

Kapitel 6

Kelvinsondenkraftmikroskopie an II-VI/CuGaSe₂-Heterostrukturen

Halbleiter-Heterostrukturen auf der Basis des Chalkopyrits CuGaSe₂ wurden mit der Kelvinsondenkraftmikroskopie untersucht. Als kontaktfreie Messung ermöglicht die Kelvinsonde, die Oberflächencharakterisierung nach den einzelnen Prozessschritten durchzuführen, welche für die Herstellung einer Chalkopyrit-Solarzelle relevant sind.

Zunächst wurde das CuGaSe₂-Absorbermaterial untersucht. Als Proben dienten hier epitaktische CuGaSe₂(001)-Schichten, welche mittels metallorganischer Gasphasendeposition (MOCVD) auf GaAs(001) abgeschieden wurden. Diese Schichten zeichnen sich durch ihre relativ glatte Morphologie gegenüber den in Kapitel 2 verwendeten polykristallinen Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Schichten aus und sind daher für erste Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop besonders geeignet. Um den Einfluß der dünnen Pufferschicht auf die Solarzelleneigenschaften gezielt untersuchen zu können, wurden verschiedene Prozesse und Materialien zur Abscheidung dieser Pufferschichten verwendet. Neben dem in Kapitel 2 vorgestellten CVD-Prozeß wurden ZnSe-Pufferschichten auch mittels MOCVD, sowie CdS-Pufferschichten mittels chemischer Badaabscheidung hergestellt und charakterisiert. Der Einfluß dieser Pufferschichten auf die Eigenschaften der Heterostrukturen wurde sowohl vor als auch nach der Abscheidung der ZnO-Fensterschicht untersucht.

Neben einer strukturellen Charakterisierung der einzelnen Schichten mit dem Rasterkraftmikroskop, liegt der Schwerpunkt dieses Kapitels auf der Untersuchung der Oberflächenphotospannung mit dem Kelvinsondenkraftmikroskop. Nach einer Einführung in die Grundlagen der Kelvinmethode an Halbleiter-Heterostrukturen, wird deshalb in dem folgenden Abschnitt insbesondere die Untersuchung der Austrittsarbeit unter zusätzlicher optischer Anregung des Absorbers erläutert. Anschließend wird in Abschnitt 6.2 die Probenpräparation für die einzelnen Schichten vorgestellt. In Abschnitt 6.3 schließt sich die Charakterisierung der verschiedenen Halbleiter-Heterostrukturen an. Die Meßergebnisse werden in der abschließenden Zusammenfassung nochmals gegenübergestellt und diskutiert.

6.1 Grundlagen zur Kelvinmethode an Heterostrukturen

Die relevanten physikalischen Größen einer Halbleiter-Heterodiode sollen anhand des schematischen Energieniveaudiagramms in Abb. 6.1 erläutert und definiert werden [22]. Der dargestellte Fall einer n/p-Heterodiode entspricht dem in Chalkopyritsolarzellen auftretenden Übergang von einem n-dotierten Fenstermaterial großer Bandlücke ($E_{g,1}$) zu einem p-dotierten Absorber niedrigerer Bandlücke ($E_{g,2}$). Durch die Differenz in den Bandlücken $\Delta E_g = E_{g,1} - E_{g,2}$ erhält man

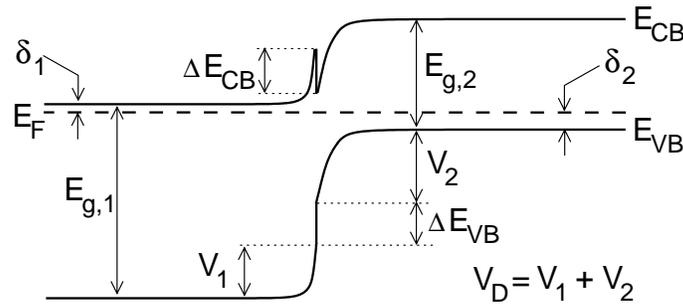


Abbildung 6.1: Schematisches Energieniveaudiagramm einer n/p-Heterodiode.

an der Grenzfläche zwischen den Halbleitern Diskontinuitäten im Bandverlauf

$$\Delta E_g = \Delta E_{VB} + \Delta E_{CB}, \quad (6.1)$$

wobei ΔE_{VB} die Diskontinuität der Valenzbandoberkante und ΔE_{CB} die Diskontinuität der Leitungsbandunterkante bezeichnet. Diese Banddiskontinuitäten stehen in direktem Zusammenhang mit der Diffusionsspannung V_D , welche sich aus den Bandverbiegungen V_1 und V_2 zusammensetzt. Für den in Abb. 6.1 eingezeichneten Fall einer n/p-Heterostrukturdiode ergibt sich dies zu

$$eV_D = E_{g,1} - \Delta E_{VB} - \delta_1 - \delta_2, \quad (6.2)$$

wobei δ_1 den Abstand von Fermienergie zu Leitungsbandunterkante des n-Halbleiters und δ_2 den Abstand von Fermienergie zu Valenzbandoberkante des p-Halbleiters bezeichnen. Für Gleichung (6.2) wurde dabei für den in Abb. 6.1 dargestellten Fall folgende Vorzeichenkonvention zugrundegelegt:

$$\Delta E_{VB}, \Delta E_{CB}, V_D, \delta_1, \delta_2 > 0. \quad (6.3)$$

Das Verhältnis der Bandverbiegungen in den beiden Halbleitern ergibt sich aus dem Verhältnis der Ladungsträgerkonzentration im Volumen der Halbleiter zu $V_1/V_2 = p/n$ [166].

Für den Ladungsträgertransport und die maximal erreichbare offene Klemmenspannung einer Solarzelle sind die Banddiskontinuitäten an der Grenzfläche der Halbleiter von entscheidender Bedeutung [125,169]. So bewirkt eine negative Leitungsbanddiskontinuität eine Verringerung der eingebauten Diffusionsspannung, wodurch die offene Klemmenspannung limitiert wird. Weiterhin führt eine negative Leitungsbanddiskontinuität zu einem kleinen Abstand von Fermienergie zu Valenzbandoberkante an der Grenzfläche. Dadurch wird die Löcherkonzentration an der Grenzfläche erhöht, wodurch für den Fall einer n⁺-ZnO/CuGaSe₂-Diode die Grenzflächenrekombinationsrate der photogenerierten Elektronen ansteigt und die offene Klemmenspannung ebenfalls verringert wird [169].

Aus den Gleichungen (6.1) und (6.2) folgt, daß es zur eindeutigen Bestimmung des Bandverlaufs einer Heterostrukturdiode ausreicht, eine der drei Größen ΔE_{VB} , ΔE_{CB} oder V_D zu bestimmen. Die Valenzbanddiskontinuitäten werden in der Literatur hauptsächlich mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmt [22]. Diese Messungen werden in der Regel jedoch nicht an den für die photovoltaischen Bauelemente relevanten Systemen durchgeführt, da eine genaue Bestimmung der Lage des Valenzbandes sowohl die Charakterisierung als auch Herstellung der Grenzflächen unter Vakuumbedingungen erforderlich macht. Weiterhin setzt die Bestimmung des Bandverlaufs aus der Valenzbanddiskontinuität voraus, daß die Bandlücken ($E_{g,1}$, $E_{g,2}$) und die Lage der Fermienergie (δ_1 , δ_2) für die beteiligten Halbleiter bekannt sind. Es muß insbesondere ein abrupter n/p-Übergang vorliegen, wovon bei polykristallinen Heterostruktur-Solarzellen auf der Basis der Chalkopyrite aufgrund einer starken Interdiffusion bei der Ausbildung der Grenzflächen nicht ausgegangen werden kann [59,119,120,141,173].

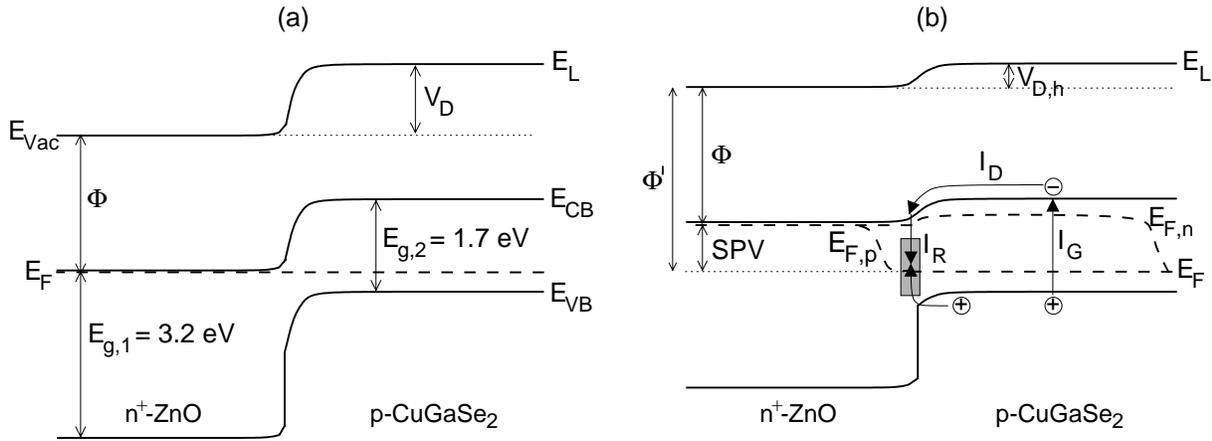


Abbildung 6.2: Vereinfachtes Energieniveaudiagramm einer n⁺-ZnO/p-CuGaSe₂-Diode. (a) Ohne Beleuchtung. (b) Mit Beleuchtung.

Eine alternative Möglichkeit, den Bandverlauf einer Heterostrukturdiode zu bestimmen, bietet die Kelvinmethode. Aus der Veränderung der Austrittsarbeit beim Aufbringen des Heterokontaktes kann prinzipiell die Leitungsbanddiskontinuität ΔE_{CB} abgeleitet werden [91,95]. Hinsichtlich einer Bestimmung des genauen Bandverlaufs gelten aber die gleichen Einschränkungen wie bei der Photoelektronenspektroskopie. Zusätzlich muß bei der Auswertung dieser Messungen von einem vernachlässigbaren Einfluß der Grenzflächendipole ausgegangen werden, was für die meisten Heterostrukturen eine nicht gerechtfertigte Annahme ist [22].

Hinsichtlich einer möglichst nahe an den photovoltaischen Eigenschaften einer Heterodiode orientierten Charakterisierung bietet es sich jedoch an, mit der Kelvinmethode die Veränderung der Austrittsarbeit als Funktion der Beleuchtungsintensität zu untersuchen [45]. Für den vereinfachten Fall einer abrupten n⁺/p-Heterostruktur soll diese Methode hier anhand von Abb. 6.2 erläutert werden. Der Bandverlauf und die eingezeichneten Bandlücken entsprechen der Situation in einer n⁺-ZnO/p-CuGaSe₂-Diode, wobei die Leitungsbanddiskontinuität und der Einfluß einer Pufferschicht in dem schematischen Bandverlauf vernachlässigt wurde.

Gegenüber Abb. 6.1 ist in Abb. 6.2 zusätzlich das lokale elektrostatische Potential E_L eingezeichnet [46]. Der Bezugspunkt dieses Potentials wurde an der Oberfläche der Probe auf das Vakuumniveau des n-Halbleiters festgelegt, weshalb dieses Potential auch oft als das lokale Vakuumniveau bezeichnet wird [92]. Falls keine Grenzflächendipole vorhanden sind,¹ entspricht dieses Potential dem Verlauf von Leitungs- bzw. Valenzband. Der Gradient dieses Potentials ergibt somit die lokale elektrische Feldstärke in der Halbleiter-Heterostruktur.

Bei Beleuchtung der Heterostruktur mit Licht einer Energie $E_{g,2} < h\nu < E_{g,1}$ werden im p-Halbleiter Elektronen-Loch-Paare generiert (Generationsstrom I_G).² Dadurch spaltet sich das Fermi-niveau in die Quasifermi-niveaus $E_{F,n}$ für die Elektronen und $E_{F,p}$ für die Löcher auf. Die Minoritätsladungsträger gelangen durch Diffusion und Drift aufgrund des elektrostatischen Feldgradienten zur Grenzfläche (Diffusions- und Driftstrom I_D). Die Rekombination dieser Ladungsträger (Rekombinationsstrom I_R) kann, neben der in Abb. 6.2 schematisch dargestellten Rekombination über Grenzflächenzustände, auch durch Rekombination in der Raumladungszone oder im feldfreien Bereich im Volumen des p-Halbleiters stattfinden [21,144]. Da es sich bei

¹Grenzflächendipole bewirken eine Diskontinuität im lokalen elektrostatischen Potential und gehen damit in die Bänderdiskontinuitäten ein [22,46].

²Eine Photogeneration von Ladungsträgern in entarteten n⁺-Halbleitern wird hier nicht betrachtet, da diese Ladungsträger aufgrund der hohen Rekombinationsrate der Löcher im Volumen des n⁺-Halbleiters und an der Grenzfläche zum p-Halbleiter nicht zum Photostrom und zur Photospannung beitragen [144].

der Kelvinmethode um eine stromlose Messung handelt, muß im Gleichgewicht $I_R = I_G$ erfüllt sein. Aufgrund dieses Gleichgewichts von Ladungsträgergeneration und Rekombination baut sich an der Grenzfläche eine Photospannung auf, d.h. die eingebaute Diffusionsspannung verringert sich unter Beleuchtung ($V_{D,h} < V_D$). Das Fermienergielevel an der Oberfläche des n-Halbleiters verschiebt sich gegenüber dem unbeleuchteten Fall um diese Photospannung nach oben. Bei einer rückseitigen Kontaktierung der Probe, d.h. des p-Halbleiters, kann mit der Kelvinsonde die Austrittsarbeit der Oberfläche relativ zu dem Fermienergielevel des p-Halbleiters bestimmt werden (Φ' in Abb. 6.2(b)). Die an der Grenzfläche von n- und p-Halbleiter auftretende Photospannung kann somit als Veränderung der Austrittsarbeit der Oberfläche unter Beleuchtung, d.h. als Oberflächenphotospannung (SPV) gemessen werden.

In einem einfachen Modell eines thermisch aktivierten Rekombinationsprozesses ergibt sich die Oberflächenphotospannung analog zu der offenen Klemmenspannung V_{oc} einer Solarzelle zu

$$SPV = \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{I_G}{I_0} + 1 \right), \quad (6.4)$$

wobei I_0 den Sättigungsstrom der Diode bezeichnet [115,166]. Der Diodenqualitätsfaktor, kann zur Unterscheidung zwischen verschiedenen Rekombinationsmodellen herangezogen werden [21, 45,143]. Ist der Generationsstrom I_G proportional zur Lichtintensität, so erwartet man für $I_G > I_0$ nach Gleichung (6.4) in einer Auftragung der Photospannung gegenüber dem Logarithmus der Lichtintensität einen linearen Zusammenhang und der Diodenqualitätsfaktor, kann aus der Steigung einer linearen Anpassung bestimmt werden.

Gleichung (6.4) liegt das Superpositionsprinzip von Generations- und Rekombinationsstrom zugrunde. Ändert sich jedoch die Geschwindigkeit oder der Mechanismus der Rekombination mit zunehmender Beleuchtungsintensität, was z.B. durch eine Umbesetzung von Defektzuständen bei der Verschiebung der Quasiferminiveaus auftreten kann, so zeigt die Oberflächenphotospannung nicht mehr die einfache logarithmische Abhängigkeit vom Generationsstrom I_G . Weiterhin ist Gleichung (6.4) nur gültig, wenn die Photospannung noch nicht ihren Sättigungswert erreicht hat. Wie aus Abb. 6.2(b) ersichtlich ist, setzt die Trennung der photogenerierten Ladungsträger eine endliche Diffusionsspannung $V_{D,h}$ voraus. Im Grenzfall hoher Beleuchtungsintensität verschwindet die Diffusionsspannung $V_{D,h}$ (Flachbandsituation) und die Oberflächenphotospannung entspricht der Diffusionsspannung V_D [20,115]. Inwieweit aus einer beobachteten Sättigung in der Oberflächenphotospannung aber tatsächlich die Diffusionsspannung V_D bestimmt werden kann, hängt sehr kritisch von der Größe des Rekombinationsstroms I_R und vor allem von dessen Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität ab. Die gemessene Photospannung gibt aber in jedem Fall eine untere Grenze für die Diffusionsspannung an ($V_D \geq SPV$).

6.2 Probenpräparation

Der schematische Aufbau einer CIGSS-Solarzelle wurde bereits in Abb. 2.1 skizziert. Im folgenden werden die Abscheidemethoden und Eigenschaften der einzelnen Schichten für die in diesem Kapitel untersuchten Heterostrukturen kurz beschrieben.

6.2.1 CuGaSe₂-Absorber

Für die Abscheidung der epitaktischen, [001]-orientierten CuGaSe₂-Schichten wurde eine kommerzielle MOCVD-Anlage der Firma AIXTRON verwendet (AIX-200SC [2]). Eine Beschreibung des MOCVD-Prozesses von CuGaSe₂, welcher von A. Bauknecht und Mitarbeitern am Hahn-Meitner-Institut entwickelt wurde, sowie eine detaillierte Charakterisierung dieser Schichten findet man in Ref. [7]. Als Substrate dienten Zn-dotierte p⁺-GaAs(001)-Scheiben mit einer Ladungsträgerkonzentration von $p \approx 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Zur Vorbehandlung wurden die Substrate für 2 min in H₂SO₄ geätzt und danach 5 min mit deionisiertem Wasser gespült. Im

MOCVD-Reaktor wurden die Substrate bei einem Reaktordruck von $p_R = 50$ mbar unter H_2 auf die Abscheidetemperatur von $T_{Sub} = 570$ °C gebracht. Als metallorganische Ausgangsverbindungen wurden Cyclopentadienyl-Kupfer-Tertiärbutylisocyanid (CpCuCNTB), Triethylgallium (TEGa) und Ditertiärbutylselenid (DTBSe) verwendet. Die Schichtdicke der CuGaSe₂-Schichten betrug 400 nm bei einer Depositionszeit von 4 h. Entscheidende Wachstumsparameter bei der MOCVD sind die Partialdruckverhältnisse der einzelnen Verbindungen im Reaktor. Aufgrund des hohen Dampfdrucks von Se wird dieses im Überschuß angeboten. Das Cu/Ga-Verhältnis wurde so eingestellt, daß die Schichten eine leicht Cu-reiche Stöchiometrie aufweisen (Cu:Ga:Se \approx 27:24:49 at.%, auf Einkristall-Standard bezogene EDX-Messung). Gegenüber Ga-reichen Schichten zeichnen sich diese Cu-reichen Schichten durch eine bessere Haftung zum GaAs-Substrat, eine geringere Störstellenkonzentration und eine höhere Netto-Ladungsträgerkonzentration aus ($p \approx 1 \times 10^{16}$ cm⁻³, Hallbeweglichkeit $\mu \approx 250$ cm²/Vs). Nachteil ist jedoch, daß sich beim Cu-reichem Wachstum eine entartete p⁺-Cu_{2-x}Se-Phase ($x \leq 0.15$, $p \approx 10^{20}$ cm⁻³, $E_g \approx 1.0$ eV [94]) auf der Oberfläche von CuGaSe₂ ausbildet, welche durch Ätzen in einer wässrigen KCN-Lösung vor der Abscheidung der Pufferschicht entfernt werden muß [7,87]. Nach dieser KCN-Behandlung wurden die Substrate wiederum für 5 min in deionisiertem Wasser gespült.

6.2.2 Pufferschicht

Nach dem Ätzen mit KCN erfolgte als nächster Prozeßschritt die Abscheidung der Pufferschicht mit drei verschiedenen Methoden:

MOCVD-ZnSe: Die MOCVD-ZnSe-Pufferschicht wurde im MOCVD-Reaktor abgeschieden, welcher auch zur Herstellung des CuGaSe₂-Absorbers verwendet wurde. Eine detaillierte Beschreibung zur MOCVD von ZnSe auf GaAs- und Chalkopyrit-Substraten findet man in Ref. [78]. Die Abscheidung der Pufferschicht erfolgte bei den Bedingungen, die für das epitaktische Wachstum von ZnSe auf GaAs(001)-Substraten hinsichtlich hoher Wachstumsrate und niedriger Störstellenkonzentration optimierten wurden [78]. Als metallorganische Verbindungen wurden Dimethylzink-Triethylamin (DMZn-TEN) und DTBSe verwendet. Das Partialdruckverhältnis wurde zu DMZn-TEN/DTBSe = 1.2 eingestellt. Die Abscheidung erfolgte bei einem Reaktordruck von $p_R = 300$ mbar und einer Substrattemperatur von $T_{Sub} = 340$ °C. Aus der Depositionszeit von $t_{Dep} = 2$ min und der an dicken Schichten gemessenen Wachstumsrate von $r \approx 1$ µm/h läßt sich die Schichtdicke der Pufferschicht auf ca. 30 nm abschätzen.

CVD-ZnSe: Die Abscheidung der CVD-ZnSe-Pufferschichten erfolgte mittels der in Kapitel 2 ausführlich vorgestellten Methode. Es wurden zwei unterschiedliche Prozesse ausgewählt:

- **CVD-ZnSe(330 °C):** Quellen- und Substrattemperatur wurden auf $T_{ZnSe} = 550$ °C und $T_{Sub} = 330$ °C eingestellt. Nach Abb. 2.3 und Abb. 2.4(a) liegen diese Temperaturen im Bereich der höchsten Transport- und Wachstumsraten bei möglichst niedrigen Substrattemperaturen (siehe auch Abb. 2.7). Die Temperatur der Jodquelle betrug $T_J = 50$ °C. Die Depositionszeit wurde auf $t_{Dep} = 3$ min eingestellt.
- **CVD-ZnSe(280 °C):** Es wurden die Prozeßbedingungen verwendet, mit denen auf polykristallinen Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Substraten in Abschnitt 2.4 der höchste photovoltaische Wirkungsgrad von 9.6 % erzielt werden konnte ($T_{ZnSe} = 500$ °C, $T_{Sub} = 280$ °C, $T_J = 40$ °C und $t_{Dep} = 2$ min).

Die weiteren Prozeßparameter entsprachen den in Tab. 2.1 angegebenen Werten.

CBD-CdS: Zur chemischen Badabscheidung von CdS wurden die CuGaSe₂-Schichten für 7 min in eine 60 °C warme wässrige Lösung aus Ammoniak (NH₃, 1.0 M), Kadmium-Salz (Cd(CH₃COO)₂, 1.24 mM) und Thioharnstoff (NH₂-CS-NH₂, 0.12 M) getaucht und anschließend mit deionisiertem Wasser gespült [36]. Die Schichtdicke der CdS-Schicht liegt im Bereich von 30–50 nm.

6.2.3 ZnO-Fensterschicht

Als transparente leitfähige Fensterschicht wurde auf die jeweiligen Pufferschichten 100 nm undotiertes ZnO und 400 nm Ga-dotiertes ZnO mittels RF-Sputtern aufgebracht [75]. Die Ladungsträgerkonzentration der Ga-dotierten Schicht beträgt $n \approx 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

6.3 Kelvinsondenkraftmikroskopie

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Kelvinsondenkraftmikroskopie-Untersuchungen wurden mit der in Abschnitt 3.4.2.2 beschriebenen Amplitudenmodulations-Detektion durchgeführt. Zur absoluten Messung der Austrittsarbeit und der Oberflächenphotospannung (Beleuchtung mit 675 nm Laserdiode) wurden beschichtete Cantilever verwendet (ES-LOT, W₂C-MDT). Diese Messungen erfolgten bei einem großen Spitzen-Probenabstand von ca. 500 nm, so daß Inhomogenitäten in der Austrittsarbeit im vordersten Bereich der Cantileverspitze keinen Einfluß auf die gemessenen Kontaktpotentialdifferenzen hatten (siehe auch Abschnitt 4.1.2 und Abb. 4.3). Typische Variationen der mit diesen beiden Cantilevertypen an verschiedenen Stellen der Proben bestimmten Austrittsarbeiten lagen im Bereich von 100 meV. Dagegen lag die Variation in der Oberflächenphotospannung im Bereich von 20 mV. Falls nicht anders angegeben entsprechen die Werte der Photospannung dem typischerweise bei einer Laserleistung 10-20 mW beobachteten Sättigungswert.

In den lateral aufgelösten Messungen konnte auf allen untersuchten Proben keine signifikante laterale Variation der Oberflächenphotospannung beobachtet werden, d.h. die Photospannung bewirkte auf der im AFM zugänglichen Skala von 30-3000 nm nur eine homogene Veränderung der gemessenen Austrittsarbeit. Die in diesem Abschnitt vorgestellten lateral aufgelösten Messungen wurden mit Silizium-Cantilevern (PSI, Si-MDT) durchgeführt, welche aufgrund des kleineren Spitzenradius eine bessere laterale Auflösung ermöglichen (siehe auch Tab. A.1). Da sich die Austrittsarbeit der gesputterten Silizium-Cantilever beim Messen auf nicht im UHV präparierten Oberflächen langfristig veränderte, wird neben der Variation in der Kontaktpotentialdifferenz (Grauskala: ΔCPD) der mit PtIr- und W₂C-Cantilevern bestimmte absolute Wert der Austrittsarbeit Φ der Probe angegeben.

Der Probentransfer zur UHV-Schleuse erfolgte für die in der MOCVD- und CVD-Anlage hergestellten Schichten unter Inertgasbedingungen. Nach den naßchemischen Prozessschritten (KCN-Ätzen und CBD-CdS), sowie nach der Abscheidung der ZnO-Fensterschicht waren die Proben vor dem Einschleusen kurzzeitig der Umgebungsluft ausgesetzt. Wie in Kapitel 4 diskutiert wurde, ist der Absolutwert der Austrittsarbeit auf *ex situ* präparierten Oberflächen nicht quantitativ auswertbar. Dagegen ermöglichte die Messung der Photospannung die quantitative Analyse der Eigenschaften der unter der Oberfläche vergrabenen Grenzfläche.

6.3.1 CuGaSe₂-Absorber

Abb. 6.3(a) zeigt eine Topographieaufnahme einer epitaktischen CuGaSe₂-Schicht. Charakteristisches Merkmal dieser Schichten sind die Terrassen und Stufen entlang der [110]-Richtung, welche sich aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten und der thermischen Fehlanpassung zwischen der CuGaSe₂-Schicht und dem GaAs-Substrat ausbilden [7]. Die beobachteten

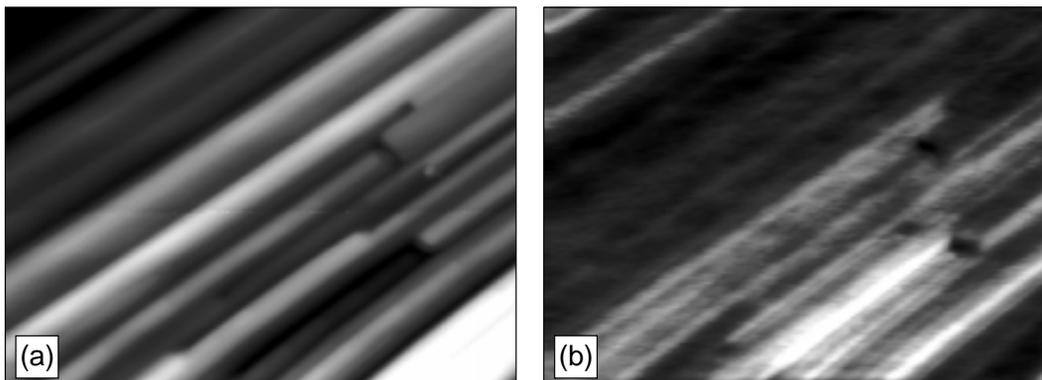


Abbildung 6.3: *Non-contact*-AFM-Bilder einer epitaktisch auf GaAs(001) gewachsenen CuGaSe₂-Schicht (xy: 1000×750 nm). (a) Topographie ($\Delta z = 28$ nm); (b) Austrittsarbeit ($\Phi = 5.1$ eV, Grauskala: $\Delta CPD = 90$ mV).

Stufenhöhen liegen typischerweise in einem Bereich von 5–30 nm.

Die Kontaktpotentialdifferenz in Abb. 6.3(b) zeigt einen deutlich zur Topographieaufnahme korrelierten Kontrast. Die Austrittsarbeitsvariation liegt in einem Bereich von 100 meV. Entsprechend der Diskussion in Abschnitt 5.2 muß hier geklärt werden, inwieweit eine inhomogene Austrittsarbeit der Spitze diesen Kontrast verursachen kann (vgl. Abb. 5.3). Messungen mit verschiedenen Cantileverspitzen ergaben immer den in Abb. 6.3(b) dargestellten Kontrast. Weiterhin wird sich im folgenden zeigen, daß sich nach Modifikation der Oberfläche beim Ätzen mit KCN oder beim Aufbringen der CVD-Pufferschichten der Kontrast in der Austrittsarbeit deutlich ändert, während in der Topographieaufnahme kaum eine Modifikation der Oberfläche zu beobachten ist. Somit kann davon ausgegangen werden, daß die gemessenen Austrittsarbeitsvariationen in Abb. 6.3(b) tatsächlich von der Probe herrühren.

Eine optische Anregung dieser ungeätzten CuGaSe₂-Schicht führte zu einer Verkleinerung der gemessenen Austrittsarbeit. Abb. 6.4(a) zeigt die gemessene Photospannung als Funktion der eingestrahlten Laserleistung. Man erkennt eine Sättigung in der Photospannung bei $SPV = -300$ mV. Dieses Resultat erscheint zunächst sehr ungewöhnlich, da bei p-dotierten Halbleitern Defektzustände in der Bandlücke üblicherweise zur Ausbildung einer positiven Bandverbiegung und somit zu einer positiven Photospannung führen (siehe auch Abschnitt 5.2 und Abb. 5.4). Die negative Photospannung kann bei den verwendeten Cu-reichen CuGaSe₂-Schichten mit der Ausbildung einer entarteten p⁺-Cu_{2-x}Se-Schicht zusammenhängen. Die gemessene Sättigung in der Photospannung bei $SPV = -300$ mV stimmt sehr gut mit dem aus der Ladungsträgerkonzentration abgeschätzten Abstand von Fermi-niveau zu Valenzbandoberkante im Volumen der CuGaSe₂-Schichten überein [7]. Damit kann davon ausgegangen werden, daß die Sättigung der Oberflächenphotospannung der eingebauten Diffusionsspannung entspricht und eine nur sehr kleine Valenzbanddiskontinuität zwischen Cu_{2-x}Se und CuGaSe₂ vorliegt. Der entsprechende Bandverlauf ist in Abb. 6.4(b) dargestellt.

Wie bereits in der Einleitung zu diesem Abschnitt dargestellt, bewirkte eine Beleuchtung der Probe keine Veränderung in der lateralen Variation der Kontaktpotentialdifferenz. Somit sind die in Abb. 6.3(b) beobachteten Kontraste nicht mit lokal unterschiedlichen Bandverbiegungen der CuGaSe₂-Schicht zu erklären, sondern Austrittsarbeitsvariationen der p⁺-Cu_{2-x}Se-Schicht zuzuschreiben.

Aus dem Energieniveaudiagramm in Abb. 6.4(b) ist ersichtlich, daß zur Ausbildung einer n⁺/p-Heterostruktur entsprechend Abb. 6.2 die p⁺-Cu_{2-x}Se-Schicht vor Aufbringen der Puffer- und Fensterschicht entfernt werden muß. Abb. 6.5(a) zeigt die Topographieaufnahme

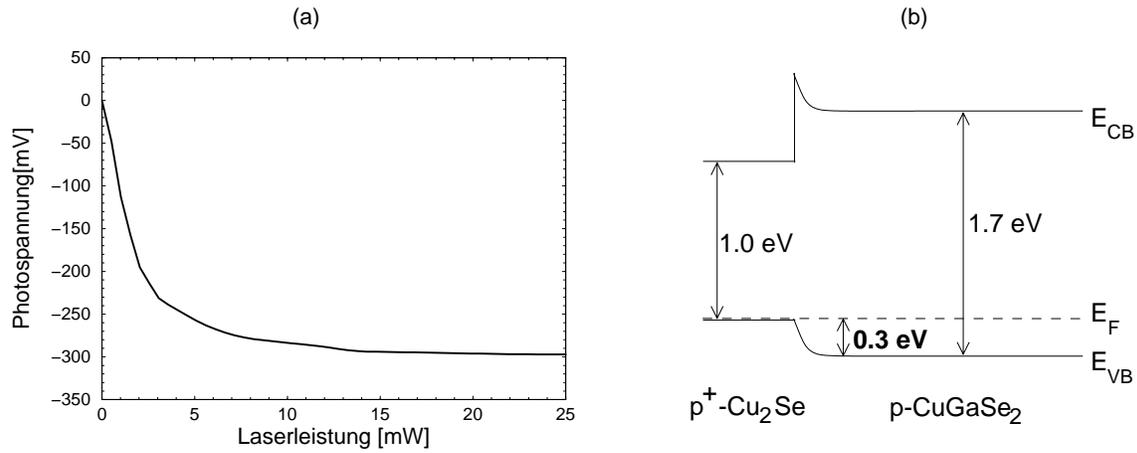


Abbildung 6.4: (a) Photospannung gemessen auf einer epitaktisch auf GaAs(001) gewachsenen CuGaSe₂-Schicht. (b) Durch das Auftreten einer entarteten p⁺-Cu₂Se-Oberflächenschicht ergibt sich eine negative Bandverbiegung im CuGaSe₂-Absorber.

einer CuGaSe₂-Schicht nach dem KCN-Ätzschritt. Gegenüber der unbehandelten Oberfläche in Abb. 6.3(b) sind kaum Veränderungen in der Morphologie der Schicht zu beobachten. Dagegen zeigt das Bild der Austrittsarbeit in Abb. 6.5(b) eine deutliche Veränderung durch den KCN-Ätzschritt. Die gemessene Variation in der Kontaktpotentialdifferenz ist mit $\Delta CPD = 40$ mV signifikant kleiner als in Abb. 6.3(b). Weiterhin ist nach dem Entfernen der p⁺-Cu_{2-x}Se-Schicht keine Korrelation der Austrittsarbeit zur Topographie mehr zu erkennen.

Bei Beleuchtung der mit KCN geätzten CuGaSe₂-Schichten konnte im Rahmen einer Genauigkeit von 5 meV keine Photospannung beobachtet werden. Zwei mögliche Erklärungsmodelle sind schematisch in Abb. 6.6 dargestellt. Abb. 6.6(a) entspricht dem Fall eines p-dotierten Halbleiters mit einer hohen Oberflächenzustandsdichte. Dadurch existiert zwar eine Bandverbiegung an der Oberfläche, diese kann jedoch mit Photospannungsmessungen nicht nachgewiesen werden, wenn die Rekombinationrate der photogenerierten Ladungsträger durch die Oberflächenzustände zu hoch ist ($I_0 \gg I_G$ in Gleichung (6.4)). Wie in Abb. 6.6(b) dargestellt, wird ebenfalls keine Oberflächenphotospannung beobachtet, wenn sich die Oberfläche nach der KCN-Behandlung in

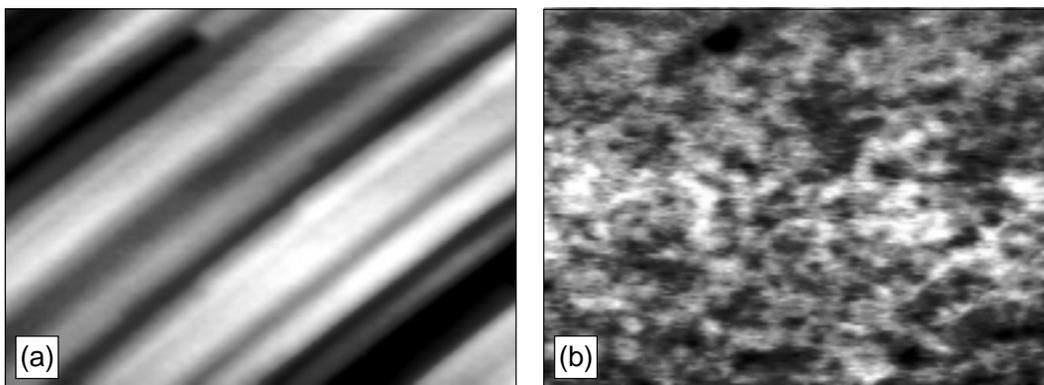


Abbildung 6.5: *Non-contact*-AFM-Bilder einer CuGaSe₂-Schicht nach KCN-Ätzschritt (xy: 500×375 nm). (a) Topographie ($\Delta z = 15$ nm); (b) Austrittsarbeit ($\Phi = 5.4$ eV, Grauskala: $\Delta CPD = 40$ mV).

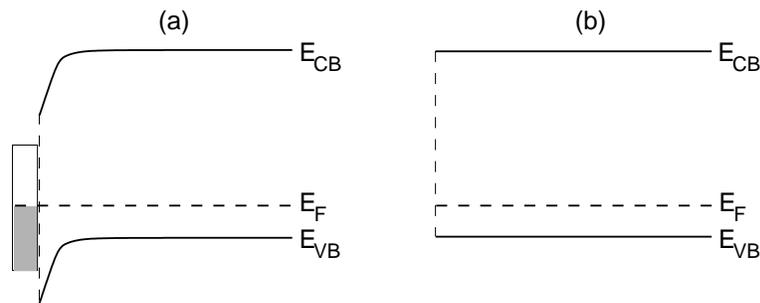


Abbildung 6.6: Schematisches Energieniveaudiagramm einer mit KCN geätzten CuGaSe₂-Oberfläche. (a) Fermilevel-Pinning und Bandverbiegung aufgrund einer hohen Dichte an geladenen Oberflächenzuständen. (b) Flachbandsituation aufgrund einer geringen Defektdichte bzw. bei neutralen Oberflächenzuständen.

Flachbandsituation befindet. Eine Unterscheidung dieser beiden Modelle ist aus Messungen mit der Kelvinmethode alleine nicht möglich. Photoelektronenspektroskopiemessungen an Cu-reich präparierten, polykristallinen CuGaSe₂-Schichten ergaben nach einer KCN-Behandlung den Abstand von Fermi-niveau zu Valenzbandoberkante zu 0.35 eV [87]. Dies stimmt bis auf 50 meV mit der in Abb. 6.4 bestimmten Lage des Fermi-niveaus im Volumen der epitaktischen CuGaSe₂-Schichten überein und unterstützt somit die Interpretation einer Flachbandsituation nach der KCN-Behandlung.

6.3.2 Heterostrukturen mit MOCVD-ZnSe als Pufferschicht

Abb. 6.7 zeigt die Oberflächenstruktur und die Kontaktpotentialdifferenz nach Aufbringen einer ZnSe-Pufferschicht mittels MOCVD (Abschnitt 6.2.2) auf den KCN-geätzten CuGaSe₂-Absorber. Das Wachstum findet in Form von ca. 30–50 nm großen Kristalliten statt. Die Rauigkeit dieser Oberfläche liegt mit 40 nm ebenfalls in diesem Bereich, ist aber nicht wesentlich gegenüber der typischen Terrassenhöhe des CuGaSe₂-Substrates erhöht. Die Vorzugsrichtung der Terrassen des CuGaSe₂-Substrates ist in Abb. 6.7(a) noch zu erkennen. Die Kontaktpotentialdifferenz in Abb. 6.7(b) zeigt einen zu den ZnSe-Kristalliten korrelierten Kontrast.

Die geschlossene Bedeckung des CuGaSe₂-Absorbers mit der ZnSe-Schicht bestätigt die

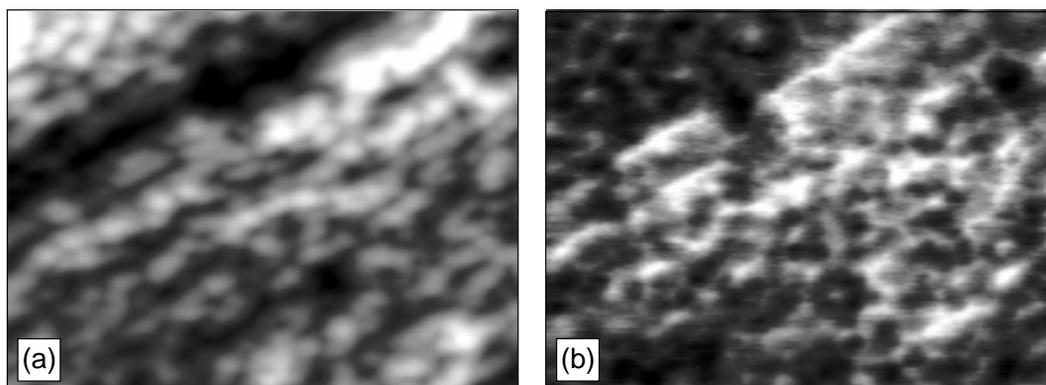


Abbildung 6.7: *Non-contact*-AFM-Bilder einer MOCVD-ZnSe/CuGaSe₂-Schicht (xy: 500×375 nm). (a) Topographie ($\Delta z = 40$ nm); (b) Austrittsarbeit ($\Phi = 4.9$ eV, Grauskala: $\Delta CPD = 60$ mV).

grundsätzliche Eignung des MOCVD-Prozesses zur Abscheidung von wenigen 10 Nanometer dicken Pufferschichten [78]. Bei Beleuchtung dieser Oberfläche wurde jedoch wiederum eine negative Photospannung von $SPV = -320$ mV beobachtet. Diese negative Oberflächenphotospannung kann entweder mit einer Bandverbiegung im CuGaSe₂-Absorber, entsprechend dem zuvor diskutierten Fall einer oberflächennahen p⁺-Cu_{2-x}Se-Schicht, oder aber durch eine negative Photospannung der ZnSe-Oberfläche selbst erklärt werden. Letzteres erscheint jedoch nicht plausibel, da aufgrund der Wellenlänge der Beleuchtung von 675 nm in der ZnSe-Schicht selbst keine Ladungsträger durch die Beleuchtung generiert werden. Somit muß zum Aufbau einer Photospannung an der ZnSe-Oberfläche eine Löcherinjektion von dem CuGaSe₂-Absorber stattfinden. Dies ist jedoch aufgrund der für ZnSe auf CuGaSe₂ zu erwartenden positiven Leitungsbanddiskontinuität [8] unwahrscheinlich. Eine negative Photospannung an der ZnSe-Oberfläche wäre bei der weiteren Prozessierung zur kompletten Solarzelle, d.h. nach der Modifikation dieser Oberfläche beim Aufbringen der n⁺-ZnO-Schicht nicht weiter von Bedeutung. Dagegen ist die Ausbildung einer vergrabenen p⁺-Cu_{2-x}Se-Schicht auf jeden Fall zu vermeiden.

Nach Aufbringen der ZnO-Fensterschicht zeigte diese Struktur eine positive Photospannung von $SPV = 150$ mV. Gegenüber den weiter unten beschriebenen Werten von $SPV = 420 - 670$ mV, welche mit CVD-ZnSe-Pufferschichten und CBD-CdS-Pufferschichten erreicht werden konnten, ist diese Photospannung auch nach der ZnO-Abscheidung noch sehr klein. Da sich MOCVD-ZnSe-Schichten als Pufferschichten in Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Solarzellen aber grundsätzlich als geeignet erwiesen haben [78], kann die beobachtete negative Photospannung vor dem Aufbringen der ZnO-Fensterschicht vor allem der Grenzfläche zwischen MOCVD-ZnSe-Schicht und der Cu-reich präparierten CuGaSe₂-Schicht zugeschrieben werden.

Ein weiterer Hinweis auf die Ausbildung einer Cu_{2-x}Se-Schicht oder einer hochdotierten Cu-reichen Oberflächenphase im MOCVD-ZnSe-Prozeß, ergaben Experimente, bei welchen die geätzten CuGaSe₂-Schichten im Vakuum ausgeheizt wurden. Bereits bei einer Temperatur von 250 °C wurde wiederum eine negative Photospannung von $SPV = -250$ mV beobachtet. Da die Abscheidung der MOCVD-ZnSe-Schicht bei einer noch höheren Temperatur von $T_{Sub} = 340$ °C stattfindet, erscheint dieser Prozeß nicht zur Herstellung von Pufferschichten auf KCN-geätzten, Cu-reichen CuGaSe₂-Schichten geeignet. Niedrigere Substrattemperaturen sind bei den verwendeten metallorganischen Ausgangsverbindungen jedoch mit einer starken Reduzierung der Wachstumsrate verbunden. Der untere Grenzwert, bei welchem Pufferschichten weniger Nanometer Schichtdicke noch bei Depositionszeiten von $t_{Dep} < 5$ min abgeschieden werden können, liegt bei $T_{Sub} \approx 270$ °C [78], und somit über der beim Ausheizen im Vakuum beobachteten kritischen Temperatur von 250 °C.

6.3.3 Heterostrukturen mit CVD-ZnSe als Pufferschicht

In Abb. 6.8 ist die Topographie und die Kontaktpotentialdifferenz nach der Deposition einer CVD-ZnSe-Pufferschicht bei $T_{Sub} = 280$ °C (Abb. 6.8(a) und (b)) bzw. bei $T_{Sub} = 330$ °C (Abb. 6.8(c) und (d)) dargestellt. Die Topographieaufnahme der CVD-ZnSe-Schicht, welche bei $T_{Sub} = 280$ °C hergestellt wurde (Abb. 6.8(a)), zeigt gegenüber dem reinen und geätztem CuGaSe₂-Substrat in Abb. 6.3(a) und Abb. 6.5(a) keine wesentliche Veränderung. Im Bild der Kontaktpotentialdifferenz (Abb. 6.8(b)) treten gegenüber der KCN-geätzten Oberfläche in Abb. 6.5(b) wieder leichte, zur Topographie korrelierte Kontraste auf. Dagegen weist die bei $T_{Sub} = 330$ °C prozessierte Schicht (Abb. 6.8(c)) eine deutlich veränderte Topographie auf. Die Terrassen und Stufen entlang der [110]-Richtung sind nur noch schwach zu erkennen und auch im Bild der Kontaktpotentialdifferenz (Abb. 6.8(d)) wird der in Abb. 6.8(b) an den Stufen beobachtete Kontrast abgeschwächt. Die laterale Variation in der Kontaktpotentialdifferenz lag für beide CVD-ZnSe-Schichten bei $\Delta CPD \approx 70$ mV.

Ein Vergleich der Topographieaufnahmen in Abb. 6.8 mit der MOCVD-Pufferschicht in

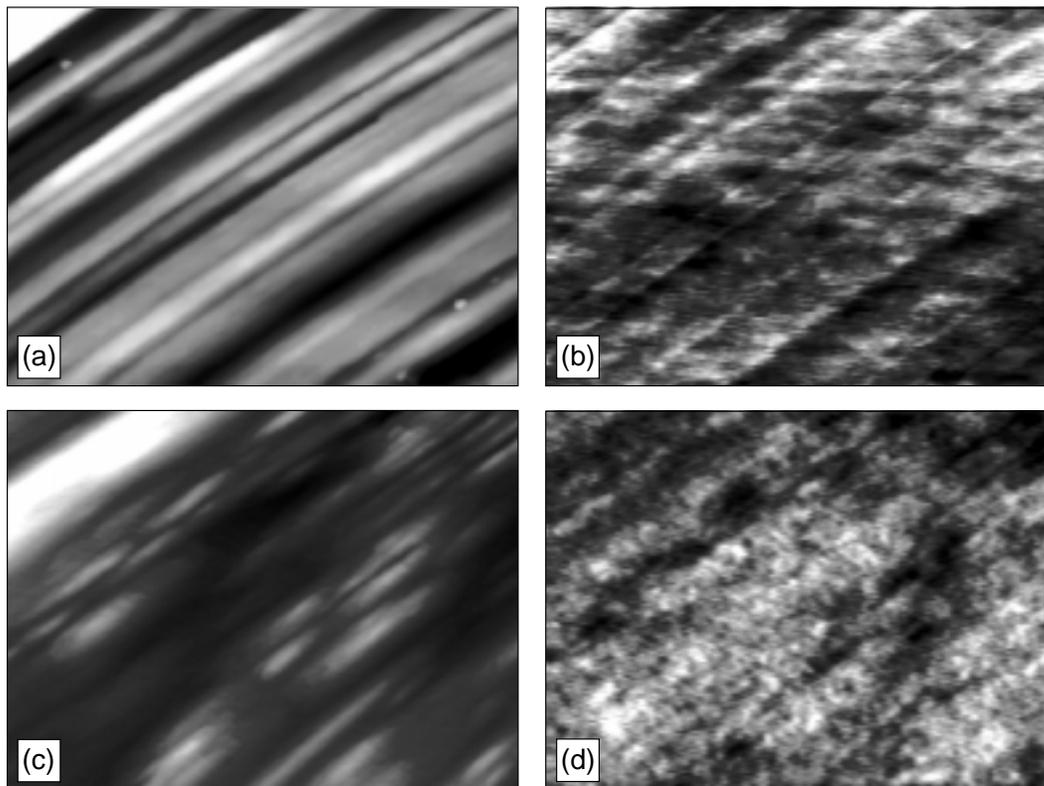


Abbildung 6.8: *Non-contact*-AFM-Bilder von CVD-ZnSe/CuGaSe₂-Schichten (xy: 1000×750 nm). (a) $T_{Sub} = 280$ °C: Topographie ($\Delta z = 21$ nm); (b) $T_{Sub} = 280$ °C: Austrittsarbeit ($\Phi = 5.6$ eV, Grauskala: $\Delta CPD = 80$ mV). (c) $T_{Sub} = 330$ °C: Topographie ($\Delta z = 30$ nm); (d) $T_{Sub} = 330$ °C: Austrittsarbeit ($\Phi = 5.9$ eV, Grauskala: $\Delta CPD = 65$ mV).

Abb. 6.7(a) legt die Frage nahe, inwieweit bei dem CVD-Prozeß tatsächlich eine ZnSe-Schicht abgeschieden wurde. Die Topographie in Abb. 6.8(a) unterscheidet sich kaum von dem Substrat vor dem CVD-Prozeß, und die unscharfen Konturen in Abb. 6.8(c) könnten eine durch die reaktive Atmosphäre im CVD-Prozess modifizierte CuGaSe₂-Oberfläche darstellen. Um die Zusammensetzung der Oberfläche zu bestimmen, wurden an diesen Schichten Röntgenphotoelektronenspektren (XPS) aufgenommen. In Abb. 6.9 ist die Ga-3d-Emission und die Zn-3d-Emission für die CVD-ZnSe-Schichten dargestellt. Aus einem Vergleich der Intensitätsverhältnisse mit Ergebnissen von Messungen, welche auf im Vakuum abgeschiedenen ZnSe-Schichten durchgeführt wurden [7], können die ZnSe-Schichtdicken zu 2 nm ($T_{Sub} = 280$ °C) bzw. 5 nm ($T_{Sub} = 330$ °C) abgeschätzt werden. Diese Abschätzung setzt jedoch die Annahme eines homogenen und abrupten Übergangs von CuGaSe₂-Substrat zur ZnSe-Schicht voraus. Die nur noch schwache Ga-3d-Emission bei der CVD-ZnSe-Schicht, welche bei $T_{Sub} = 330$ °C abgeschieden wurde, deutet auf eine weitgehend geschlossene Bedeckung des Substrats hin. Dagegen liegt bei einer Substrattemperatur von $T_{Sub} = 280$ °C entweder nur eine sehr dünne oder nicht geschlossene Pufferschicht vor. Die in Abb. 6.8(a) und (b) beobachtete Korrelation von Topographie und Austrittsarbeit deutet ebenfalls auf eine inhomogene Bedeckung des CuGaSe₂-Substrates hin. In Übereinstimmung mit den EDX-Untersuchungen an dicken ZnSe-Schichten (Abb. 2.5), wurde in den XPS-Messungen in beiden Schichten zudem der Einbau von Jod nachgewiesen.

Die nach der MOCVD-Abscheidung von ZnSe bei $T_{Sub} = 340$ °C auftretende negative Photospannung wurde im vorhergehenden Abschnitt mit der Bildung einer Cu_{2-x}Se-Phase erklärt. Beim Wachstum der CVD-ZnSe-Schichten scheint dies jedoch trotz vergleichbarer Substrat-

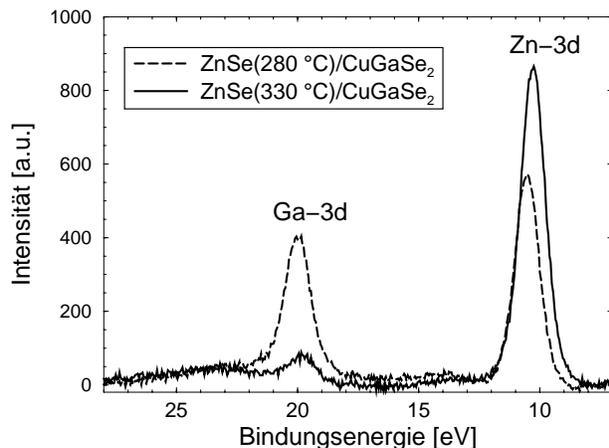


Abbildung 6.9: Photoelektronenspektren der Ga-3d und Zn-3d-Rumpfniveaus für zwei verschiedene CVD-ZnSe-Pufferschichten auf CuGaSe₂ (Messung mit MgK α -Strahlung (1253.6 eV)).

temperaturen nicht aufzutreten. Einen ersten Hinweis hierauf ergaben die XPS-Messungen, in welchen eine zur Ga-3d-Emission (Abb. 6.9) vergleichbare Abnahme der Cu-Emissionen beobachtet wurde. Außerdem konnte, wie in Abb. 6.10 dargestellt, für beide Schichten zunächst keine signifikante negative Photospannung gemessen werden. In Abb. 6.10 ist weiterhin die Veränderung der Photospannung dieser Schichten (geschlossene Symbole) beim Ausheizen im UHV dargestellt. Die offenen Symbole sind die entsprechenden Meßwerte nach dem Aufbringen der ZnO-Fensterschicht.

Vor dem Ausheizen im UHV zeigten die CVD-ZnSe-Schichten eine nur sehr kleine Photospannung von $SPV = 25$ mV ($T_{Sub} = 330$ °C) bzw. $SPV = -20$ mV ($T_{Sub} = 280$ °C). Der CVD-ZnSe-Prozeß bewirkt somit kaum eine Bandverbiegung an der CuGaSe₂-Oberfläche (siehe auch die Diskussion zu Abb. 6.6). Gegenüber dem MOCVD-Prozeß scheint somit die Ausbildung einer Cu_{2-x}Se-Phase im CVD-Reaktor nicht stattzufinden. Bei vergleichbarer Substrattemperatur und Reaktordruck muß diese Beobachtung mit der unterschiedlichen Gasatmosphäre in beiden Prozessen erklärt werden. So ist aus CVD-Experimenten zum Halogentransport von CuGaSe₂ bekannt, daß sich sowohl CuGaSe₂ als auch Cu_{2-x}Se mit Jod verflüchtigen läßt [75]. Obwohl diese Experimente bei höheren Temperaturen von ca. 600 °C durchgeführt wurden, scheint die Bildung einer Cu-reichen Oberflächenphase auch bei den tieferen Substrattemperaturen von $T_{Sub} = 280$ – 330 °C durch die Anwesenheit von Jod verhindert zu werden.

Nach dem Aufbringen der ZnO-Fensterschicht wurde eine Photospannung von 520 mV ($T_{Sub} = 330$ °C) bzw. 420 mV ($T_{Sub} = 280$ °C) beobachtet (Abb. 6.10). Nach Gleichung (6.4)

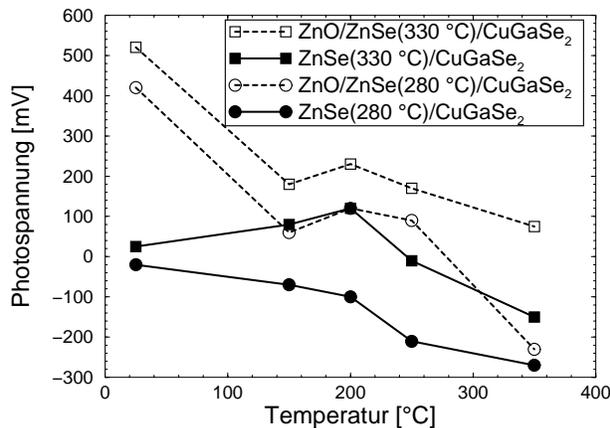


Abbildung 6.10: Veränderung der Photospannung von CVD-ZnSe/CuGaSe₂- und ZnO/CVD-ZnSe/CuGaSe₂-Heterostrukturen beim Ausheizen für 1 h im UHV.

wurde der Diodenqualitätsfaktor für diese Schichten zu $\beta = 5.8$ ($T_{Sub} = 330$ °C) bzw. $\beta = 6.9$ ($T_{Sub} = 280$ °C) bestimmt. Eine Bewertung dieser Diodenqualitätsfaktoren findet in der Diskussion in Abschnitt 6.4 in einem Vergleich mit den bei Heterostrukturen mit CdS-Pufferschichten gemessenen Diodenqualitätsfaktoren statt. Um den Einfluß des CVD-Prozesses auf die Photospannung besser einordnen zu können, wurde die ZnO-Fensterschicht auch auf KCN-geätzte CuGaSe₂-Schichten ohne Pufferschicht aufgebracht. Die für diese Schichten beobachtete Photospannung lag mit 120 mV deutlich unter den mit CVD-ZnSe-Pufferschichten erreichten Werten.

Beim Ausheizen im UHV veränderte sich die Photospannung insbesondere für die ZnO-beschichteten Substrate dramatisch. So zeigten beide mit ZnO beschichteten Substrate bereits bei einer Ausheiztemperatur von 150 °C einen deutlichen Einbruch in der Photospannung. Dagegen konnte vor dem Aufbringen der ZnO-Fensterschicht bei der CVD-ZnSe-Schicht, welche bei $T_{Sub} = 330$ °C hergestellt wurde, zunächst der Aufbau einer positiven Photospannung von $SPV = 100$ mV beobachtet werden. Diese Zunahme der Photospannung kann mit einer verstärkten Diffusion von Zn in die CuGaSe₂-Schicht und der damit verbundenen Reduzierung der Netto-Ladungsträgerkonzentration aufgrund von der Bildung von Zn_{Cu}-Donatoren erklärt werden. Der Einbruch der Photospannung bei höheren Ausheiztemperaturen ist wiederum auf die Bildung einer Cu-reichen Oberflächenphase beim Ausheizen im Vakuum zurückzuführen.

Die unterschiedliche Abhängigkeit der Photospannung von der Ausheiztemperatur vor und nach dem Aufbringen der ZnO-Fensterschicht zeigt, daß auch Reaktionen an der Grenzfläche zwischen ZnO-Fensterschicht und ZnSe-Pufferschicht genauer in Betracht gezogen werden müssen. Die beobachtete starke Abnahme der Photospannung bei Ausheiztemperaturen von nur 150 °C kann zudem mit der in Abschnitt 2.4.2 beschriebenen Langzeitinstabilität der Solarzellen zusammenhängen. Da ZnO, analog zu ZnSe und anderen II-VI-Halbleitern, sehr leicht mit Halogenen reagiert, erscheint der in den Pufferschichten nachgewiesene Einbau von Jod als sehr problematisch.

6.3.4 Heterostrukturen mit CBD-CdS als Pufferschicht

Abb. 6.11 zeigt AFM-Aufnahmen nach dem Aufbringen einer CdS-Pufferschicht mit der in Abschnitt 6.2.2 beschriebenen chemischen Badabscheidung. In der Topographie in Abb. 6.11(a) ist die Terrassenstruktur des CuGaSe₂-Substrates noch deutlich zu erkennen. Die CdS-Schicht wächst in Form von wenigen Nanometern großen Kristalliten und bildet, wie in der Detailaufnahme in Abb. 6.11(c) zu sehen ist, eine kompakte, geschlossene Schicht. Die Rauigkeit dieser Schicht liegt noch deutlich unter der typischen Terrassenhöhe des CuGaSe₂-Substrates. Wie in Abb. 6.11(a) zu erkennen ist, treten vereinzelt auch mehrere 100 nm große Cluster auf. Die entsprechenden Bilder der Kontaktpotentialdifferenz (Abb. 6.11(b) und (d)) zeigen einen nur schwach zur Topographie korrelierten Kontrast. Bei den großen Clustern wird keine signifikante Abweichung in der Austrittsarbeit beobachtet, so daß es sich ebenfalls um CdS handeln dürfte. Die beobachteten Variationen in der Kontaktpotentialdifferenz von $\Delta CPD \approx 80$ mV treten gegenüber den feinkörnigen, 10-30 nm großen Kristalliten auf einer größeren Skala auf, was auf geringfügige Unregelmäßigkeiten bei der chemischen Badabscheidung bzw. der anschließenden Spülung mit deionisiertem Wasser zurückzuführen ist. Insgesamt zeigen diese Schichten die für eine Anwendung als Pufferschicht ideale Struktur mit einer dünnen, homogenen und feinkörnigen Bedeckung des Substrates.

Abb. 6.12 zeigt die Veränderung der auf diesen Schichten gemessenen Photospannung beim Ausheizen im UHV. Ebenfalls eingezeichnet sind die Werte für die entsprechende Heterostruktur mit einer ZnO-Fensterschicht (offene Symbole). Vor dem Ausheizen im UHV zeigte die CdS/CuGaSe₂-Schicht eine nur leicht positive Photospannung von 60 mV. Mit der ZnO-Fensterschicht wurde eine Photospannung von 530 mV erreicht. Diese Werte sind zunächst vergleichbar mit den Resultaten der CVD-ZnSe-Pufferschicht, welche bei $T_{Sub} = 330$ °C ab-

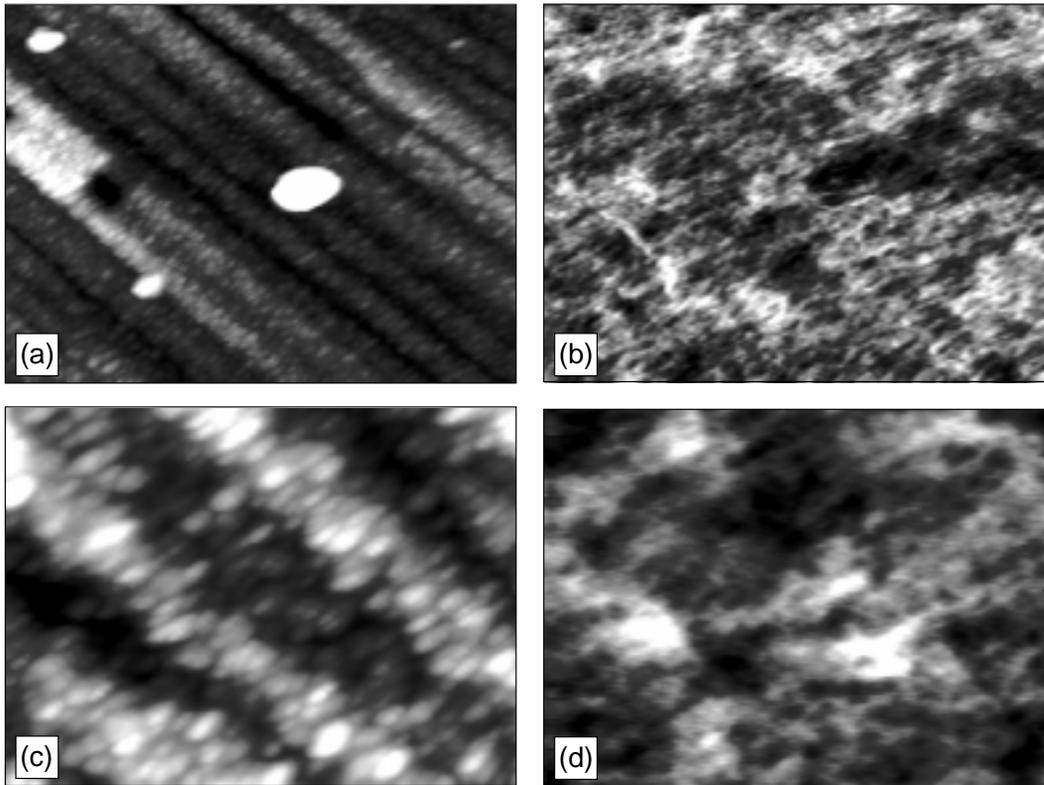


Abbildung 6.11: *Non-contact*-AFM-Bilder von CBD-CdS/CuGaSe₂-Schichten. (a) Topographie (xy: 1500×1125 nm; $\Delta z = 40$ nm); (b) Austrittsarbeit ($\Phi = 5.7$ eV, Grauskala: $\Delta CPD = 85$ mV). (c) Topographie (xy: 500×375 nm; $\Delta z = 20$ nm); (d) Austrittsarbeit ($\Phi = 5.7$ eV, Grauskala: $\Delta CPD = 70$ mV).

geschieden wurde (Abb. 6.10).

Die nur kleine positive Photospannung der CdS/CuGaSe₂-Struktur und die deutliche Zunahme der Photospannung nach dem Aufbringen der ZnO-Fensterschicht zeigt, daß die CdS-Pufferschicht keine signifikante Bandverbiegung an der CuGaSe₂-Oberfläche induziert. Diese Beobachtung weicht deutlich von der gemessenen Bandverbiegung von CdS auf CuInSe₂-Substraten ab [93,101,144]. Bei CuInSe₂-Substraten wird die von CdS-induzierte Bandverbiegung vor allem auf positive Grenzflächenladungen zurückgeführt [93]. Dagegen scheint eine Bandverbiegung aufgrund von Grenzflächenladungen bei den CuGaSe₂-Substraten nicht aufzutreten. Die nur wenige 10 Nanometer dicke CdS-Schicht reicht dann nicht aus, um eine Raumladungszone in dem CuGaSe₂-Absorber aufzubauen. Dies geschieht erst beim Aufbringen der hochdotierten n⁺-ZnO-Fensterschicht.

Beim Ausheizen im Vakuum verhalten sich die Heterostrukturen mit einer CdS-Pufferschicht deutlich anders als die Strukturen mit CVD-ZnSe-Pufferschichten. Sowohl die CdS/CuGaSe₂-Struktur, als auch die ZnO/CdS/CuGaSe₂-Struktur zeigt eine starke Zunahme der Photospannung beim Ausheizen bis 200 °C. Eine maximale Photospannung von $SPV = 670$ mV konnte mit der ZnO beschichteten Struktur erreicht werden. Nach dem Ausheizen bei 250 °C bricht jedoch bei beiden Heterostrukturen die Photospannung stark ein, bzw. wird für die CdS-Stuktur ohne ZnO sogar negativ.

Da sich die ZnO beschichteten Substrate beim Ausheizen sehr ähnlich wie die reinen CdS/CuGaSe₂-Strukturen verhalten, scheint in diesem Fall die Grenzfläche CdS zu CuGaSe₂ die entscheidende Rolle zu spielen. Die Zunahme in der Photospannung kann entsprechend

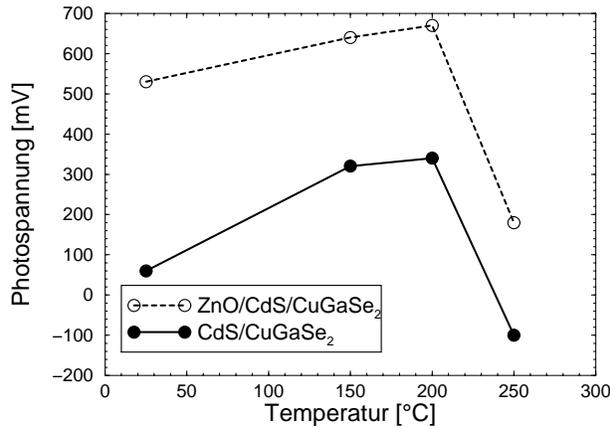


Abbildung 6.12: Veränderung der Photospannung von CBD-CdS/CuGaSe₂- und ZnO/CBD-CdS/CuGaSe₂-Heterostrukturen beim Ausheizen der Schicht für 1 h im UHV.

den Ergebnissen auf ZnSe mit einer Eindiffusion von Cd in den CuGaSe₂-Absorber erklärt werden. Durch Cd_{Cu}-Donatoren verringert sich im oberflächennahen Bereich des CuGaSe₂-Absorbers die Netto-Ladungsträgerkonzentration. Damit kann auch durch eine dünne CdS-Schicht eine Raumladungszone im CuGaSe₂-Absorber aufgebaut werden und die Diffusionspannung nimmt zu. Diese Interpretation ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen, welche bei CdS-Pufferschichten auf CuGaSe₂-Einkristallen durchgeführt wurden [148]. Aus Kapazitätsspektroskopie-Messungen an ZnO/CdS/CuGaSe₂-Solarzellen wurde geschlossen, daß sich beim Ausheizen im Vakuum eine Cd-reiche CuGaSe₂-Schicht bildet, welche eine niedrigere Ladungsträgerkonzentration besitzt [148].

Die Zunahme der Photospannung beim Ausheizen im Vakuum ist jedoch nicht alleine auf eine Vergrößerung der Bandverbiegung im CuGaSe₂-Absorber zurückzuführen. Bei der Diskussion von Gleichung (6.4) wurde bereits darauf hingewiesen, daß, abhängig vom Mechanismus der Ladungsträgerrekombination, die gemessene Photospannung nur eine untere Abschätzung der Diffusionsspannung erlaubt. In Abb. 6.13 ist die Photospannung der ZnO/CdS/CuGaSe₂-Heterostruktur gegenüber dem Logarithmus der Lichtintensität aufgetragen. Aus der Steigung der linearen Anpassungen wurden die Diodenqualitätsfaktoren Γ , für die verschiedenen Ausheizschritte bestimmt. Durch den ersten Ausheizschritt bei 150 °C veränderte sich der Diodenqualitätsfaktor sehr stark von $\Gamma = 8.3$ auf $\Gamma = 5.3$. Ausheizen bei 200 °C ergab eine weitere Verringerung zu $\Gamma = 4.1$. Insgesamt sind diese Werte noch sehr hoch. Theoretisch wird für eine Rekombination im Volumen des Materials ein Wert von $\Gamma = 1$ und für eine Rekombination

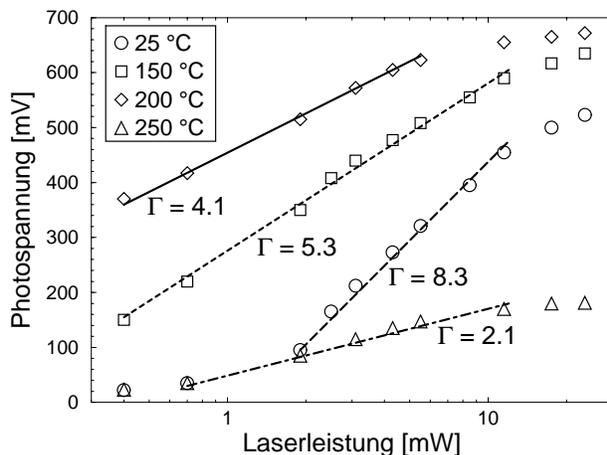


Abbildung 6.13: Photospannung von ZnO/CdS/CuGaSe₂-Heterostrukturen bei Variation der Lichtintensität für verschiedene Ausheiztemperaturen im UHV.

in der Raumladungszone ein Wert von $\gamma = 2$ vorhergesagt [21,166]. In Übereinstimmung mit den aus Strom-Spannungskennlinien von ZnO/CdS/CuGaSe₂-Solarzellen bestimmten Diodenqualitätsfaktoren kann der Rekombinationsprozeß somit nicht durch einen einfachen thermisch aktivierten Prozeß in der Raumladungszone oder im Volumen des CuGaSe₂-Absorbers beschrieben werden [57,119,148]. Vielmehr scheint eine Rekombination an der Grenzfläche bzw. eine durch Tunnelprozesse unterstützte Rekombination in der CdS-Pufferschicht selbst vorzuliegen. Das Ausheizen im Vakuum ermöglicht es, diese Rekombinationspfade teilweise abzuschwächen. Bei zu hohen Ausheiztemperaturen bricht die Photospannung jedoch wieder ein, was wiederum mit der Bildung einer Cu_{2-x}Se-Phase erklärt werden kann.

6.4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurden Halbleiter-Heterostrukturen auf der Basis von CuGaSe₂ mit dem Kelvinsondenkraftmikroskop untersucht. Dabei wurde durch Messung der Oberflächenphotospannung die Wechselwirkung verschiedener Pufferschichten mit dem CuGaSe₂-Absorber sowie der ZnO-Fensterschicht untersucht. Mit lateral aufgelösten Messungen wurden die Veränderung der Topographie des CuGaSe₂-Absorbermaterials beim Wachstum der Pufferschichten charakterisiert. Messungen der Austrittsarbeit ergaben eine typische laterale Variation von 30–100 mV. In den Photospannungsmessungen konnte dagegen keine Veränderung des Kontrastes im Bild der Austrittsarbeit beobachtet werden. Dies zeigt, daß bei den epitaktischen CuGaSe₂-Substraten auf der dem AFM zugänglichen Skala von 30-3000 nm die Photospannung nur einen homogenen Beitrag zur gemessenen Austrittsarbeit liefert.

Die epitaktischen CuGaSe₂-Schichten bilden aufgrund der strukturellen und thermischen Fehlanpassung zum GaAs-Substrat eine terrassenförmige Oberflächenstruktur entlang der [110]-Richtung aus. In den lateral aufgelösten Messungen zeigte sich eine starke Korrelation von Austrittsarbeit und topographischer Struktur. Die CuGaSe₂-Oberflächen wiesen eine negative Photospannung auf. Dies konnte mit der Bildung einer entarteten p⁺-Cu_{2-x}Se-Oberflächenphase beim leicht Cu-reichen Wachstum erklärt werden. Nach dem Entfernen der p⁺-Cu_{2-x}Se-Schicht trat dagegen eine Flachbandsituation der CuGaSe₂-Oberfläche auf. Die vor dem Entfernen der p⁺-Cu_{2-x}Se-Schicht gemessene Korrelation von Topographie und Austrittsarbeit war nicht mehr zu beobachten, was zeigt, daß Inhomogenitäten in der p⁺-Cu_{2-x}Se-Oberflächenphase diesen Kontrast verursachen.

Die Abscheidung einer ZnSe-Schicht mittels MOCVD erwies sich trotz einer homogenen und geschlossenen Bedeckung des Absorbermaterials als ungeeignet für die Anwendung als Pufferschicht auf diesen CuGaSe₂-Absorbern. Photospannungsmessungen zeigen, daß während dem Aufheizen zu der MOCVD-Substrattemperatur von $T_{Sub} = 340$ °C eine Cu_{2-x}Se-Schicht oder eine hochdotierte Cu-reiche Oberflächenphase entsteht.

Dieser Effekt wurde bei den CVD-ZnSe-Schichten, welche bei vergleichbaren Substrattemperaturen von $T_{Sub} = 280$ °C und $T_{Sub} = 330$ °C hergestellt wurden, nicht beobachtet. Die reaktive Atmosphäre im CVD-Prozess scheint die Bildung der Cu_{2-x}Se-Phase zu verhindern. XPS-Untersuchungen ergaben eine nur sehr dünne bzw. inhomogene Bedeckung dieser Schichten mit ZnSe. Die topographischen AFM-Aufnahmen zeigten kaum Modifikationen der Oberfläche bei der bei ZnSe-Schicht, welche bei der Substrattemperatur von $T_{Sub} = 280$ °C hergestellt wurde. Dagegen waren bei der bei $T_{Sub} = 330$ °C hergestellten ZnSe-Schicht deutliche Veränderungen der Morphologie zu sehen. Dies kann entweder durch eine inhomogene Bedeckung mit der ZnSe-Schicht, oder durch Modifikation der CuGaSe₂-Oberfläche in der reaktiven Atmosphäre bei höheren Substrattemperaturen erklärt werden.

Austrittsarbeitsmessungen an den CVD-ZnSe/CuGaSe₂-Schichten ergaben zunächst nur sehr kleine Photospannungen. Nach Aufbringen einer ZnO-Fensterschicht konnte jedoch eine Photospannung von 420 mV ($T_{Sub} = 280$ °C) bzw. 520 mV ($T_{Sub} = 330$ °C) mV beobachtet werden. Die

Werte liegen somit deutlich über der Photospannung von 120 mV, welche nach der Deposition der ZnO-Fensterschicht auf einem Substrat ohne Pufferschicht gemessen wurde. Die kleine Photospannung vor dem Aufbringen der ZnO-Fensterschicht zeigt, daß beim Wachstum der CVD-ZnSe-Schichten kaum Grenzflächenladungen auftreten, und daß die dünne ZnSe-Schicht nicht ausreicht, eine Raumladungszone im Absorber aufzubauen. Andererseits scheint diese dünne Schicht auszureichen, um die Bandanpassung der ZnO-Fensterschicht an den CuGaSe₂-Absorber zu verbessern oder die Grenzflächenrekombinationsrate deutlich zu reduzieren.

Es zeigte sich jedoch, daß die mit ZnO beschichteten Heterostrukturen sehr empfindlich gegenüber dem Ausheizen im UHV sind. Schon bei einer Temperatur von 150 °C reduzierte sich die Photospannung deutlich. Da vor der ZnO-Abscheidung die bei $T_{Sub} = 330$ °C hergestellte CVD-ZnSe-Schicht beim Ausheizen im UHV sogar eine Erhöhung der Photospannung aufwies, wurde die beobachtete Abnahme in der Photospannung durch eine Reaktion von ZnO mit der jodhaltigen ZnSe-Schicht erklärt. Diese Reaktion kann somit auch die Ursache für den in Kapitel 2 beschriebenen Alterungsprozeß von ZnO/CVD-ZnSe/CIGSS-Solarzellen sein.

Die mit CBD-CdS-Pufferschichten hergestellten Heterostrukturen erwiesen sich bis zu einer Ausheiztemperatur von 200 °C sehr stabil. Es wurde sowohl mit als auch ohne ZnO-Fensterschicht eine deutliche Erhöhung der Photospannung durch Ausheizen im UHV erreicht. Die lateral aufgelösten Messungen zeigten eine homogene, geschlossene Bedeckung der Terrassen des CuGaSe₂-Substrates.

Die mit CdS-Pufferschichten in dieser Arbeit maximal erreichte Photospannung von 670 mV liegt weit unterhalb des theoretischen Grenzwertes, welcher für tiefe Temperaturen ($T \rightarrow 0$ K) durch die Bandlücke von 1.7 eV gegeben ist [144]. Dies ist ein bei CuGaSe₂-Solarzellen generell beobachtetes Verhalten und wird durch eine zu geringe Diffusionsspannung im CuGaSe₂-Absorber und der damit verbundenen Grenzflächenrekombination erklärt [57,148]. Die in dieser Arbeit aus intensitätsabhängigen Messungen der Photospannung bestimmten Diodenqualitätsfaktoren von $\Phi_{01} = 4.1$ –8.3 bestätigen diese Interpretation. Als Ursache für die geringe Diffusionsspannung wird in der Literatur die ungünstige Bandanpassung von CdS an CuGaSe₂, d.h. eine negative Leitungsbanddiskontinuität angegeben [119]. Dagegen verspricht eine ZnSe/CuGaSe₂-Heterostruktur eine positive Leitungsbanddiskontinuität [8]. Die Abscheidung dieser ZnSe-Schichten erfolgte bei Raumtemperatur und im Vakuum [8]. Die Photospannungsmessungen in diesem Kapitel zeigen jedoch, daß aufgrund von Interdiffusion an der Grenzfläche bei der chemischen Badabscheidung bzw. bei einer Modifikation der Grenzfläche bei höheren Substrattemperaturen in trockenen Depositionsverfahren die vorhergesagten Leitungsbanddiskontinuitäten oftmals nicht der tatsächlichen Situation in den Dünnschicht-Solarzellen entsprechen werden. So wurde für die Heterostrukturen mit CVD-ZnSe-Pufferschichten ebenfalls große Diodenqualitätsfaktoren von $\Phi_{01} = 5.8$ –6.9 bestimmt, welche auf eine dominierende Grenzflächenrekombination hinweisen. Weiterhin liegen die mit verschiedenen ZnSe-Pufferschichten in CuGaSe₂-Solarzellen beobachteten offenen Klemmspannungen bisher noch deutlich unter den Werten, die mit CdS-Pufferschichten erreicht werden konnten [78]. Eine weitere Optimierung der Abscheidebedingungen von ZnSe ist erforderlich, um diese Diskrepanz endgültig zu klären. Hinsichtlich des CVD-ZnSe-Transports muß insbesondere der Einbau von Jod vermieden werden. Um bei tiefen Substrattemperaturen ausreichende Transportraten zu erzielen, sollte deshalb der H₂-Transport mit elementarem Zn und Se als Ausgangsmaterial untersucht werden.

