinander, so gleichen sich die Fermi-Niveaus an und über das Vakuum fällt das Kontaktpotential  $V_{CP}$  ab. (c) Mit einer Spannung  $V_{dc}$  lässt sich diese Potentialdifferenz kompensieren.

Eine gängige Methode, das Kontaktpotential zu messen, ist die makroskopische Kelvinsonde. Sie ermöglicht die relative Bestimmung der Austrittsarbeit gegenüber einer Referenzsonde. Das Prinzip dieser Methode soll anhand von Abbildung 3.4 erläutert werden. In Bild 3.4(a) ist das Banddiagramm zweier Materialien mit unterschiedlicher Austrittsarbeit dargestellt. Bringt man die beiden leitfähigen Materialien in Kontakt miteinander, so gleichen sich die Fermi-Niveaus  $E_F$  an, indem vom Material mit der kleineren Austrittsarbeit Elektronen zum Material mit der größeren Austrittsarbeit fließen. Es entsteht ein Ladungsunterschied zwischen den Materialien, der eine Potentialdifferenz im lokalen Vakuumniveau, das Kontaktpotential  $V_{CP}$ , bewirkt. Die Situation entspricht der eines geladenen Kondensators. Zwischen den Platten des Kondensators bildet sich aufgrund der Potentialdifferenz ein elektrostatisches Feld aus. In Abbildung 3.4(c) wird die Potentialdifferenz durch eine externe Spannung  $V_{dc}$  kompensiert, wodurch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Materialien auf null minimiert wird.

Die ursprüngliche Kelvin-Methode basiert auf der Modulation der Kapazität eines Kondensators, der aus Sonde und Probe gebildet wird [73, 181]. Dazu werden die zwei Materialien so angeordnet, dass sie einem parallelen Plattenkondensator mit einem kleinen Zwischenraum entsprechen. Eine periodische Schwingung des Plattenabstandes mit der Frequenz  $\omega_P$  bewirkt einen Verschiebungsstrom  $I(t)$ , der gegeben ist durch

$$I(t) = (V_{dc} - V_{CP})\Delta C \cos \omega_P t. \quad (3.9)$$

$\Delta C$  entspricht der Änderung der Kapazität aufgrund der Abstandsänderung der Platten. Um das Kontaktpotential zu bestimmen, wird die zusätzliche Kompensationsspannung  $V_{dc}$  angelegt, bis der Plattenzwischenraum feldfrei und damit der Strom zu null wird. Die Kompensationsspannung entspricht dem Kontaktpotential.

Die Kelvin-Methode hat eine hohe Genauigkeit in der Potentialbestimmung (im mV-Bereich). Sie liefert jedoch keine lateralen Informationen, da sie über die makroskopischen Oberflächen mittelt. Eine Verkleinerung der Platten ist nur bedingt möglich, da dadurch der Verschiebungsstrom reduziert wird.

### 3.1.3 Kelvinsondenkraftmikroskopie (KPFM)

Eine hohe laterale Auflösung in Kontaktpotential-Messungen kann mit der modifizierten Version des Rasterkraftmikroskops, dem Kelvinsondenkraftmikroskop (KPFM) erzielt werden [174]. Das Prinzip der Messung ähnelt der herkömmlichen Kelvin-Methode, jedoch wird anstelle des Verschiebungsstromes die elektrostatische Kraft zwischen der Spitze und der Probenoberfläche gemessen.

Da im Allgemeinen zwischen Spitze und Probe immer eine Potentialdifferenz anliegt,

wird im *noncontact*-Modus die Summe aus elektrostatischer (Gleichung (3.7)) und van der Waals-Wechselwirkung (Gleichung (3.6)) bestimmt. Um die elektrostatischen Kräfte getrennt von den van der Waals-Kräften zu untersuchen, wird zwischen Probe und Spitze eine zusätzliche Wechselspannung  $V_{ac}$  mit der Frequenz  $\omega_{ac}$  angelegt. Sie induziert eine Modulation der elektrostatischen Wechselwirkung. Damit ergibt sich für die Potentialdifferenz zwischen Probe und Spitze folgender Zusammenhang:

$$V = (V_{dc} - V_{CP}) + V_{ac} \sin(\omega_{ac}t), \quad (3.10)$$

wobei  $V_{CP}$  das Kontaktpotential zwischen Spitze und Probe und  $V_{dc}$  die angelegte Gleichspannung sind. Setzt man dieses Potential  $V$  in Gleichung (3.7) ein, so erhält man drei Komponenten für die elektrostatische Kraft:

$$F_{es} = F_{dc} + F_{\omega_{ac}} + F_{2\omega_{ac}} \quad \text{mit} \quad (3.11)$$

$$F_{dc} = -\frac{\partial C}{\partial z} \left[ \frac{1}{2}(V_{dc} - V_{CP})^2 + \frac{1}{4}V_{ac}^2 \right] \quad (3.12)$$

$$F_{\omega_{ac}} = -\frac{\partial C}{\partial z} (V_{dc} - V_{CP}) V_{ac} \sin(\omega_{ac}t) \quad (3.13)$$

$$F_{2\omega_{ac}} = +\frac{\partial C}{\partial z} \frac{1}{4} V_{ac}^2 \cos(2\omega_{ac}t) \quad (3.14)$$

dabei ist  $\frac{\partial C}{\partial z}$  der Kapazitätsgradient zwischen Spitze und Probe.

Bei Kompensation des Kontaktpotentials durch  $V_{dc} = V_{CP}$  verschwindet die erste Harmonische der elektrostatischen Kraft  $F_{\omega_{ac}}$  (Gleichung (3.13)). Der frequenzunabhängige Anteil der elektrostatischen Kraft  $F_{dc}$  ist dann proportional zu  $V_{ac}^2$  (Gleichung (3.12)) und verursacht eine minimale zusätzliche Kraft und damit eine permanente Verschiebung von  $\Delta\omega$ . Die zweite Harmonische (Gleichung (3.14)) beinhaltet den Kapazitätsgradienten und kann zur Kapazitätsspektroskopie bei  $2\omega_{ac}$  verwendet werden [100].

Um die elektrostatischen Kräfte unabhängig, aber simultan zur Topographie zu detektieren, gibt es zwei Messprinzipien. Die Frequenzmodulations-Detektion (FM-KPFM) beruht auf einer elektrostatisch induzierten niederfrequenten Modulation der Frequenzverschiebung und wurde erstmals von Kitamura *et al.* [79, 80] vorgestellt.

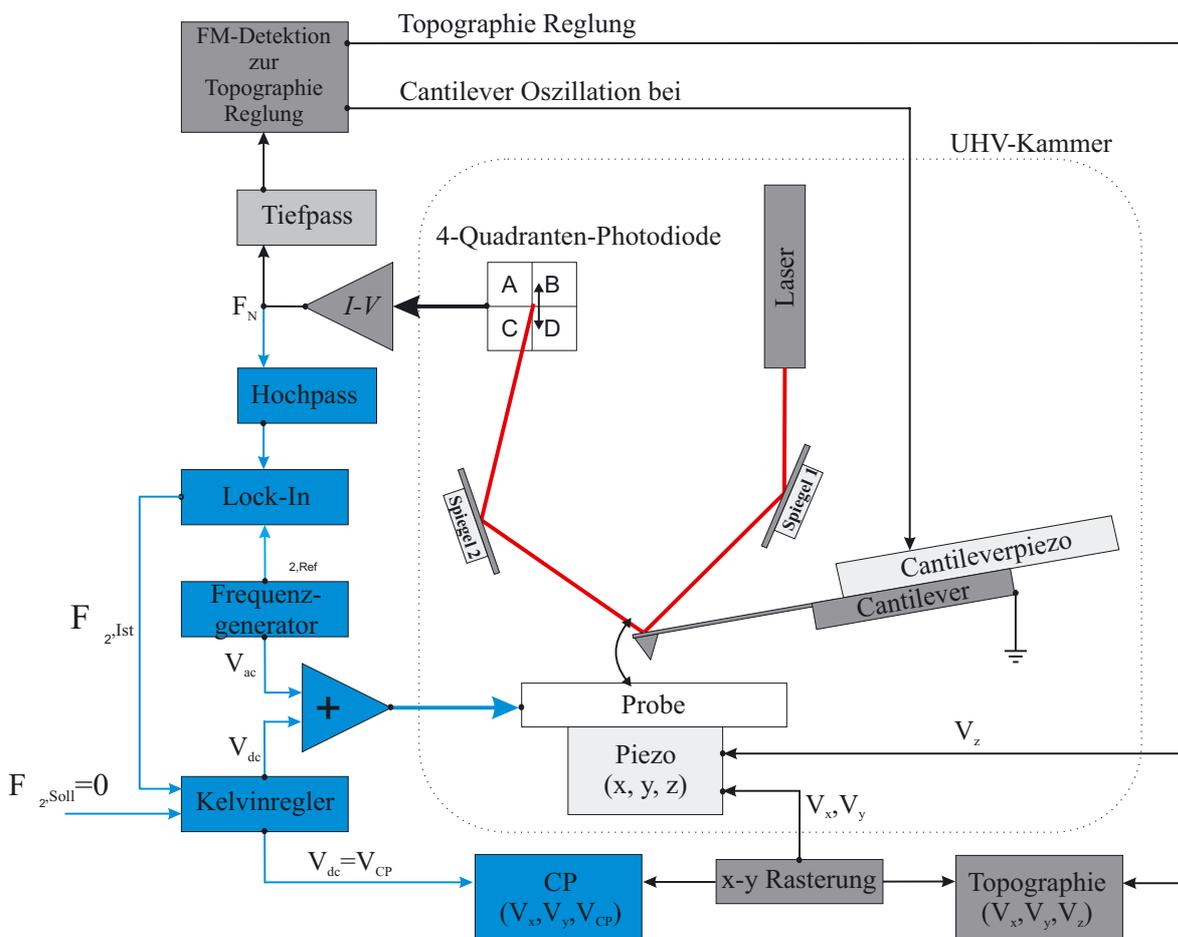
Die Amplitudenmodulations-Detektion (AM-KPFM) wurde erstmals von Kikukawa *et al.* [76, 77] realisiert und von Sommerhalter *et al.* [160, 161] weiterentwickelt.

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden mit der AM-KPFM Methode durchgeführt. Eine genaue Beschreibung der AM-Methode und ein Vergleich mit der FM-Methode ist in Anhang A zu finden.

### 3.1.4 Aufbau des Kelvinsondenkraftmikroskops

In diesem Abschnitt werden der experimentelle Aufbau sowie die grundlegende Funktionsweise des verwendeten Kelvinsondenkraftmikroskops (KPFM) im Ultrahochvakuum (UHV) vorgestellt. Nach einer kurzen Beschreibung des verwendeten UHV-Systems wird die eingesetzte Detektionsmethode für die elektrostatischen Kräfte beschrieben.

Bei dem verwendeten UHV-System handelt es sich um ein kommerzielles System (Omicron NanoTechnology, [www.omicron.de](http://www.omicron.de)). Zur Oberflächenanalyse steht ein kombiniertes AFM/STM-Mikroskop zur Verfügung. Der typischen Arbeitsdruck des Systems liegt bei  $p \leq 10^{-10}$  mbar. Spitzen und Proben werden in einem UHV-Manipulator zum Ausheizen und mit einer Argon-Ionenkanone zum Abtragen von Oberflächenverunreinigungen wie Oxidschichten und Adsorbaten präpariert. Dies wird bei den jeweiligen Messungen näher beschrieben.



**Abbildung 3.5:** Schematischer Aufbau des UHV-KPFM. Zur Bestimmung des Kontaktpotentials wird in diesem Aufbau die AM-KPFM-Detektionsmethode (blau markiert) verwendet.

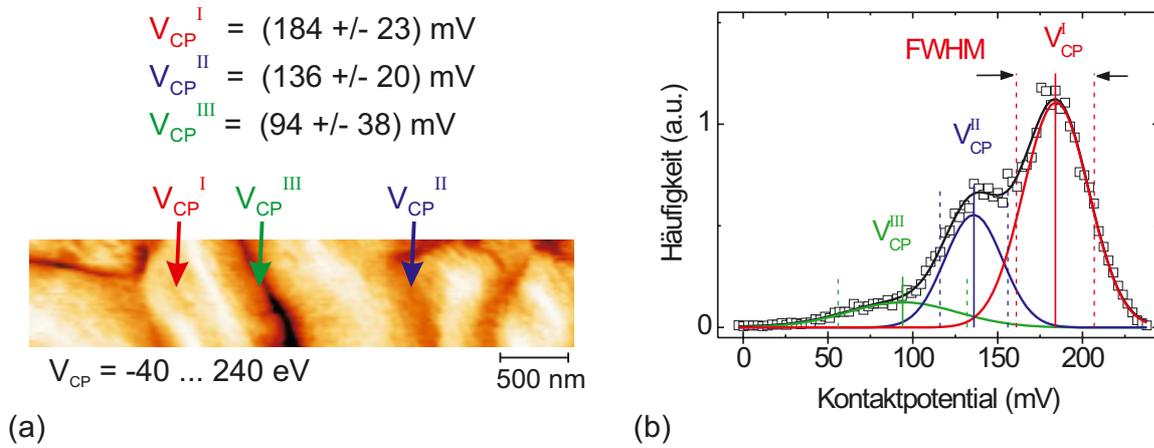
In Abbildung 3.5 ist der schematische Aufbau des UHV-KPFMs dargestellt. Die Topographieregelung erfolgt nach dem zuvor beschriebenen FM-Modus (Abschnitt 3.1.1) und ist daher in dieser Abbildung zu *FM-Detektion zur Topographie-Regelung* zusammengefasst. Das Kontaktpotential wird mittels Amplitudenmodulations-Detektion (AM-KPFM) bestimmt (Anhang A). Bei der hier verwendeten AM-KPFM Detektionsmethode wird über einen Frequenzgenerator die Frequenz  $\omega_{ac}$  der Wechselspannung  $V_{ac}$  genau auf die zweite Resonanzfrequenz  $\omega_2$  des Cantilevers eingestellt. Wie im Anhang A beschrieben wird die dadurch induzierte elektrostatische Wechselwirkung des Cantilevers mit der Probenoberfläche über die Amplitude der Cantileverschwingung bei der zweiten Resonanzfrequenz  $F_{\omega_{ac}=\omega_2}$  (Gleichung (3.13)) detektiert. Dazu dient ein Lock-In Verstärker, der als Referenzfrequenz die Frequenz der angelegten Wechselspannung  $\omega_{2,Ref}$  bekommt. Dieses Signal wird vom Kelvin-Regler, einem Spannungsregler mit Proportional- und Integralteil, auf Null abgeglichen, indem er die an die Probe angelegte Gleichspannung  $V_{dc}$  so einstellt, dass sie dem Kontaktpotential  $V_{CP}$  entspricht und damit die elektrostatische Kraft zwischen Probe und Spitze minimiert. Weitere Einzelheiten über den Aufbau beschreiben Sommerhalter [160] und Glatzel [40].

Für die Messungen der Oberflächenphotospannung (SPV) wurde die Probe mit einer roten Laserdiode (675 nm) beleuchtet. Die verwendete Laserdiode hat eine optischen Leistungsdichte von  $I_B = (200 \pm 20) \text{ mW/cm}^2$ . Um die Probe in dem vorhandenen Aufbau optimal zu beleuchten, wurde der Laserstrahl unter einem Winkel von  $\approx 20^\circ$  durch ein Quarzfenster auf die Probe fokussiert. Unter der Annahme, dass keine weiteren Verluste durch Absorption im Quarzglas, Streuung oder Reflektion auftreten, erhält man auf der Probe eine Intensität von  $I_B \approx 70 \text{ mW/cm}^2$ . Wenn nicht anders angegeben, sind alle Messungen unter Beleuchtung mit der maximalen Intensität durchgeführt worden.

### 3.1.5 Bestimmung der Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeit des Cantilevers muss bekannt sein, um aus dem Kontaktpotential die absolute Austrittsarbeit der Probe nach Gleichung 3.8 bestimmen zu können. Die hauptsächlich verwendeten PtIr-beschichteten Cantilever werden nach dem Einschleusen ins UHV ausgeheizt (30min,  $110^\circ\text{C}$ ) und auf einer Graphit-Probe (HOPG, **H**ighly **O**riented **P**yrolytic **G**raphite) geeicht. Die Austrittsarbeit der HOPG-Probe wurde wiederum durch Vergleichsmessungen auf verschiedenen Metallen mit ein und dem selben Cantilever kalibriert. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten KPFM-Messungen wurde der verwendete Cantilever vor und nach den Messungen auf der HOPG-Probe geeicht.

Zur genauen Bestimmung der Austrittsarbeit aus den lateral aufgelösten KPFM-Messungen, wurden Histogramme der gemessenen Kontaktpotential-Datensätze gebildet. Exemplarisch für die in dieser Arbeit durchgeführten Auswertungen ist in Abbildung 3.6(a)



**Abbildung 3.6:** (a) Lateral aufgelöste KPFM-Messung des Kontaktpotentials einer  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Absorberoberfläche. (b) Histogramm der Kontaktpotential-Daten aus (a). Aus der Überlagerung von drei Gauss-Verteilungen erhält man drei für diese Messung charakteristischen Werte des Kontaktpotentials  $V_{CP}$ .

das Kontaktpotential einer später diskutierten (Abschnitt 5.3) KPFM-Messung einer  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Absorberoberfläche dargestellt. Helle Werte repräsentieren ein großes und dunkle Werte ein kleines Kontaktpotential. Es sind einzelne Körner des Absorbermaterials zu erkennen. Sie zeigen im Vergleich zu den Korngrenzen ein höheres Kontaktpotential. Die Korngrenzen im Zentrum des Bildes und am linken oberen Rand zeigen eine wesentlich stärkere Reduzierung des Kontaktpotentials als die anderen Korngrenzen.

Diese qualitative Analyse kann durch die Auswertung des Histogramms dieses Datensatzes quantitativ erfasst werden. In Abbildung 3.6(b) ist das entsprechende Histogramm des Datensatzes dargestellt. Es lässt sich durch die Überlagerung von drei Gauss-Verteilungen anpassen. Aus den Scheitelpunkten der einzelnen Verteilungen und deren Breiten (**F**ull **W**idth **H**alf **M**aximum **F**WHM) lassen sich die für den untersuchten Datensatz charakteristischen Kontaktpotentiale  $V_{CP}$  mit den dazugehörigen Fehlerintervallen bestimmen. Mit der Kalibrierung des Cantilevers, in diesem Fall  $\Phi_{Cl} = 4.543 \pm 0.010 \text{ eV}$ , ergibt sich aus dem Kontaktpotential die Austrittsarbeit nach  $\Phi_{Probe} = \Phi_{Cl} + eV_{CP}$  (vgl. Gleichung 3.8). Auf einem Korn des  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Absorbers ergibt sich aus  $V_{CP}^I = 184 \pm 23 \text{ mV}$  im Mittel eine Austrittsarbeit von  $\Phi_I = (4.73 \pm 0.03) \text{ eV}$ , wohingegen an den Korngrenzen die Austrittsarbeit im Mittel geringere Werte von  $\Phi_{II} = (4.68 \pm 0.03) \text{ eV}$  ( $V_{CP}^{II}$ ) oder von  $\Phi_{III} = (4.64 \pm 0.05) \text{ eV}$  ( $V_{CP}^{III}$ ) annimmt.

Im Weiteren wird, wenn nicht anders angegeben, die Gauss-Verteilung mit der maximalen Häufigkeit (im vorher diskutierten Beispiel also  $V_{CP}^I$ ) zur Bestimmung der Mittleren Austrittsarbeit einer Oberfläche verwendet.

### 3.1.6 Simulation der Spitzen-Proben-Wechselwirkung

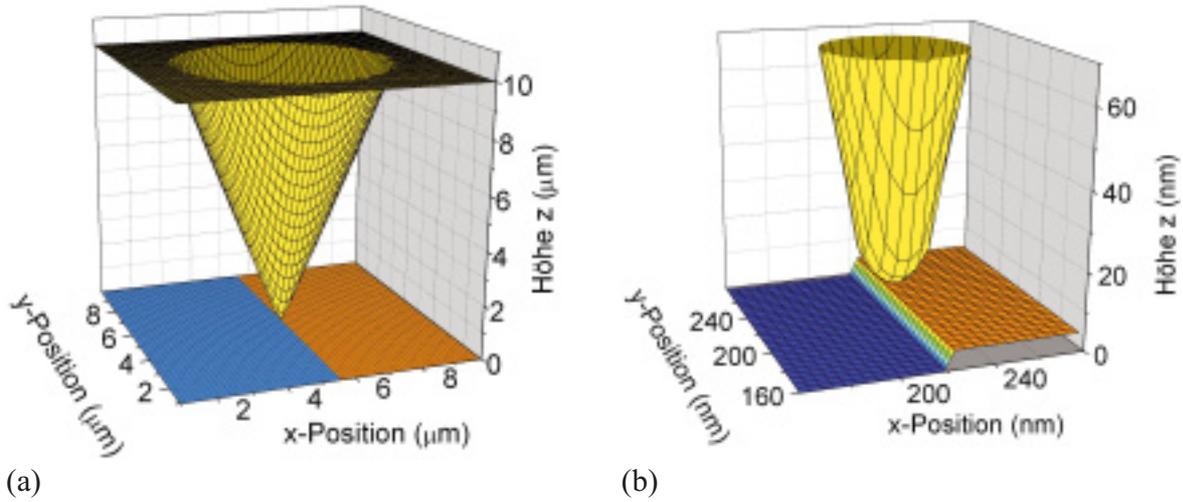
Die Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probenoberfläche setzt sich hauptsächlich aus der van der Waals-Kraft und der elektrostatischen Kraft zusammen. Für die Messungen mit dem Kelvinsondenkraftmikroskop (KPFM) ist besonders der elektrostatische Anteil von Bedeutung. Simulationen dieser Spitzen-Proben-Wechselwirkung ermöglichen die Bestimmung von parasitären Effekten in den lateral aufgelösten Messungen der Austrittsarbeit.

Aufgrund des langreichweitigen Charakters der elektrostatischen Kräfte muss in KPFM-Messungen der Effekt des Cantilevers und der Spitzengeometrie berücksichtigt werden [3]. In den letzten Jahren sind einige Veröffentlichungen von atomar aufgelösten Messungen der Austrittsarbeit erschienen [76, 80, 81], in denen auf diese Wechselwirkung nicht eingegangen wird, obwohl sie die Ursache für diesen atomaren Kontrast darstellen könnte. In Messungen von p/n-Halbleitergrenzflächen wird normalerweise von reduzierten Diffusionsspannungen berichtet [58, 77], auch dies ist ein möglicher Effekt der Mittelungswirkung des Cantilevers. In der Literatur findet man diverse Ansätze, um diese Effekte qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Jacobs *et al.* [68, 69, 141] haben den Effekt verschiedener Geometrien von Cantilevern experimentell und theoretisch untersucht. Die Genauigkeit von KPFM-Messungen kann durch möglichst lange und schlanke aber am vorderen Ende abgerundeten Spitzen verbessert werden. Außerdem sollte der Spitzen-Proben-Abstand möglichst klein gewählt werden, um den Einfluss der Spitze gegenüber dem Cantileverbalken aufgrund eines überproportionalen Anstiegs des Kapazitätsgradienten zu vergrößern [85].

Es existieren viele verschiedene Ansätze, um die Wechselwirkung detailliert zu interpretieren, u.a [5, 20, 26, 103, 104, 124, 129, 158]. Einen guten Überblick über die verschiedenen analytischen Modelle geben Belaidi *et al.* [4]. Ein interessanter Ansatz ist die rechenintensive numerische Lösung der mehr-dimensionalen Poisson-Gleichung für das System [97, 156]. Auch spezielle Effekte auf Halbleiteroberflächen können Auswirkungen auf das gemessene Kontaktpotential haben [25, 67].

Im Folgenden wird eine Simulation der Wechselwirkung, in Anlehnung an das von Jacobs *et al.* [68, 69, 141] verwendete Modell, vorgestellt. Die Methode basiert auf der Annahme, dass sich der Spitzen-Proben-Aufbau aus einem einfachen kapazitiven System paralleler Platten zusammensetzen lässt. Dabei wird die Spitze durch ein Stufenmodell angenähert, indem jede Stufe einen Beitrag zur Gesamtkapazität liefert:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \sum_i \frac{\partial C_i}{\partial z}. \quad (3.15)$$



**Abbildung 3.7:** Die 3D-Grafiken zeigen die Elemente, die zur Simulation der Spitze-Probenaustausch verwendet wurden. Die Probe wurde als ideale Potentialstufe mit einem Unterschied von  $\Delta V = 1$  V angenommen. Abbildung (b) ist eine Vergrößerung des vorderen Teils der Spitze.

Damit ändert sich Gleichung 3.13 und man erhält für die Kompensationsspannung  $V_{dc}$  [65]:

$$V_{dc} = \frac{\sum_i (\partial C_i / \partial z) V_{CP}^i}{\sum_i (\partial C_i / \partial z)} \quad \text{mit } V_{CP}^i = \Delta \Phi_i / e. \quad (3.16)$$

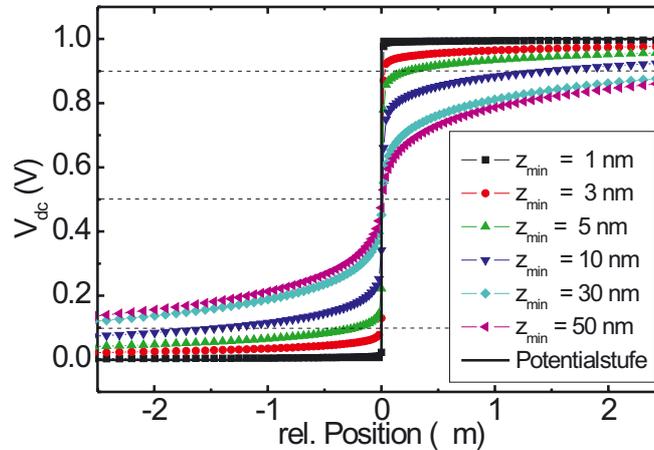
Für die im Folgenden vorgestellte Simulation wurde als Probe eine einfache Potentialstufe von  $\Delta V = 1$  V gewählt. Dies ist in Abbildung 3.7 durch die verschiedenen farbigen Bereiche auf der Probe gekennzeichnet. Für die Dimensionierung der Spitze wurden Werte realer Spitzen verwendet (halber Öffnungswinkel  $\beta = 20^\circ$ , Spitzenlänge  $L = 15 \mu\text{m}$ , und Spitzen-Radius  $r = 25$  nm und Cantilever-Breite  $w = 24 \mu\text{m}$  (vgl. Abbildung 3.3)).

Abbildung 3.7(b) zeigt eine Vergrößerung des vorderen Teils der Spitze. Es ist ebenfalls eine Stufe in der Topographie der Probe erkennbar. Sie entspricht einer Höhe von 6 nm und dient ausschließlich zur Veranschaulichung der Dimension zwischen Cantilever Spitze und realer Probe. Zur Berechnung der Kompensationsspannung wurden nach Gleichung 3.16 zu jedem i-ten Element der Spitze  $C_i$ ,  $\partial C_i / \partial z$  und  $V_{CP}^i$  zum nächsten Punkt mit dem Abstand  $z_{min} + z_i$  auf der Probe bestimmt. Wobei die Kapazität des i-ten Elementes in der Näherung eines Plattenkondensators gegeben ist durch:

$$C_i = \epsilon_0 \frac{A}{z_{min} + z_i}, \quad (3.17)$$

A ist die Fläche der Elemente.

Abbildung 3.8 zeigt die simulierte Kompensationsspannung  $V_{dc}$  für verschiedene



**Abbildung 3.8:** Simulierte Kompensationsspannung  $V_{dc}$  für eine Potentialstufe mit  $\Delta V = 1 \text{ V}$  für verschiedene Spitzen-Proben Abstände.

Spitzen-Proben-Abstände  $z_{min}$  quer zur Potentialstufe. Für abnehmende Spitzen-Proben-Abstände nimmt der Einfluss des vorderen Teils der Spitze überproportional zu, so dass der Mittelungseffekt der restlichen Spitze und des Cantilevers in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Jedoch bewirkt er für größere Abstände eine nicht unerhebliche Reduzierung der bestimmten Potentialdifferenz und energetischen Auflösung.

Aus dieser Simulation können keine quantitativen Aussagen, wie z.B. über den idealen Spitzen-Proben-Abstand, gemacht werden. Qualitativ ist jedoch deutlich, dass in KPFM-Messungen die Geometrie der Spitze und des Cantilevers keinen unwesentlichen Einfluss auf das Ergebnis besitzen und auf jeden Fall mit berücksichtigt werden müssen.

## 3.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie ermöglicht in Kombination mit der Kelvinsondenkraftmikroskopie eine detaillierte Charakterisierung der Oberflächen bezüglich der Stöchiometrie, der integralen Austrittsarbeit und des energetischen Bandverlaufs. So können die Positionen des Leitungsbandminimums und des Valenzbandmaximums in Beziehung zu den Ergebnissen der Untersuchungen mit dem Kelvinsondenkraftmikroskop gebracht werden.

Photoelektronenspektroskopie- (PES) und inverse Photoelektronenspektroskopie-Messungen (IPES) wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von E. Umbach an der Universität Würzburg durchgeführt. Zur besseren Diskussion der gewonnenen Ergebnisse wird kurz auf physikalische Grundlagen der PES und IPES eingegangen.

### 3.2.1 Röntgen- und UV-Photoelektronenspektroskopie (XPS/UPS)

Mit der Photoelektronenspektroskopie können die besetzten Energieniveaus von Festkörpern untersucht werden. Sie liefert oberflächensensitive Informationen über die chemische Zusammensetzung, chemische Bindungen und das Valenzband. Die Grundlage dieser Methode ist der 1887 von H. Hertz und W. Hallwachs [60] entdeckte Effekt der Photoemission. Bei diesem Prozess regt ein Photon mit der Energie  $E_{\text{photon}} = \hbar\omega$  ein Elektron aus einem Anfangszustand in das Vakuumniveau an. Die kinetische Energie des Elektrons ist dann gegeben durch:

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{photon}} - E_{\text{bind}} - \Phi, \quad (3.18)$$

wobei  $E_{\text{bind}}$  die Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper und  $\Phi$  die Austrittsarbeit bezeichnet.

In der Photoelektronenspektroskopie misst man den Strom der mit monochromatischem Licht ausgelösten Photoelektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie. Die Anregungen erfolgen dabei entweder durch Röntgenstrahlen (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), mit UV-Licht (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS) oder einer energetisch variablen Synchrotronstrahlungsquelle. Grundsätzlich werden PES-Experimente im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt, da sonst die Photoelektronen aufgrund von Streuprozessen nicht zum Analysator gelangen würden. Zudem wird im UHV verhindert, dass sich die Probenoberfläche binnen kürzester Zeit mit einer Verunreinigungsschicht überzieht und die PES-Messung verfälschen würde.

Ein typisches XPS-Spektrum besteht aus scharfen Linien, die durch Photoemissionsprozesse aus diskreten Rumpf-Niveaus hervorgerufen werden. Diese Linien werden mit dem Namen des jeweiligen Elementes, der Hauptquantenzahl des Niveaus und des dazugehörigen Bahndrehimpulses bezeichnet. Zusätzlich befinden sich in den Spektren noch weitere Linien, die durch Auger-Prozesse entstehen. Wurde durch einen Photoemissionsvorgang ein Loch in einem Rumpf-Niveau erzeugt, so kann dieses auf zwei Arten wieder besetzt werden. Das Loch kann durch ein Elektron aus einer höheren Schale wieder aufgefüllt werden, wobei die frei werdende Energie als Photon ausgesendet wird. Man spricht dann von Fluoreszenz, die z.B. bei der Röntgen-Emissions-Spektroskopie (XES) ausgenutzt wird. Es ist aber auch möglich, dass die frei werdende Energie dazu verwendet wird, ein weiteres Elektron aus dem Festkörper zu lösen. In diesem Fall spricht man von einem Auger-Prozess. Im Spektrum werden sie mit dem jeweiligen Element und den beteiligten Hauptschalen bezeichnet. Die Position von Rumpf-Niveaus und Auger-Linien sind für jedes Element verschieden, was mit Hilfe von Vergleichsspektren [112, 172] eine Bestimmung der an der Oberfläche der Probe vorhandenen Elemente möglich macht. Zusätzlich hängen die Positionen der Rumpf-Niveaus und der Auger-Linien von ihrer chemischen Umgebung ab [175].

Bei Anregung mit UV-Photonen erhält man Informationen über das Valenzband sowie schwach gebundene Rumpf-Niveaus. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber der Anregung mit Röntgen-Strahlen ist die deutlich bessere Auflösung in diesem Energiebereich. Aus den Spektren lässt sich die energetische Position der Valenzbandmaxima (VBM) der Oberfläche bestimmen [175]. Außerdem ist eine Messung der Austrittsarbeit möglich. Dazu betrachtet man die relativ zur Fermi-Energie gemessene kinetische Energie der langsamsten Elektronen (Emissionskante oder Cutoff) und erhält die Austrittsarbeit nach:

$$\Phi = E_{\text{photon}} - (E_F - E_{\text{kin},\text{min}}) \quad (3.19)$$

Zur Bestimmung der Austrittsarbeit und des VBMs aus den UPS-Spektren wird die jeweilige Bandkante linear extrapoliert und der Schnittpunkt mit dem linear angenäherten Untergrund bestimmt. Der absolute Fehler bei diesen Methoden liegt im Bereich von  $\pm 0.10$  eV. In UPS-Messungen wird eine Probenfläche von etwa  $0.25 \text{ cm}^2$  vermessen, so dass laterale Inhomogenitäten nicht aufgelöst werden können. In UPS-Messungen wird aufgrund des Messprinzips immer der kleinste Wert der Austrittsarbeit in dem untersuchten Bereich bestimmt [27, 61, 175].

### 3.2.2 Inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES)

Während man mit PES die besetzten Zustände einer Festkörperoberfläche bestimmen kann, dient die inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES) der Untersuchung der unbesetzten Zustände im Leitungsband. Dabei wird die Oberfläche mit Elektronen einer kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  beschossen. Diese koppeln in hohe Leitungsband-Niveaus ein und relaxieren dann in ein tieferes Niveau durch Emission von Photonen. Der Wirkungsquerschnitt dieser Messmethode ist im Vergleich zu PES-Messungen sehr viel kleiner, so dass neben möglichst hohen Elektronenströmen eine hohe Nachweisempfindlichkeit der Photonen im Detektor und lange Messzeiten nötig sind [159].

In dem verwendeten Aufbau an der Universität Würzburg wurde die Energie der Elektronen variiert und die Anzahl der Photonen mit einem modifiziertem Geiger-Müller-Zählrohr bei einer festen Energie gemessen. Weitere Einzelheiten zur Technik und dem Aufbau finden sich bei Weinhardt [175]. Aus den Spektren lässt sich, vergleichbar zu den UPS-Messungen, die energetische Position des Leitungsbandminimums (LBM) der Oberfläche aus der linearen Extrapolation der Bandkante bestimmen. Der absolute Fehler bei diesen Methoden liegt im Bereich von  $\pm 0.20$  eV.

### 3.3 Weitere Analyse-Methoden

Standardmäßig werden zur Charakterisierung von Solarzellen Strom-Spannung-Kennlinien aufgenommen und die spektrale Empfindlichkeit (Quanteneffizienz) gemessen. Zur Bestimmung der wichtigsten Solarzellenparameter müssen geeignete Modellannahmen getroffen werden. So lassen sich einerseits die herkömmlichen Solarzellen mit den neu entwickelten Heterostrukturen vergleichen und andererseits die hier vorgestellten Ergebnisse den in der Literatur berichteten Resultaten gegenüberstellen.

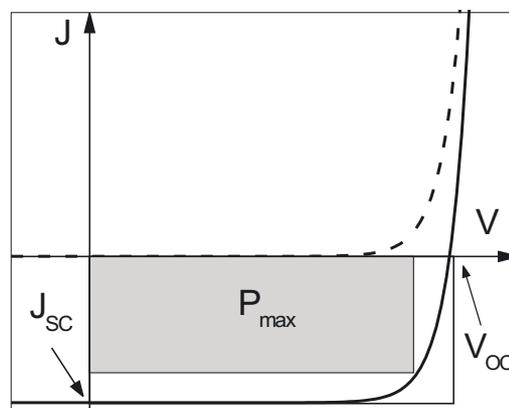
#### 3.3.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Aufnahme der Strom-Spannungs Kennlinie (IV-Kennlinie) ist die wichtigste Messung zur Charakterisierung von Solarzellen. In Abbildung 3.9 ist die charakteristische IV-Kennlinie eines idealen p/n-Übergangs nach Gleichung 3.20 dargestellt.

$$J(V) = J_0 \left( \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right) - J_{SC}. \quad (3.20)$$

$J_0$  wird als Sperrsättigungsstromdichte bezeichnet. Leerlaufspannung  $V_{OC}$  und Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  sind die charakteristischen Werte für  $J = 0$  und  $V = 0$ . Zusätzlich wird der Füllfaktor  $FF$  als Maß für die Rechteckigkeit der Kurve, d.h. das Verhältnis aus optimaler Leistung und dem Produkt von  $J_{SC}$  und  $V_{OC}$ , verwendet. Der Wirkungsgrad  $\eta$  gibt das Verhältnis von optimaler Leistung  $P_{max}$  zur eingestrahnten Leistung an.

Dieser einfache Zusammenhang wird erweitert durch das sogenannte 1-Dioden-Modell. Dort werden zusätzlich die Rekombinationsmechanismen über den Diodenqualitätsfaktor  $A$ , einen Serienwiderstand ( $R_S$ ) und ein Parallelwiderstand ( $R_P$ ) berücksichtigt. Die Strom-



**Abbildung 3.9:** Stromdichte  $J$  eines idealen p/n-Übergangs im Dunkeln (gestrichelt) und bei Belichtung (durchgezogen) als Funktion der Spannung  $V$ .

Spannungs-Abhängigkeit lässt sich dann ausdrücken durch:

$$J(V) = J_0 \left( \exp\left(\frac{q(V - JR_S)}{AkT}\right) - 1 \right) + \frac{V - JR_S}{R_P} - J_{SC}. \quad (3.21)$$

Die parallele Widerstandskomponente fasst alle Kurzschlüsse zusammen, die in realen Solarzellen über die Oberfläche oder an Korngrenzen auftreten können. Mit dem Serienwiderstand werden alle Spannungsabfälle an Transportwiderständen der Solarzelle oder der Anschlüsse erfasst. Eine detaillierte Beschreibung der Zusammenhänge ist zu finden in der Abhandlung über Solarzellen von Würfel [178]. Die Messungen wurden am Sonnensimulator bei einer Temperatur von 25°C und einer spektralen Energiedichte von AM1.5 (air mass 1.5) durchgeführt. Diese Normierung auf das Sonnenspektrum entspricht einer Beleuchtungsintensität von  $\approx 100 \text{ mW/cm}^2$  und berücksichtigt Absorptions- und Streuverluste in der Erdatmosphäre [50].

Zur Durchführung der temperaturabhängigen IV-Messungen wurden die Proben in einen evakuierbaren Kryostaten mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die jeweilige Temperatur von  $T = 200 - 330 \text{ K}$  wurde durch elektrisches Gegenheizen eingestellt, wobei von hohen zu tiefen Temperaturen gemessen wurde. Die Kennlinien mit variiert relativer Beleuchtungsintensität  $I_{B,rel}$  (0.0005 bis 1) wurden mittels Graufiltern verschiedener optischer Dichten realisiert. Die Beleuchtungsintensität  $I_{B,rel} = 1$  entspricht ungefähr AM1.5. Die IV-Kennlinien wurden in einer Vierspitzen-Konfiguration gemessen, um Übergangswiderstände an Front- und Rückkontakt zu vermeiden.

Für Aussagen über die Rekombinationsmechanismen in Dünnschicht solarzellen sind die Temperaturabhängigkeit des Diodenqualitätsfaktors  $A$  und die Größe der Aktivierungsenergie  $E_a$  von entscheidender Bedeutung. Dabei gibt die Temperaturabhängigkeit der Diodenqualitätsfaktoren vor allem Aufschluss über den Einfluss der Tunnel-Mechanismen auf den Rekombinationsprozess. Die Höhe der Aktivierungsenergie  $E_a$  hingegen gibt Aufschluss über den Ort innerhalb des Heteroübergangs, an dem die dominierende Rekombination stattfindet. Die Aktivierungsenergie lässt sich am einfachsten aus der Extrapolation der Leerlaufspannung  $V_{OC}$  zu  $T = 0 \text{ K}$  bestimmen. Die tunnelunterstützte Rekombination über eine exponentielle Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone innerhalb des Absorbers wurde von Rau *et al.* [133, 135] untersucht. Demnach lässt sich der kontinuierliche Übergang von rein thermisch aktivierter zu tunnelunterstützter Rekombination durch folgende Temperaturabhängigkeit des inversen Diodenqualitätsfaktors beschreiben:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{E_{00}^2}{3(k_B T)^2} + \frac{T}{T^*} \right), \quad (3.22)$$

wobei  $E_{00}$  die charakteristische Tunnelenergie und  $T^*$  die charakteristische Temperatur für eine Störstellenverteilung ist.

### 3.3.2 Quanteneffizienz

Die Messung der spektralen Empfindlichkeit bzw. der Quanteneffizienz (Quantum efficiency, QE) in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist ebenfalls eine der zerstörungsfreien Analysemethoden zur Charakterisierung von Solarzellen. Die zu untersuchende Probe wird mit monochromatischem Licht bestrahlt und der generierte Photostrom in Abhängigkeit der eingestrahlten Wellenlänge gemessen. Dabei beschreibt die Quanteneffizienz das Verhältnis zwischen der Anzahl der eingestrahlten Photonen der Wellenlänge  $\lambda$  und der Anzahl der erzeugten Elektronen-Loch-Paare, die zum Photostrom beitragen. Die Quanteneffizienz  $QE(\lambda)$  kann durch eine Generationsfunktion  $G(\lambda)$  und eine Sammlungsfunktion  $H(\lambda)$  ausgedrückt werden,  $QE(\lambda) = G(\lambda) \cdot H(\lambda)$ . Die Sammlungsfunktion berücksichtigt die Rekombinationsverluste. Sie hängt von der Diffusionslänge  $L_{diff}$  und der Raumladungszonenweite  $W_{SCR}$  ab. Die Generationsfunktion ist abhängig von der Eindringtiefe der Strahlung.

Unter der Annahme, dass alle in der Raumladungszone generierten Ladungsträger gesammelt werden, und unter Vernachlässigung des Einflusses der Majoritätsladungsträger sowie von Rekombination am Rückkontakt ergibt sich die Quanteneffizienz zu [51, 84]:

$$QE(\lambda) = 1 - \frac{\exp(-\alpha(\lambda) \cdot W_{SCR})}{1 + \alpha(\lambda) \cdot L_{diff}}, \quad (3.23)$$

wobei  $\alpha(\lambda)$  der Absorptionskoeffizient ist. Die Oberfläche der Solarzelle reflektiert die Strahlung teilweise. Die um die Effekte der Reflexion korrigierte Quanteneffizienz bezeichnet man als interne Quanteneffizienz, die unkorrigierte als externe Quanteneffizienz. Durch Integration des gemessenen Photostroms über den gesamten Wellenlängenbereich und die Wichtung durch die Intensitätsverteilung des Sonnenspektrums lässt sich aus den  $QE(\lambda)$ -Messungen die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  der Solarzelle bestimmen.