

# Kapitel 6

## KPFM-Querschnittsuntersuchungen

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die jeweiligen Oberflächen der verwendeten Solarzellen untersucht wurden, werden im Folgenden lateral aufgelöste KPFM-Querschnittsmessungen der Topographie und der Austrittsarbeit der kompletten Solarzellen vorgestellt. Mit Hilfe dieser Messungen ist es möglich, detaillierte Aussagen über den Potentialverlauf quer durch die jeweiligen Heterostruktur zu machen.

In dieser Arbeit wurde erstmals diese KPFM-Analysemethode auf polierten und im Ultrahochvakuum gereinigte Querschnitte von Solarzellen angewendet. Neben den vorgestellten Untersuchungen wurden auch Querschnittsmessungen an Cu- und Ga-reichen  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzellen durchgeführt, die Rückschlüsse auf die besseren Parameter der Cu-arm präparierten Solarzellen ermöglichten. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich zwischen dem Molybdän-Rückkontakt und dem Absorber während des Wachstumsprozesses eine etwa 200 nm dicke  $\text{MoSe}_2$ -Schicht ausbildet. Die verbesserten Solarzellenparameter konnten auf eine optimierte Homogenität des Absorbermaterials bzw. eine Reduzierung von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ -Kristalliten und -Ablagerungen an den Korngrenzen zurückgeführt werden. Die KPFM-Querschnittsmessungen ermöglichten ein detailliertes Studium dieser Effekte [98, 99, 42] und eine Optimierung des Herstellungsprozesses. Desweiteren wurden Querschnittsuntersuchungen an CIGSSe-Solarzellen vor und nach einem Alterungs-Test (vgl. Abschnitt 4.3.2) durchgeführt. Mit Hilfe der entsprechenden KPFM-Querschnittsmessungen konnte gezeigt werden, dass sich durch den Alterungs-Test die Weite der Raumladungszone vergrößert und sich in den Absorber hinein verschiebt [9, 11].

Im Folgenden wird zunächst die Präparation der Querschnitte und die Reinigung der in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen vorgestellt. Mit Hilfe einer Modellstruktur wird eine direkte KPFM-Querschnittsanalyse der drei Fensterschichten durchgeführt, um einen ersten Eindruck bezüglich der Grenzflächeneigenschaften dieser Materialien zu bekommen. Anschließend werden die KPFM-Messungen an den Querschnitten der Solarzellen vorgestellt und anhand von Simulationen der Spitzen-Proben-Wechselwirkung diskutiert.

## 6.1 Präparation der Querschnitte

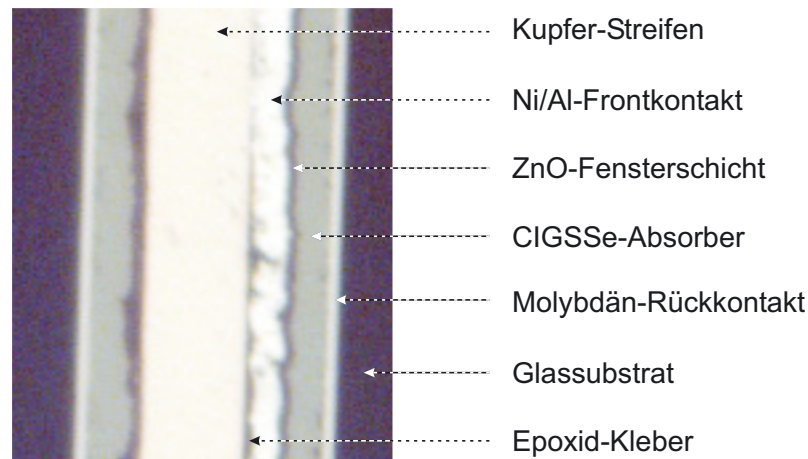
Für die Querschnittsmessungen wurden die drei unterschiedliche Solarzellen mit den folgenden Schichtreihenfolgen verglichen (vgl. auch Tabelle 4.2):

**Mg 30%:** CIGSSe /  $\text{Zn}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{O}$  / ZnO:Ga

**i-ZnO:** CIGSSe / i-ZnO / ZnO:Ga

**CdS:** CIGSSe / CdS / i-ZnO / ZnO:Ga

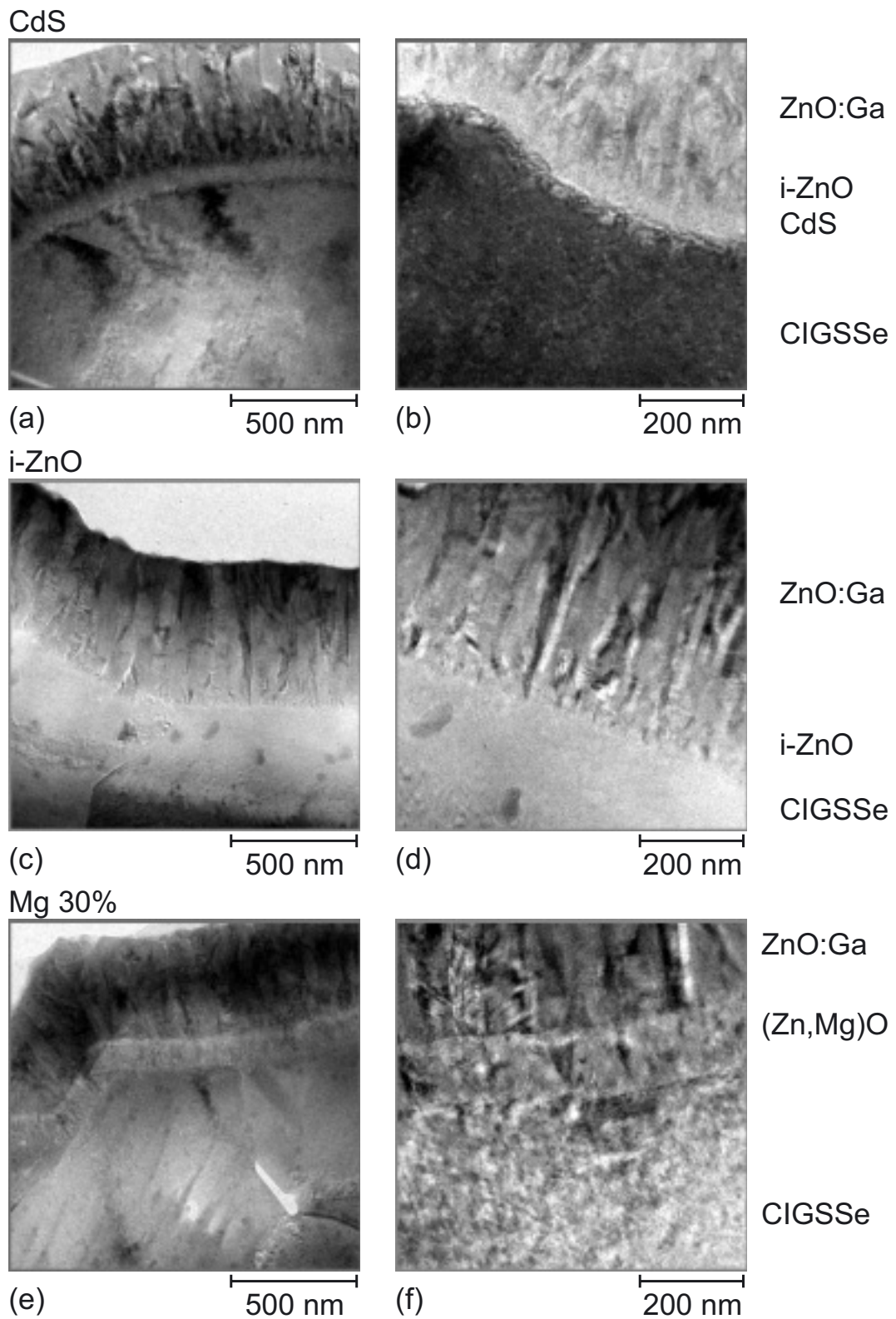
Die IV-Parameter und die Quanteneffizienzen der verwendeten Solarzellen stimmen gut mit den in Tabelle 4.3 vorgestellten Werten überein. Für die Querschnittsmessungen wurden die Solarzellen in Würfel mit einer Kantenlänge von etwa 4 mm zerteilt und mit einem UHV-stabilen Epoxid-Kleber frontseitig zusammengeklebt. Als zusätzliche Referenz für die KPFM-Messungen und zur optimalen Kontaktierung der Solarzellen wurde jeweils, mit Ausnahme des i-ZnO-Querschnitts<sup>1</sup>, ein etwa 5  $\mu\text{m}$  dicker Kupfer-Streifen zwischen den Oberflächen eingeklebt. Eine Seite des Querschnitts wurde sukzessive bis zu einer Rauigkeit von etwa 20 nm poliert.



**Abbildung 6.1:** Licht-mikroskopische Aufnahme der Querschnittspräparation der Mg 30%-Solarzelle. Zwei Teile derselben Solarzelle wurden frontseitig zusammengeklebt, dabei ist auf der rechten Seite zusätzlich ein Teil des Ni/Al-Frontkontakts der Solarzelle zu erkennen. Zur Kontaktierung der Schichten befindet sich in der Mitte ein Kupferstreifen.

Abbildung 6.1 zeigt eine licht-mikroskopische Aufnahme des Mg 30%-Querschnitts. Auf der linken und rechten Seite des Bildes ist das Glassubstrat, der Molybdän-Rückkontakt, der CIGSSe-Absorber und das ZnO-Fenster der verwendeten Solarzelle zu erkennen. Zusätzlich zum Kupfer-Streifen ist in der Mitte ein Ni/Al-Frontkontakt zu erkennen, der direkten Kontakt zum Kupferstreifen hat. Nach dem Polieren wurden die KPFM-Proben in Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und auf den KPFM-Probenträgern mit leitfähigem Epoxid-

<sup>1</sup>Bei der Präparation des i-ZnO-Querschnitts wurden die Solarzellen direkt ohne Kupferstreifen aufeinander geklebt. Der Effekt auf die Messungen wird am Ende des Kapitels diskutiert.



**Abbildung 6.2:** TEM-Übersichts- und Detailaufnahmen der drei verschiedenen Heteroübergänge im Querschnitt. Im unteren Bereich befindet sich jeweils der Absorber und im oberen die ZnO:Ga-Fensterschicht. (a) und (b) sind Aufnahmen des CdS-Querschnitts, (c) und (d) des i-ZnO-Querschnitts und (e) sowie (f) des Mg 30%-Querschnitts.

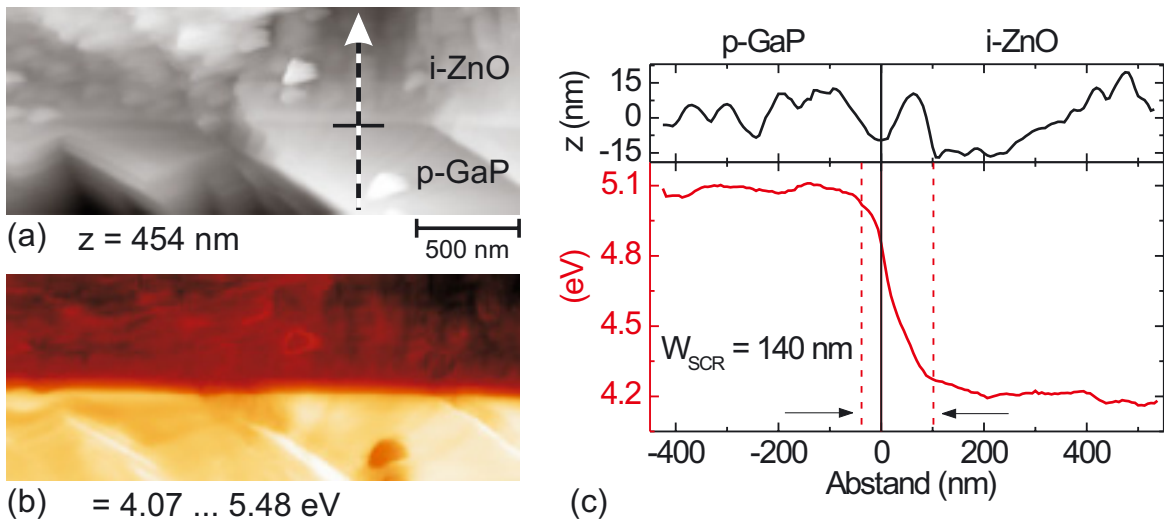
Kleber befestigt. Im UHV wurden die Proben bei 110 °C für 2 – 4 h ausgeheizt. Anschließend wurden die Querschnitte mit den in Abschnitt 5.1 angegebenen Parametern für 15 min mit Argon-Ionen gereinigt. Simultan wurde ein Präparat für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bzw. Energiedispersive-Röntgenanalyse (EDX) hergestellt, indem ein Querschnitt der jeweils gleichen Solarzelle beidseitig poliert und durch Ionensputtern im UHV bis auf eine Dicke von wenigen Nanometern reduziert wurde.

Abbildung 6.2 zeigt jeweils eine Übersichts- und eine Detailaufnahme der TEM-Messungen der drei Querschnitte. Im oberen Teil der Bilder befindet sich die ZnO:Ga-Fensterschicht und im unteren der CIGSSe-Absorber. Abbildungen (a) und (b) zeigen die Aufnahmen des CdS-Querschnitts. Auf dem Absorber ist deutlich die etwa 80 nm dicke Schicht zu erkennen, die mit Hilfe von EDX-Punktmessungen dem CdS zugeordnet werden kann. Zwischen der darauffolgenden i-ZnO und ZnO:Ga-Schicht wurde kein Kontrast in den TEM-Messungen beobachtet. Jedoch konnte in EDX-Messungen ein Ga-freier ZnO-Bereich in Anschluss an die CdS-Schicht festgestellt werden. Gleiches gilt auch für den i-ZnO-Querschnitt, der in Abbildung (c) und (d) gezeigt ist. Die (Zn,Mg)O-Schicht ist deutlich in den TEM-Aufnahmen (Abbildung (e) und (f)) zwischen Absorber und dotiertem Fenster zu erkennen. Sie hat bei der verwendeten Probe in etwa eine Dicke von 140 nm. Diese Messungen werden später in Abschnitt 6.3 zur Bestimmung der Position der einzelnen Schichten herangezogen.

Um einen ersten Eindruck bezüglich der unterschiedlichen TCO-Fensterschichten und der Querschnittspräparation zu bekommen, wurde eine Modellstruktur hergestellt. Diese bestand aus einem einkristallinen p-leitenden GaP:Zn Substrat, auf das i-ZnO,  $\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}$  und ZnO:Ga nacheinander aufgesputtert wurden. Spalten des Substrats im UHV führte zu einer sehr rauen Bruchkante, so dass lediglich eine Messungen des GaP / i-ZnO-Übergangs (vgl. Abbildung 6.3) möglich war. Um die Unterschiede der anderen TCO-Materialien dennoch zu untersuchen, wurde ebenfalls nach dem oben beschriebenen Verfahren eine polierte Querschnittsprobe hergestellt. Nach dem Transfer in das UHV-Analysesystem wurde die Probe durch Heizen (1 h bei 110 °C) und Sputtern mit Argon-Ionen (30 min, 500 V) gereinigt.

## 6.2 Modellstruktur der Fensterschichten

Abbildung 6.3 zeigt die Ergebnisse der KPFM-Messung des im UHV gespaltenen p-GaP / i-ZnO Übergangs. Eine Messung der beiden anderen TCO-Schichten war aufgrund der Rauigkeit zum Rand der Probe nicht möglich. Die experimentell bestimmte Austrittsarbeit des GaP-Substrates beträgt im Mittel  $\Phi = (5.06 \pm 0.07)$  eV und die der i-ZnO-Schicht  $\Phi = (4.23 \pm 0.07)$  eV. Der Wert für i-ZnO stimmt sehr gut mit dem zuvor bestimmten Wert für



**Abbildung 6.3:** KPFM-Messung eines im UHV gespaltenen  $p\text{-GaP} / i\text{-ZnO} / \text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O} / \text{ZnO:Ga}$  Querschnitts. Gleichzeitig gemessen wurden Topographie (a) und Austrittsarbeit (b) des  $p\text{-GaP}/i\text{-ZnO}$  Übergangs. Bedeutung der Bildkontraste: Hell–hoher Wert, Dunkel–niedriger Wert. In (c) sind die Werte der Topographie und der Austrittsarbeit entlang des Pfeiles in (a) dargestellt. Der Abstand  $x = 0$  entspricht der Grenze zwischen den beiden Materialien.

die im UHV transferierte  $i\text{-ZnO}$ -Schicht überein (vgl. Tabelle 5.2).

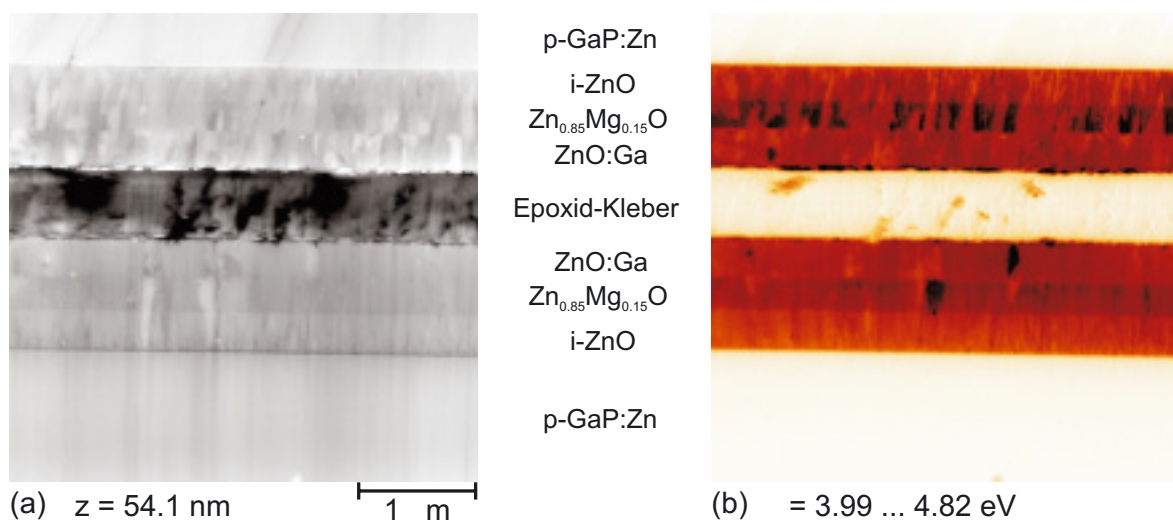
In der Topographie (a) erkennt man in der unteren Hälfte die kristallinen Facetten der GaP-Oberfläche, die scharfe Grenzfläche und dann im oberen Teil die  $i\text{-ZnO}$ -Schicht. In Abbildung 6.3(c) sind die Werte für die Topographie wie auch für die Austrittsarbeit entlang der Linie in (a) dargestellt. Der Abstand bei  $x = 0$  entspricht der Grenze zwischen den beiden Materialien, die anhand der Topographie bestimmt wurde. Sie ist durch die Linie senkrecht zum Pfeil in (a) angedeutet.

Die Differenz der gemessenen Austrittsarbeiten beträgt  $\Delta\Phi = 900$  meV. Aufgrund der  $p$ -Dotierung ( $p \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) und der Bandlücke von GaP ( $E_g = 2.26$  eV) sowie der Eigendotierung von  $i\text{-ZnO}$  ( $n \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) erwartet man an diesem  $p/n$ -Übergang eine Diffusionsspannung von  $V_D \approx 2.0$  eV. Wie im Abschnitt 2.1.1 und 2.4 diskutiert können Defekte und Dipole eine Bandverbiegung induzieren bzw. die Austrittsarbeit verändern. Da die für GaP bestimmte Austrittsarbeit von  $\Phi = (5.06 \pm 0.07)$  eV für eine Probe mit der angegebenen Dotierung zu gering ist [91], reduziert offensichtlich ein Oberflächendipol bzw. eine Oberflächenbandverbiegung die Austrittsarbeit und damit die gemessene Differenz (vgl. Abbildung 2.7).

Aus der Kurve der Austrittsarbeit in Abbildung 6.3(c) lässt sich zusätzlich die Weite der Raumladungszone abschätzen ( $W_{SCR} \approx 140$  nm). Der größere Teil der Raumladungszone

liegt mit  $W_n \approx 100$  nm im Gebiet der i-ZnO Schicht. Dies stimmt gut mit den angegebenen Dotierungen der Materialien überein.

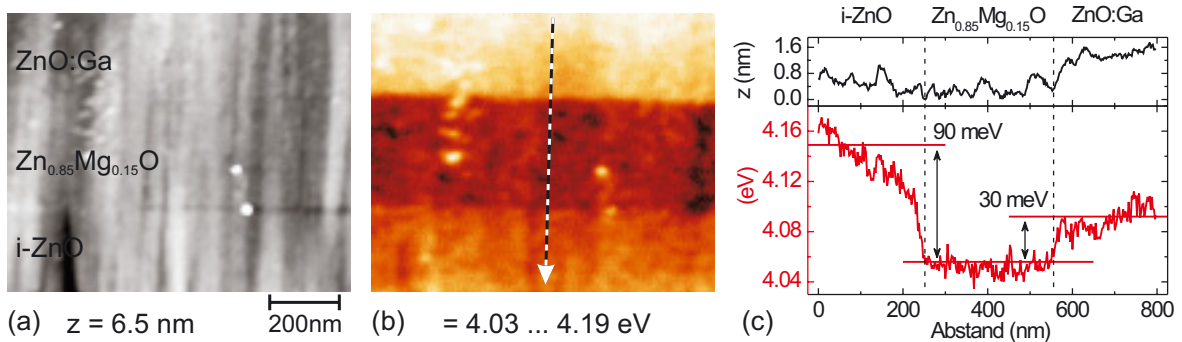
Um die Grenzflächen zwischen den anderen beiden TCO-Materialien im Detail untersuchen zu können, wurde eine Querschnittsprobe hergestellt, poliert und mit Argon-Ionen im UHV gereinigt (siehe Abschnitt 6.1).



**Abbildung 6.4:** KPFM-Übersichtsaufnahme der Topographie (a) und der Austrittsarbeit (b) des polierten p-GaP / i-ZnO /  $\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}$  / ZnO:Ga-Querschnitts nach der Reinigung mit Ar-Ionen. Bedeutung der Bildkontraste: Hell–hoher Wert, Dunkel–niedriger Wert.

Abbildung 6.4 zeigt eine KPFM-Übersichtsaufnahme der Topographie (a) und der simultan gemessenen Austrittsarbeit (b) des polierten Querschnitts. Die Topographie weist im Vergleich zur gespaltenen Probe eine sehr geringe Rauigkeit von  $\Delta z = 54.1$  nm auf (vgl. Abbildung 6.3(a)). Die größten Unebenheiten treten im weichen Epoxid-Kleber auf. Im Bereich der TCO-Materialien erkennt man deren kolumnare Struktur parallel zur Wachstumsrichtung. In der orts aufgelösten Messung der Austrittsarbeit (b) sind die verschiedenen TCO-Schichten deutlich zu unterscheiden. Es fällt auf, dass sich im Vergleich mit der im UHV gespaltenen Probe die Austrittsarbeit des GaP-Substrates ( $\Phi_{p\text{-GaP}} = (4.77 \pm 0.02)$  eV) um etwa 300 meV verringert hat. Durch das Polieren und Reinigen der Probenoberfläche haben sich möglicherweise auf der GaP-Oberfläche durch Adsorbate und Defekte zusätzliche Oberflächenzustände ausgebildet, die die Austrittsarbeit weiter reduzieren. In den stark n-leitenden TCO-Schichten haben diese Zustände einen geringen Einfluss auf die Oberflächenbandverbiegung und damit auf die Austrittsarbeit [110, 168].

In Abbildung 6.5 ist die KPFM-Aufnahme eines kleineren Ausschnittes der drei TCO-Schichten dargestellt. Die Topographie (a) zeigt lediglich die nach dem Polieren verbliebene



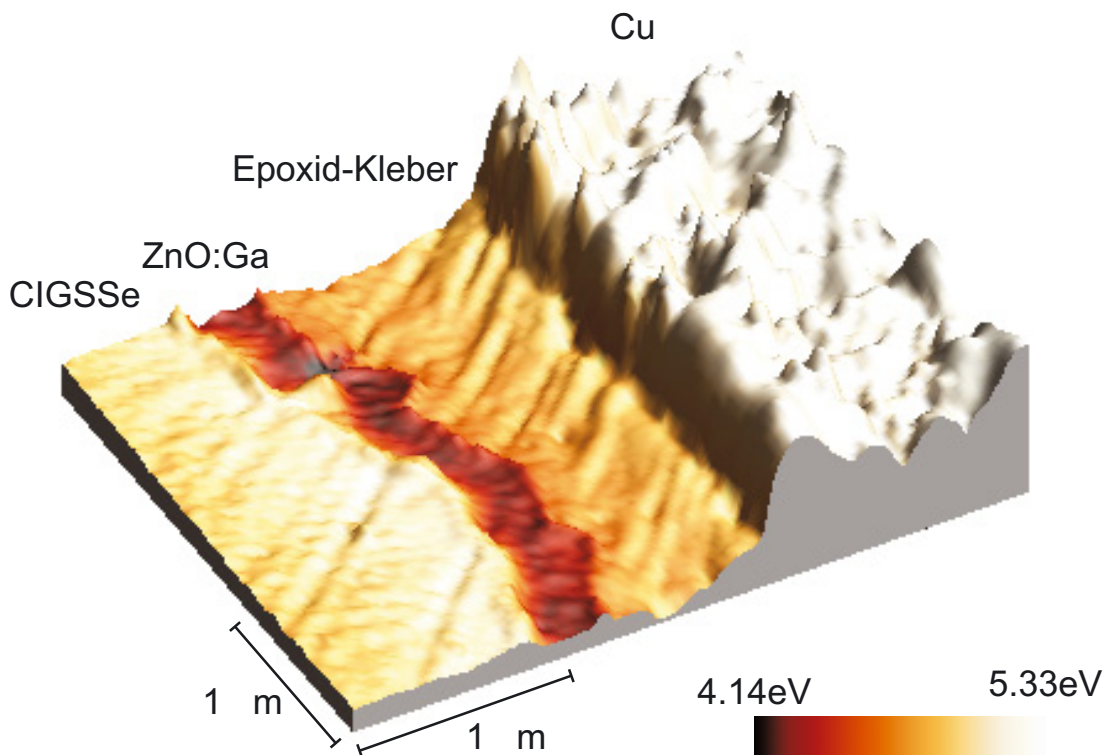
**Abbildung 6.5:** KPFM-Detaillaufnahme der Topographie (a) und der Austrittsarbeit (b) der  $i\text{-ZnO} / \text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O} / \text{ZnO:Ga}$ -Schichten im polierten Querschnitt. Bedeutung der Bildkontraste: Hell–hoher Wert, Dunkel–niedriger Wert. In (c) ist das Profil der Topographie und der Austrittsarbeit entlang der markierten Linie in (b) dargestellt.

Rauigkeit, wohingegen in der Austrittsarbeit (b) die verschiedenen TCO-Schichten deutlich unterscheidbar sind. Abbildung 6.5(c) zeigt das Profil der Topographie und der Austrittsarbeit entlang der in Abbildung 6.5(b) eingezeichneten Linie. Die gemittelte Austrittsarbeiten der jeweiligen Schichten sind  $\Phi_{i\text{-ZnO}} = (4.15 \pm 0.03) \text{ eV}$ ,  $\Phi_{\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}} = (4.06 \pm 0.03) \text{ eV}$  und  $\Phi_{\text{ZnO:Ga}} = (4.09 \pm 0.03) \text{ eV}$ . Diese Werte stimmen sehr gut mit den zuvor bestimmten Werten an den jeweiligen Oberflächen überein (vgl. Tabelle 5.2).

### 6.3 Chakopyrit-Dünnschichtsolarzellen im Querschnitt

Im Folgenden werden die KPFM-Querschnittsuntersuchungen an den in dieser Arbeit behandelten Solarzellen vergleichend gegenübergestellt.

Abbildung 6.6 zeigt eine dreidimensionale Darstellung der Topographie des CdS-Querschnitts. Dem Bild überlagert ist ein gradueller Farbverlauf, der der simultan gemessenen Variation der Austrittsarbeit entspricht. Durch die unterschiedlichen Härten der Materialien entstehen beim Polieren Stufen zwischen den Schichten, so dass diese auch in der Topographie unterschieden werden können. Dies ist besonders deutlich zu sehen in der Stufe zum Kupferstreifen. Die Austrittsarbeit zeigt einen Kontrast von bis zu 1.19 eV zwischen den einzelnen Schichten. Von links nach rechts ist in dieser Übersichtsaufnahme der CIGS-Se-Absorber, die ZnO:Ga-Fensterschicht, der Epoxid-Kleber und der Cu-Streifen zu erkennen. Die CdS-Schicht ( $\approx 60 \text{ nm}$ ) sowie die  $i\text{-ZnO}$ -Schicht ( $\approx 100 \text{ nm}$ ) sind aufgrund der Größe des Ausschnitts von  $3.2 \times 2.5 \mu\text{m}$  nicht eindeutig aufgelöst. Desweiteren sind diagonal im Bild Spuren zu erkennen, die durch das Polieren hervorgerufen wurden. Sie verursachen jedoch keine gravierenden Änderungen der Austrittsarbeit.

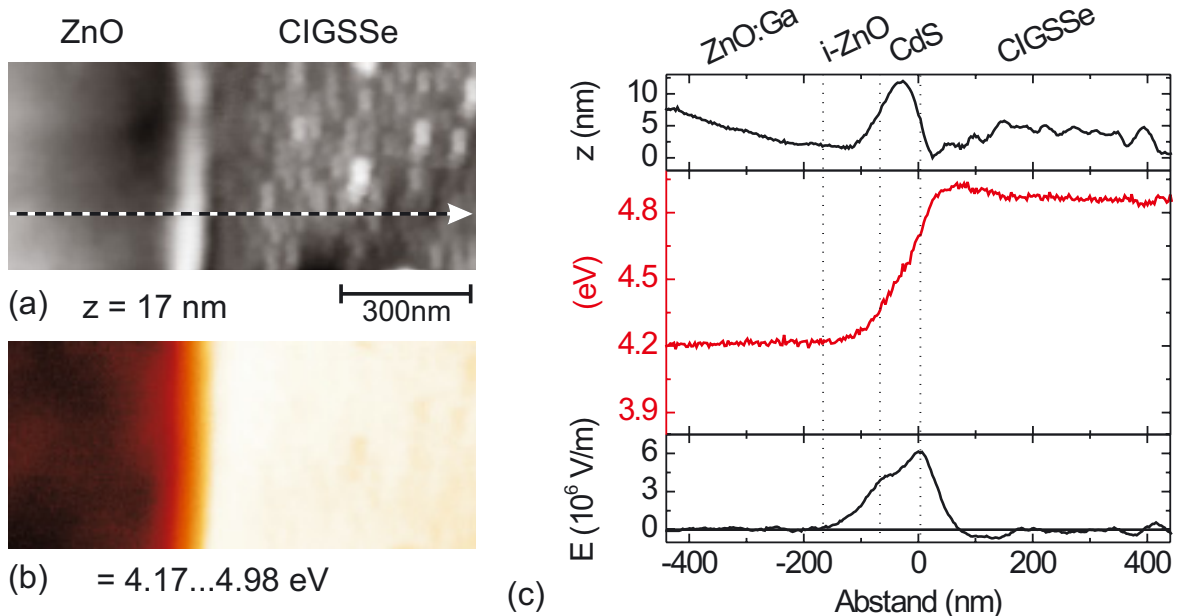


**Abbildung 6.6:** Dreidimensionale KPFM-Abbildung ( $3.2 \times 2.5 \mu\text{m}$ ) der Topographie des CdS-Querschnitts mit Höhenvariationen von  $\Delta z = 159 \text{ nm}$ . Der überlagerte Farbgradient entspricht der simultan gemessenen Variation der Austrittsarbeit  $\Phi = 4.14 - 5.33 \text{ eV}$ . Von links nach rechts sind der Absorber, die ZnO:Ga-Fensterschicht, der Epoxid-Kleber und der Kupferstreifen zu erkennen.

In Abbildung 6.7(a) und (b) sind die Topographie und die Austrittsarbeit der CIGSSe / CdS / i-ZnO / ZnO:Ga-Grenzfläche dieser Probe in einer KPFM-Detailaufnahme dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildungen befindet sich die ZnO:Ga-Schicht mit einer mittleren Austrittsarbeit von  $\Phi = (4.21 \pm 0.04) \text{ eV}$ . Auf der rechten Seite ist der Absorber mit einer Rauigkeit von etwa 5 nm und einer Austrittsarbeit von  $\Phi = (4.87 \pm 0.04) \text{ eV}$  zu erkennen. An der Grenzfläche zwischen beiden Materialien ist eine etwa 60 nm dicke und 10 nm hohe Wulst die mit Hilfe der TEM- und EDX-Messungen (vgl. Abbildung 6.2(a) und (b)) der CdS-Schicht zugeordnet wurde. Die i-ZnO-Schicht konnte weder in der Topographie noch anhand der Austrittsarbeit identifiziert werden.

Im Graphen 6.7(c) sind die Daten entlang des Pfeiles in (a) für die Topographie, die Austrittsarbeit und die elektrische Feldstärke  $E$  dargestellt.  $E$  wurde aus den geglätteten Daten des abgebildeten Potentialverlaufs berechnet. Der absolute Fehler bei dieser Bestimmung liegt bei  $\pm 2 \times 10^6 \text{ V/m}$ . Der Ursprung der Abszisse wurde so gewählt, dass dort die elektri-



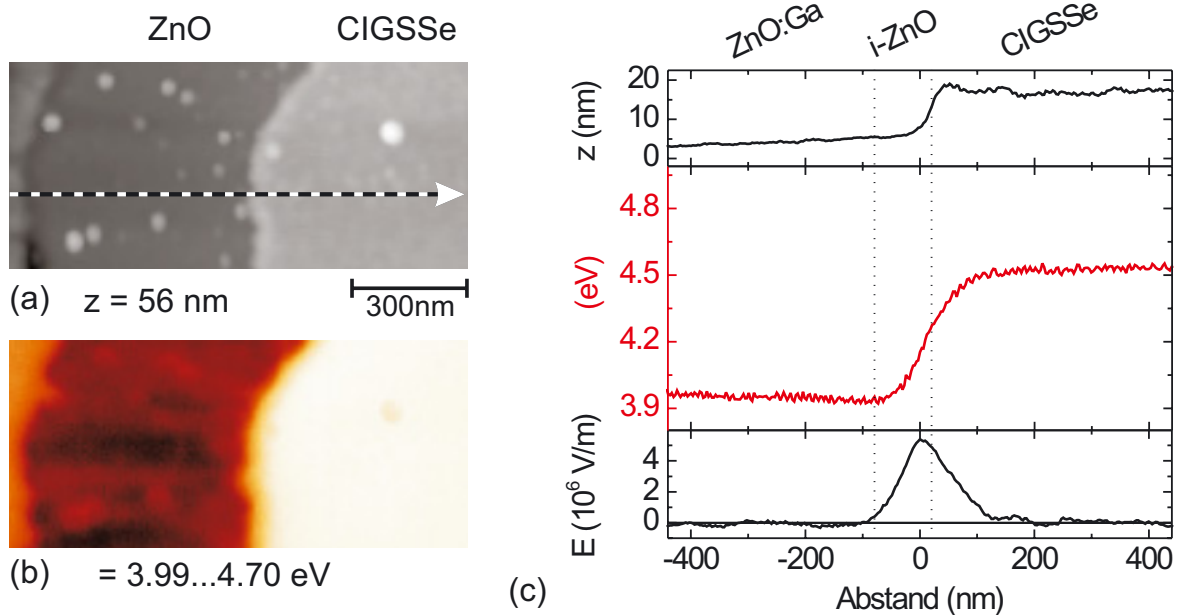


**Abbildung 6.7:** KPFM-Aufnahme des CIGSSe / CdS / i-ZnO / ZnO:Ga-Übergangs, in (a) die Topographie und in (b) die Austrittsarbeit. Bedeutung der Bildkontraste: Hell–hoher Wert, Dunkel–niedriger Wert. In (c) sind die Daten entlang des Pfeiles in (a) aufgetragen, im oberen Teil die Topographie, in der Mitte die Austrittsarbeit und im unteren Bereich die aus dem geglätteten Potentialverlauf berechnete elektrische Feldstärke.

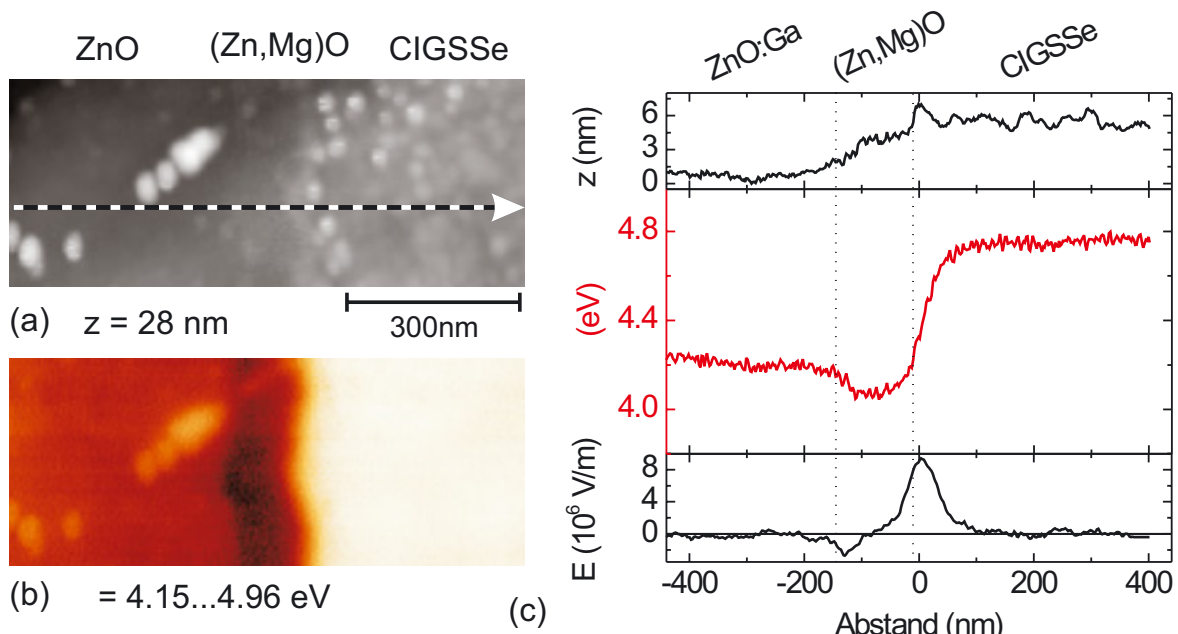
sche Feldstärke maximal ist, sich also dort der elektronische p/n-Übergang befindet.

Zur besseren Übersicht sind die Grenzen zwischen den einzelnen Schichten gestrichelt eingezeichnet. Die Positionen der Materialgrenzen wurden anhand der Topographie (der Wendepunkt des in der Topographie sichtbaren Übergangs wurde als Materialgrenze gewählt) und der jeweiligen Schichtdicken bestimmt. Aus dem Potentialverlauf bzw. der elektrischen Feldstärke lässt sich eine Weite der Raumladungszonen im Absorber von  $W_p = 80 \pm 30$  nm und in der Fensterschicht von  $W_n = 170 \pm 40$  nm bestimmen. Zwischen Absorber und CdS-Schicht ist eine leichte Erhöhung der Austrittsarbeit in einem Bereich von etwa 100 nm zu beobachten. Der p/n-Übergang der Struktur befindet sich genau an der Grenzfläche zwischen dem Absorber und der CdS-Pufferschicht.

In Abbildung 6.8 sind eine vergleichbare KPFM-Aufnahme und die dazugehörigen Profile des i-ZnO-Querschnitts in identischer Anordnung dargestellt. Die mittlere Austrittsarbeit der ZnO:Ga-Schicht beträgt  $\Phi = (4.00 \pm 0.04)$  eV und des Absorbers  $\Phi = (4.52 \pm 0.03)$  eV. Auch wie bei den KPFM-Messungen des CdS-Querschnitts ist auch hier weder in der Topographie noch in der Austrittsarbeit ein Kontrast zu erkennen, der mit der i-ZnO-Schicht korreliert werden kann. Die gestrichelt eingezeichnete Materialgrenze zwischen Absorber und i-ZnO-Schicht wurde bestimmt aus der Lage des Wendepunkts in der Stufe der Topographie.



**Abbildung 6.8:** KPFM-Aufnahme des CIGS/Se / i-ZnO / ZnO:Ga-Übergangs, in (a) die Topographie und in (b) die Austrittsarbeit. Bedeutung der Bildkontraste: Hell–hoher Wert, Dunkel–niedriger Wert. In (c) sind die Daten entlang des Pfeiles in (a) aufgetragen, im oberen Teil die Topographie, in der Mitte die Austrittsarbeit und im unteren Bereich die aus dem geglätteten Potentialverlauf berechnete elektrische Feldstärke.



**Abbildung 6.9:** KPFM-Aufnahme des CIGS/Se / (Zn,Mg)O / ZnO:Ga-Übergangs, in (a) die Topographie und in (b) die Austrittsarbeit. Bedeutung der Bildkontraste: Hell–hoher Wert, Dunkel–niedriger Wert. In (c) sind die Daten entlang des Pfeiles in (a) aufgetragen, im oberen Teil die Topographie, in der Mitte die Austrittsarbeit und im unteren Bereich die aus dem geglätteten Potentialverlauf berechnete elektrische Feldstärke.

Anhand der Schichtdicke der i-ZnO-Schicht von 100 nm wurde die zweite Materialgrenze eingezeichnet.

Aus dem abgebildeten Potentialverlauf lässt sich eine Weite der Raumladungszonen im p-Gebiet von  $W_p = 130 \pm 40$  nm und im n-Gebiet von  $W_n = 100 \pm 30$  nm bestimmen. Im Gegensatz zur CdS-Probe breitet sich jedoch der überwiegende Anteil im Absorber aus. Der p/n-Übergang dieses Querschnitts befindet sich ( $20 \pm 30$ ) nm von der Absorber / i-ZnO Grenzfläche entfernt im Gebiet der i-ZnO-Schicht.

Bei den KPFM-Messungen des Mg 30%-Querschnitts wurde eine deutliche Reduzierung der Austrittsarbeit im Bereich der (Zn,Mg)O-Schicht im Vergleich zum dotierten ZnO:Ga festgestellt. In Abbildung 6.9 ist eine typische Messung des CIGSSe / (Zn,Mg)O / ZnO:Ga-Übergangs dargestellt. Die mittlere Austrittsarbeit der ZnO:Ga-Schicht beträgt  $\Phi = (4.21 \pm 0.06)$  eV und des Absorbers  $\Phi = (4.75 \pm 0.04)$  eV. Die Austrittsarbeit der (Zn,Mg)O-Schicht liegt bei  $\Phi = (4.10 \pm 0.04)$  eV. Im Verlauf des elektrischen Feldes  $E$  sind deutlich beide Materialübergänge zwischen Absorber und (Zn,Mg)O sowie zwischen (Zn,Mg)O und ZnO:Ga zu erkennen. Die Materialgrenzen wurden auch hier anhand der Stufe der Topographie zum Absorber und der Schichtdicke der (Zn,Mg)O-Schicht von 140 nm (vgl. TEM-Messungen in Abbildung 6.2) bestimmt. Die Raumladungszone des (Zn,Mg)O / Absorber-Übergangs breitet sich mit  $W_p = 100 \pm 40$  nm und  $W_n = 130 \pm 40$  nm hauptsächlich im p-Gebiet aus. Der p/n-Übergang, also das Maximum des elektrischen Feldes, ist bei dieser Querschnittsprobe um ( $10 \pm 30$ ) nm in den Absorber hinein verschoben.

Alle drei Querschnitte wurden ebenfalls unter Beleuchtung mit einer Laserdiode (675 nm, 70 mW/cm<sup>2</sup>) gemessen. In keiner der Messungen wurde eine Veränderung der Austrittsarbeit der einzelnen Schichten festgestellt.

**Tabelle 6.1:** Mittlere Austrittsarbeit der jeweiligen Schichten und Raumladungszonenweite ( $W_{n,p}$ ) im n- und p-Gebiet; bestimmt aus den KPFM-Querschnittsmessungen dargestellt in Abbildung 6.7–6.9.

Querschnitt	$\Phi_{\text{CIGSSe}}$ (eV)	$\Phi_{(\text{Zn,Mg})\text{O}}$ (eV)	$\Phi_{\text{ZnO:Ga}}$ (eV)	$W_p$ (nm)	$W_n$ (nm)
CdS	$4.87 \pm 0.05$	–	$4.21 \pm 0.04$	$80 \pm 30$	$170 \pm 40$
i-ZnO	$4.52 \pm 0.03$	–	$4.00 \pm 0.04$	$130 \pm 40$	$100 \pm 30$
Mg 30%	$4.75 \pm 0.04$	$4.10 \pm 0.04$	$4.21 \pm 0.06$	$100 \pm 40$	$70 \pm 40$

Die wesentlichen aus den Abbildungen ermittelten Werte sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Bei der Untersuchung des CdS-Querschnitts hat sich gezeigt, dass sich die Raumladungszone zu einem großen Teil nicht im Absorber ausbreitet. Wie in Abschnitt 2.2.2 diskutiert erwartet man für den Heteroübergang der CdS-Solarzelle eine Verschiebung des elektronischen p/n-Übergangs in den Absorber und aufgrund der Dotierungen hauptsächlich eine

Ausbreitung der Raumladungszone in den Absorber hinein. Auch sollte eigentlich das Potential graduell in der CdS-Schicht abfallen und in der relativ hoch dotierten i-ZnO-Schicht nur eine geringe Bandverbiegung induzieren. Der am CdS-Querschnitt gemessene Potentialverlauf entspricht also nicht den Erwartungen, die man aufgrund der guten Solarzellenparameter (Tabelle 4.3) hat, so dass man annehmen muss, dass sich der CIGSSe / CdS / i-ZnO-Übergang durch das Polieren, das Reinigen in Lösungsmitteln und das Ausheizen im UHV verändert hat. Es ist bekannt, dass sich besonders die CdS / CIGSSe-Grenzfläche unter Einwirkung von thermischen und chemischen Einwirkungen stark verändert [134, 136, 151]. Eine mögliche Erklärung der beobachteten Effekte ist eine Ansammlung von positiven Grenzflächenladungen an der CdS / CIGSSe-Grenzfläche. Damit könnte qualitativ der Verlauf des elektrischen Feldes und die Position des p/n-Übergangs an der Grenzfläche erklärt werden.

Bei den beiden CdS-freien Querschnitten breitet sich der größere Teil der Raumladungszone im Absorber aus. Nach Gleichung 2.11 berechnet man mit den in Tabelle 4.3 angegebenen Werten eine Löcher-Ladungsträgerdichte im Bereich von  $p \approx 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  für den CIGSSe-Absorber. Für die i-ZnO- bzw. (Zn,Mg)O-Schichten bestimmt man eine geringfügig größere Elektronen-Ladungsträgerdichte  $n \approx 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  aufgrund der kleineren Raumladungszone.

Für beide Querschnitte unterscheidet sich die Position des elektronischen p/n-Übergangs zwischen dem Absorber und der TCO-Schicht nur marginal. Für den Mg 30%-Querschnitt ist der Übergang um etwa 30 nm in Richtung des Absorbers verschoben. Dies ist möglicherweise ein Hinweis darauf, dass die Verwendung von (Zn,Mg)O die Inversion im Absorber vergrößert, also der p/n-Übergang weiter in den Absorber hinein verschoben wird. Die dadurch induzierte Reduzierung der Barrierenhöhe zwischen Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum (vgl. Abschnitt 4.2) an der Absorber / Fenster-Grenzfläche könnte dann die verbesserten Solarzellenparameter (vgl. Tabelle 4.3) der Mg 30%-Solarzelle erklären.

Ein Vergleich der Austrittsarbeiten (vgl. Tabelle 6.1) der drei Querschnitte zeigt, dass für den i-ZnO-Querschnitt die Werte aller Schichten um etwa 200 meV geringer sind als für die Mg 30%- bzw. CdS-Probe. Desweiteren liegt für die beiden zuletzt genannten Proben die Austrittsarbeit des CIGSSe-Absorbers um 250 – 350 meV unterhalb der Werte, die in den Oberflächenmessungen bestimmt wurden (Tabelle 5.2). Die Austrittsarbeit der ZnO:Ga-Schicht liegt dagegen leicht oberhalb dieser Werte.

Im Folgenden wird gezeigt, dass die Unterschiede in den Austrittsarbeiten keine Effekte sind, die auf eine Oberflächenbandverbiegung (vgl. Abschnitt 2.4) zurückzuführen sind, sondern durch das Messprinzip bzw. die verwendeten Strukturen bedingt sind.

Einen ersten Hinweis auf eine zu vernachlässigende Oberflächenbandverbiegung liefern die Messungen unter Beleuchtung (nicht abgebildet), die im Vergleich mit den unbeleuchteten

teten Messungen (Abbildung 6.7–6.9) keine Veränderung der Austrittsarbeit gezeigt haben. Eine solche Veränderung wäre aber zu erwarten, wenn durch Generation von Ladungsträgern und die Ausbildung einer Photospannung die Bandverbiegung in der Solarzelle reduziert wird und zusätzlich auch eine Bandverbiegung an der Oberfläche minimiert wird (vgl. Abschnitt 2.4). Da die verwendeten Heterosolarzellen kurzgeschlossen waren, ist aus dem beobachteten Verhalten unter Beleuchtung zu schließen, dass entweder eine Oberflächenbandverbiegung vernachlässigt werden kann oder die Fermi-Energie an der Oberfläche durch eine große Anzahl von Zuständen gepinnt ist.

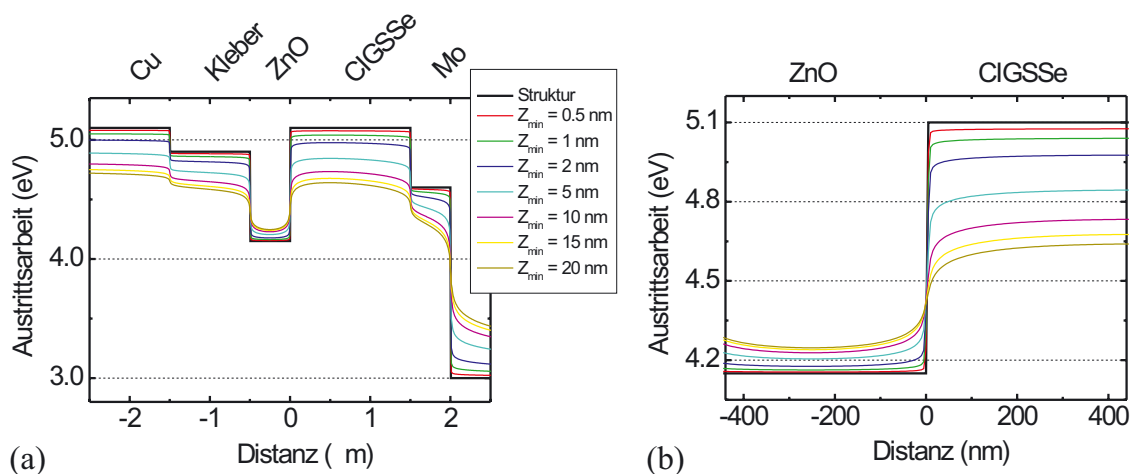
## 6.4 Simulation der Spitzen-Proben-Wechselwirkung

In Abschnitt 3.1.6 wurde eine Möglichkeit vorgestellt, die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe zu simulieren, um damit mögliche Einflüsse der Spitzengeometrie und der Probenstruktur auf die Messergebnisse zu untersuchen. Zur Simulation der hier verwendeten Querschnitte wurde eine vereinfachte symmetrische Struktur bestehend aus Glas<sup>2</sup> (3 eV), Molybdän ( $\Phi = 4.6$  eV), CIGSSe ( $\Phi = 5.12$  eV), ZnO ( $\Phi = 4.15$  eV), Epoxid-Kleber ( $\Phi = 4.9$  eV) und in der Mitte Kupfer ( $\Phi = 5.2$  eV) sowie eine konisch zulaufende Spitze mit einem Radius von  $R = 10$  nm und einem halben Öffnungswinkel von  $\beta = 20^\circ$  verwendet. Die Austrittsarbeiten wurden aus der Literatur [91] bzw. aus den KPFM-Oberflächen- und Querschnittsmessungen (Tabelle 5.3 und 6.1) entnommen. An den jeweiligen Grenzflächen wurde ein abrupter Übergang im Potentialverlauf angenommen.

In Abbildung 6.10(a) ist sowohl ein Teil der für die Simulation verwendeten Struktur als auch der simulierte Potentialverlauf für verschiedene Spitzen-Proben-Abstände aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass durch den relativ großen Potentialunterschied zwischen den Schichten und dem Glassubstrat die Potentialdifferenzen zwischen den Schichten mit zunehmendem Spitzen-Proben-Abstand reduziert werden. Die Austrittsarbeit der ZnO-Schicht wird durch die umliegenden Schichten beeinflusst. Sie ist im Vergleich zu alle anderen Schichten, für die wesentlich kleinere Werte bestimmt werden, leicht erhöht. Mit anderen Worten, mit zunehmendem Spitzen-Proben-Abstand wird durch den Einfluss der Spitzengeometrie ein Mittelwert der Struktur gebildet. Bei geringen Spitzen-Proben-Abständen  $z_{min}$  steigt der Beitrag des vordersten Teils der Spitze überproportional an, so dass die Auflösung durch den Spitzenradius bestimmt wird.

Die in Abbildungen 6.7-6.9 dargestellten Messungen wurden bei einer Frequenzverschiebung von  $-10$  bis  $-12$  Hz aufgenommen, was einem minimalem Spitzen-Proben-Abstand von ungefähr  $z_{min} = 1 - 5$  nm bei den hier verwendeten Cantilevern entspricht.

<sup>2</sup>In den Querschnittsmessungen wurde typischerweise auf dem Glas-Substrat eine Austrittsarbeit von 2 – 4 eV gemessen.



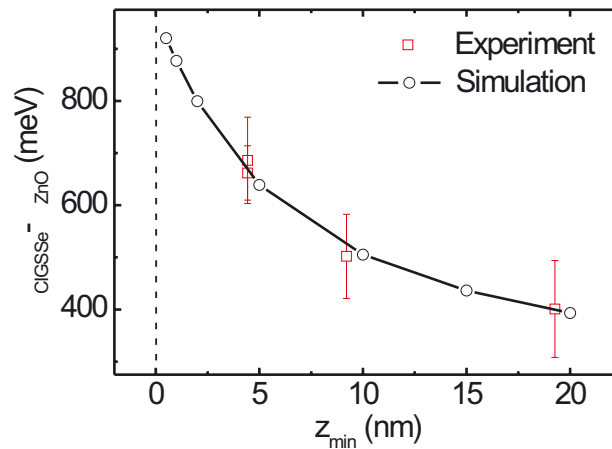
**Abbildung 6.10:** (a) Simulation der mittels KPFM gemessenen Austrittsarbeit für einen Solarzellen-Querschnitt nach dem im Abschnitt 3.1.6 vorgestellten Modell in Abhängigkeit vom minimalen Spitzen-Proben-Abstand  $z_{min}$ . (b) Vergrößerung des Bereiches der Grenzfläche zwischen Fensterschicht und Absorber.

Damit lässt sich die reduzierte Austrittsarbeit des CIGSSe-Absorbers und der leicht erhöhte Wert der ZnO:Ga-Schicht in den Querschnittsmessungen auf einen Mittelungseffekt des Cantilevers zurückzuführen.

Der i-ZnO-Querschnitt wurde, wie anfangs erwähnt, ohne Cu-Streifen präpariert, so dass der Mittelungseffekt bei dieser Probe aufgrund des reduzierten Abstandes zwischen den Glassubstraten wesentlich deutlicher auftreten sollte. Dadurch nimmt der Einfluss des im Vergleich zu den untersuchten Schichten wesentlich geringeren Potentials der Glassubstrate zu. Simulationen der so veränderten Struktur (nicht dargestellt) zeigen im Vergleich zu der Struktur mit Kupferstreifen eine deutliche Reduzierung der Austrittsarbeiten aller Schichten, eingenommen der ZnO-Schicht.

In Abbildung 6.10(b) ist ein vergrößerter Ausschnitt der Simulation an der Grenzfläche zwischen Fensterschicht und Absorber dargestellt. Aus dem Potentialverläufen ist zu entnehmen, dass in den Simulationen mit zunehmendem Abstand der als abrupt angenommene Potentialverlauf durch den Mittelungseffekt des Cantilevers aufgeweitet wird. Bei den experimentell verwendeten Spitzen-Proben-Abständen liegt die Aufweitung bei etwa 20 nm. Dies stellt eine zusätzliche Fehlerquelle in der Bestimmung der Weite der Raumladungszone dar. Der angegebene Wert von 20 nm wurde bei der Bestimmung des Fehlers von  $W_{p,n}$  in Tabelle 6.1 berücksichtigt.

Eine wesentliche Größe zur Charakterisierung von Heterosolarzellen ist die Diffusionsspannung  $V_D$  (vgl. Abschnitt 2.2.2). Unter Vernachlässigung von Grenzflächendipolen kann  $V_D$  direkt aus dem Potentialverlauf der Heterostruktur bestimmt werden, al-



**Abbildung 6.11:** Differenz der Austrittsarbeiten des Absorbers und der Fensterschicht in Abhängigkeit des minimalen Spitzen-Proben-Abstandes. Einerseits sind die Werte aus den Simulationen (vgl. Abbildung 6.10) und andererseits die experimentell mit einem PtIr-Cantilever ermittelten Differenzen des CdS-Querschnitts dargestellt.

so direkt aus der Potentialdifferenz zwischen Absorber und Fensterschicht der KPFM-Querschnittsmessungen.

In Abbildung 6.11 ist die aus den Simulationen (Abbildung 6.10) entnommene Potentialdifferenz zwischen Absorber und Fensterschicht in Abhängigkeit des Spitzen-Proben-Abstandes  $z_{\min}$  dargestellt. Zusätzlich sind experimentell bestimmte Werte aus den KPFM-Messungen des CdS-Querschnitts eingetragen. Die bei den Messungen eingestellte Frequenzverschiebung wurde durch den in Abbildung 3.2 dargestellten Zusammenhang zwischen Frequenzverschiebung und Spitzen-Proben-Abstand kalibriert. Die experimentellen Werte liegen in sehr guter Übereinstimmung mit der Simulation und zeigen, dass nur im Grenzfall sehr kleiner Spitzen-Proben-Abstände die Diffusionsspannung des untersuchten Übergangs bestimmt werden kann. Aufgrund der Rauigkeit der Oberflächen sind Messungen mit den verwendeten Cantilevern bei geringeren Abständen nicht möglich. Die gemessenen Potentialdifferenzen können unter den angegebenen Voraussetzungen als Minimum für die tatsächliche Diffusionsspannung angesehen werden. Aus der Simulation lässt sich die Diffusionsspannung zu  $V_D = 900 - 1000$  mV abschätzen.

## 6.5 Zusammenfassung der Querschnittsmessungen

KPFM-Querschnittsmessungen ermöglichen die direkte Messung des Potentialverlaufs von Heterostrukturen im Nanometerbereich. In diesem Kapitel wurden die Präparation der Querschnittsproben beschrieben und die KPFM-Querschnittsmessungen an einer Modellstruktur

der TCO-Fensterschichten und den Mg 30%-, i-ZnO- und CdS-Solarzellen vorgestellt. In Übereinstimmung mit den KPFM-Oberflächenmessungen (vgl. Tabelle 5.3) wurde für die (Zn,Mg)O-Schicht eine geringere Austrittsarbeit als für die ZnO:Ga- und die i-ZnO-Schicht bestimmt. In Simulationen der Spitzen-Proben-Wechselwirkung konnte gezeigt werden, dass bereits relativ einfache Annahmen zur Probenstruktur und Cantilevergeometrie ausreichen, um die KPFM-Messungen sehr gut zu beschreiben.