

# Kapitel 1

## Einleitung

In dieser Arbeit wurden Halbleiter-Heterodioden auf der Basis von Verbindungshalbleitern der Gruppe II-VI und des Chalkopyrits  $\text{CuGaSe}_2$  mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht. Neben der Präparation dieser Heterostrukturen mittels chemischer Gasphasendeposition (CVD) lag der Schwerpunkt auf der Entwicklung der Kelvinsondenkraftmikroskopie (KPFM) im Ultrahochvakuum (UHV). Diese Spektroskopiemethode ermöglicht neben der strukturellen Charakterisierung von Oberflächen auch die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften, welche für das Verständnis und die Entwicklung von Heterostruktur-Dünnschichtsolarzellen von großer Bedeutung sind.

Dünnschichtsolarzellen sind aufgrund des kleinen Materialeinsatzes und der Möglichkeit zur großflächigen Abscheidung auf kostengünstigen Substraten eine vielversprechende Alternative zu den momentan noch marktbeherrschenden kristallinen Siliziumsolarzellen. Für polykristalline Materialien wurde mit Dünnschichtsolarzellen auf der Basis der Chalkopyrite  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$  (CIGSS) bisher der höchste Wirkungsgrad von 18.8 % auf Flächen von wenigen  $\text{cm}^2$  erzielt [23]. In der Pilotproduktion von CIGSS-Solarzellen werden bereits Module mit stabilen Wirkungsgraden von mehr als 11 % auf einer Fläche von  $30 \times 120 \text{ cm}^2$  hergestellt [39,41]. Über das Verhältnis von Gallium zu Indium und Schwefel zu Selen läßt sich die Bandlücke dieser Halbleiter im Bereich von 1.0 bis 2.5 eV einstellen. Damit bietet sich die Möglichkeit, Tandemsolarzellen, d.h. gestapelte Solarzellen mit Absorbern unterschiedlicher, dem Sonnenspektrum angepaßter Bandlücke herzustellen. Hinsichtlich dem theoretisch erreichbaren Wirkungsgrad ist hierbei die Kombination einer  $\text{CuInSe}_2$ - und  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle nahezu ideal [98].

Um möglichst hohe Wirkungsgrade zu erreichen, wird zwischen den CIGSS-Absorbern und einer transparenten hochleitenden ZnO-Fensterschicht bislang eine dünne CdS-Pufferschicht mittels chemischer Badabscheidung aufgebracht. In einer industriellen Produktion würde sich jedoch ein trockener *in-line* Abscheideprozess leichter integrieren lassen. Außerdem ist ein gegenüber CdS weniger toxisches Material als Pufferschicht wünschenswert. Aufgrund der großen Bandlücke von 2.7 eV und einer guten Gitteranpassung an die CIGSS-Absorber ist ZnSe ein aussichtsreiches Material für eine alternative Pufferschicht. Im Falle des Verbindungshalbleiters  $\text{CuGaSe}_2$  verspricht die für ZnSe gemessene Bandanpassung außerdem eine höhere Photospannung als bei Solarzellen mit CdS-Pufferschichten [8].

Eine Möglichkeit zur trockenen Abscheidung von ZnSe bietet die chemische Gasphasendeposition (CVD). Die CVD ist ein hochskalierbarer und in der Halbleiterindustrie bereits verwendeter Abscheideprozeß, welcher z.B. für die Herstellung von kommerziellen Leuchtdioden auf der Basis von III-V-Halbleitern eingesetzt wird. Die spezielle Anwendung auf ZnSe in CIGSS-Dünnschichtsolarzellen wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals untersucht. Die Zielrichtung dieser Arbeit lag zunächst auf der Entwicklung eines CVD-ZnSe-Standardprozesses, welcher dann als Grundlage für weitere Untersuchungen dienen soll.

Zur Charakterisierung der Solarzellen und zur schnellen Optimierung der Prozeßparameter

werden gewöhnlich makroskopische Messungen an den einzelnen Schichten und den kompletten Bauelementen durchgeführt. Bei polykristallinen Dünnschichtsolarzellen ist der Einfluß von lateralen Inhomogenitäten und Korngrenzen auf den Ladungsträgertransport jedoch noch weitgehend ungeklärt [144]. Hier bietet sich die Rasterkraftmikroskopie als eine Untersuchungsmethode mit hoher Ortsauflösung an. Durch die Anwendung der Rasterkraftmikroskopie im UHV konnte 1995 erstmals eine zum Rastertunnelmikroskop (STM) vergleichbare atomare Auflösung erzielt werden [42]. Gegenüber dem STM zeichnet sich das AFM in erster Linie durch einen unproblematischen Einsatz auf Substraten mit unbekannter oder inhomogener Leitfähigkeit aus.

Für den Stromtransportmechanismus und damit den Wirkungsgrad von Heterosolarzellen sind neben den Volumeneigenschaften der einzelnen Schichten insbesondere die Grenzflächen zwischen den verschiedenen Materialien von Bedeutung. Durch Diskontinuitäten im Bandverlauf wird der Ladungsträgertransport entscheidend beeinflusst. Weiterhin wird die maximal erreichbare Photospannung durch die Bandverbiegung, welche an der Grenzfläche von Absorber zu Fensterschicht entsteht, limitiert. Ein wichtiger Parameter bei der Ausbildung dieser Diskontinuitäten und Bandverbiegungen ist die Austrittsarbeit der beteiligten Grenzflächen. Mit Hilfe der bereits 1898 von Lord Kelvin eingeführten Kelvinsonde läßt sich die Austrittsarbeit einer Oberfläche als Kontaktpotentialdifferenz zu einer bekannten Referenzsonde mit einer hohen Genauigkeit bestimmen [79]. Die Weiterentwicklung des Rasterkraftmikroskops zum sogenannten Kelvinsondenkraftmikroskop ermöglichte die Kombination der hohen energetischen Auflösung der Kelvinsonde mit einer räumlichen Auflösung von wenigen 10 Nanometern [176]. Bisherige Anwendungen der Kelvinsondenkraftmikroskopie beschränkten sich auf Untersuchungen unter Umgebungsbedingungen. Da diese Methode jedoch sehr empfindlich auf Adsorbate und chemische Reaktionen an der Oberfläche ist, sind für quantitative Untersuchungen möglichst definierte Bedingungen notwendig. Die Weiterentwicklung der Kelvinsondenkraftmikroskopie für Anwendungen im UHV stellt somit den zentralen Bestandteil dieser Arbeit dar.

Die Arbeit gliedert sich im einzelnen folgendermaßen:

In Kapitel 2 wird nach einem kurzen Überblick über den Aufbau und die Funktionsweise von CIGSS-Solarzellen die Entwicklung eines CVD-Prozesses zur Abscheidung von ZnSe in CIGSS-Dünnschichtsolarzellen vorgestellt. Dazu wurde zunächst der chemische Gasphasentransport mit Jod als Transportgas anhand von experimentellen und theoretischen Transportraten studiert. Nach einer Bestimmung der Wachstumsraten und einer Charakterisierung der Volumeneigenschaften von  $\mu\text{m}$ -dicken ZnSe-Schichten wurde der Einfluß verschiedener Prozeßparameter auf die photovoltaischen Kenngrößen der CIGSS-Solarzellen bestimmt. Um den Einfluß einer ZnSe-Pufferschicht unter möglichst reproduzierbaren und anwendungsrelevanten Bedingungen untersuchen zu können, wurden hierzu zunächst die auf einer großen Fläche hergestellten CIGSS-Absorber der Firma Siemens Solar Industries [41] als Substrate verwendet.

Anschließend wird in Kapitel 3 die Rasterkraftmikroskopie im Ultrahochvakuum vorgestellt. Nach einer Einführung in verschiedene topographische Abbildungsmethoden und den relevanten Wechselwirkungen zwischen der Cantileverspitze und der Probe liegt der Schwerpunkt dieses Kapitels auf der Beschreibung der experimentellen Realisierung eines Kelvinsondenkraftmikroskops im Ultrahochvakuum.

Da hiermit erstmals die Möglichkeit bestand, mit einem AFM Kontaktpotentialdifferenzen im UHV auf der Nanometer-Skala zu bestimmen, wurden zunächst grundlegende Untersuchungen zum Abbildungsmechanismus mit einem KPFM durchgeführt. Anhand von Punktspektroskopiemessungen und ersten lateral aufgelösten Messungen wird in Kapitel 4 der experimentelle Aufbau näher erläutert und mit bisherigen Ergebnissen aus der Literatur verglichen.

Die Anwendung dieser Methode auf verschiedene im UHV präparierte Oberflächen wird in Kapitel 5 diskutiert. Neben grundlegenden Fragestellungen zur lokalen Austrittsarbeit von Metall- und Halbleiteroberflächen sind diese Messungen auch Voraussetzung zum Verständnis

---

der anschließend in Kapitel 6 charakterisierten II-VI/CuGaSe<sub>2</sub>-Strukturen. Als Absorber wurden in diesem Falle epitaktische CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten aus der metallorganischen Gasphasendeposition (MOCVD) verwendet. Neben den in Kapitel 2 vorgestellten CVD-ZnSe-Pufferschichten, wurden ZnSe-Pufferschichten auch mit der MOCVD sowie CdS-Pufferschichten mit der chemischen Badabscheidung hergestellt und charakterisiert. Die Heterostruktur-Solarzellen wurden anschließend durch das Aufbringen einer hochdotierten ZnO-Fensterschicht fertiggestellt und ebenfalls mit dem Kelvinsondenkraftmikroskop untersucht.

In Kapitel 7 werden die Ergebnisse dieser Arbeit nochmals zusammengefaßt. Ein Ausblick auf weitere Anwendungsmöglichkeiten der Kelvinsondenkraftmikroskopie im UHV schließt dieses Kapitel ab.

