

Kapitel 7

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung von Dünnschicht-Heterosolarzellen unter Verwendung des Chalkopyrits CuGaSe_2 als Absorber. Mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) sollten diese Heterostrukturen hinsichtlich ihrer photovoltaischen Eigenschaften untersucht werden. Aus dieser Aufgabenstellung ergaben sich drei Schwerpunkte: Zunächst wurde der chemische Gasphasentransport (CVD) mit Jod als Transportmittel zur Abscheidung einer ZnSe-Pufferschicht in $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ (CIGSS)-Dünnschichtsolarzellen untersucht. Voraussetzung hierfür war die Inbetriebnahme einer CVD-Anlage und das Auffinden geeigneter Prozeßparameter. Den zweiten Schwerpunkt bildete die Weiterentwicklung der Kelvinsondenkraftmikroskopie für Anwendungen im Ultrahochvakuum (UHV). Neben einer morphologischen Charakterisierung der Oberfläche ermöglicht diese Spektroskopiemethode die Untersuchung der lokalen Kontaktpotentialdifferenz zwischen Cantileverspitze und Probe und somit die Bestimmung der lokalen Austrittsarbeit. Durch optische Anregung kann damit auch die Oberflächenphotospannung (SPV), eine für photovoltaische Bauelemente entscheidende Größe, gemessen werden. Im dritten Teil dieser Arbeit wurden mit dieser neu entwickelten Methode erstmals verschiedene II-VI/ CuGaSe_2 -Heterostrukturen untersucht.

Chemische Gasphasendeposition von ZnSe

Das Wachstum von polykristallinem ZnSe bei niedrigen Substrattemperaturen von $T_{Sub} < 500 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde zunächst auf ZnO beschichteten Glassubstraten untersucht. Durch einen Vergleich von experimentellen Transportraten mit thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen konnten die relevanten Transportgleichungen bestimmt werden. Es konnte gezeigt werden, daß für Quellentemperaturen von $T_{ZnSe} \leq 550 \text{ }^\circ\text{C}$ die Bildung des Halogenids HI im Transportgas stark unterdrückt ist und der ZnSe-Transport durch molekulares Jod stattfindet. Die maximale Wachstumsrate (500 nm/h) wurde bei einer Substrattemperatur von $T_{Sub} \approx 350 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht.

Die strukturelle Charakterisierung der polykristallinen ZnSe-Schichten ergab, daß für Substrattemperaturen von $T_{Sub} \geq 450 \text{ }^\circ\text{C}$ einphasiges ZnSe mit bevorzugter [111]-Orientierung hergestellt werden kann. Für niedrigere Substrattemperaturen von $T_{Sub} \leq 400 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde in EDX- und XRD-Untersuchungen ein zusätzlicher Einbau von Jod und ZnI_2 in die ZnSe-Schicht nachgewiesen. Der Vergleich mit thermodynamischen Berechnungen zeigte, daß dieser Einbau auf eine langsamere Reaktionskinetik bei der Umwandlung von festem ZnI_2 zu festem ZnSe zurückzuführen ist.

Unter Verwendung von polykristallinen CIGSS-Absorbern von Siemens Solar Industries wurden ZnO/ZnSe/CIGSS-Solarzellen hergestellt und hinsichtlich ihrer photovoltaischen Eigenschaften studiert. Als entscheidender Prozeßparameter bei der Abscheidung der ZnSe-Pufferschicht stellte sich die Substrattemperatur heraus. Der beste photovoltaische Wirkungsgrad von $\eta = 9.6 \%$ wurde bei einer Substrattemperatur von $T_{Sub} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielt. Bei höheren

Substrattemperaturen erniedrigte sich der Wirkungsgrad aufgrund der thermischen Belastung der Solarzelle, während bei tieferen Substrattemperaturen aufgrund der kinetisch limitierten Wachstumsrate keine geschlossenen Schichten mehr hergestellt werden können.

Im Vergleich zu Solarzellen ohne Pufferschicht konnte eine Verdoppelung des photovoltaischen Wirkungsgrades erreicht werden, womit sich der CVD-ZnSe-Prozeß für photovoltaische Anwendungen als vielversprechend erwies. Aufgrund der höheren Transmission im blauen Spektralbereich ermöglichen ZnSe-Pufferschichten gegenüber Vergleichszellen mit CdS-Pufferschichten eine Erhöhung der Kurzschlußstromdichte.

Die Solarzellen mit CVD-ZnSe-Pufferschichten zeigten jedoch eine signifikante Abnahme des Wirkungsgrades innerhalb der ersten Wochen nach der Herstellung. Die Photospannungsmessungen mit dem Kelvinsondenkraftmikroskop lieferten erste Hinweise darauf, daß eine Reaktion der ZnO-Fensterschicht mit dem in der ZnSe-Schicht eingebauten Jod für diesen Alterungsprozeß verantwortlich ist.

Kelvinsondenkraftmikroskopie im UHV

Zur Charakterisierung von Oberflächen und Grenzflächen wurde ein kommerzielles UHV-AFM aufgebaut und zum Kelvinsondenkraftmikroskop erweitert. Um eine gezielte Untersuchung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen der Cantileverspitze und der Probe zu ermöglichen, mußten verschiedene Modifikationen am UHV-AFM sowie an der Detektionselektronik vorgenommen werden. Insbesondere wurde zur Untersuchung der Photospannung die *in situ* Leuchtdiode, welche zur Detektion der Cantileverauslenkung benötigt wird, durch eine Lichtfaserdurchführung mit einer *ex situ* angekoppelten Laserdiode größerer Wellenlänge ersetzt. Durch die damit verbundene bessere Fokussierung des Laserlichtes auf den Cantilever wurde gleichzeitig eine um einen Faktor 3.8 höhere Empfindlichkeit in der Kraftdetektion erreicht. Es konnte gezeigt werden, daß die Empfindlichkeit in der Kraftdetektion damit im Bereich des thermischen Rauschens liegt.

Die Bestimmung der lokalen Kontaktpotentialdifferenz erfolgte mit Amplitudenmodulations-Detektion (AM) der elektrostatischen Wechselwirkung bei der zweiten Resonanzfrequenz des Cantilevers. Zur simultanen aber gleichzeitig unabhängigen Topographieabbildung wurde die im *non-contact*-Modus im UHV übliche Frequenzmodulations-Detektion (FM) bei der ersten Resonanzfrequenz beibehalten. Da die Kelvinsondenkraftmikroskopie mit AM-Detektion in dieser Arbeit erstmalig im UHV realisiert wurde, wurden zunächst grundlegende Untersuchungen zum Auflösungsvermögen und Abbildungsmechanismus durchgeführt.

Es wurde gezeigt, daß die Kontaktpotentialdifferenz mit einer relativen energetischen Auflösung von 2–3 meV bestimmt werden kann. Die hierfür benötigte Wechselspannungsamplitude von 100 mV liegt um ein bis zwei Größenordnungen unter den bisher in der Literatur unter Umgebungsbedingungen bzw. bei alternativen Detektionsmethoden verwendeten Werten. Ursache für die hohe Empfindlichkeit der AM-Detektion ist die hohe Güte der Cantileveroszillation im Vakuum und die daraus resultierende Stabilität der resonanten Kraftmessung. Es konnte gezeigt werden, daß solch kleine Wechselspannungsamplituden tatsächlich auch Voraussetzung dafür sind, quantitative Messungen der Kontaktpotentialdifferenz auf halbleitenden Oberflächen durchführen zu können.

Zur Bestimmung des Absolutwerts der Austrittsarbeit der Probe wurden die Cantilever an verschiedenen, im UHV präparierten Oberflächen geeicht. Mit dem bestehenden Aufbau ist eine absolute und quantitative Bestimmung der Austrittsarbeit mit einer Genauigkeit von ± 100 mV möglich.

Die laterale Auflösung des Kelvinsondenkraftmikroskops wurde in Messungen an Monolagenstufen von Inseln des dotierten Fullerenes C₅₉N auf HOPG zu 20 nm bestimmt. Die Analyse der Abhängigkeit der elektrostatischen Wechselwirkung vom Spitzen-Probenabstand zeigte, daß

für eine quantitative Auswertung der so gemessenen Kontaktpotentialdifferenzen ein mittelnder Beitrag durch den Cantileverbalken berücksichtigt werden muß. Als Lösungsmöglichkeit wurde die punktweise Bestimmung der elektrostatischen Wechselwirkung mittels FM-Detektion vorgeschlagen, wodurch langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen deutlich unterdrückt werden. Für einen kontinuierlichen Abbildungsmodus ist jedoch die AM-Detektion aufgrund der hohen Empfindlichkeit, der kleinen Wechselspannungsamplitude und der vernachlässigbaren Kopplung von Topographie- und Kelvinregelkreis der FM-Detektion vorzuziehen.

Neben dem auf heteroepitaktischen $C_{59}N/HOPG$ -Proben demonstrierten chemischen Kontrast, wurde in weiteren lateral aufgelösten Messungen der Einfluß von Stufen und Punktdefekten auf die lokale Austrittsarbeit verschiedener, im UHV präparierter Oberflächen untersucht. In der Umgebung von Monolagenstufen auf HOPG wurde eine Reduzierung in der Austrittsarbeit gemessen. Analog zu makroskopischen Messungen auf Metalloberflächen unterschiedlicher Stufendichte kann dies durch den Smoluchowski-Effekt, d.h. einen lokalen elektrischen Dipol an der Stufe erklärt werden. Auf GaAs(110) wurde dagegen je nach Dotierung eine Erhöhung oder Erniedrigung der Austrittsarbeit an Stufen beobachtet, was den Einfluß geladener Defektzustände innerhalb der Bandlücke widerspiegelt. In lateral aufgelösten Messungen auf dem Schichtgitterhalbleiter WSe_2 zeigten sich auch auf der atomar glatten (0001)-Oberfläche Variationen in der Kontaktpotentialdifferenz. Durch den Vergleich mit STM-Aufnahmen und makroskopischen Hall-Messungen konnte gezeigt werden, daß es sich hierbei um Potentialvariationen aufgrund ionisierter Dotanden handelt. Hiermit wurde erstmals demonstriert, daß das Kelvinsondenkraftmikroskop im UHV sensitiv genug ist, das abgeschirmte Coulombpotential einer Elementarladung im Rahmen der lateralen Auflösung von 20 nm abzubilden.

Kelvinsondenkraftmikroskopie an II-VI/CuGaSe₂-Heterostrukturen

Aufbauend auf den vorangehenden grundlegenden Untersuchungen zur Kelvinsondenkraftmikroskopie im UHV wurde diese Methode erstmals zur Charakterisierung von Chalkopyrit-Hetersolarzellen eingesetzt. Als Absorber wurden epitaktische, mittels MOCVD hergestellte $CuGaSe_2(001)$ -Schichten verwendet. Die Kelvinsondenkraftmikroskopie ermöglichte als kontaktfreie Methode eine Charakterisierung der II-VI/CuGaSe₂-Heterostrukturen nach jedem relevanten Prozeßschritt. Als Pufferschichten wurden sowohl die in dieser Arbeit entwickelten CVD-ZnSe-Schichten, als auch MOCVD-ZnSe und CdS aus der chemischen Badabscheidung eingesetzt und untersucht. Die Messungen erfolgten dabei jeweils vor und nach der Abscheidung der hochdotierten n^+ -ZnO-Fensterschicht. Neben der Bestimmung der Morphologie und der lateralen Variation in der Austrittsarbeit wurde auch die Veränderung der Oberflächenphotospannung beim Aufbringen der verschiedenen Puffer- und Fensterschichten untersucht.

Die $CuGaSe_2$ -Absorber besitzen aufgrund der strukturellen und thermischen Fehlanpassung an das GaAs(001)-Substrat eine terrassenförmige Struktur entlang der [110]-Richtung mit Stufenhöhen im Bereich von 5–30 nm. Die Kontaktpotentialdifferenz wies deutliche, zur Topographie korrelierte Kontraste auf. In den Photospannungsmessungen zeigte sich, daß in den leicht Cu-reich gewachsenen Schichten eine negative Bandverbiegung im $CuGaSe_2$ -Absorber durch eine p^+ - $Cu_{2-x}Se$ -Phase induziert wird. Nach dem Entfernen der $Cu_{2-x}Se$ -Schicht durch Ätzen in einer wässrigen KCN-Lösung, war der zur Topographie korrelierten Kontrast in der Austrittsarbeit nicht mehr vorhanden. Da keine negative Photospannung mehr beobachtet werden konnte, wurde auf eine Flachbandsituation an der geätzten $CuGaSe_2$ -Oberfläche geschlossen.

Der MOCVD-Prozeß zur Abscheidung einer dünnen ZnSe-Pufferschicht erwies sich für diese $CuGaSe_2(001)$ -Absorber als ungeeignet. Es wurde zwar eine homogene, geschlossene Bedeckung des Absorbers erreicht, gleichzeitig trat aber wiederum eine negative Photospannung auf. Dies kann mit einer erneuten Ausbildung einer $Cu_{2-x}Se$ -Phase während der Aufheizphase im MOCVD-Reaktor zur Abscheidetemperatur von $T_{Sub} = 340$ °C erklärt werden.

Dagegen zeigten die Heterostrukturen mit CVD-ZnSe-Pufferschichten, welche bei vergleichbaren Substrattemperaturen hergestellt wurden, keine signifikante Photospannung. Die lateral aufgelösten AFM-Messungen und zusätzliche Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie ergaben eine vergleichsweise dünne bzw. inhomogene Bedeckung des Absorbers mit Schichtdicken im Bereich von 2–5 nm. Dabei wurde auch bei diesen dünnen Pufferschichten der Einbau von Jod nachgewiesen. Im Gegensatz zum MOCVD-Prozeß scheint die reaktive Jodatmosphäre bei der CVD-Abscheidung die Ausbildung der Cu_{2-x}Se -Phase zu verhindern.

Nach Aufbringen der ZnO-Fensterschicht wurde mit CVD-ZnSe-Pufferschichten gegenüber Solarzellen ohne Pufferschicht eine um den Faktor 3–4 höhere Photospannung erreicht. Die beobachteten Photospannungen von $SPV = 420\text{--}520$ mV reduzierten sich jedoch deutlich, wenn diese Solarzellen im Vakuum bei einer Temperatur von 150 °C ausgeheizt wurden. Der Rückgang der Photospannung in diesen Solarzellen liefert einen Hinweis auf eine Reaktion der ZnO-Fensterschicht und der jodhaltigen ZnSe-Pufferschicht, da sich die Photospannung einer ZnSe/CuGaSe₂-Schicht vor dem Aufbringen der ZnO-Fensterschicht beim Ausheizen im Vakuum sogar erhöhte.

Die für Heterostrukturen mit CdS-Pufferschichten beobachteten Photospannungen waren zunächst vergleichbar zu den Werten, welche mit CVD-ZnSe-Pufferschichten erreicht wurden. Die CdS/CuGaSe₂-Strukturen zeichnen sich jedoch durch eine hohe Stabilität beim Ausheizen im Vakuum aus. Bis zu einer Temperatur von 200 °C wurde sowohl vor als auch nach dem Aufbringen der ZnO-Fensterschicht eine Erhöhung der Photospannung beobachtet. Der Anstieg der Photospannung mit der Temperaturerhöhung wurde mit einer Eindiffusion von Cd in CuGaSe₂ erklärt. Diese Eindiffusion bewirkt eine Reduzierung der Ladungsträgerkonzentration im CuGaSe₂-Absorber und somit eine Vergrößerung der Raumladungszone. Ein analoges Verhalten wurde für eine der CVD-ZnSe-Pufferschichten beobachtet.

Die maximal erreichten Photospannungen von 670 mV bei der ZnO/CdS/CuGaSe₂-Diode bzw. 520 mV bei der ZnO/CVD-ZnSe/CuGaSe₂-Diode sind im Einklang mit den bisher in der Literatur erzielten offenen Klemmenspannungen in entsprechenden Solarzellen. Sie liegen jedoch deutlich unter dem für CuGaSe₂ theoretisch möglichen Wert. Ein Hinweis auf den Verlustmechanismus gaben die hohen Werte des Diodenqualitätsfaktors Φ . Dieser wurde aus der Abhängigkeit der Photospannung von der Lichtintensität bestimmt. Mit $\Phi = 4.1\text{--}8.3$ liegt der Diodenqualitätsfaktor deutlich über den Werten, welche für eine Rekombination in der Raumladungszone oder im Volumen des Absorbers erwartet werden. Somit können die beobachteten kleinen Photospannungen mit einer zu kleinen Diffusionsspannung im CuGaSe₂-Absorber und der damit verbundenen hohen Grenzflächenrekombinationsrate erklärt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß mit der Kelvinsondenkraftmikroskopie wertvolle Erkenntnisse zur Optimierung und Entwicklung neuer Herstellungsverfahren für Dünnschichtsolarzellen gewonnen werden können. So stellte sich der Einbau von Jod und ZnI₂ in den CVD-ZnSe-Pufferschichten und die Ausbildung einer Cu_{2-x}Se -Oberflächenphase auf dem CuGaSe₂-Absorbermaterial als problematisch heraus. Bei den hier verwendeten CuGaSe₂-Absorbern zeigte sich weiterhin, daß sowohl die ZnSe- als auch die CdS-Pufferschicht nicht zur Ausbildung einer Inversionsschicht führten. Erst nach dem Aufbringen der hochdotierten ZnO-Fensterschicht wird durch die Pufferschicht der Aufbau einer Raumladungszone ermöglicht. Dieses Verhalten weicht deutlich von bisherigen Ergebnissen aus der Literatur ab, welche für Heterostrukturen mit CuInSe₂ als Absorbermaterial berichtet wurden. Um solchen materialspezifischen Fragestellungen weiter nachzugehen, bietet es sich an, die Kelvinsondenkraftmikroskopie mit verschiedenen UHV-Charakterisierungsmethoden zu kombinieren.

Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zur chemischen Gasphasendeposition von ZnSe und zur UHV-Kelvinsondenkraftmikroskopie sind Grundlage einer Vielzahl weiterer Experimente.

Hinsichtlich der Entwicklung von neuen Depositionsmethoden und alternativen Materialien für Pufferschichten in Chalkopyrit-Solarzellen hat sich der CVD-Prozeß von ZnSe als ein vielversprechender Ansatz herausgestellt. Der in dieser Arbeit beobachtete und mit dem Einbau von Jod erklärte Alterungsprozeß erfordert jedoch neue Konzepte zur CVD-Schichtabscheidung. Um bei einer niedrigen Substrattemperatur möglichst hohe Transportraten auch ohne den Halogentransport zu erhalten, sollte der reine Wasserstofftransport mit elementarem Zn und Se als Ausgangsmaterial untersucht werden.

In neueren Experimenten zeigte sich, daß bei einem trockenen Depositionsprozeß ein definierter Zustand der CIGSS-Oberfläche viel entscheidender für reproduzierbare Ergebnisse ist, als dies bei der bisher üblichen naßchemischen Abscheidung der Pufferschicht der Fall war. Damit scheint eine *in situ* Präparation von Absorber und Pufferschicht unumgänglich. Der oft erwähnte Vorteil der Präparation von Absorber, Pufferschicht und Fenstermaterial ohne das Vakuum bzw. die Schutzgasatmosphäre zu brechen, sollte deshalb insbesondere im Labormaßstab realisiert und untersucht werden.

Dies ist auch bezüglich der Charakterisierung solcher Grenzflächen mittels der Kelvinsondenkraftmikroskopie erstrebenswert. Neben der Charakterisierung von Schichten, welche bisher unter Inertgas- oder Umgebungsbedingungen hergestellt werden, sollte auch die Präparation, Modifikation und Charakterisierung unter möglichst kontrollierten, d.h. UHV-Bedingungen stattfinden können. In Verbindung mit neuen Projekten zur UHV-Charakterisierung von Chalkopyrit-Strukturen mit Photoelektronen- und Röntgenemissionsexperimenten stellt die Kelvinsondenkraftmikroskopie hierzu ein wertvolles Werkzeug dar. Zur Untersuchung von Rekombinationsprozessen könnten insbesondere temperaturabhängige Photospannungsmessungen mit einem Kraftmikroskop durchgeführt werden.

Die Anwendungsmöglichkeiten der UHV-Kelvinsondenkraftmikroskopie reichen jedoch weit über den Bereich der Photovoltaik hinaus. Die Analyse der elektrostatischen Kraft und deren Einfluß auf die Spitzen-Probenwechselwirkung ist von grundlegender Bedeutung für alle *non-contact*-AFM-Messungen. Neben einer Minimierung der elektrostatischen Wechselwirkung, was insbesondere bei Proben mit inhomogener Austrittsarbeit für das stabile Abbilden und die Interpretation der Topographie essentiell ist, wird das AFM damit gleichzeitig um einen chemischen Kontrast, der lokalen Austrittsarbeit, erweitert.

Das Konzept der lokalen Austrittsarbeit wirft neue Fragestellungen auf [175]. Inhomogenitäten in der Austrittsarbeit sind möglicherweise der Schlüssel zum Verständnis vieler Phänomene der Oberflächenphysik. Als Beispiel seien hier die katalytischen Eigenschaften von Oberflächen aufgrund von Stufen und Defekten genannt [35]. Die Stärke der Kelvinsondenkraftmikroskopie liegt hier vor allem in der quantitativen Analyse der Austrittsarbeit und deren Korrelation zur Morphologie. Neben Untersuchungen zur Metallheteroepitaxie sind beispielsweise Experimente zu Inhomogenitäten in den Barrierenhöhen bei Metall-Halbleiterkontakten von grundlegendem Interesse [116]. Auch hier sollte die Kelvinsondenkraftmikroskopie verstärkt mit weiteren UHV-Analysemethoden wie Photoelektronenspektroskopie/mikroskopie kombiniert werden.

Im Bereich der anwendungsorientierten Forschung sind die Schwerpunkte der Kelvinsondenkraftmikroskopie in der Charakterisierung von Feldemissionsbauelementen, neuen ferroelektrischen Speichermedien und vor allem in der Mikroelektronik zu sehen. Ergänzend zu anderen spektroskopischen Rastersondenmethoden, wie Kapazitätsspektroskopie und Kontaktstrommessungen mit einem AFM, wird die Kelvinsondenkraftmikroskopie besonders zur Potentiometrie, zur Bestimmung von Dotierprofilen und zur Defektanalyse in Halbleiterbauelementen eingesetzt werden [58]. Weiterhin werden auch für die Charakterisierung von Quantenstrukturen auf der

Basis von III-V-Halbleitern neue Möglichkeiten eröffnet. Mit einer Kombination von Lichteinstrahlung, angelegter Spannung, tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern können hier grundlegende Fragestellungen zum Potentialverlauf in solchen Strukturen unter verschiedensten Bedingungen untersucht werden.