

Kapitel 5

Oberflächenuntersuchungen

Die Oberflächen der einzelnen Schichten der in Kapitel 4 vorgestellten Halbleiter-Heterostrukturen wurden in dieser Arbeit mit normaler und inverser Photoelektronenspektroskopie (PES und IPES) sowie mit Kelvinsondenkraftmikroskopie (KPFM) untersucht. Diese Messmethoden ermöglichen eine detaillierte elektrische und strukturelle Analyse der Oberflächen nach den einzelnen Prozessschritten, die für die Herstellung der Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle relevant sind.

Im Abschnitt 4.2 wurde ein neu entwickelter Solarzellen-Aufbau vorgestellt, bei dem die herkömmlich verwendete CdS-Pufferschicht und die i-ZnO-Schicht durch eine $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Schicht ersetzt werden. Ein Vergleich der Solarzellenparameter der pufferfreien Solarzellen mit $\text{Zn}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{O}$ zeigt eine deutliche Verbesserung der Parameter gegenüber der pufferfreien Solarzelle mit i-ZnO-Schicht (vgl. Tabelle 4.3). Ein Schritt zum besseren Verständnis dieses Verhaltens ist die Analyse der in diesen Solarzellen vorkommenden Oberflächen, nämlich der CIGS_{Se}-, der $\text{Zn}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{O}$ -, der i-ZnO-, der CdS- sowie der ZnO:Ga-Oberfläche. Mit Hilfe der so gewonnenen Erkenntnisse werden deduktiv die Eigenschaften der Grenzflächen dieser Heterostrukturen bestimmt, die einen wesentlichen Einfluss auf die Solarzellenparameter besitzen (Banddiskontinuitäten, Diffusionsspannung, vgl. auch Abschnitt 2.2.2).

Im Folgenden werden, nach einer knappen Beschreibung der untersuchten Oberflächen und deren Herstellung bzw. Reinigung, zuerst die Ergebnisse der PES- und IPES-Messungen behandelt. In den mit Röntgenstrahlen durchgeführten PES-Messungen (XPS) wird sich zeigen, dass die Reinigung der Oberflächen im Ultrahochvakuum (UHV) mittels leichtem Argon-Sputtern „saubere“ Oberflächen liefert. Die so gereinigten Oberflächen werden dazu verwendet, mit Hilfe von PES-Messungen mit ultraviolettem Licht (UPS) und IPES die charakteristischen Werte für die energetischen Positionen der Valenzband- und Leitungsbandkanten sowie für die Austrittsarbeiten zu bestimmen. Anschließend werden die an vergleichbar präparierten Oberflächen lateral aufgelösten KPFM-Messungen im Nanometerbereich

zur Bestimmung der Topographie, der Austrittsarbeit und der Oberflächenphotospannung (SPV) diskutiert.

5.1 Präparation der Oberflächen

Zum Vergleich der drei Heterosolarzellen, der Mg 30 %-, der i-ZnO- und der CdS-Solarzelle (vgl. Tabelle 4.2), wurden die fünf in diesen Heterostrukturen auftretenden Oberflächen präpariert und analysiert:

CIGSSe:	Cu(In,Ga)(S,Se) ₂ -Absorber
CdS:	CdS-Pufferschicht
(Zn,Mg)O:	Zn _{0,70} Mg _{0,30} O-Fensterschicht
i-ZnO:	i-ZnO-Fensterschicht
ZnO:Ga:	ZnO:Ga-Fensterschicht

Abbildung 5.1 zeigt den schematischen Aufbau der fünf Proben. Die drei Fensterschichten werden zusammenfassend auch als TCO-Proben (**T**ransparent **C**onductive **O**xide) bezeichnet. Als Basis wurde jeweils ein Molybdän-beschichtetes Glassubstrat mit dem Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Absorber verwendet. Die hier verwendeten CIGSSe-Absorber stammen ebenfalls aus der Pilot-Linie der Firma Shell Solar (vgl. Abschnitt 4.1). Für die Oberflächen-Proben wurden die Absorber auf eine Größe von etwa 13 × 13 mm zerteilt und mit einem leitfähigen und UHV-kompatiblen Kleber auf Edelstahl-Probenhaltern befestigt. Der CIGSSe-Absorber wird standardmäßig unter Ar-Atmosphäre gelagert und erst kurz vor der weiteren Prozessierung an Luft geholt. Um möglichst identische Bedingungen zur normalen Solarzellenherstellung zu realisieren, wurde in den hier durchgeführten Experimenten die CIGSSe-Probe an Luft präpariert und dann ins UHV-Analysesystem eingeschleust. Für die CdS-Probe wurde im standard CBD-Abscheideprozess (vgl. Abschnitt 4.1) der CIGSSe-Absorber mit etwa 60 nm CdS beschichtet. Für die drei TCO-Proben wurden un-

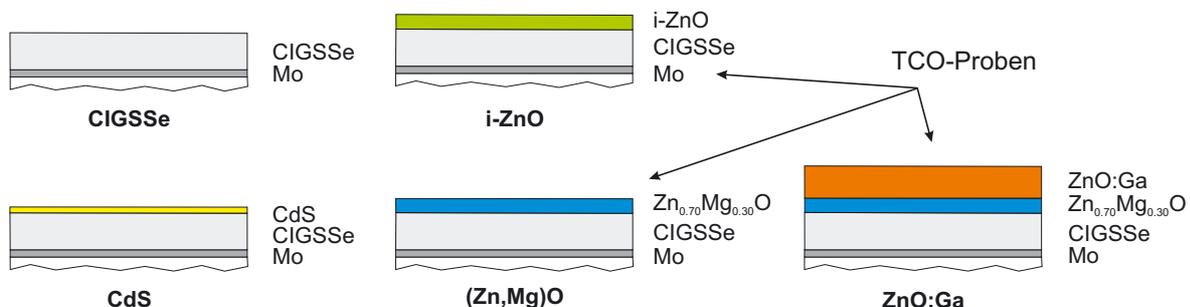


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau der untersuchten Proben für die KPFM- und PES / IPES-Oberflächenmessungen. Es wurde der reine CIGSSe-Absorber, die CdS-Pufferschicht, die i-ZnO-, die Zn_{0,70}Mg_{0,30}O- und die dotierte ZnO:Ga-Schicht untersucht.

ter Standard-Sputterbedingungen (vgl. Tabelle 4.1) die (Zn,Mg)O-, i-ZnO- und (Zn,Mg)O / ZnO:Ga-Schicht direkt auf dem CIGSSe-Absorber abgeschieden. Die TCO-Schichten werden standardmäßig in einem sequenziellen Sputterprozess im Vakuum aufgebracht (vgl. Abschnitt 4.2.1), so dass die i-ZnO- und (Zn,Mg)O-Oberflächen in diesem Prozess nicht der Luft ausgesetzt werden. Daher wurden die TCO-Proben unter Hochvakuum-Bedingungen ($p \leq 5 \cdot 10^{-7}$ mbar) von der Präparation zum UHV-Analysesystem transferiert.

Bei den Proben für die PES / IPES-Messungen wurde direkt die oberste Schicht kontaktiert, wohingegen für die KPFM-Messungen der Kontakt über die Molybdän-Schicht hergestellt wurde. Bei PES / IPES-Messungen ist ein guter Kontakt zur untersuchenden Probe essentiell, um Aufladungseffekte zu vermeiden. Für die KPFM-Messungen wurde die Kontaktierung über den Molybdän-Rückkontakt gewählt, um in Messungen der Oberflächenphotospannung zusätzlich zu Informationen über die Oberflächenbandverbiegung Aussagen über das Verhalten der Grenzflächen machen zu können (vgl. Abschnitt 2.3).

Alle fünf Oberflächen-Proben wurden jeweils in vierfacher Ausführung hergestellt: Eine Probe für die KPFM-Untersuchungen, zwei Proben für die PES- und IPES-Messungen und eine Probe zur Herstellung einer Referenz-Solarzelle.

Die Solarzellenparameter dieser Referenz-Solarzellen zeigen qualitativ das gleiche Verhalten wie bereits im Abschnitt 4.3.1 beschrieben. Die Parameter der pufferfreien Solarzelle mit (Zn,Mg)O-Schicht liegen im gleichen Bereich wie die Werte der Solarzelle mit CdS-Pufferschicht, wohingegen die Leerlaufspannung bzw. der Wirkungsgrad der pufferfreien Solarzelle mit i-ZnO-Schicht um etwa 50% geringer sind.

Die PES / IPES-Messungen an diesen Oberflächen wurden, wie bereits im Abschnitt 3.2.1 erwähnt, an der Universität Würzburg in der Gruppe von E. Umbach durchgeführt. Dazu wurden die TCO-Proben direkt vom Hochvakuum in eine Argon-Box transferiert, dort hermetisch verpackt und nach Würzburg transportiert. Die Messungen dort wurden ebenfalls im UHV durchgeführt.

Um erstens die CIGSSe-Absorber- und die CdS-Oberflächen zu reinigen und zweitens die Auswirkungen auf die TCO-Oberflächen zu untersuchen, wurden die Proben durch sequenzielles Sputtern im UHV mit Argon-Ionen gereinigt. Nach jedem Reinigungsschritt wurden KPFM- und PES / IPES-Messungen durchgeführt. In den KPFM-Messungen wurde zusätzlich der Effekt durch das Ausheizen der unbehandelten Probe im UHV, normalerweise bei 110°C für 30 min, untersucht. Beim Sputtern der KPFM-Proben wurden eine Elektronenenergie von 500 eV, ein Filamentstrom von 10 mA, ein Argon-Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und ein Probenstromdichte von ungefähr 250 nA/cm^2 verwendet. Die Dauer des ersten Sputterschrittes betrug 5 min und die des zweiten 10 min. Der Sputterwinkel wurde von -45° bis $+45^\circ$ variiert, um eine möglichst homogene Abtragung der Adsorbate zu erzielen. Der Sputterprozess der PES / IPES-Proben wurde bei 50 eV und Probenstromdichte von etwa

50 nA/cm² durchgeführt. Um möglichst vergleichbare Bedingungen zu der Reinigung der Proben für die KPFM-Messungen zu erzielen, wurde die Sputterzeit auf 15 min bzw. 30 min erhöht. Die Auswirkungen dieser Sputterbehandlung auf die hier verwendeten Absorber- bzw. CdS-Oberfläche wurde bereits detailliert untersucht und beschrieben [175]. Allgemeine Informationen zur Sputterreinigung von Chalkopyrit-Oberflächen sind zu finden in Arbeiten von Otte *et al.* [125, 126], Frost *et al.* [34] und Massopust *et al.* [102].

5.2 Photoelektronenspektroskopie

An den fünf Oberflächen-Proben wurden Messungen mit normaler und inverser Photoelektronenspektroskopie (PES und IPES) durchgeführt. Einzelheiten zu den Messmethoden wurden in Abschnitt 3.2.1 und 3.2.2 behandelt. Zunächst werden die Oberflächen in Hinblick auf ihre Oberflächenstöchiometrie und den Einfluss durch die Sputterbehandlung mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Anschließend werden die Messungen mit UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) sowie die IPES-Messungen ausgewertet. Die jeweiligen energetischen Positionen der Valenzbandmaxima (VBM) und Leitungsbandminima (LBM) sowie die Austrittsarbeiten der fünf Oberflächen werden zusammengefasst und diskutiert.

Die aus den XPS-Spektren ermittelten Rumpfniveaus liefern Informationen über die chemische Zusammensetzung und Bindungen an der Oberfläche. Mit ihrer Hilfe sollen der Zustand der Probe und seine Veränderung im Laufe der Sputterreinigung festgestellt werden. In den XPS-Messungen wurden sowohl Übersichtsmessungen der einzelnen Oberflächen wie auch detaillierte Messungen einzelner Rumpfniveaus nach jedem Reinigungsschritt durchgeführt. Aufgrund des Fokusses dieser Arbeit auf die Kelvinsondenkraftmikroskopie werden hier nur die Übersichtsspektren gezeigt.

Abbildung 5.2 zeigt die XPS-Spektren der CIGSSe-Absorberoberfläche für die verschiedenen Sputterzeiten. In den Spektren stellt man Verunreinigungen der Oberfläche mit Sauerstoff und Kohlenstoff fest, die durch den Herstellungsprozess und, trotz Verpackung in Argon-Atmosphäre, durch Transfer und Lagerung der Probe verursacht sind. Durch die Sputterreinigung können die Verunreinigungen zum größten Teil von der Oberfläche entfernt werden. Dies ist aus der Reduzierung der Linienintensität der C 1s und O 1s Rumpfniveaus im Vergleich zu den absorberspezifischen Rumpfniveaus (u.a. In 3d, Cu 2p, Se 3d) zu erkennen. Aus den hier nicht abgebildeten Detailspektren ist zu entnehmen, dass das C 1s Niveau bei einer für länger-kettige Kohlenwasserstoffverbindungen typischen Bindungsenergie von $E_{bind} = 284.8$ eV liegt [175]. Neben dieser Linie erkennt man eine schwache zweite Komponente bei $E_{bind} = 289.0$ eV, die möglicherweise von CO-Verbindungen oder Na₂CO₃ [90] stammt.

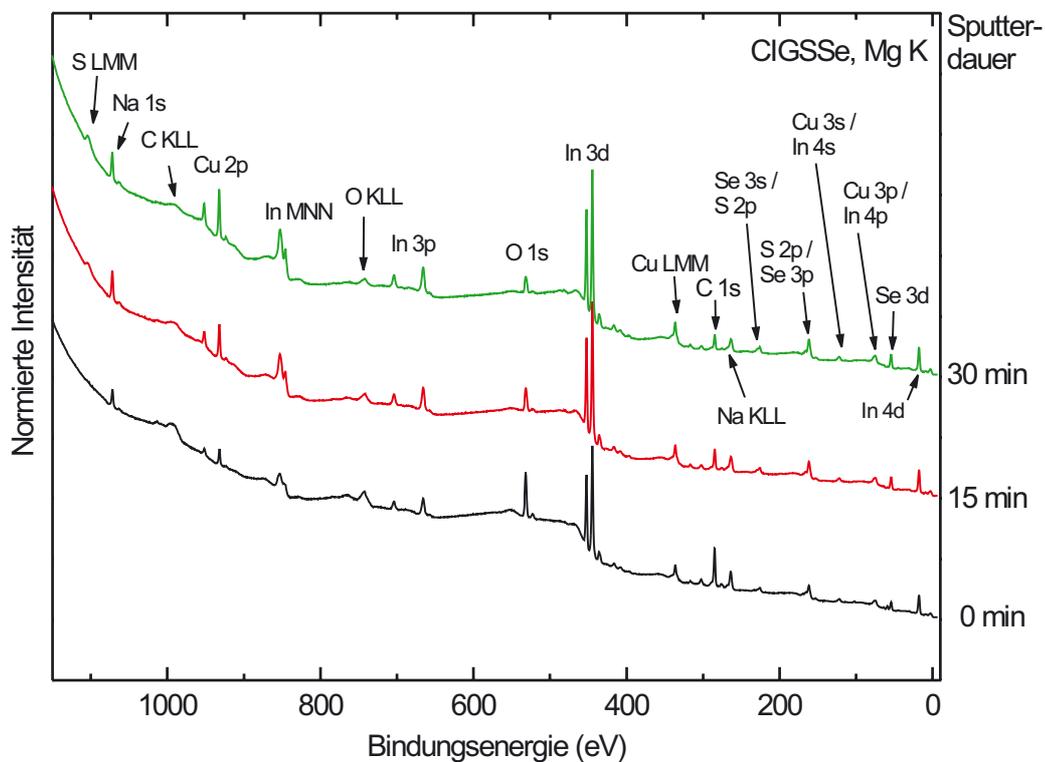


Abbildung 5.2: XPS-Übersichtsmessungen des CIGSSe-Absorbers für verschiedene Sputterzeiten.

Mit zunehmender Sputterzeit sinkt die Intensität sowohl der C 1s wie auch der O 1s Linie ab, was durch eine deutliche Reduzierung der Verunreinigungen durch Adsorbate gedeutet werden kann. Bedingt durch die Herstellung des Absorbers sind in den Spektren die für Natrium charakteristischen Linien zu erkennen [62, 63, 64, 87, 175]. Die Intensität der Linie des Na 1s Rumpfniveaus und die Na-Augerlinien werden durch die Sputterschritte reduziert. In anderen Experimenten konnte gezeigt werden [62, 175], dass sich das Natrium hauptsächlich an der Absorberoberfläche befindet und durch Sputtern vollständig entfernt werden kann. Eine ausführliche Diskussion des Verhaltens von Natrium an der Absorberoberfläche ist zu finden in Arbeiten von Heske *et al.* [63, 64].

Im Gegensatz dazu zeigt die Linie des Cu $2p_{3/2}$ Rumpfniveaus eine deutliche Zunahme der Intensität mit der Sputterzeit. Ebenso steigt die Intensität der für CIGSSe-Oberflächen charakteristischen Doppellinie des In 3d Rumpfniveaus während der Sputterbehandlung an. Beim unbehandelten CIGSSe-Absorber ist eine leichte Oxidierung des Indiums festzustellen, die sich durch eine zweite Komponente im In $3d_{3/2}$ zeigt [175]. Sie verschwindet jedoch im Laufe des Sputterns. Nach längeren Sputterzeiten (30 – 50 min) können sowohl metallische Phasen des Indiums als auch des Kupfers auftreten [62, 175]. Dies wurde in den hier durchgeführten Messungen nicht beobachtet. Für die Schwefel- und Selen-Linien

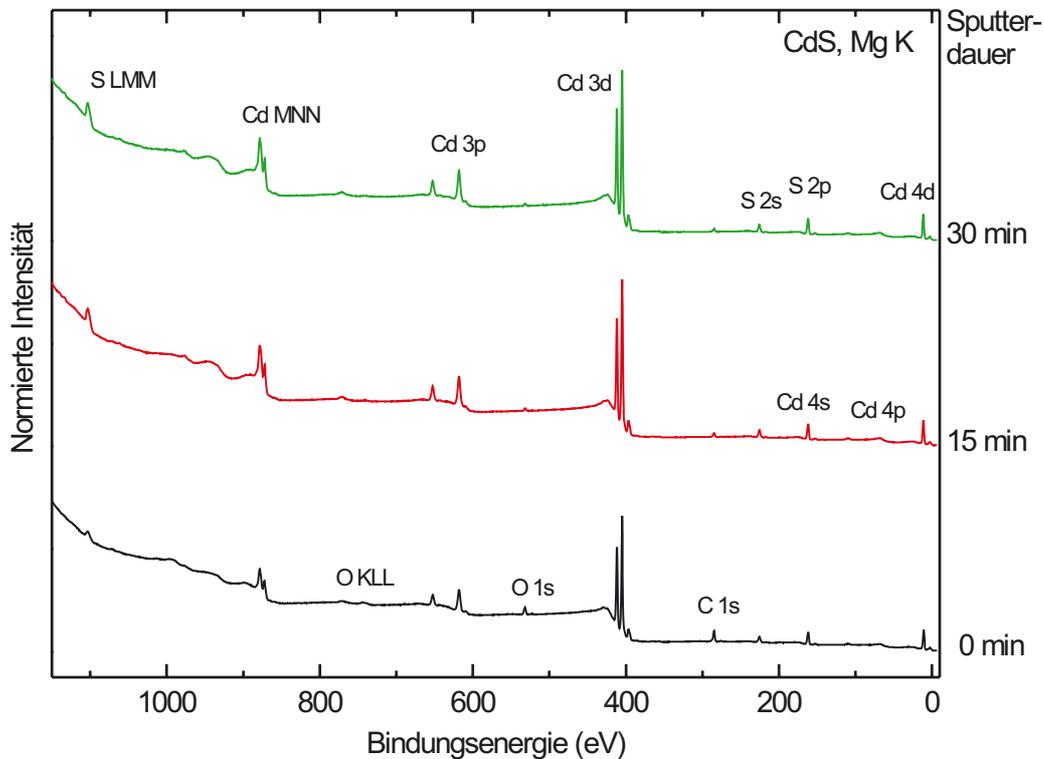


Abbildung 5.3: XPS-Übersichtsmessungen der standard CdS-Schicht auf einem CIGSSe-Absorber für verschiedene Sputterzeiten.

wurde ebenfalls eine Zunahme der Linienintensität beobachtet. Daher ist davon auszugehen, dass durch die Sputterbehandlung hauptsächlich die Oberflächenkonzentration an Adsorbaten verringert wird und keine wesentlichen Veränderungen der Oberflächenstöchiometrie des CIGSSe-Absorbers auftreten.

Abbildung 5.3 zeigt die XPS-Übersichtsspektren der CdS-Schicht für zwei verschiedene Sputterzeiten im Vergleich mit der unbehandelten CdS-Oberfläche. Die wesentlichen Linien der Cadmium- und Schwefel-Rumpfniveaus und Augerlinien sind markiert. Auch bei der CdS-Pufferschicht zeigen sich ähnlich wie beim Absorber Oberflächenverunreinigungen durch Sauerstoff und Kohlenstoff, hauptsächlich zu erkennen durch die Linien des Kohlenstoff C 1s und Sauerstoff O 1s Rumpfniveaus. Zusätzlich zu diesen Übersichtsspektren wurden Detailspektren der Rumpfniveaus von Cd 3d und 4d, S 2p, C 1s und O 1s sowie die Augerlinien von Cd MNN und S LMM aufgenommen. Zusammenfassend kann zu diesen Detailspektren gesagt werden, dass sich durch das Sputtern die Intensität der O 1s und C 1s Linien verringert, wohingegen sich die Intensitäten der Cd- und S-Linien erhöhen. Chemisch ändert sich die Oberfläche jedoch nicht, da in der Struktur der Linien keine sichtbaren Differenzen in Abhängigkeit von der Sputterbehandlung auftreten. Zu beachten ist auch, dass durch das Sputtern keine dem Absorbermaterial zugehörigen Rumpfniveaus zu erkennen

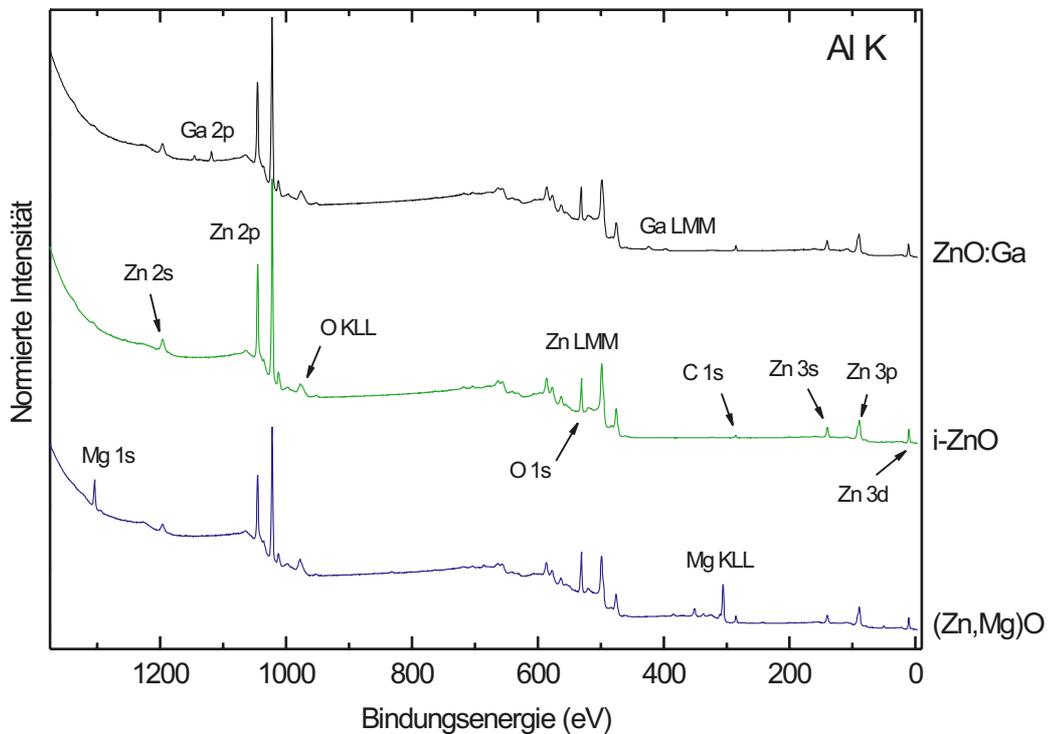


Abbildung 5.4: XPS-Übersichtsmessungen der unbehandelten TCO-Schichten *i*-ZnO, (Zn,Mg)O und ZnO:Ga.

sind. Die Schicht bleibt also erwartungsgemäß geschlossen.

In Abbildung 5.4 sind die Übersichtsspektren der unbehandelten Fensterschichten vergleichend übereinander dargestellt. Alle Schichten zeigen die typischen und im Spektrum markierten Zink-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Rumpfniveaus und Augerlinien. Beim dotierten ZnO:Ga sind zusätzlich das Ga 2p Rumpfniveau und die Ga LMM Augerlinien zu erkennen. Für (Zn,Mg)O enthält das Spektrum das Mg 1s Niveau und die Mg KLL Augerlinien. Mit zunehmender Sputterzeit wurde für die drei Fensterschichten ebenfalls eine Reduzierung der C 1s Linie beobachtet. Die festgestellten Verunreinigungen können durch Lagerung zwischen Herstellung und Messung der Schichten im Hochvakuum (4-8 Wochen) und den Transport unter Inertgasatmosphäre verursacht worden sein.

Zusammenfassend zu den XPS-Messungen ist festzuhalten, dass für jedes hier untersuchte Materialsystem die charakteristischen Linien der Rumpfniveaus sowie die Augerlinien bestimmt werden konnten. Desweiteren wurde bei allen Proben eine Verunreinigung der Oberfläche mit Kohlenstoffverbindungen beobachtet, die durch die Sputterreinigung reduziert werden konnte. Es wurde bei dieser Behandlung keine Anreicherung eines Elementes bzw. chemische Änderung an den Oberflächen beobachtet.

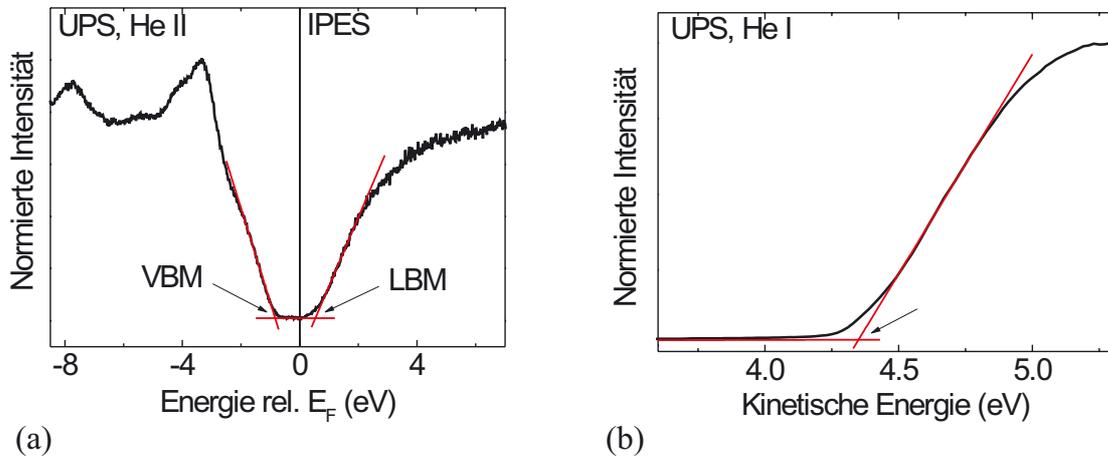


Abbildung 5.5: Valenz- und Leitungsbandkante (a) und Sekundärelektronen-Emissionskante (b) der mittels UPS (He I oder He II) und IPES untersuchten CIGSSe-Oberfläche nach einer Sputterzeit von 30 min. Aus der linearen Extrapolation der Bandkanten wurden die energetischen Positionen des LBM, VBM und der Austrittsarbeit Φ bestimmt (vgl. Tabelle 5.1).

Nach jedem Sputterschritt wurde ebenfalls das Valenzband mit UPS (He I- und He II-Anregung) und das Leitungsband mit IPES vermessen (vgl. Abschnitt 3.2.1 und 3.2.2). In Abbildung 5.5(a) ist das Valenz- und Leitungsband-Spektrum der CIGSSe-Oberfläche nach einer Sputterzeit von 30 min dargestellt. Anhand dieser Grafik soll exemplarisch für die Auswertungen aller UPS /IPES-Messungen gezeigt werden, wie durch lineare Extrapolation der gemessenen Valenz- und Leitungsbandkante die energetische Position des Valenzbandmaximums und des Leitungsbandminimums als Schnittpunkt mit dem linear extrapolierten Untergrund bestimmt wurde. Für den CIGSSe-Absorber wurde aufgrund der besseren energetischen Auflösung das mit He II-Anregung gemessene Valenzband-Spektrum verwendet. Für CdS und die drei TCO-Proben wurden zur Bestimmung der Valenzbandkanten die Messungen mit He I-Anregung gewählt, da bei He II-Anregung einige Nebenlinien des Cd 4d bzw. des Zn 3d Rumpfniveaus ins VBM fallen. Für die (Zn,Mg)O-Schicht konnte kein IPES-Spektrum aufgenommen werden, da durch Aufladungseffekte der (Zn,Mg)O-Schicht eine stabile Messung nicht möglich war.

In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse für die energetischen Positionen der LBM und VBM relativ zur Fermi-Energie ($E_F = 0$ eV) für die fünf verschiedenen Oberflächen-Proben ohne Vorbehandlung, nach 15 min und nach 30 min Ar-Sputtern zusammengestellt. Für alle Schichten ((Zn,Mg)O ausgenommen; siehe Anmerkung in Tabelle 5.5) ist während des ersten Sputterprozesses eine deutliche Reduzierung der energetischen Lage des LBMs bezüglich der Fermi-Energie zu beobachten. Dieser Effekt wurde für den CIGSSe-Absorber und die CdS-Schicht bereits von Weinhardt [175] berichtet und auf die Verunreinigung und an-

Tabelle 5.1: Mittels linearer Extrapolation der Band- bzw. Emissionskanten aus den UPS / IPES-Messungen bestimmte Werte für das LBM, VBM und die Austrittsarbeit Φ in Abhängigkeit vom Reinigungsschritt. Die Bestimmung der Werte ist in Abbildung 5.5 exemplarisch für die CIGSSe-Oberfläche dargestellt. Die Werte sind relativ Fermi-Energie $E_F = 0$ eV angegeben. Die Energie der Bandlücke wurde jeweils aus dem energetischen Abstand zwischen LBM und VBM bestimmt. Die für die spätere Zusammenfassung und Diskussion (Abschnitt 5.4 und Kapitel 7) relevanten Werte nach einer Sputterzeit von 30 min sind rot markiert.

LBM, E_C (± 0.15) (eV)	CIGSSe	CdS	i-ZnO	(Zn,Mg)O	ZnO:Ga
unbehandelt	1.16	0.49	0.42	– *	0.26
15 min gesputtert	0.60	0.46	0.38	– *	0.06
30 min gesputtert	0.52	0.38	0.22	– *	-0.08
VBM, E_V (± 0.10) (eV)	CIGSSe	CdS	i-ZnO	(Zn,Mg)O	ZnO:Ga
unbehandelt	-1.11	-2.12	-3.25	-3.65	-3.29
15 min gesputtert	-1.12	-2.02	-3.26	-3.57	-3.26
30 min gesputtert	-0.83	-2.00	-3.22	-3.58	-3.26
Austrittsarbeit, Φ (± 0.10) (eV)	CIGSSe	CdS	i-ZnO	(Zn,Mg)O	ZnO:Ga
unbehandelt	4.25	4.12	3.97	3.76	3.93
15 min gesputtert	4.30	4.12	4.10	3.95	3.95
30 min gesputtert	4.35	4.12	4.11	4.11	4.00
Bandlücke, E_g (± 0.25) (eV)	CIGSSe	CdS	i-ZnO	(Zn,Mg)O	ZnO:Ga
unbehandelt	2.27	2.61	3.69	–	3.55
15 min gesputtert	1.72	2.48	3.64	–	3.32
30 min gesputtert	1.35	2.38	3.44	–	3.18

* Das LBM von (Zn,Mg)O konnte aufgrund von Aufladungseffekten während der IPES-Messungen nicht bestimmt werden.

schließende Sputterreinigung der Oberfläche zurückgeführt. Dies gilt wahrscheinlich auch, aufgrund der in den XPS-Messungen beobachteten Reinigung der Oberflächen durch das Sputtern, für die i-ZnO- und ZnO:Ga-Probe.

Für alle untersuchten Schichten verringert sich der Abstand zwischen VBM und Fermi-Energie mit zunehmender Sputterzeit. Es fällt auf, dass für den Absorber das VBM energetisch weiter von der Fermi-Energie entfernt ist als das LBM. Für das p-leitende Material ($p \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [9]) würde man genau ein entgegengesetztes Verhalten erwarten. Dieser Effekt kann durch eine Oberflächenbandverbiegung (vgl. Abschnitt 2.1.1) und durch eine Änderung der effektiven Dotierung¹ [59, 149] an der Oberfläche des CIGSSe-Absorbers erklärt werden.

¹In der Literatur, u.a. Herberholz *et al.* [59] und Schmid *et al.* [149], wird von einer n-leitenden Schicht (OVC, Ordered Vacancy Compound) und einer Aufweitung der Absorber-Bandlücke an der Chalkopyrit-Oberfläche berichtet.

Die CdS-Schicht besitzt aufgrund der bestimmten energetischen Positionen des LBM und VBM bezüglich der Fermi-Energie ($|E_C| \ll |E_V|$) n-leitende Eigenschaften. Im Vergleich der drei TCO-Proben zeigt sich, dass durch den Einbau von MgO in ZnO der Abstand der Valenzbandkante zum Fermi-Niveau vergrößert wird ($|E_{V,i-ZnO}| \approx |E_{V,ZnO:Ga}| < |E_{V,(Zn,Mg)O}|$). Das LBM der hoch n-dotierten ZnO:Ga-Schicht liegt nach der Sputterreinigung (30 min) im Leitungsband – der Halbleiter ist entartet. Dagegen liegt das LBM der nicht gezielt dotierten i-ZnO-Schicht nach 30 min Sputterreinigung ungefähr 220 meV oberhalb der Fermi-Energie, die Schicht ist also n-leitend. Diese durch Eigendefekte verursachte Dotierung der i-ZnO-Schicht wird möglicherweise durch Sauerstoff-Fehlstellen hervorgerufen [54]. Für die (Zn,Mg)O-Schicht lässt sich durch Verwendung der in Abschnitt 4.2.1 angegebenen Bandlücke von $E_g((Zn,Mg)O) = 4.00 \pm 0.20$ eV und das VBM nach einer Sputterzeit von 30 min die energetische Position des LBM bestimmen zu $E_{C,(Zn,Mg)O} = 0.42 \pm 0.30$ eV. Im Vergleich mit der i-ZnO-Schicht zeigt dies, dass durch die Legierung von ZnO und MgO sowohl die energetische Position des VBM wie auch des LBM bezüglich der Fermi-Energie verschoben wird. Die (Zn,Mg)O-Schicht besitzt demnach eine geringere Eigendotierung als die i-ZnO-Schicht.

Aus der Differenz der energetischen Positionen von LBM und VBM ($E_C - E_V$) lassen sich die Energien der Bandlücken der jeweiligen Oberflächen bestimmen. Die Werte sind ebenfalls in Tabelle 5.1 angegebenen. Nach einer Sputterzeit von 30 min stimmen die Bandlücken mit den zuvor bestimmten Energien ($E_g(CIGSSe) = 1.03$ eV und $E_g(ZnO) = 3.26$ eV (vgl. Tabelle 4.3)) sowie $E_g(CdS) = 2.48$ eV (vgl. Abschnitt 4.1) überein.

Eine weitere wichtige physikalische Größe zur Charakterisierung von Oberflächen ist die Austrittsarbeit (vgl. Abschnitt 2.1.2). Mit Hilfe der UPS-Messungen lässt sich die Austrittsarbeit aus der Emissionskante der Sekundärelektronen bestimmen (siehe Abschnitt 3.2.1). In Abbildung 5.5(b) ist exemplarisch für die durchgeführte Auswertung die Emissionskante der 30 min gesputterten CIGSSe-Oberfläche gemessen mit He I-Anregung dargestellt. Aus der linearen Extrapolation der Kante lassen sich die jeweiligen Austrittsarbeiten bestimmen Sie sind ebenfalls in Tabelle 5.5 angegeben. Unter der Sputterbehandlung wurde für die CIGSSe- und TCO-Oberflächen eine Vergrößerung der Austrittsarbeit festgestellt, die auf die Reinigung der Oberflächen zurückgeführt wird. Die Austrittsarbeit der CdS-Probe blieb im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Die nach einer Sputterdauer von 30 min für den CIGSSe-Absorber bestimmte Austrittsarbeit von $\Phi_{CIGSSe} = 4.35$ eV ist im Vergleich mit Literaturwerten ($\Phi_{CIGSSe} \approx 5$ eV [18, 42, 175]) gering. Dies beruht vermutlich einerseits auf der weiter oben erwähnten Oberflächenbandverbiegung (vgl. Abschnitt 2.1.1) und andererseits auf lokalen Variationen der Austrittsarbeit entlang der Oberfläche². Eine gezielte Untersuchung dieser Effekte wird im nächsten Abschnitt (5.3) anhand von ortsauf-

²Aus UPS-Messungen wird bei der Extrapolation der Sekundärelektronen-Emissionskante die minimale Austrittsarbeit der betrachteten Fläche (≈ 0.5 cm²) ermittelt.

gelösten KPFM-Messungen der Austrittsarbeit vorgestellt.

Die für die CdS-Schicht bestimmte Austrittsarbeit $\Phi_{CdS} = 4.12$ eV liegt ebenfalls unterhalb der Literaturwerte von $\Phi_{CdS} = 4.7 - 5.3$ eV [95, 96]. Anhand der hier durchgeführten Messungen ist auch in diesem Fall keine eindeutige Zuordnung dieser Reduzierung zu einer Oberflächenbandverbiegung, Oberflächendipolen oder lateralen Inhomogenitäten der Austrittsarbeit möglich.

Die für die TCO-Proben bestimmten Austrittsarbeiten nach einer Sputterzeit von 30 min liegen in dem für ZnO erwarteten Bereich [111, 91] von $\Phi_{ZnO} \approx 4$ eV. Die Austrittsarbeit der ZnO:Ga-Schicht ist mit $\Phi_{ZnO:Ga} = 4.00$ eV erwartungsgemäß aufgrund der Entartung geringer als die der i-ZnO-Schicht mit $\Phi_{i-ZnO} = 4.11$ eV bzw. der (Zn,Mg)O-Schicht mit $\Phi_{(Zn,Mg)O} = 4.11$ eV.

Zusammenfassend kann zu den PES / IPES-Messungen festgehalten werden, dass die XPS-Messungen an den fünf verschiedenen Oberflächen gezeigt haben, dass durch die Sputterbehandlung mit Argon-Ionen mit einer Dauer von 30 min, einer Elektronenenergie von 50 eV und einer Probenstromdichte von etwa 50 nA/cm^2 die Oberflächen gereinigt werden, ohne die Stöchiometrie der zu untersuchenden Schicht gravierend zu verändern. Mit Hilfe der UPS / IPES-Messungen wurden an den so gereinigten Oberflächen die energetischen Positionen der Leitungsbandminima (LBM) und Valenzbandmaxima (VBM) sowie die Austrittsarbeit Φ bestimmt (Tabelle 5.1). Mit den UPS-Messungen konnte nicht geklärt werden, welchen Einfluss laterale Inhomogenitäten auf die Austrittsarbeit besitzen.

5.3 Kelvinsondenkraftmikroskopie

Mit Hilfe der Kelvinsondenkraftmikroskopie können detaillierte Analysen der lateralen Inhomogenitäten der Austrittsarbeiten durchgeführt werden. Die Grundlagen der KPFM-Methode wurden in Abschnitt 3.1.3 behandelt. Wie im vorigen Abschnitt 5.2 wird bei den KPFM-Messungen besonders auf die Veränderung durch verschiedene Reinigungsschritte, das Ausheizen und Sputtern der Oberflächen (vgl. Abschnitt 5.1), eingegangen, um vergleichbare Ergebnisse zu den UPS-Messungen zu erhalten. Zusätzlich werden Messungen der Oberflächenphotospannung (SPV) zur Analyse der Oberflächenbandverbiegung (vgl. Abschnitt 2.3) diskutiert.

Für jede der fünf Proben wurden folgende Oberflächenzustände untersucht (vgl. Abschnitt 5.1): Die unbehandelte Oberfläche (**unbehandelt**), die bei 110°C ausgeheizte Oberfläche (**ausgeheizt**) sowie die Oberflächen nach 5 min (**1x gesputtert**) und weiteren 10 min (**2x gesputtert**) Argon-Sputterreinigung. Es wurde jeweils eine KPFM-Messung im Dunkeln und eine weitere an der selben Position unter Beleuchtung mit einer Laserdiode (675 nm,

70 mW/cm²; vgl. Abschnitt 3.1.4) durchgeführt. Zwischen je einem Satz von KPFM-Messungen wurde der Cantilever geeicht.

Die reine CIGSSe-Oberfläche hat eine Rauigkeit von bis zu 950 nm und ist damit für KPFM-Messungen nicht besonders gut geeignet. Während der simultanen Messung von Topographie und Austrittsarbeit mit einem minimalen Spitzen-Proben-Abstand von $z_{min} \approx 5$ nm kann es an der Probenoberfläche zu Spitzen-Proben-Kontakten kommen und damit zu Änderungen der Austrittsarbeit des Cantilevers (Φ_{Cl}). Da die genaue Kenntnis von Φ_{Cl} essentiell für die exakte Bestimmung der Austrittsarbeit der Probe ist (vgl. Abschnitt 3.1.3), muss Φ_{Cl} vor und nach jeder Messung genau bestimmt werden. Nähere Informationen zur Kalibrierung des Cantilevers wurden in Abschnitt 3.1.5 behandelt.

CIGSSe-Oberfläche: In Abbildung 5.6 ist die Topographie (a), deren Ableitung (b) sowie die lokal aufgelöste Austrittsarbeit (c) der unbehandelten CIGSSe-Oberfläche dargestellt. Die Ableitung der Topographie ermöglicht eine bessere visuelle Veranschaulichung der nanoskopischen Strukturen auf den einzelnen Körnern im Vergleich zu den Korngrenzen. Die Körner besitzen eine Ausdehnung im Bereich von 200 – 1000 nm und weisen eine schuppige Oberflächenstruktur auf. Im Gegensatz zu einer relativ homogenen Austrittsarbeit auf den Körnern, im Mittel von $\Phi_{unbehandelt} = (4.74 \pm 0.04)$ eV, ist diese entlang der Korngrenzen im Mittel um bis zu $\Delta\Phi_{gb} = (100 \pm 50)$ meV reduziert. Unter Beleuchtung mit einer Laserdiode (675 nm, 70 mW/cm²) ändert sich die Austrittsarbeit auf den Körnern im Rahmen der Messgenauigkeit nicht, jedoch wird die Austrittsarbeit an den Korngrenzen um

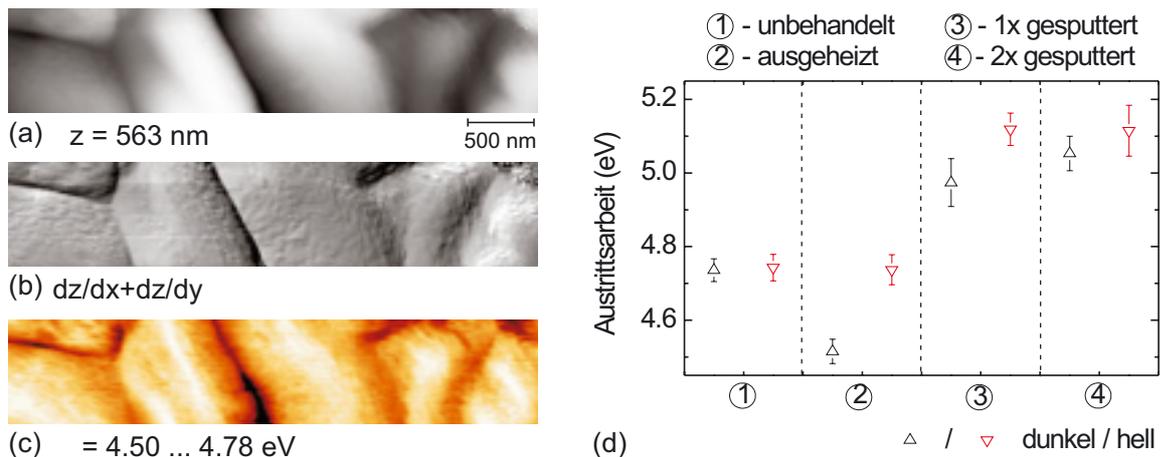


Abbildung 5.6: Topographie (a), deren Ableitung (b) und die lateral aufgelöste Austrittsarbeit (c) der unbehandelten CIGSSe-Oberfläche. In (d) ist die mittlere Austrittsarbeit der CIGSSe-Oberfläche in Abhängigkeit der verschiedenen Reinigungsschritte für Messungen im Dunkeln und unter Beleuchtung dargestellt. Bedeutung der Bildkontraste: Hell–hoher Wert, Dunkel–niedriger Wert.

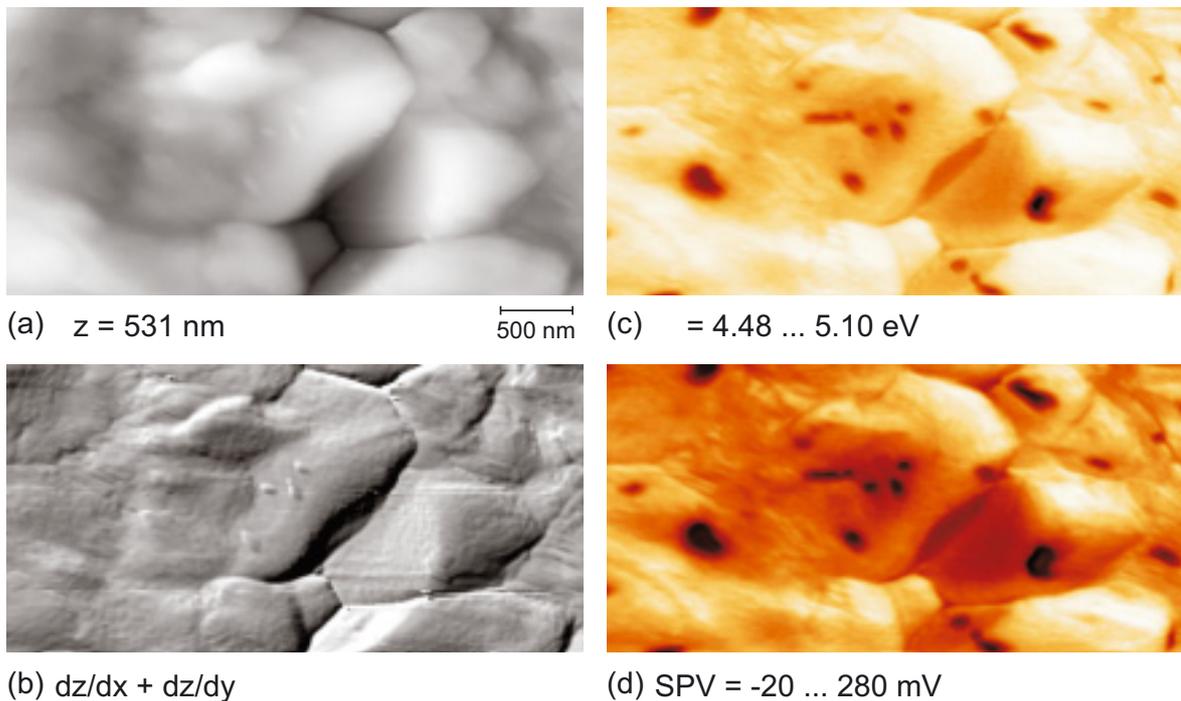


Abbildung 5.7: Topographie (a), deren Ableitung (b) und die lateral aufgelöste Austrittsarbeit (c) der im Dunkeln gemessenen und einfach gesputterten CIGSSe-Oberfläche. In (d) ist die Oberflächenphotospannung (SPV) als Differenz der Austrittsarbeiten unter Beleuchtung und im Dunkeln dargestellt. Helle Bereiche zeigen unter Beleuchtung eine höhere Austrittsarbeit und damit eine positive Oberflächenbandverbiegung eV_S . Bedeutung der Bildkontraste: Hell–hoher Wert, Dunkel–niedriger Wert.

50 – 100 meV angehoben. Dieser für diese Solarzellen ebenfalls sehr interessante Effekt an den Korngrenzen soll im Folgenden jedoch nicht weiter diskutiert werden, da er nicht direkt mit den Untersuchungen in dieser Arbeit im Zusammenhang steht. Ergebnisse zu diesem Thema wurden bereits veröffentlicht [144].

In Abbildung 5.6 (d) sind die Werte für die Austrittsarbeit jeweils im Dunkeln und unter Beleuchtung in Abhängigkeit des Reinigungsprozesses aufgetragen. Nach dem Ausheizen des Absorbers, in diesem Fall für 2 h bei 110 °C, sinkt die Austrittsarbeit auf einen Wert von $\Phi_{\text{ausgeheizt}} = (4.52 \pm 0.03) \text{ eV}$ ab, erreicht jedoch unter Beleuchtung die gleichen Werte wie bei der unbehandelten Probe. Dies deutet auf eine Oberflächenbandverbiegung $eV_{S,\text{ausgeheizt}} = 210 \text{ meV}$ hin, die durch eine thermische Veränderung der CIGSSe-Oberfläche induziert wurde. Nach dem ersten Sputterzyklus steigt die Austrittsarbeit auf einen Wert von $\Phi_{1x \text{ gesputtert}} = (4.97 \pm 0.07) \text{ eV}$ und nach dem zweiten Zyklus auf $\Phi_{2x \text{ gesputtert}} = (5.05 \pm 0.05) \text{ eV}$ an. Unter Beleuchtung wurde für beide Messungen ein Wert von $\Phi_{\text{gesputtert}} = (5.12 \pm 0.07) \text{ eV}$ bestimmt, woraus sich eine positive Bandverbiegung der gesputterten Oberflächen von $eV_{S,1x \text{ gesputtert}} = 150 \text{ meV}$ und $eV_{S,2x \text{ gesputtert}} = 70 \text{ meV}$ ergibt (vgl. auch Abbildung 2.1).

Abbildung 5.7 zeigt die KPFM-Messungen der einfach gesputterten CIGSSe-Probe. Aus der Topographie (a) und deren Ableitung (b) sind wieder deutlich die einzelnen Körner des polykristallinen Absorbers zu erkennen. Im Gegensatz zur unbehandelten Probe zeigt die Austrittsarbeit (c) nach dem Sputtern sehr starke Variationen, bis zu 620 meV, die hauptsächlich durch kleine Bereiche mit einer geringen Austrittsarbeit ($\Phi = (4.5 \pm 0.1)$ eV) verursacht werden. Dieser Wert liegt in sehr guter Übereinstimmung mit der Austrittsarbeit der ausgeheizten CIGSSe-Oberfläche. Daraus kann geschlossen werden, dass die Bereiche geringer Austrittsarbeit durch eine unvollständige Sputterreinigung verursacht sind.

In Abbildung 5.7(d) ist die orts aufgelöste Oberflächenphotospannung (SPV) der Messung dargestellt. Sie wurde bestimmt aus der Differenz der lokal aufgelösten Messung der Austrittsarbeit unter Beleuchtung und im Dunkeln. Man erkennt deutlich, dass die Bereiche geringer Austrittsarbeit keine SPV zeigen. Auf den Körnern selbst steigt die SPV bis auf 280 mV an. Dies deutet darauf hin, dass in den Bereichen geringer Austrittsarbeit eine Zustandsdichte vorliegt, die ausreicht, dass Fermi-Niveau an der Oberfläche zu *pinnen* und damit eine Reduzierung der Bandverbiegung unter Beleuchtung zu verhindern (vgl. Abschnitt 2.2.1).

Zusammenfassend zu den KPFM-Messungen an der CIGSSe-Oberfläche kann gesagt werden, dass die Austrittsarbeit laterale Variationen bis zu ≈ 600 meV zeigt. Diese Variationen können einerseits zurückgeführt werden auf eine Reduktion der Austrittsarbeit an Korngrenzen und andererseits auf Bereiche niedriger Austrittsarbeit, die nach der Sputterbehandlung der Oberfläche auftreten. Damit kann die geringere Austrittsarbeit der CIGSSe-Probe, die in den UPS-Messungen ($\Phi = (4.35 \pm 0.1)$ eV) im Vergleich zu den KPFM-Messungen $\Phi = (5.05 \pm 0.05)$ eV der jeweils gesputterten Oberflächen bestimmt wurde, erklärt werden. In UPS-Messungen wird die minimale Austrittsarbeit der untersuchten Fläche, also die der Bereiche geringer Austrittsarbeit, ermittelt.

CdS-Oberfläche: In Abbildung 5.8 ist ein Ausschnitt der KPFM-Messungen der unbehandelten CdS-Probe, dargestellt. Die mittlere Austrittsarbeit der unbehandelten CdS-Schicht wurde bestimmt zu $\Phi_{unbehandelt} = (4.66 \pm 0.07)$ eV. Aufgrund der geringen CdS-Schichtdicke von ≈ 60 nm im Vergleich zur Rauigkeit des Absorbers sind weiterhin die einzelnen Körner der CIGSSe-Oberfläche zu erkennen. An den Korngrenzen wurde im Mittel eine etwas geringere Reduzierung der Austrittsarbeit von $\Delta\Phi_{gb} = (65 \pm 10)$ meV als bei der reinen Absorberoberfläche beobachtet, was auf eine Abschirmung des Potentialverlaufs an den CIGSSe-Korngrenzen durch die CdS-Schicht zurückgeführt werden kann. In Abbildung 5.8(d) sind die mittleren Werte der Austrittsarbeit der CdS-Oberfläche in Abhängigkeit des Reinigungsprozesses, gemessen im Dunkeln und unter Beleuchtung (675 nm, 70 mW/cm²), dargestellt. Nach dem Ausheizen der Probe im UHV bei 110 °C für 1 h hat sich die Austrittsarbeit um 70 meV auf $\Phi_{ausgeheizt} = (4.73 \pm 0.03)$ eV erhöht. Diese Änderung ist

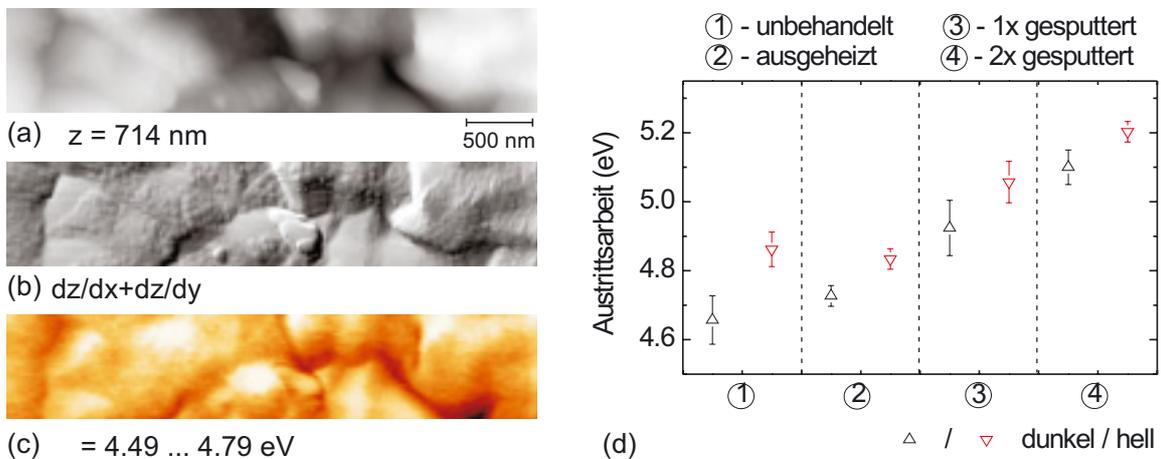


Abbildung 5.8: Topographie (a), deren Ableitung (b) und die lateral aufgelöste Austrittsarbeit (c) der unbehandelten CdS-Oberfläche. In (d) ist die mittlere Austrittsarbeit der CdS-Oberfläche in Abhängigkeit von den verschiedenen Reinigungsschritten für Messungen im Dunkeln und unter Beleuchtung dargestellt. Bedeutung der Bildkontraste: Hell–hoher Wert, Dunkel–niedriger Wert.

wahrscheinlich auf eine Reduzierung der Kontamination der Oberfläche (hauptsächlich Wasser) zurückzuführen. Dies deutet sich auch im weiteren Anstieg der Austrittsarbeit durch das Reinigen der CdS-Oberfläche in den Argon-Sputterprozessen an. Die Austrittsarbeit steigt nach dem zweiten Sputterschritt auf einen Wert von $\Phi_{2x \text{ gesputtert}} = (5.10 \pm 0.05) \text{ eV}$ (Dunkel) an. Dieser Wert liegt in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturwerten von $\Phi_{CdS} = (4.7 - 5.3) \text{ eV}$ [95, 96].

Unter Beleuchtung vergrößert sich die Austrittsarbeit der CdS-Schicht in allen Mes-

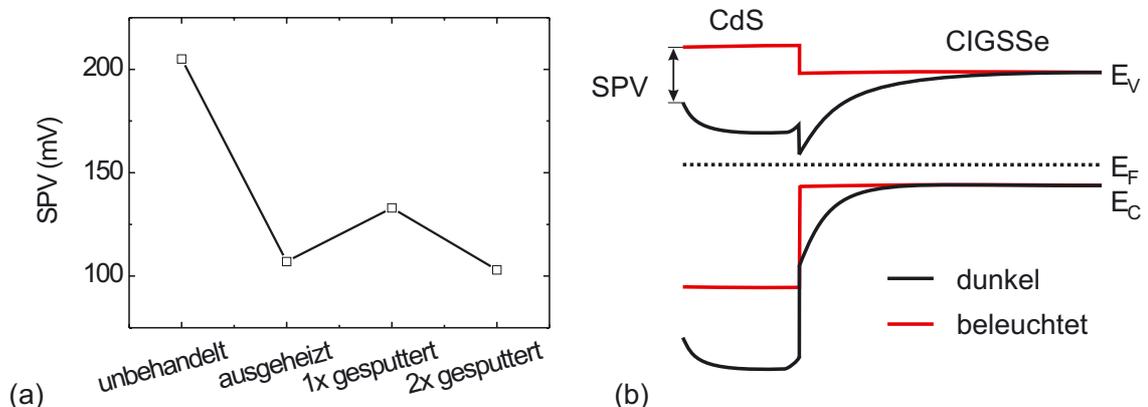


Abbildung 5.9: Oberflächenphotospannung (SPV) der CIGSSe / CdS-Oberfläche in Abhängigkeit der verschiedenen Reinigungsschritte. In (b) ist das schematische Banddiagramm der Heterostruktur im Dunkeln und unter Beleuchtung dargestellt.

sungen. Abbildung 5.9(a) zeigt die SPV in Abhängigkeit des Reinigungsschrittes. Für die unbehandelte Probe bekommt man eine positive SPV von 200 mV, die sich nach dem Ausheizen und für alle weiteren Messungen auf etwa 115 mV reduziert. Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, wurde bei den Proben für die KPFM-Messungen die Oberflächenschicht nicht direkt kontaktiert, sondern indirekt über den Molybdän-Rückkontakt. Bei der Analyse der SPV-Messungen muss sowohl ein Oberflächenanteil als auch ein Grenzflächenanteil berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 2.3). Eine getrennte Bestimmung beider Effekte ist basierend auf den hier vorgestellten Messungen nicht möglich.

In Abbildung 5.9(b) ist ein schematisiertes Banddiagramm der Situation im Dunkeln und unter Beleuchtung dargestellt. Für die n-leitende CdS-Schicht [9] erwartet man eine durch Adsorbate induzierte positive Bandverbiegung, also unter Beleuchtung eine negative SPV. Die Grenzfläche zwischen Absorber und CdS sollte, wie in Abschnitt 2.2.2 diskutiert, invertiert sein und damit unter Beleuchtung eine positive SPV an der CdS-Oberfläche bewirken.

Aus diesen SPV-Messungen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Der Grenzflächenanteil in der gemessenen SPV ist größer als der Oberflächenanteil, da in allen Messungen eine positive SPV bestimmt wurde ($|SPV_{in}| > |SPV_s|$).
- Das Ausheizen (110°C, 1h) der Probe bewirkt eine Reduzierung der SPV. Eine Vergrößerung der Bandverbiegung der CdS-Oberfläche kann ausgeschlossen werden, da sich die SPV durch das Sputtern nicht gravierend verändert und die Austrittsarbeit der CdS-Oberfläche $\Phi_{2xgesputtert}$ sehr gut mit Literaturwerten übereinstimmt. Die Änderung der SPV nach dem Ausheizen der Probe kann also hauptsächlich auf eine Veränderung an der CIGSSe / CdS-Grenzfläche zurückgeführt werden.
- Die Diskrepanz in den Austrittsarbeiten zwischen der UPS- und der KPFM-Messung ($\Phi = (4.12 \pm 0.10)$ eV bzw. $\Phi = (5.10 \pm 0.05)$ eV) ist aufgrund der SPV-Ergebnisse nicht auf den Einfluss einer Oberflächenbandverbiegung zurückzuführen.

Zusammenfassend kann für die KPFM-Messungen an der CdS-Probe festgehalten werden, dass die bestimmte Austrittsarbeit der zweifach gesputterten CdS-Oberfläche $\Phi_{CdS} = (5.10 \pm 0.05)$ eV in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten von $\Phi_{CdS} = (4.7 - 5.3)$ eV [95, 96] liegt. Die Diskrepanz zu den UPS-Messungen (vgl. Abschnitt 5.2) kann nicht über eine Oberflächenbandverbiegung erklärt werden. Es ist daher wahrscheinlich, dass dieser Unterschied wie im Fall der CIGSSe-Oberfläche durch laterale Inhomogenitäten der Austrittsarbeit verursacht wird.

i-ZnO-Oberfläche: Abbildung 5.10 zeigt die KPFM-Ergebnisse der unbehandelten i-ZnO-Oberfläche. Die Probe wurde von der Sputterpräparation unter Hochvakuum-

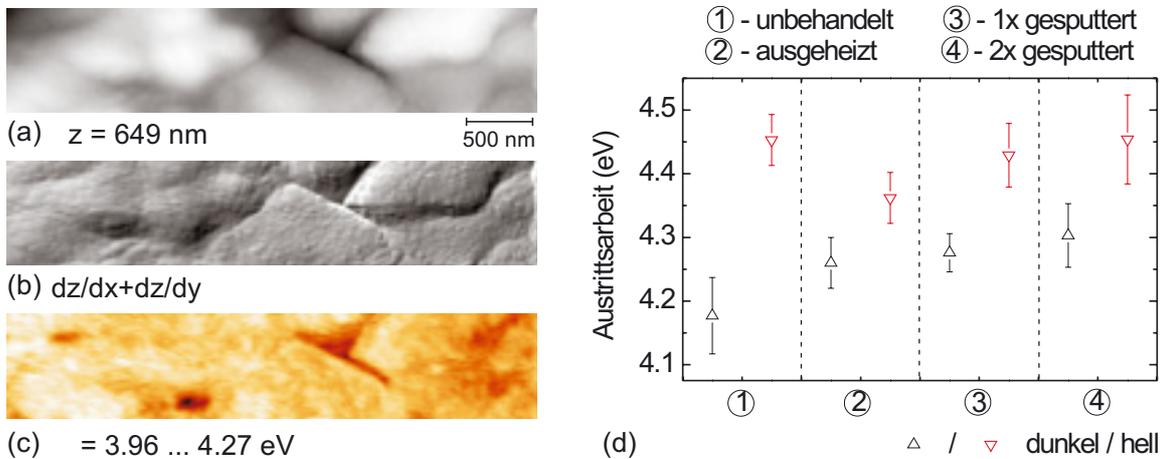


Abbildung 5.10: Topographie (a), deren Ableitung (b) und die lateral aufgelöste Austrittsarbeit (c) der unbehandelten i-ZnO-Oberfläche. In (d) ist die mittlere Austrittsarbeit der i-ZnO-Oberfläche in Abhängigkeit der verschiedenen Reinigungsschritte für Messungen im Dunkeln und unter Beleuchtung dargestellt. Bedeutung der Bildkontraste: Hell–hoher Wert, Dunkel–niedriger Wert.

Bedingungen zum UHV-Analysesystem transportiert und ist daher, anders als bei den PES / IPES-Messungen (vgl. Abschnitt 5.2), frei von Adsorbaten. Aus der Topographie (a) und deren Ableitung (b) ist zu erkennen, dass der Absorber homogen mit i-ZnO bedeckt ist. Durch die etwa 80 nm dicke i-ZnO-Schicht sind jedoch weiterhin die Strukturen der einzelnen Körner des Absorbers zu erkennen. Im Gegensatz zu den KPFM-Messungen an der CIGSSe- und der CdS-Probe ist hier an den noch sichtbaren Korngrenzen der CIGSSe-Oberfläche keine Veränderung der Austrittsarbeit zu beobachten. Dies ist auf eine im Vergleich zum CdS höhere n-Leitfähigkeit von i-ZnO zurückzuführen. Eine höhere Dotierung bewirkt bei etwa gleicher Schichtdicke der i-ZnO- und CdS-Schicht eine Reduzierung der Weite der Raumladungszone und damit eine bessere Abschirmung des Potentialverlaufs der CIGSSe-Oberfläche. Die mittlere Austrittsarbeit von i-ZnO beträgt $\Phi_{\text{unbehandelt}} = (4.18 \pm 0.06)$ eV. Dieser Wert liegt in sehr guter Übereinstimmung mit dem zuvor bestimmten Wert aus den UPS-Messungen ($\Phi_{i\text{-ZnO}} = (4.11 \pm 0.10)$ eV).

In Abbildung 5.10(d) sind die Ergebnisse der KPFM-Messungen nach dem jeweiligen Reinigungsschritt gemessen im Dunkeln und unter Beleuchtung (675 nm, 70 mW/cm²) dargestellt. Durch das Ausheizen (110°C, 1h) der Probe steigt die Austrittsarbeit im Mittel um 85 meV an und verändert sich dann durch das Sputtern der Probe im Rahmen der Messgenauigkeit nicht. Da die Probe unter Hochvakuum-Bedingungen transferiert worden ist, kann diese Veränderung der Austrittsarbeit nicht durch eine Verunreinigung der Oberfläche durch Wasser erklärt werden, die durch das Ausheizen bei 110°C entfernt wird. Eine mögliche Erklärung ist die Kontamination bzw. Änderung der Stöchiometrie der Oberfläche

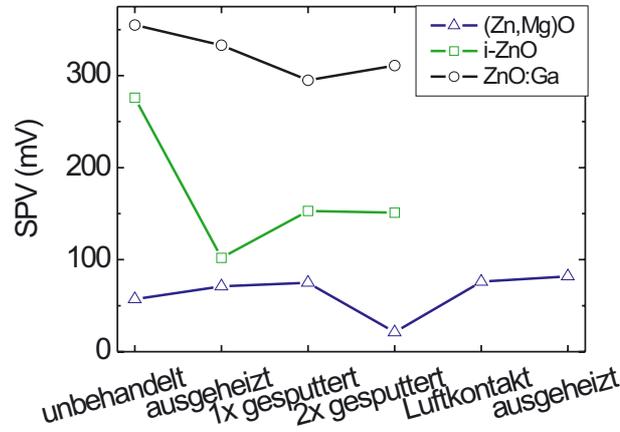


Abbildung 5.11: SPV der CIGSSe / i-ZnO, der CIGSSe / (Zn,Mg)O und der CIGSSe / (Zn,Mg)O / ZnO:Ga-Oberfläche in Abhängigkeit des Reinigungsprozesses.

durch das Ausheizen bzw. Sputtern. Desweiteren ist das Ausheilen von depositionsbedingten strukturellen Defekten bzw. den entsprechenden Oberflächenzuständen denkbar (z.B. durch Oberflächendiffusion).

Unter Beleuchtung liegen die Austrittsarbeiten im Mittel bei etwa 4.45 eV. In Abbildung 5.11 ist die SPV u.a. der i-ZnO-Schicht in Abhängigkeit der verschiedenen Reinigungsschritte dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die SPV der i-ZnO-Schicht nach dem Ausheizen von 275 mV auf 100 mV absinkt und dann durch das Sputtern wieder leicht ansteigt. Die Situation der durch Eigendefekte n-leitende i-ZnO-Schicht ($n \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) auf dem p-leitenden Absorber ($p \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) entspricht in etwa der des in Abbildung 5.9(b) dargestellten schematischen Banddiagramms für CdS. In diesem Fall bleibt jedoch die Austrittsarbeit unter Beleuchtung im Vergleich der verschiedenen Reinigungsschritte nahezu konstant. Daher ist die Reduzierung der SPV hauptsächlich auf eine zunehmende Bandverbiegung an der i-ZnO-Oberfläche zurückzuführen. Dieses Ergebnis bestärkt die bereits zuvor vermutete Kontamination oder Änderung der Oberflächen-Stöchiometrie durch das Ausheizen und Sputtern der Probe.

Zusammenfassend kann für die KPFM-Messungen der i-ZnO-Oberfläche festgehalten werden, dass die Austrittsarbeit der unbehandelten Schicht $\Phi_{i-ZnO} = (4.18 \pm 0.06) \text{ eV}$ in sehr guter Übereinstimmung mit der aus den UPS-Messungen bestimmten Austrittsarbeit nach 30 min Sputterreinigung ($\Phi_{i-ZnO} = (4.11 \pm 0.10) \text{ eV}$) liegt.

(Zn,Mg)O-Oberfläche: Die KPFM-Messung der unbehandelten (Zn,Mg)O-Probe mit 30% Magnesium-Anteil ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Die (Zn,Mg)O-Probe wurde ebenfalls wie die i-ZnO-Probe unter Hochvakuum-Bedingungen von der Sputterpräparation zum

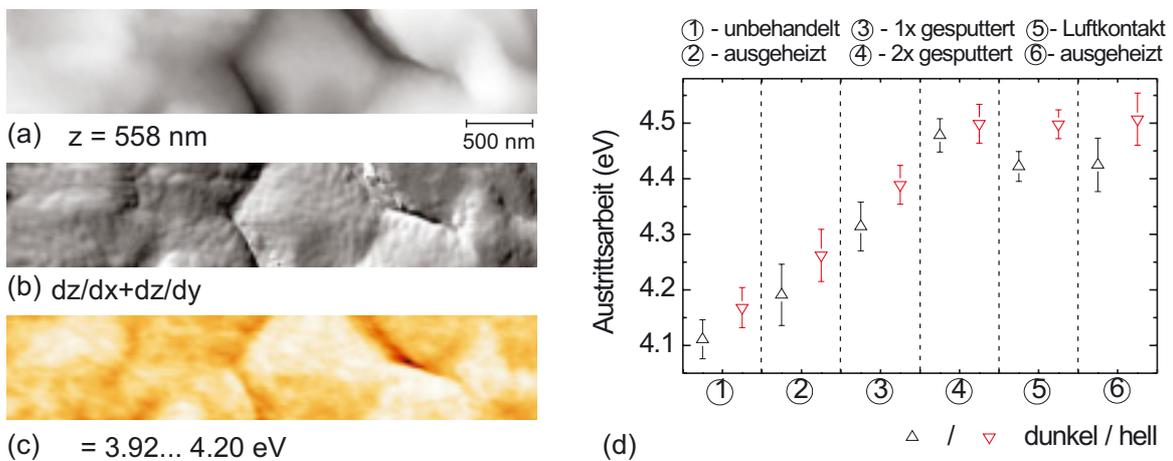


Abbildung 5.12: Topographie (a), deren Ableitung (b) und die lateral aufgelöste Austrittsarbeit (c) der unbehandelten (Zn,Mg)O-Oberfläche mit einem Magnesium-Anteil von 30%. In (d) ist die Austrittsarbeit der (Zn,Mg)O-Oberfläche in Abhängigkeit der verschiedenen Reinigungsprozesses im Dunkeln und unter Beleuchtung dargestellt. Bedeutung der Bildkontraste: Hell–hoher Wert, Dunkel–niedriger Wert.

UHV-Analysesystem transferiert. Die mittlere Austrittsarbeit von (Zn,Mg)O wurde bestimmt zu $\Phi_{unbehandelt} = (4.11 \pm 0.04)$ eV. In der Topographie (a) ist die Struktur einzelner Körner des Absorbers zu erkennen. Im Gegensatz zur i-ZnO-Schicht, ist die Austrittsarbeit hier an den Korngrenzen um 40 – 80 meV reduziert. Da die (Zn,Mg)O-Schicht im Vergleich zur i-ZnO-Schicht etwa 30 nm dicker ist (vgl. Tabelle 4.1), deutet der ausgeprägtere Einfluss des CIGSSe-Oberflächenpotentials auf den Potentialverlauf an der (Zn,Mg)O-Oberfläche auf eine größere Weite der Raumladungszone im (Zn,Mg)O und damit auf eine geringere Eigen-dotierung im Vergleich zum i-ZnO hin. Dies steht in Übereinstimmung mit den ermittelten energetischen Positionen der Leitungsbandminima für diese Oberflächen (vgl. Tabelle 5.1).

In Abhängigkeit vom Reinigungsschritt verhält sich die Austrittsarbeit anders als bei den zuvor untersuchten Proben. Wie aus Abbildung 5.12(d) zu entnehmen ist, steigt die Austrittsarbeit etwa linear bis auf einen Wert von $\Phi_{2x\text{ gesputtert}} = (4.48 \pm 0.03)$ eV an. Die Änderung der Austrittsarbeit unter Beleuchtung bleibt, wie in Abbildung 5.11 gezeigt, in etwa konstant bei 50 – 75 meV mit Ausnahme der zweifach gesputterten Probe, die eine SPV von 20 mV zeigt.

Bei dieser Probe wurde zusätzlich der Einfluss durch den Kontakt mit Luft untersucht, um die Veränderung der Austrittsarbeit durch die verschiedenen Oberflächenbehandlungen genauer zu analysieren. Dazu wurde die Probe unter atmosphärischen Bedingungen zwei Monate gelagert und wieder in das UHV-System eingeschleust. Die Austrittsarbeit hat sich dadurch nur geringfügig um etwa 60 meV verkleinert, erreicht aber unter Beleuchtung den gleichen Wert wie zuvor. Das Ausheizen der Probe ändert dieses Verhalten nicht. Die nach

zweimaligem Sputtern etwas stärkere Bandverbiegung an der (Zn,Mg)O-Oberfläche kann durch den Kontakt mit Luft wieder reduziert werden.

Zusammenfassend kann für diese Probe festgehalten werden, dass die Austrittsarbeit der unbehandelten (Zn,Mg)O-Schicht ($\Phi_{(Zn,Mg)O} = (4.11 \pm 0.04) \text{ eV}$) etwa 70 meV geringer ist als die der i-ZnO-Schicht. Desweiteren überwiegt bei den SPV-Messungen der Anteil der Grenzfläche, da für alle Proben eine positive SPV bestimmt wurde. Der Anstieg der Austrittsarbeit der unbehandelten Probe durch das Ausheizen und Sputtern ist auf eine Modifikation der Oberfläche zurückzuführen, und beruht nicht auf einer Reinigung der Oberfläche. In den XPS-Messungen (vgl. Abschnitt 5.2) wurden jedoch keine auffälligen Veränderungen der Spektren aufgrund chemischer Veränderungen der Oberfläche festgestellt.

ZnO:Ga-Oberfläche: Eine KPFM-Messung der unbehandelten und unter Hochvakuum-Bedingungen transferierten ZnO:Ga-Probe ist in Abbildung 5.13 abgebildet. Die Austrittsarbeit (c) zeigt keine direkt mit den strukturellen Eigenschaften der Topographie (a) verbundenen Variationen. Aufgrund der Schichtdicke und Dotierung der ZnO:Ga-Schicht erwartet man einen komplett ausgebildeten Heteroübergang an der Grenzfläche zum CIGSSe-Absorber und damit keinen Einfluss im Potentialverlauf an der ZnO:Ga-Oberfläche durch Potentialvariationen der Absorberoberfläche. Für die unbehandelten ZnO:Ga-Oberfläche ergibt sich eine mittlere Austrittsarbeit von $\Phi_{unbehandelt} = (4.15 \pm 0.05) \text{ eV}$.

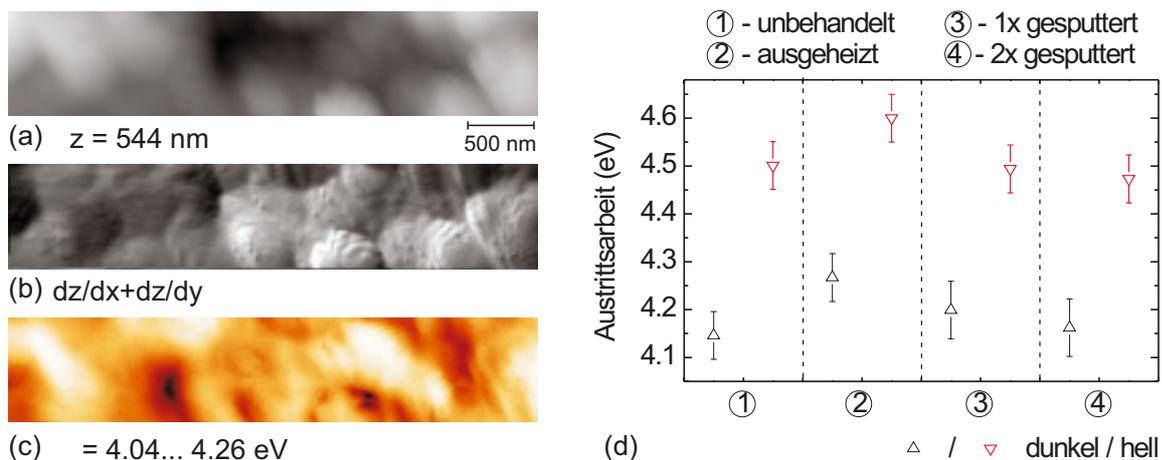


Abbildung 5.13: Topographie (a), deren Ableitung (b) und die lateral aufgelöste Austrittsarbeit (c) der unbehandelten ZnO:Ga-Oberfläche. In (d) ist die mittlere Austrittsarbeit der ZnO:Ga-Oberfläche in Abhängigkeit von den verschiedenen Reinigungsprozessen im Dunkeln und unter Beleuchtung dargestellt. Bedeutung der Bildkontraste: Hell–hoher Wert, Dunkel–niedriger Wert.

Tabelle 5.2: Übersicht der Austrittsarbeiten Φ und Oberflächenphotospannungen (SPV) der KPFM-Oberflächenmessungen. Die rot markierten Werte werden zur Diskussion in Kapitel 7 herangezogen.

Φ (eV)	CIGSSe	CdS	i-ZnO	(Zn,Mg)O	ZnO:Ga
unbehandelt	4.74 ± 0.04	4.66 ± 0.07	4.18 ± 0.06	4.11 ± 0.04	4.15 ± 0.05
ausgeheizt	4.74 ± 0.04	4.73 ± 0.03	4.26 ± 0.04	4.19 ± 0.06	4.27 ± 0.05
1x gesputtert	5.12 ± 0.04	4.92 ± 0.08	4.28 ± 0.03	4.31 ± 0.04	4.20 ± 0.06
2x gesputtert	5.12 ± 0.07	5.10 ± 0.05	4.30 ± 0.05	4.48 ± 0.03	4.16 ± 0.06
SPV (± 40) (mV)	CIGSSe	CdS	i-ZnO	(Zn,Mg)O	ZnO:Ga
unbehandelt	5	205	275	55	355
ausgeheizt	220	105	100	70	335
1x gesputtert	145	135	155	75	295
2x gesputtert	60	105	150	20	310

Durch das Ausheizen der Probe (110°C , 15 min) steigt die Austrittsarbeit, wie in Abbildung 5.13(d) dargestellt, leicht an, wird aber durch die zwei Sputterzyklen wieder auf den Anfangswert reduziert. Dieses Verhalten ist korreliert mit einer leichten Abnahme der SPV. In Abbildung 5.11 zeigt die SPV der jeweiligen Messungen. Wie für einen komplett ausgebildeten Heteroübergang erwartet, überwiegt in der SPV der positive Anteil der Grenzfläche. Aufgrund der hohen Dotierung (Entartung) der ZnO:Ga-Schicht ist außerdem nicht davon auszugehen, dass ein gravierender Anteil der SPV durch eine Oberflächenbandverbiegung verursacht wird. Daher sollte die SPV in etwa der Leerlaufspannung der entsprechenden (Zn,Mg)O-Solarzelle entsprechen. Die hier gemessene SPV von 355 mV für die unbehandelte ZnO:Ga-Probe liegt im Vergleich zur Leerlaufspannung der entsprechenden Solarzelle (Mg 30%, vgl. Tabelle 4.3) von 544 mV bei kleineren Werten. Die Ursache dafür kann möglicherweise ein Potentialausgleich über unbeleuchtete Bereiche der Solarzelle oder eine doch wesentlich geringere Beleuchtungsintensität als angenommen (vgl. Abschnitt 3.1.4) sein.

In Tabelle 5.2 sind die Werte der Austrittsarbeit Φ und der Oberflächenphotospannung (SPV) der KPFM-Messungen für alle Proben und Reinigungsschritte zusammengefasst. Die für die folgende Diskussion und Zusammenfassung wesentlichen Werte sind rot markiert. Im unteren Teil der Tabelle sind die Werte für die jeweils bestimmte SPV angegeben. Ein direkter Vergleich der SPV-Messungen der Proben untereinander ist nicht sinnvoll, da eine Separation des Grenz- und Oberflächenanteils mit Hilfe dieser Messungen nicht möglich ist.

5.4 Zusammenfassung der Oberflächenmessungen

Die XPS-Messungen der fünf untersuchten Proben (Abbildung 5.1) haben ergeben, dass die Sputterbehandlung der CIGSSe- und CdS-Oberfläche sowie der TCO-Schichten hauptsächlich eine Reduzierung der adsorbierten Oberflächenverunreinigung bewirken. Nach einer Sputterdauer von 30 min sind, in Übereinstimmung mit vorangegangenen Experimenten [42, 175], noch keine Veränderungen der Stöchiometrie, wie z.B. eine Anreicherungen von einzelnen Elementen, an den untersuchten Oberflächen aufgetreten. Daher sind in Tabelle 5.3 die aus den UPS- und IPES-Messungen bestimmten Werte der 30 min gesputterten Proben als Grundlage für die folgende Diskussion zusammengestellt. Außerdem sind die Austrittsarbeiten Φ der zweifach gesputterten CIGSSe- und CdS-Oberfläche, die in den KPFM-Messungen ermittelt wurden, in dieser Tabelle enthalten.

Besonders für den CIGSSe-Absorber haben die Untersuchungen gezeigt, dass sich die Austrittsarbeit nach dem Ausheizen und Sputtern einem konstanten Wert annähert, so dass angenommen werden kann, dass die Oberflächen nach zweimaligem Sputtern die geringste Kontamination aufweisen. Der Einfluss der Oberflächenbandverbiegung kann am ehesten unter Beleuchtung vernachlässigt werden. Deshalb sind in Tabelle 5.3 für den CIGSSe-Absorber die beleuchteten Werte für die Austrittsarbeit angegeben. Alle anderen Werte beziehen sich auf die Austrittsarbeit im Dunkeln. Unter Beleuchtung sind der Oberflächen- und der Grenzflächenbeitrag bei der CdS- und den TCO-Oberflächen zur SPV zu berücksichtigen. Da eine getrennte Bestimmung mit diesen Messungen nicht möglich war, können keine Aussage über die Oberflächenbandverbiegung abgeleitet werden. Für die CdS-Oberfläche wird ebenfalls ein Anstieg der Austrittsarbeit in Richtung der Literaturwerte [95, 96] mit dem jeweiligen Reinigungsschritt beobachtet. Daher wurde auch hier der Wert nach zweimaligen Sputtern gewählt. Für die TCO-Schichten sind in Tabelle 5.3 aufgrund der zu vernachlässigenden Kontamination durch den Transfer unter Hochvakuum-Bedingungen die Austrittsar-

Tabelle 5.3: Übersicht der Daten aus den KPFM- und UPS / IPES-Oberflächenmessungen.

UPS / IPES	CIGSSe	CdS	i-ZnO	(Zn,Mg)O	ZnO:Ga
E_C (± 0.15) (eV)	0.52	0.38	0.22	0.42*	-0.08
E_V (± 0.10) (eV)	-0.83	-2.00	-3.22	-3.58	-3.26
Φ (± 0.10) (eV)	4.35	4.12	4.11	4.11	4.00
E_g (± 0.25) (eV)	1.35	2.38	3.44	4.00*	3.18
KPFM	CIGSSe	CdS	i-ZnO	(Zn,Mg)O	ZnO:Ga
Φ (eV)	5.12 ± 0.07	5.10 ± 0.05	4.18 ± 0.06	4.11 ± 0.04	4.15 ± 0.05

* Das LBM von (Zn,Mg)O konnte aufgrund von Aufladungseffekten nicht bestimmt werden. Der angegebene Wert wurde aus der optisch bestimmten Bandlücke und dem VBM berechnet.

beiten aus den KPFM-Messungen der jeweils unbehandelten TCO-Probe aufgeführt.

Der Vergleich der Austrittsarbeiten zwischen den UPS- und KPFM-Messungen zeigt für die CIGSSe- und CdS-Oberfläche, dass die über UPS bestimmten Werte tendenziell kleiner sind. Dies wird hauptsächlich auf die lateralen Inhomogenitäten der Schichten bezüglich der Austrittsarbeiten zurückgeführt. In den durchgeführten UPS-Messungen wird aufgrund des Messprinzips die minimale Austrittsarbeit der untersuchten Fläche bestimmt. Die KPFM-Methode ermöglicht jedoch durch die orts aufgelösten Bestimmung der Austrittsarbeit eine genaue Zuordnung der Werte im Nanometerbereich.

