Rastertunnelspektroskopie an polykristallinen $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$-Dünnschichtsolarzellen

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

vorgelegt von
Ulrich Herber
aus Fulda

Würzburg 2006

Eingereicht bei der Fakultät für Physik und Astronomie am 11.9.2006

Gutachter der Dissertation:

1. Prof. Dr. E. Umbach

2. Prof. Dr. R. Matzdorf

Prüfer der mündlichen Prüfung:

1. Prof. Dr. E. Umbach

2. Prof. Dr. G. Reents

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.2006

Promotionsurkunde ausgehändigt am:

Zusammenfassung

Solarzellen werden in den kommenden Jahren zunehmende Bedeutung für die Energiewirtschaft erlangen. Eine Steigerung des Wirkungsgrads von einigen Zehntel Prozent ist sowohl bei den ausgereiften Zellen auf Siliziumbasis, wie auch bei den neuen Dünnschichtsolarzellen ein großer Fortschritt. Daher ist es verständlich, daß die bisher im wesentlichen empirische Verbesserung der Absorber zunehmend durch grundlagenorientierte Forschung unterstützt wird. Zudem rückt die in-situ-Kontrolle der Prozessierung stärker in den Vordergrund.
Bei dem hier untersuchten multinären System $Cu(In, Ga)Se_2$ stellt sich ob seiner polykristallinen Struktur zudem die Frage nach der lateralen Homogenität der elektrischen Eigenschaften. Mit der verwendeten Meßmethode, einer photounterstützten Rastertunnelspektroskopie, können Inhomogenitäten in der Oberflächenphotospannung (SPV) und im Photoinduzierten Tunnelstrom (PITC) nachgewiesen werden.

Die Messung von PITC und SPV ist dann schnell durchzuführen und damit für Reihenuntersuchungen geeignet, wenn Modulationsverfahren verwendet werden. Modulationen der Biasspannung und/oder der Beleuchtung wurden in der Tunnelspektroskopie bereits auf eine ganze Anzahl von Materialsystemen angewendet. Dabei auftretende, über die Kapazität zwischen Tunnelspitze und Probe einkoppelnde störende Signalbeiträge sind ein bekanntes Problem. Eine mögliche Lösung bietet die elektronische Kompensation durch eine entsprechende Schaltung. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, ist der Ansatz sehr gut geeignet, die durch Biasmodulation erzeugte Streukomponente zu unterdrücken. Wird dagegen die einfallende Beleuchtung moduliert, erfolgt die Kompensation nur unvollständig. Ein besonderes Problem bereitet dies, wenn beide Modulationen kombiniert werden.
Der Unterschied zwischen beiden Modulationen liegt darin, daß sich das Spitze-Probe-System im Fall der Spannungsmodulation wie ein klassischer Kondensator verhält und das Streusignal daher unabhängig von der Art der Probe ist. Bei Lichtmodulation ist im Ersatzschaltbild dagegen die unter der Probenoberfläche befindliche Stromquelle zu berücksichtigen. Sie führt dazu, daß sich das Streusignal von Probe zu Probe, und sogar von einem Präparationszustand zum nächsten, deutlich unterscheidet. Daher ist es angebracht, das Streusignal separat zu messen und anschließend analytisch zu kompensieren. Wie aus der vorliegenden Arbeit hervorgeht, ist dabei die Abhängigkeit des Streusignals vom Spitze-Probe-Abstand unbedingt zu berücksichtigen.

Nach der Etablierung und eingehenden Analyse des Verfahrens im ersten Teil folgt im zweiten Teil der Arbeit dessen Anwendung auf eine Reihe von unterschiedlichen CIGS-Proben. Dabei wird deutlich, daß die bereits angesprochenen Inhomogenitäten im PITC-Signal eine immanente Eigenschaft dieser (und vermutlich aller) polykristallinen Halbleitersysteme sind.
Neben den lateralen Unterschieden in der Stromamplitude lassen sich auch Inhomogenitäten in der komplexen Phase des Photostroms nachweisen. Wie sich herausstellt, sind daraus aber wegen der dominierenden Admittanz der Tunnellücke keine Rückschlüsse auf die beteiligte Kapazität der Raumladungszone zu ziehen.
Dagegen ist es möglich, durch die Untersuchung einer größeren Zahl von Stellen auf einer Probe eine Statistik der Flächenhäufigkeit des PITC zu erstellen. Wird diese Verteilung durch eine exponentiell abfallende Häufigkeit beschrieben, weist dies auf eine übergroße Dichte an „schwachen“ Dioden hin; bei einer kleinen Zahl schwacher Dioden zeigt die Verteilung ein deutliches Maximum bei höheren Photoströmen.
Korngrenzen sind für die elektronischen Eigenschaften polykristalliner Systeme wichtig, ihre Struktur allerdings unbekannt. Aus dem Forschungsgebiet der ebenfalls polykristallinen CdS/CdTe-Solarzellen kommt die Vorstellung, daß die Korngrenzen bevorzugte Transportpfade der Ladungsträger darstellen; sie wird inzwischen auch für CIGS-Zellen diskutiert. Hunderte von untersuchten Probenstellen können diese Theorie jedoch nicht unterstützen. Nur in einer äußerst geringen Zahl von Fällen zeigen Korngrenzen einen deutlich höheren Photostrom im Vergleich zu den umgebenden Kornflächen. Desweiteren werden die abrupten lateralen Änderungen im PITC-Signal als nicht passivierte Korngrenzen interpretiert, die Transportbarrieren für die Minoritätsladungsträger bilden. Umgekehrt begünstigen passivierte Korngrenzen das Angleichen der elektronischen Eigenschaften benachbarter Körner.
Verfolgt man die PITC-Werte über einen längeren Zeitraum hinweg, lassen sich metastabile Effekte beobachten. Das Abklingen des Photostroms wird durch den Einfang von Minoritätsladungsträgern in tiefen Störstellen erklärt.
Vergleicht man die erhaltenen PITC-Werte mit dem makroskopischen Kurzschlußstrom der Zellen, kann man die erhoffte Korrelation nicht nachweisen. Wie sich herausstellt, haben die zur Vorbereitung für die STM-Messungen nötigen Präparationsschritte starke Auswirkung auf die Meßergebnisse. Aus dieser Sicht wäre eine in-situ-Messung wünschenswert. Daher schließen einige Gedanken hinsichtlich der Realisierung der Meßmethode zur in-situ-Qualitätskontrolle in der Solarzellenherstellung die Arbeit ab.

Summary

Solar cells will gain increasing relevance in energy industry within the next years. An enhancement in efficiency about tenths of percent is a great achievement for sophisticated silicon-based as well as for thin film solar cells. Therefore it is comprehensible that the improvement, hitherto mostly based on empirical methods, is increasingly backed by fundamental investigations. Moreover, in-situ process monitoring comes to the fore.
In case of the investigated multinary $Cu(In, Ga)Se_2$ system with its polycrystalline structure, the question for the lateral homogeneity of its electronic properties arises. By means of the here presented method, a photo-assisted tunneling spectroscopy, such lateral inhomogeneities of the Surface Photo Voltage (SPV) and the Photo-Induced Tunneling Current (PITC) are to be detected.

The investigation of PITC and SPV can be achieved swiftly, and therefore may qualify the technique for industrial usage, if modulation techniques are used. Modulations of the bias voltage and/or the illumination intensity have been applied to a greater number of materials in tunneling spectroscopy. Within these field, disturbing current contributions, coupled via the tip-sample-capacitance, is a known problem. Electronic compensation by using an appropriate compensating circuit is a possible solution. As will be shown in this work, such procedure is very adequate to compensate stray signals generated by bias modulation. On the contrary it is not sufficient to suppress disturbing currents caused by modulated illumination. A particular problem arises if both modulations are combined.
Hence the two cases of modulation have to be distinguished. For bias modulation the tip-sample-system acts as a classical capacitor, which results in a stray signal independent of the nature of the investigated sample. When light modulation is concerned, the sub-surface current source has to be regarded within the equivalent circuit. This leads to a stray signal varying from one sample to the other; it even varies for different preparations of a single sample. Therefore it is advisable to detect the stray signal separately and subtract it analytically. As corroborated by this work, the dependence of the stray signals amplitude on the tip-sample-distance has to be taken into account.

After the introduction and careful analysis of our technique in the first part the second part of the thesis deals with its application to a series of different CIGS samples. What becomes apparent is the aforementioned inhomogeneities in PITC signal to be an immanent property of these (and literally all) polycrystalline semiconductor systems.

Besides lateral variations in the photocurrent amplitude, also inhomogeneities within its complex phase can be demonstrated. As becomes clear, it is impossible to draw conclusions about the participating capacity of the depletion region because of the dominating admittance of the tunneling junction.
However, it is possible to gain a statistical distribution of the PITC by investigating a large number of positions on the sample. If the distribution is characterised by an exponential decay, this alludes to a supercritical density of weak diodes in the investigated absorber. For small numbers of weak diodes, the distribution exhibits a distinct maximum at higher photocurrents.
Grain boundaries are of great importance for the electronic properties of polycrystalline systems, but their structure is unknown. From the field of CdS/CdTe solar cells originates the idea of such grain boundaries to be prominent conduction paths for charge carriers. In the meantime this idea is discussed in the CIGS community as well. With hundreds of investigated positions on various samples, this theory cannot be supported. Only in very few cases grain boundaries contribute an enhanced current with respect to the surrounding grain surfaces. In addition, we interpret abrupt lateral changes in PITC as non-passivated grain boundaries, forming transport barriers for minority charge carriers. Conversely, passivated grain boundaries promote the assimilation of electronic properties of neighbouring grains.
Metastable effects are observed by tracking PITC values over a longer period of time. The decay of the photocurrent is explained by the trapping of minority charge carriers in deep defect states.
Comparing PITC data with the macroscopical short-circuit current of a solar cells, a correlation between the results cannot be proofed. Detailed investigations reveal that essential preparation steps for STM performance strongly affect the results. Taking this into account, in-situ measurements are seem to be mandatory. Therefore some suggestions concerning the realisation of PITC in-situ quality control of solar cell fabrication will be outlined.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **3**

2 Solarzellen **5**

3 CIGSSe-Dünnschichtsolarzellen **9**
3.1 Herstellung 11
3.2 Bandverlauf 12
3.3 Berücksichtigung der Polykristallinität 14

4 Rastertunnelmikroskopie **17**
4.1 Historisches 17
4.1.1 Semiklassische Beschreibung 17
4.1.2 Quantenmechanische Beschreibung 18
4.1.3 Experimentelle Umsetzung 20
4.2 Aufbau 21
4.3 Betriebsmodi des STM 21
4.3.1 Rastern bei konstantem Strom 21
4.3.2 Rastern bei konstanter Höhe 23
4.3.3 Tunnelspektroskopie 23
4.3.4 Current Imaging Tunneling Spectroscopy 24

5 RTM und elektromagnetische Strahlung **27**
5.1 Photonenemission aus der Tunnellücke 27
5.2 Gleichrichtung und Frequenzmischung 28
5.3 Thermische Effekte 28
5.4 Photovoltaische Effekte 29

6 Messung der SPV **33**
6.1 Überblick über unterschiedliche Messmethoden 33
6.2 Einflüsse der Spitze 35
6.2.1 Elektrisches Feld 36
6.2.2 Tunnelstrom 36
6.3 Kapazitive Einflüsse 37

7 Meßmethoden mit hoher Ortsauflösung 41
7.1 Ionenstrahlmethoden . . . 41
7.1.1 Secondary Ion Mass Spectroscopy . . . 41
7.2 Elektronenstrahlmethoden . . . 42
7.2.1 Secondary Electron Microscopy . . . 42
7.2.2 Kathodolumineszenz . . . 43
7.2.3 Elektronen-/Licht-induzierte Ströme . . . 43
7.2.4 Energiedispersive Analyse von Röntgenstrahlen . . . 44
7.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie . . . 44
7.3 Mikrospektroskopie . . . 44
7.4 Rastersondenmethoden . . . 46
7.4.1 Scanning Near-Field Optical Microscopy . . . 46
7.4.2 Charge Injection Spectroscopy . . . 46
7.4.3 Scanning Capacitance Microscopy . . . 47
7.4.4 Kelvin Probe Force Microscopy . . . 47
7.4.5 Conductive-Probe Atomic Force Microscopy . . . 48
7.5 Modellierungen polykristalliner Absorber . . . 48

8 Experimenteller Aufbau 51
8.1 Rastertunnelmikroskop . . . 51
8.2 Optik . . . 52
8.3 Modulationstechniken . . . 53
8.3.1 Lichtmodulation . . . 53
8.3.2 Biasmodulation . . . 53
8.4 Probenpräparation . . . 53
8.5 Liste der untersuchten Proben . . . 55

9 Untersuchung der Streukapazität 57
9.1 Kompensation bei Modulation der Biasspannung . . . 58
9.1.1 Justierung der Kompensationsschaltung . . . 58
9.2 Kompensation bei Modulation der Lichteinstrahlung . . . 60
9.2.1 Streuanteil für unterschiedliche Proben . . . 61
9.2.2 Abstandsabhängigkeit des Streusignals . . . 64
9.2.3 Analytische Kompensation . . . 66
9.3 Diskussion . . . 69

10 Messungen an CIGSSe 73
10.1 Messung des PITC . . . 73
10.1.1 Individuelle Phasen . . . 73
10.1.2 Qualitätsprüfung der CIS-Absorber . . . 79
10.1.3 Korngrenzen in CIGS-Absorbern . . . 82
10.1.4 Metastabilitäten . . . 88
10.2 Vergleich von PITC und Kurzschlußstrom . . . 90
10.3 Diskussion . . . 94

A Potentiale und Austrittsarbeiten **97**

B Abschätzung der Streukapazität **99**

C Bestimmung der SPV mittels I-U-Spektroskopie **101**

Confidence is the feeling you get just before you fully understand the problem.

1

Einleitung

„Das Zeitalter der erneuerbaren Energien beginnt jetzt.“
Bundesminister Trittin auf der „Renewables 2004“

Weltweit zeichnet sich eine deutliche Wende hin zu erneuerbaren Energien ab. Die USA wollen ein Forschungsprogramm initiieren, mit dem die Kosten alternativer Energieproduktion bis zum Jahr 2012 auf 3–6 Cent/kWh gesenkt werden sollen. Vergleichbare Kosten streben Deutschland, Dänemark, Frankreich und Spanien durch garantierte Einspeisevergütungen an. China plant, bis zum Jahr 2020 seinen Gesamtenergiebedarf zu 17% aus erneuerbaren Quellen zu decken.

Ein Verdrängen der fossilen Brennstoffe als Primärenergieträger ist allerdings nicht in Sicht. Die bisher bekannten Lagerstätten können den zu erwartenden Energiebedarf über das Jahr 2020 hinaus [1] oder auch noch für die kommenden 100 Jahre[1] decken. Bei der Abschätzung der Reserven sind jedoch auch schwer zugängliche oder schwierig auszubeutende Lager erfaßt (Ölschiefer, Ölsande, etc.), die durch die notwendige Investition in Infrastruktur steigende Kosten verursachen.
Der bei weitem wichtigste Grund für erneuerbare Energien ist die nicht mehr zu ignorierende Klimaveränderung durch den Menschen. Eine Bestandsaufnahme und eine Abschätzung der Auswirkungen sind im Bericht „Climate Change 2001“ des IPCC[2] zusammengefaßt [2]. Dieser konstatiert die Erhöhung der globalen Oberflächentemperatur sowie den exponentiellen Anstieg der anthropogenen Treibhausgase im 20. Jahrhundert.

[1] nach Aussage des Hauptgeschäftsführers des Mineralölwirtschaftsverbandes Dr. K. Picard
[2] Intergovernmental Panel of Climate Change

Die Auswirkungen der Erderwärmung sind natürlich nicht eindeutig. So bedeuten z.B. höhere Maximaltemperaturen eine größere Gefahr von Mißernten durch Dürre und einen höheren Bedarf nach Elektrizität zur Klimatisierung. Auf der anderen Seite folgen durch gestiegene Minimaltemperaturen geringere Ernteausfälle wegen Frostes und ein verminderter Heizungsenergiebedarf. Die Auswirkungen der Klimaveränderung sind mannigfaltig und sehr schwer gegeneinander abzuschätzen. Sims[3] führt in [1] eine ganze Reihe von Zusammenhängen auf und schließt – besonders im Hinblick auf die zunehmenden Wetterinstabilitäten – mit der Frage „What will be the cost of climate change if we continue with business as usual?“ — Eine Frage, die nicht ohne Antwort ist, schließlich ist sie bedeutsam für die Versicherungswirtschaft. Basierend auf Zahlen der Münchener Rück prognostiziert das Deutsche Institut für Wirtschaftsforschung, daß die volkswirtschaftlichen Schäden des Klimawandels global eine Höhe von bis zu 2 Mrd. US-Dollar im Jahr 2050 erreichen können.
Vor diesem Hintergrund muß die Folgerung lauten, daß erneuerbare Energien verstärkt eingesetzt werden müssen. Diese hängen z.Zt. am Tropf staatlicher Subventionen, so daß eine Steigerung der Wirtschaftlichkeit unbedingt notwendig ist.

Solarzellen der zweiten Generation bieten eine hoffnungsvolle Möglichkeit der wirtschaftlichen Energieerzeugung. Die Dünnfilmtechnologie erlaubt die Herstellung auf großen Flächen bei geringem Materialeinsatz und damit eine hohe Produktionsrate. Bisher erreichen kleine Zellen im Labormaßstab noch Wirkungsgrade, die um ein Drittel über denen großer Module liegen [3]. Das „Upscaling“, das Verbessern der Absorberleistung auf großen Flächen, ist eines der wichtigsten Ziele der gegenwärtigen Entwicklung. Dabei wird insbesondere eine in-situ-Qualitätskontrolle der Absorberprozessierung gewünscht [4]. Die hier vorgestellte Methode ist dazu angedacht, die laterale Homogenität der Absorber und deren Effizienz zu untersuchen.

Untersucht werden $Cu(In, Ga)Se_2$-Zellen, die eine einfache Herstellung mit guten Wirkungsgraden und hoher Strahlungsstabilität vereinen. Trotzdem werden ihnen häufig – vor allem im Vergleich mit polykristallinem Silizium – nur Chancen auf Nischenmärkten zugesprochen. Ein Punkt abseits der elektrischen Eigenschaften könnte sich jedoch als marktförderlich erweisen: ihre gleichmäßige schwarze Farbe. Diese macht die CIGS-Zellen insbesondere für architektonische Entwürfe interessant. Sie können ohne optische Einbußen in Fassaden integriert werden, was gerade vor dem Hintergrund der Energieproblematik von Hochhäusern, die wegen ihrer großen Glasflächen enorme Energien zur Klimatisierung benötigen[4], ein großer Pluspunkt werden dürfte.

[3] vom Center of Energy Research, College of Sciences, Massey University, New Zealand

[4] Nach Untersuchungen des Darmstädter Instituts für Wohnen und Umwelt benötigen Hochhäuser mit 60% Glasanteil der Fassadenfläche 300–700 kWh/m^2a, vergleichbar mit einem schlechten Altbau, siehe auch Der Spiegel,47/2004.

2

Solarzellen

In diesem einführenden Kapitel werden die grundlegenden Vorgänge in Solarzellen beschrieben, soweit sie für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Dabei wird erst eine modellhafte Vorstellung vermittelt, die anschließend (in Kap. 3) auf das reale Materialsystem der hier untersuchten polykristallinen $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$-Dünnschichtsolarzellen übertragen wird.

Fällt Licht der Energie $\hbar\omega$ auf einen Halbleiter mit einer Bandlücke $E_g \leq \hbar\omega$, entstehen lokal Elektronen-Loch-Paare. Gelingt es, diese Ladungen zu trennen, kann man einen Teil der Energie des Lichts als elektrische Energie nutzen. Eine einfache Anordnung zur Ladungstrennung ist ein p-n-Übergang.
In einem unbeleuchteten Halbleiter wird die Dichte der Elektronen im Leitungs- und der Löcher im Valenzband durch $n = N_C \cdot \exp[-(E_C - E_F)/kT]$ bzw. $p = N_V \cdot \exp[-(E_F - E_V)/kT]$ beschrieben. Neben den effektiven Zustandsdichten von Leitungs- und Valenzband N_C bzw. N_V ist der entscheidende Parameter die Fermienergie E_F. Diese ist für $T = 0$ K gleichzusetzen mit dem elektrochemischen Potential[1] $\eta = \mu - e\varphi$. Bringt man einen p- und einen n-dotierten Halbleiter in Kontakt, gehen Elektronen vom Halbleiter höherer Fermienergie in den anderen Halbleiter über, bis sich ein einheitliches elektrochemisches Potential ausgebildet hat. In Abb. 2.1 ist ein p-n-Übergang im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt. Die x-Richtung stellt dabei eine Raumkoordinate dar, die nach links in das Volumen des Halbleiters hineinreicht. Der n-Halbleiter rechts bildet gleichzeitig die Oberfläche. Mit eingezeichnet ist die Austrittsarbeit ϕ eines Elektrons aus dem Halbleiter. Diese ist definiert als die Energie, die das Elektron benötigt, um vom Ferminiveau auf das Vakuumniveau E_{vak} weit außerhalb des Festkörpers angehoben zu werden. Das Vakuumniveau ist nur im Außenraum definiert, die Austrittsarbeit damit eine reine Oberflächeneigenschaft. Seine Fortsetzung in das Volumen ist somit

[1] zusammengesetzt aus dem elektrischen Potential $-e\varphi$ und dem chemischen Potential μ, siehe auch Anhang A, Abb. A.1

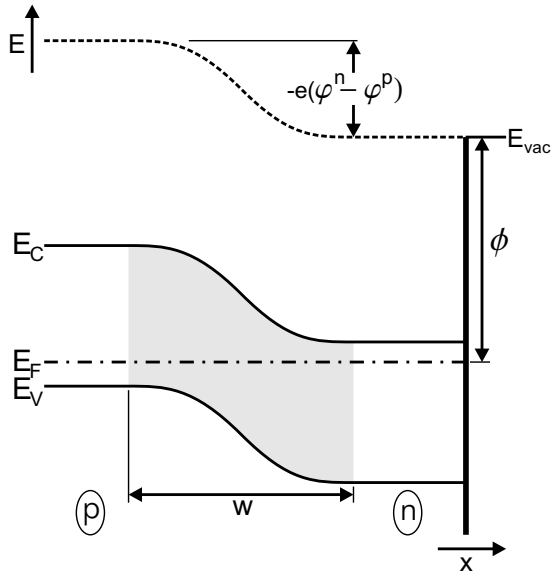


Abbildung 2.1: Unkontaktierter p-n-Übergang ohne Beleuchtung: Im thermodynamischen Gleichgewicht bildet sich eine Raumladungszone der Breite w, über der die Diffusionsspannung $\varphi^n - \varphi^p$ abfällt.

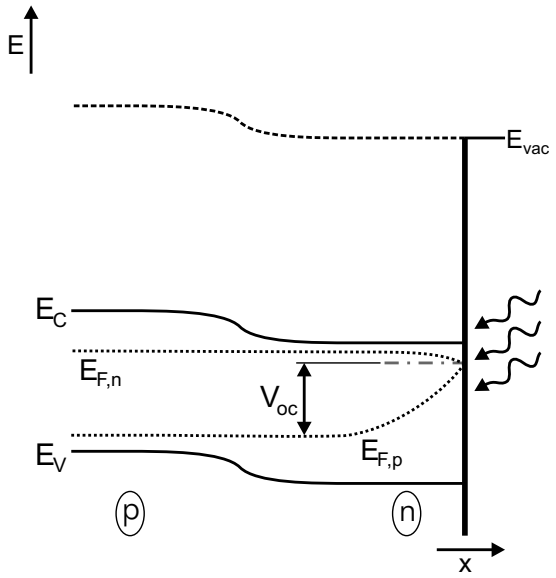


Abbildung 2.2: Unter Beleuchtung baut sich zwischen den beiden Enden die Spannung V_{oc} auf.

formal inkorrekt, wird jedoch häufig als Hilfsmittel verwendet. Zur Verdeutlichung wird es hier gestrichelt dargestellt.

Die ausgetauschten Ladungsträger hinterlassen eine Verarmungszone der Breite[2]

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r}{e} \cdot \frac{n_A + n_D}{n_A n_D} \cdot (\varphi^n - \varphi^p)}, \tag{2.1}$$

über der die Diffusionsspannung[3]

$$\varphi^n - \varphi^p = \frac{kT}{e} \cdot \ln\left(\frac{n_D n_A}{n_i^2}\right) \tag{2.2}$$

abfällt. Unter Beleuchtung erhöhen die photogenerierten Ladungsträgerpaare die Elektronen- und gleichzeitig die Löcherdichte. Daher wird der neue Zustand durch zwei Quasi-Fermiverteilungen $E_{F,n}$ der Elektronen und $E_{F,p}$ der Löcher beschrieben. Die im Bereich der Raumladungszone erzeugten Elektronen führen zu einem erhöhten Elektronenstrom zur n-Seite, welcher durch eine erniedrigte Diffusionsbarriere für den Transport in die Gegenrichtung ausgeglichen wird. In Abb. 2.2 ist ein

[2] mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0, der Dielektrizitätszahl des Halbleiters ϵ_r, den Dotierkonzentrationen von Donatoren n_D und Akzeptoren n_A und den elektrischen Potentialen im Volumen des p-Halbleiters φ^p und des n-Halbleiters φ^n

[3] mit der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i

unkontaktierter p-n-Übergang unter Beleuchtung dargestellt[4]. An der Oberfläche des n-Halbleiters wurde dabei eine unendliche Rekombinationsgeschwindigkeit angenommen. Die durch den Lichteinfall erzeugten Ladungsträger rekombinieren dort sofort, weshalb sich die Quasi-Ferminiveaus dem Wert des Ferminiveaus im Dunkeln nähern. Gleichwohl bildet sich zwischen den Enden des Bauteils die Offene Klemmenspannung[5] $V_{oc} = (E_{F,n} - E_{F,p})$ aus.

Die Kennlinie der Solarzelle erhält man durch Integration der Kontinuitätsgleichung über die Raumladungszone. Die Stromdichte ist gegeben durch

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right] - j_{sc} \ . \tag{2.3}$$

Der erste Term beschreibt eine Diodenkennlinie mit der angelegten Spannung U und der Sperrstromdichte j_0, welche um die Photo- oder Kurzschlußstromdichte[6] j_{sc} entlang der Stromachse verschoben ist.
Die Offene Klemmenspannung folgt aus der Bedingung $j = 0$ zu

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \cdot \ln\left(\frac{j_0}{j_{sc}} + 1\right) \ . \tag{2.4}$$

Für die Sperrstromdichte erhält man aus o.g. Integration

$$j_0 = e n_i^2 \left(\frac{D_e}{n_A L_e} + \frac{D_h}{n_D L_h}\right) \ . \tag{2.5}$$

Sie ist Ausdruck des Umstands, daß nur die Ladungsträger zur Stromdichte beitragen, die innerhalb der Diffusionslängen beiderseits der Raumladungszone und in der Raumladungszone selbst erzeugt werden. Ebenso können nur Photonen, die innerhalb der Diffusionslängen absorbiert werden, zur Kurzschlußstromdichte beitragen. Technisch gelöst wird dies dadurch, daß die zum Licht gewandte Seite des p-n-Übergangs eine möglichst dünne Schichtdicke erhält.
Aus (2.3) ergibt sich eine Kennlinie wie beispielhaft in Abb. 2.3 dargestellt. Am Arbeitspunkt der Solarzelle ist die zu entnehmende Leistung maximal, gekennzeichnet durch das graue Rechteck. Die Güte der Solarzelle wird beschrieben durch ihren Wirkungsgrad η, dem Verhältnis aus zu entnehmender Leistung und eingestrahlter Lichtleistung P_L:

$$\eta = \frac{j_m \cdot U_m}{P_L} = \frac{j_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_L} \ . \tag{2.6}$$

[4] Bei der Abbildung wurde vorausgesetzt, daß das Inverse des Absorptionskoeffizienten α des Halbleiters klein ist gegen die dargestellte Längenskala.
[5] open-circuit voltage
[6] short-circuit current

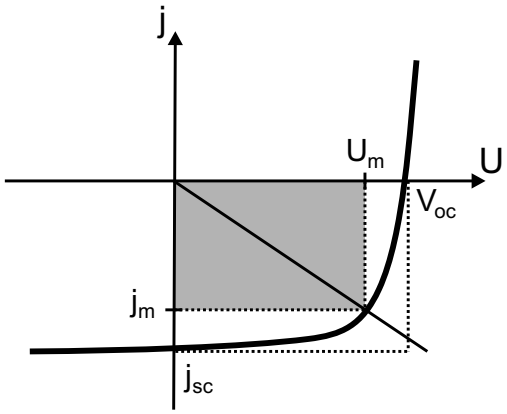


Abbildung 2.3: Kennlinie und Parameter einer Solarzelle.

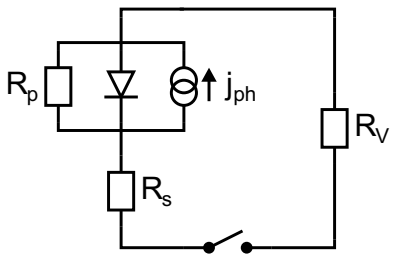


Abbildung 2.4: Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle.

Der Füllfaktor $FF < 1$ ist dabei ein Maß für die „Rechteckigkeit“ der Kennlinie. Dieser wird, ebenso wie der Wirkungsgrad selber, durch die in Abb. 2.4 mit einbezogenen parasitären Serien- und Parallelwiderstände (R_s bzw. R_p) beeinträchtigt. Ersterer beschreibt insbesondere Ladungsträgerverluste im Inneren der Zelle, letzterer z.B. Verlustströme durch Kurzschlüsse zwischen Vorder- und Rückkontakt. Die Kennlinie einer solchen realen Solarzelle wird dann durch die Gleichung wiedergegeben:

$$j = j_0 \left\{ \exp\left[\frac{e(U - jR_s)}{kT}\right] - 1 \right\} - j_{sc} + \frac{(U - jR_s)}{R_p} \ . \tag{2.7}$$

Da $V_{oc} \leq E_{F,n} - E_{F,p} \leq E_g$ gelten muß, kann die Offene Klemmenspannung mit größerer Energielücke immer höhere Werte annehmen. Gleichzeitig wird die Photostromdichte kleiner werden, da immer weniger Photonen aus dem Sonnenspektrum in der Lage sind, Elektron-Loch-Paare zu erzeugen. Der Wirkungsgrad η über dem Bandabstand zeigt demnach ein Maximum. Hier sind Verbindungshalbleiter wie z.B. das multinäre $\mathrm{Cu(In,Ga)(S,Se)_2}$ im Vorteil, bei denen man durch Ändern der Zusammensetzung die Bandlücke an das Sonnenspektrum anpassen kann [5].

Einen umfassenden Überblick über den Bereich der Photovoltaik mit einer ausführlichen Aufarbeitung der physikalischen Grundlagen findet man bei Lewerenz und Jungblut [6]. Sie gehen sowohl auf die klassischen Siliziumzellen, als auch auf neuere Systeme wie Dünnschichtsolarzellen und Tandemzellen ein. Würfel betrachtet die Vorgänge in Solarzellen stärker aus thermodynamischer Sicht [7]. Das von Meissner herausgegebene Buch [8] betont bei der Beschreibung unterschiedlicher Solarzellentypen stark die technischen Aspekte.

3

$Cu(In,Ga)(S,Se)_2$-Dünnschichtsolarzellen

Den mit etwa 99% weitaus größten Anteil des internationalen Photovoltaik-Markts bilden derzeit siliziumbasierende Solarzellen [9]. Insbesondere einkristallines Silizium profitiert von einer 50 Jahre langen Entwicklungszeit. Der Spitzenwirkungsgrad bei Modulen liegt bei 22,7% [10], jedoch ist die Herstellung sehr aufwendig. Module aus polykristallinem Si sind einfacher zu fabrizieren, liefern allerdings auch geringere Wirkungsgrade (15,3% [10]).

Vom festkörperphysikalischen Standpunkt ist Si kein besonders geeignetes Material: es hat eine indirekte Bandlücke, weshalb für eine 90-prozentige Lichtabsorption eine Absorberdicke von rund 100 μm benötigt wird. Da die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in der gleichen Größenordnung liegen muß, bedarf es entsprechend reiner Kristalle mit geringer Defektdichte. Die Dominanz des Siliziums erklärt sich in erster Linie aus der ausgereiften Technologie und der bisher hohen Verfügbarkeit von qualitativ hochwertigem Si aus der Mikroelektronikproduktion. Bei anhaltendem Wachstum der Photovoltaik wird jedoch immer mehr Si eigens für die Solarzellenproduktion hergestellt werden müssen. Da der Kostenanteil des Siliziums am Modul rund 50% ausmacht [9], führt dies zu einer Verteuerung der Silizium-Solarzellen[1].

Das entscheidende Kriterium für den erfolgreichen Markteintritt eines neuen Materialsystems ist der Preis pro erzeugter Leistung. Bei Halbleitern mit direkter Bandlücke ist es möglich, die Schichtdicke des Absorbers um fast zwei Größenordnungen zu reduzieren. Die Materialeinsparung geht direkt und indirekt, z.B. durch verkürzte Prozeßzeiten, in die Herstellungskosten ein. Die Ersparnis skaliert proportional

[1] Dieser sich entwickelnde Kostennachteil dürfte sich auch durch die *learning curve* industrieller Produktion nicht ausgleichen lassen, die besagt, daß mit jeder Verdoppelung der Produktion die Kosten um 20% sinken.

zur prozessierten Fläche, verbessert also das Kosten-Leistungs-Verhältnis mit gesteigerter Produktion. Diese Einsparung ist allerdings nicht überzubewerten, da die reinen Materialkosten nur etwa ein Zehntel der gesamten Herstellungskosten ausmachen [11].
Vorteilhaft wiederum ist, daß die einzelnen Schichten der Dünnschichtsolarzellen bei der großflächigen Herstellung durch Technologien aufgebracht werden können, die bereits industriell etabliert sind (z.B. in der Fenster-Beschichtung). Durch geeignete Strukturierung während der Herstellung (mechanische oder durch Laser angebrachte Schnitte durch die bereits aufgebrachten Schichten) kann so ein komplettes Modul verschaltet, sprich eine größere Anzahl Zellen intern in Reihe geschaltet werden. Man erreicht damit höhere Spannungen als eine einzelne Zelle liefern kann, was üblicherweise weniger als ein Volt ist. Bei kristallinem Si werden die einzelnen Zellen dagegen extern zu einem Modul zusammengefaßt.

Die Hauptvertreter der Dünnschicht-Technologie, welche oft unter dem Begriff der „zweiten Generation“ der Solarzellen zusammengefaßt werden, sind amorphes, wasserstoff-passiviertes Silizium (mit a:Si(H) abgekürzt), Cadmium-Tellurid (CdTe) und der ternäre Chalkopyrit-Halbleiter Kupfer-Indium-Diselenid (CIS), bzw. vom letztgenannten abgeleitete multinäre Systeme.
a:Si(H) ist kostengünstig und bereits seit einigen Jahren in Großproduktion [12]. Sein Weltmarktanteil betrug in 2001 rund 8% [9]. Es wird im Wesentlichen in Kleingeräten eingesetzt. Eingeschränkt wird seine Leistung durch eine Degradation des Wirkungsgrades bei Inbetriebnahme (Staebler-Wronski-Effekt). Einfache Module erreichen Wirkungsgrade von 6–8% [9], in Tandem-Konfiguration mit a-SiGe liegt der höchste erzielte Wert bei 10,4% [10].
Die aktive Schicht bei CdTe-basierten Solarzellen besteht aus p-dotiertem CdTe und n-dotiertem CdS. Bei Einzelzellen wird ein Spitzenwirkungsgrad von 16,5% erreicht, Module liegen bei 10,7% [10]. Ein sehr interessanter Aspekt ist, daß polykristalline CdTe-Zellen höhere Wirkungsgrade zeigen als einkristallines CdTe. Bei der Herstellung der polykristallinen Zellen hat sich eine $CdCl_2$-Behandlung des Absorbers vor dem Aufbringen der CdS-Schicht als vorteilhaft erwiesen. Es begünstigt die Durchmischung der Grenzfläche zu $CdS_{1-x}Te_x$ [13]. Außerdem führt es zu einer Umverteilung der Defektdichte, aus der Mitte der Körner hin zu den Korngrenzen. Dort führt die erhöhte Defektdichte zu einer höheren Barriere für lateralen Transport von Majoritätsladungsträgern [14] und einer größeren Raumladungszone. Diese Verarmungszonen „quer“ zur Diodenrichtung sammeln photogenerierte Minoritätsladungsträger aus den Randbereichen der Körner und leiten sie zum Zentrum der Korngrenzen, an welchen sich dann ein hoher Photostrom nachweisen läßt [15]. Ein Problem für die Marktakzeptanz dürfte aber die Toxizität des verwendeten Cadmiums sein.
$Cu(In, Ga)(S, Se)_2$, im weiteren meist kurz CIGSSe genannt, bietet die Möglichkeit, die Bandlücke des Absorbers im Bereich zwischen den Werten der Bandlücke

Abbildung 3.1: Schichtaufbau und Strukturierung eines $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$*-Solarzellenmoduls. Die Dicke der einzelnen Schichten ist nicht maßstabsgetreu wiedergegeben.*

von $CuInSe_2$ mit 1,04 eV und $CuGaSe_2$ mit 1,68 eV [8] bzw. $CuGaS_2$ mit 2,40 eV dem Sonnenspektrum anzupassen. Der berechnete Wirkungsgrad erreicht sein Maximum bei einer Bandlücke von etwa 1,4 eV. Von den genannten Dünnschichtsystemen erreicht CIGSSe die höchsten Wirkungsgrade, sowohl bei einzelnen Zellen mit 19,2% [16] als auch bei Modulen mit 13,4% [10]. Im Betrieb zeigt CIGSSe im Vergleich mit Si-Modulen nur eine geringe Leistungseinbuße bei partieller Abschattung der Absorberfläche. Durch seine große Stabilität gegenüber hochenergetischer Strahlung bietet es sich für Weltraumanwendungen an [17]. Es ist nicht zuletzt für Architekten interessant, da sich die tiefschwarze Oberfläche gut in Fassaden integrieren läßt.

3.1 Herstellung

Die hier untersuchten Zellen stammen alle aus der Herstellung von Shell Solar, München[2] (früher Siemens Solar). Seit 1998 werden dort CIS-Module hergestellt und konsequent weiterentwickelt [18].

Der Schichtaufbau einer solchen Zelle ist schematisch in Abb. 3.1 gezeigt[3]. Als Trägermaterial dient 3 mm starkes Natron-Kalkglas (Fensterglas). Vom Na ist bekannt, daß es aus dem Glas heraus durch den Absorber diffundiert und im richtigen Konzentrationsfenster einen positiven Effekt auf die Eigenschaften der Zelle hat [19]. Um eine gute Reproduzierbarkeit zu erreichen, wird eine Alkali-Diffusionsbarriere aus Siliziumnitrid aufgebracht (nicht eingezeichnet) und anschließend Na dosiert beigegeben. Als Rückkontakt wird eine Molybdänschicht durch DC-Magnetron-Sputtern aufgebracht. Auf die gleiche Weise werden die metallischen Bestandteile des Absorbers („precursor layers“), also Cu und Ga (im Verhältnis 85% und 15%) sowie In, in mehreren alternierenden Schichten aufgebracht. Die eigentliche Bildung des 2 μm dicken Absorbers erfolgt schließlich bei 550°C unter hohem Se- und S-Partialdruck.

[2] Shell Solar GmbH, Otto-Hahn-Ring 6, D-81739 München

[3] In der Abbildung wird zudem die Strukturierung der Zelle durch die Schnitte P1 bis P3 gezeigt, die während der Herstellung der Module angebracht werden und so die Gesamtfläche in eine Reihenschaltung einzelner Zellen verwandeln.

Das Verfahren wird kurz als SEL-RTP („stacked elemental layer rapid thermal processing“) bezeichnet. Die darauf folgende, 20 nm dicke CdS-Pufferschicht wird durch einen CBD-Prozeß[4] aufgebracht. Abschließend folgen noch etwa 75 nm i-ZnO und 600–800 nm n-dotiertes ZnO als Fensterschicht durch r.f.- bzw. DC-Magnetron-Sputtern. Die Herstellung für die 60×90 cm^2-Pilotlinie mit allen Strukturierungsschnitten ist detailliert in [18] beschrieben.

3.2 Bandverlauf

Die CIGSSe-Zellen stellen ein sehr komplexes System dar, zusammengesetzt aus zehn verschiedenen Elementen. Zum Verständnis und insbesondere zur Optimierung der unterschiedlichen Schichten und ihrer Grenzflächen ist ein profundes Wissen über die elektronische Struktur unabdingbar. Für den Transport der photogenerierten Minoritätsladungsträger ist vor allem der Verlauf des Leitungsbandes, und hierbei zuvorderst der Übergang vom CIGSSe-Absorber zum CdS-Puffer, entscheidend. Zeigt das Leitungsband einen Sprung nach oben (einen „spike“), bildet dieser eine Barriere für die Elektronen. Gibt es eine Stufe nach unten (ein „cliff“), erhöht dies die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Minoritätsladungsträger an der Grenzfläche. Beide Situationen sind der Leistung der Zelle abträglich.

Darüber, wie Valenz- und Leitungsband tatsächlich verlaufen, gingen die Meinungen in der Vergangenheit auseinander. Häufig wird bei der Bestimmung so vorgegangen, daß die Valenzbandoffsets durch UPS und XPS[5] bestimmt werden. Der Leitungsbandoffset folgt dann durch Addition der bekannten Energielücken des entsprechenden Festkörpers. Dies berücksichtigt jedoch nicht die Tatsache, daß sich die Bandlücke eines Materials an einer Grenzfläche, z.B. durch Durchmischung, deutlich von dem Wert der reinen Oberfläche unterscheiden kann. Zusätzlich weicht die Oberflächenstöchiometrie und somit die Oberflächenbandlücke oft deutlich vom theoretisch erwarteten Wert ab. Die einzig korrekte Vorgehensweise ist, sowohl das Valenzband durch UPS/XPS, als auch das Leitungsband mittels IPES[6] zu bestimmen. Der auf diese Weise erhaltene Bandverlauf ist in Abb. 3.2 gezeigt. Die zugrundegelegten Messungen finden sich in [20, 21].

Wie Probst et al. [22] anhand von TEM[7]- und EDX[8]-Messungen zeigen, bildet sich eine Ga-reiche, feinkörnige Schicht am Mo-Rückkontakt. Diese ist gleichzeitig auch S-reich, woraus geschlossen wird, daß sich S bevorzugt an den Korngrenzen anlagert. Über der Ga-reichen Schicht am Rückkontakt bildet sich beim RTP-Verfahren eine

[4] chemical bath deposition
[5] UV-Photoelectron Spectroscopy und X-ray Photoelectron Spectroscopy
[6] Inverse Photoelectron Spectroscopy
[7] Transmission Electron Microscopy
[8] Energy Dispersive X-ray Analysis

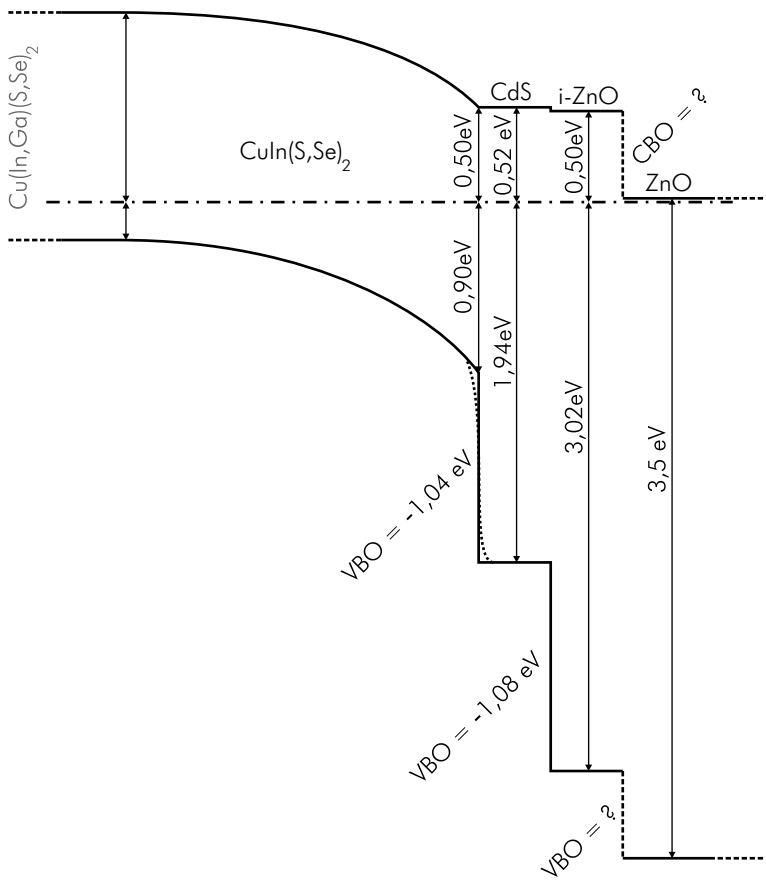


Abbildung 3.2: Bandverlauf in der $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$*-Solarzelle.*

grobkörnige Ga- und S-arme Schicht. Zur Oberfläche hin steigt der S-Anteil wieder deutlich an. Das zeigt sich zum einen in den EDX-Daten, zum anderen auch in den UPS- und IPES-Messungen, aus denen sich eine Oberflächenbandlücke von 1,4 eV ergibt. Der Wert nähert sich damit der $CuInS_2$-Bandlücke von 1,5 eV. Zudem ist die Oberfläche an Cu verarmt, was ebenfalls zu einer Aufweitung der Bandlücke beiträgt. Dabei liegt das Leitungsbandminimum (LBM) bei +0,5(±0,1) eV, bezogen auf das Ferminiveau. Das Valenzbandmaximum (VBM) liegt bei −0,9(±0,05) eV. Schon der reine Absorber zeigt eine Verarmung der Majoritätsladungsträger an der Oberfläche, die Bänder sind nach unten gebogen. Die gleichen Messungen an dicken CdS-Schichten (auf Absorbern) liefern Werte von +0,52(±0,1) eV für das LBM und −1,94(±0,05) eV für das VBM. Der Vergleich der LBM von CISe und CdS zeigt, daß der Leitungsbandoffset (LBO) 0,0(±0,15) eV beträgt, das Leitungsband an dieser Grenzfläche im Rahmen der Messgenauigkeit flach ist. Durch UPS-Messung an einem Absorber mit einer sehr dünnen CdS-Schicht ist nachzuweisen, daß die Rumpfniveaus des Absorbers durch die Ausbildung der Grenzschicht nicht verschieben. Die gepunktete Linie am Valenzbandoffset deutet an, daß eine geringfügige Durchmischung der Elemente S und Se stattfindet[9].

[9]Eine solche Durchmischung trat sehr viel stärker bei den älteren, ungeschwefelten Absorbern auf [23, 24]. Bei

Mit der gleichen Vorgehensweise findet man für die CdS/i-ZnO-Grenzfläche ebenfalls einen nahezu flachen Leitungsbandverlauf von 0,1(±0,15) eV. Die Werte für LBM und VBM können der Abbildung 3.2 entnommen werden. Die absoluten Fehler der Messungen sind die gleichen wie bei den Messungen der $CuInSe_2$-CdS-Grenzfläche. Erst an der Grenzfläche zum hoch n-dotierten ZnO wird sich ein Sprung im Leitungsband ergeben müssen. Seine exakte Bestimmung steht jedoch noch aus.

3.3 Berücksichtigung der Polykristallinität

Die oben beschriebene Herstellung der Absorber läßt leicht vermuten, daß die thermisch motivierte Durchmischung der Elemente *nicht* zu einer völlig homogen zusammengesetzten Schicht führt. Die ersten Arbeiten, die die Untersuchung dieser Inhomogenitäten auf Mikrometerskala mit der Ortsauflösung eines Rastertunnelmikroskops kombinierten, wurden von Riedl et al. durchgeführt [25]. Durch die Analyse der Gleichstromkomponente eines AC-STMs konnten sie die lokale Leitfähigkeit von $CuInS_2$-Proben untersuchen. In Kombination mit Tunnelspektroskopie erhielten sie gleichzeitig Informationen über die Bandlückenzustandsdichte nahe der Fermienergie. Wie sie zeigen konnten, sind die Cu-reich gewachsenen Proben an der Oberfläche ebenso p-leitend wie ihr Volumen und besitzen zudem deutliche Anteile an metallischen Bereichen. Für In-reiche Proben stellten sie eine vergleichsweise homogene, n-leitende Oberfläche mit geringer Defektdichte fest. Letztere zeigen im Betrieb deutlich bessere Wirkungsgrade.

Auf den Riedlschen Ergebnissen baut die Arbeit von U. Stahl in unserer Arbeitsgruppe [26] auf. In mehreren experimentellen Ansätzen untersuchte er Absorber unter betriebsähnlichen Bedingungen, sprich unter Beleuchtung, und bestimmte lokale Parameter, die den makroskopischen Solarzellen-Kenngrößen entsprechen (Oberflächenphotospannung) oder nahekommen (Kurzschlußstrom). Stahl konnte somit zeigen, daß die Absorber starke Inhomogenitäten hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit besitzen: die Körner zeigen eine breite Verteilung z.B. des von ihnen gelieferten Photostroms. Vereinfacht gesagt: er fand „gute“ und „schlechte“ Körner – wobei die Existenz der schlechten Körner ein Indiz für das vorhandene große Entwicklungspotential das Materials ist.

Im Vorgriff auf die kommenden Kapitel wird hier zur Veranschaulichung eine solche Messung gezeigt, ohne bereits en détail auf die angewandten Methoden einzugehen. Links oben in Abb. 3.3 ist die Topographie eines CdS/CIGSe-Absorbers dargestellt. Der daneben abgebildete, gleichzeitig aufgenommene Photostrom („PITC“) weist Körner nach, die keinen oder nur wenig Strom liefern (dunkle Bereiche in der unte-

den geschwefelten Absorbern wird das Ausmaß der Durchmischung durch den Schwefelgehalt bestimmt und nicht oder in nur geringem Maße durch das Alter der Proben.

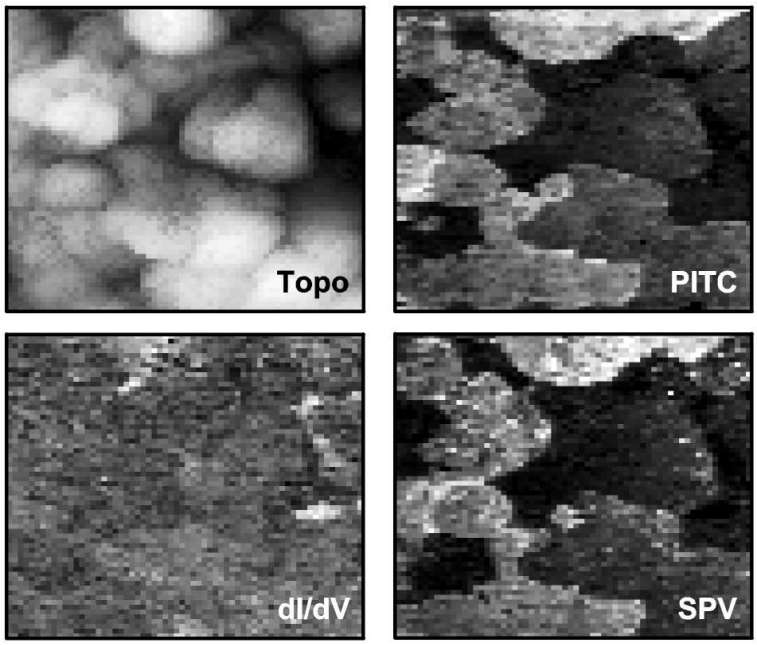


Abbildung 3.3: Doppelmodulationsmessung an einem CdS/CIGSe-Absorber: 3,12 × 2,65 μm, mit I_t=2,0 nA bei U=0,7 V. Die Korrugation der Topographie beträgt 244 nm, die Skala des Photostroms (PITC) ist 0–390 pA, die der Oberflächenphotospannung (SPV) 0,0–1,0 V.

ren rechten Ecke), und ebenso Körner, die einen hohen Strom geben (helle Bereiche, z.B. jene am oberen Rand).

Weitere Methoden zur Untersuchung von Inhomogenitäten polykristalliner Proben sind in Kapitel 7 zusammengestellt.

4

Rastertunnelmikroskopie

4.1 Historisches

Grundlage der Rastertunnelmikroskopie ist der nur quantenmechanisch zu erfassende Tunneleffekt: ein Elektron besitzt eine gewisse Wahrscheinlichkeit, eine Potentialbarriere zu durchdringen, auch wenn seine Energie niedriger ist als die Barrierenhöhe, es im klassischen Sinne also an der Barriere reflektiert werden würde. Voraussetzung ist, daß die Barriere sehr dünn oder sehr niedrig ist. Tunnelphänomene spielen eine bedeutende Rolle in der Festkörperphysik, z.B. bei der Feldemission aus Metallen in starken externen Feldern (Fowler und Nordheim, 1928) oder dem Kontaktwiderstand zwischen zwei durch eine isolierende Schicht getrennten Leitern [27].

4.1.1 Semiklassische Beschreibung

Im WKB-*Verfahren* (Wentzel, Kramers, Brillouin, 1926) wird die Idee zugrundegelegt, daß die klassische Mechanik ein Grenzfall der Quantenmechanik für $\hbar \to 0$ ist. Die Wirkungsfunktion S, welche die klassische Hamilton-Jacobi-Differentialgleichung $H = -\partial S/\partial t$ erfüllt, wird in einer Reihe von Potenzen in $\hbar$ entwickelt. In Nullter Ordnung führt die Schrödinger-Gleichung wieder zur klassischen Hamilton-Jacobi-Differentialgleichung. Durch sukzessive Hinzunahme immer höherer Terme von S hat man ein iteratives Verfahren zur Lösung der exakten Differentialgleichung.
In der WKB-*Näherung* wird die Reihenentwicklung nach dem linearen Term abgebrochen. Im Unterschied zu Hamilton-Jacobi behält die Beschreibung aber auch in den klassisch verbotenen Bereichen Gültigkeit. Die Wellenfunktionen zeigen dort ein exponentielles Abklingen. Mit Hilfe dieser Näherung kann die Tunnelwahrscheinlichkeit für beliebige Barrierenformen angegeben werden zu

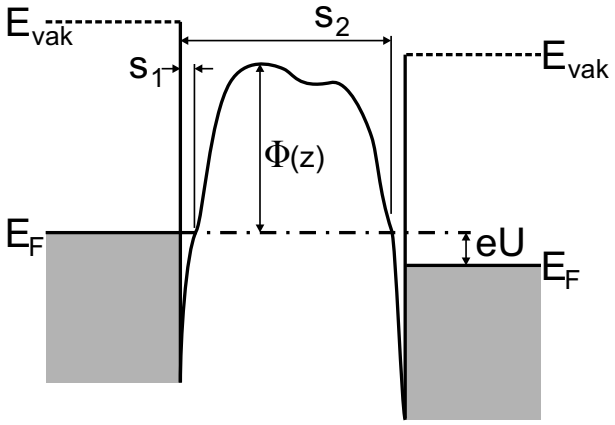


Abbildung 4.1: Tunnelbarriere zwischen der Oberfläche zweier Metall-Elektroden.

$$D(E) = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_{s_1}^{s_2}[2m(\phi(z)-E)]^{1/2}dz\right\}. \tag{4.1}$$

Dabei bezeichnet $\phi(z)$ die Barrierenhöhe, welche in z-Richtung durch s_1 und s_2 begrenzt ist, wie in Abb. 4.1 dargestellt. Diese sehr direkte Methode stellt eine gute Näherung für $E \ll \phi$ und für nicht zu steil ansteigende Flanken der Barriere dar. Sie ist im eindimensionalen Fall leicht zu rechnen. Die Lösung in mehreren Dimensionen ist deutlich aufwendiger, aber möglich, wie von Huang et al. sowie Das und Mahanty gezeigt [28, 29]. Letztere demonstrieren durch ihre Rechnungen eine scharfe Lokalisierung der Tunnelstromdichte unter der Spitze und können damit die hohe Ortsauflösung des Instruments erklären.

Simmons vereinigt vorhergehende, auf WKB-Näherungen beruhende Ansätze für das eindimensionale Bild [30]. Die von ihm eingeführte mittlere Barrierenhöhe $\overline{\phi} = (1/\Delta s)\int_{s_1}^{s_2}\phi(z)dz$, mit $\Delta s = (s_2 - s_1)$, führt zu einer deutlichen Vereinfachung der Berechnung der Tunnelstromdichte. Wiederum für $E \ll \overline{\phi}$ beträgt diese

$$j = \frac{e^2}{8\pi^2\hbar}\cdot\frac{A\overline{\phi}^{1/2}}{\Delta s}\cdot U\cdot\exp\left\{-A\,\overline{\phi}^{1/2}\Delta s\right\}, \tag{4.2}$$

wobei $A = 2\cdot(2m)^{1/2}/\hbar$ ist[1].

4.1.2 Quantenmechanische Beschreibung

Bardeen betrachtet den Tunnelprozeß in zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung. Im Unterschied zum Diracschen Ansatz, in dem der Hamilton-Operator als

[1] In praktischen Einheiten: $A = 1,028$ Å^{-1} eV$^{-1/2}$ für Δs in Å und $\overline{\phi}$ in eV; der erste Vorfaktor in (4.2) beträgt $3,09\ \mu\Omega$ für U in Volt.

Summe eines zeitunabhängigen Anteils und einer kleinen, zeitabhängigen Störung angenähert wird, verwendet Bardeen die genäherten Lösungen des exakten Hamilton-Operators, die sich aus der separaten Lösung der Schrödinger-Gleichungen beider Elektroden ergeben. Für den Tunnelstrom folgt damit der Ausdruck

$$\begin{aligned} I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} \Big\{ & f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU)] \\ & - f(E_\nu + eU)[1 - f(E_\mu)] \Big\} \cdot |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_\mu) \end{aligned} \tag{4.3}$$

Dabei ist $f(E)$ die Fermi-Funktion, U die angelegte Spannung, $M_{\mu\nu}$ das Tunnelmatrixelement der ungestörten Elektronenwellenfunktionen ψ_μ der Spitze und ψ_ν der Probe, E_μ und E_ν die zugehörigen Eigenwerte. Die Deltafunktion drückt die Energieerhaltung beim elastischen Tunnelprozeß aus. Das eigentliche Problem besteht in der Bestimmung des Tunnelmatrixelements, welches nach Bardeen [31] durch

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{S} \cdot (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{S} \cdot \mathbf{j}_{\mu\nu} \tag{4.4}$$

gegeben ist. Zur Berechnung der Stromdichte $\mathbf{j}_{\mu\nu}$ bzw. von $M_{\mu\nu}$ benötigt man also die Wellenfunktionen. Da die atomare Struktur der Spitze i.allg. nicht bekannt ist, muß eine Modellspitze herangezogen werden. Die erste Anwendung dieses Ansatzes auf das STM machten Tersoff und Hamann [32, 33] mit einer sphärischen Spitze; das Tunnelmatrixelement wird für s-artige Wellenfunktionen im Grenzfall kleiner Spannung und niedriger Temperatur berechnet:

$$I \propto U \cdot n_s(E_F) \cdot \exp(2\kappa R) \cdot n_p(E_F, \mathbf{r_0}) \tag{4.5}$$

mit der lokalen Zustandsdichte der Oberfläche (Local Density Of States, LDOS)

$$n_p(E_F, \mathbf{r_0}) = \sum_\nu |\psi_\nu(\mathbf{r_0})|^2 \delta(E_\nu - E_F). \tag{4.6}$$

STM-Bilder bei niedrigen Vorspannungen[2] im Konstant-Strom-Modus (siehe Abschnitt 4.3.1) stellen also Karten der Kontur konstanter lokaler Zustandsdichte dar[3].

Um der experimentellen Situation gerecht zu werden, muß eine Erweiterung auf höhere Vorspannungen erfolgen. In erster Näherung betrachtet man wieder ungestörte Wellenfunktionen. Der Einfluß einer endlichen Tunnelspannung besteht dann in einer Verschiebung der Energie der Proben-Wellenfunktionen um eU.

[2] Üblicherweise werden diese als Biasspannungen bezeichnet.

[3] R in (4.5) bezeichnet den effektiven Spitzenradius. Berücksichtigt man, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_\nu(\mathbf{r_0})|^2 \propto \exp\{-2\kappa(s+R)\}$ ist, folgt wieder $I \propto \exp(-2\kappa s)$ mit dem Abstand s zwischen Probe und dem äußersten Ende der Spitze.

In einer Verallgemeinerung des Tersoff-Hamannschen Ergebnisses findet man

$$I \propto \int_0^{eU} n_s(E - eU) n_p(E) T(E, eU) dE \tag{4.7}$$

mit einem WKB-artigen Transmissionskoeffizienten

$$T(E, eU) = \exp\left\{-2(s+R)\left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{\phi_s + \phi_p}{2} + \frac{eU}{2} - E\right)\right]^{1/2}\right\}. \tag{4.8}$$

Hierbei stehen ϕ_s bzw. ϕ_p für die Austrittsarbeiten von Spitze und Probe. Der Tunnelstrom hängt somit (nicht-ohmsch) von der angelegten Spannung ab.

Aus den in (4.7) und (4.8) dargestellten Zusammenhängen geht hervor, daß in der Rastertunnelmikroskopie durch Verwendung unterschiedlicher Vorspannungen oder, anders ausgedrückt, unterschiedlicher Anregungsenergien eine energetische Auflösung der Zustandsdichte (in erster Linie) der Probe erreicht werden kann. Mithin ist sie als spektroskopische Methode einsetzbar.

4.1.3 Experimentelle Umsetzung

Für die technische Anwendung ist die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand der Elektroden bedeutsam: eine Änderung um nur 1 Å führt zu einer Änderung des Tunnelstroms um nahezu eine Größenordnung. Diese starke Abstandsabhängigkeit erlaubt es, auch sehr kleine Höhenunterschiede auszumessen. Mit hinreichend feiner Spitze auf einer Seite können dann auch entsprechend hohe laterale Auflösungen erreicht werden.

Die ersten Tunnelexperimente wurden an Metall-Isolator-Metall-Übergängen durchgeführt [34]. Die Ergebnisse wurden dadurch beeinträchtigt, daß die Elektroden chemische Inhomogenitäten besitzen konnten. Zudem wiesen sie eine relativ hohe Rauhigkeit auf, wodurch die isolierende Oxidschicht eine unregelmäßige Dicke erhielt. Folglich gingen die Bestrebungen dahin, das Tunneln durch eine Vakuumbarriere zu realisieren. Das entscheidende Problem dabei war aber lange Zeit das Einkoppeln externer Vibrationen, betragen doch die typischen Abstände weniger als 100 Å — ein schöner Artikel zu diesem Themengebiet ist die Nobelpreisansprache von Giaever aus dem Jahre 1973 [35]. Das erste Vakuumtunneln schließlich gelang Young et al. [36]. Den Durchbruch zur Rastertunnelmikroskopie vollzogen Binnig et al. 1982 mit der Abbildung monoatomarer Stufen auf den (110)-Oberflächen von Au und $CaIrSn_4$ [37] und kurz darauf mit lateraler atomarer Auflösung der Si(111)-(7×7)-Rekonstruktion [38].

4.2 Aufbau

Das Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope, STM) setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Sie sollen hier kurz angesprochen werden:

- Eine mechanische oder piezoelektrische Vorrichtung dient der Positionierung der Probe relativ zur Tunnelspitze, sowohl lateral als auch vertikal, zur Grobannäherung an den Tunnelabstand.
- Eine Rastereinheit realisiert die Rasterbewegung der Tunnelspitze. Frühe Bauformen sind Tripod-Mikroskope [37] oder Mikroskope des Besocke-Typs [39, 40]; die inzwischen häufigste Bauform dürfte der Tube-Scanner sein. Das von Binnig und Smith vorgeschlagene Konzept [41] ermöglicht eine sehr kompakte Bauform, ist unempfindlicher gegenüber Schwingungen und läßt höhere Rastergeschwindigkeiten zu.
- Ein Computer steuert die verschiedenen Spannungen und dient zur Datenaufnahme.
- Eine dem Experiment angepaßte Tunnelspitze. Für flache Proben genügt eine recht stumpfe Spitze. An deren Ende bilden sich Mikrospitzen aus, über welche wegen der exponentiellen Abstandsabhängigkeit der größte Teil des Tunnelstroms fließt. An rauhen Oberflächen ist die makroskopische Form der Spitze mit zu berücksichtigen [42]. Eine Verunreinigung der Spitze kann das Vakuumtunneln verhindern und zu mechanischem Kontakt mit der Probe führen. Daher verwendet man vorzugsweise harte Materialien wie Wolfram oder Platin-Iridium-Legierungen. Letzte sind auch für Messungen an Raumluft geeignet, da sie relativ inert sind.
- Die Elektronik, siehe Abb. 4.2. Der Tunnelstrom, typischerweise im Nanoampere-Bereich, wird durch einen (invertierenden) Vorverstärker („VV“) etwa um den Faktor 10^9 verstärkt. Zur Verbesserung der Dynamik kann das Signal anschließend noch über einen logarithmischen Verstärker („LV“) laufen, welcher die exponentielle Abstandsabhängigkeit linearisiert. Je nach Betriebsmodus – sie werden im folgenden Abschnitt erklärt – ist dieser Strom dann die Meßgröße oder dient als Regelsignal.

4.3 Betriebsmodi des STM

4.3.1 Rastern bei konstantem Strom

Das Rastern bei konstantem Strom ist der am häufigsten verwendete Betriebsmodus. Dabei werden die Biasspannung und der Sollstrom vorgegeben. Während des

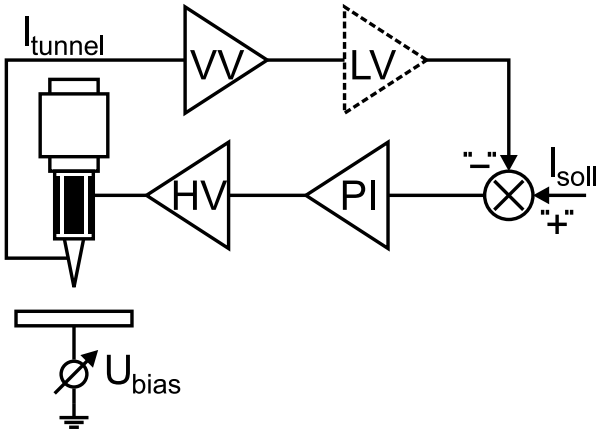


Abbildung 4.2: Blockdiagramm eines STM-Regelkreises, dargestellt für das Rastern bei konstantem Strom.

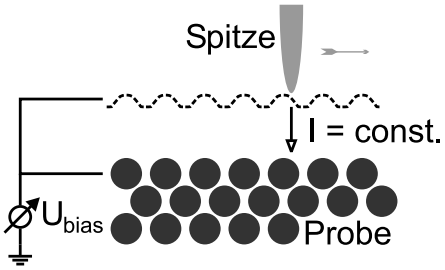


Abbildung 4.3: Rastern bei konstantem Strom.

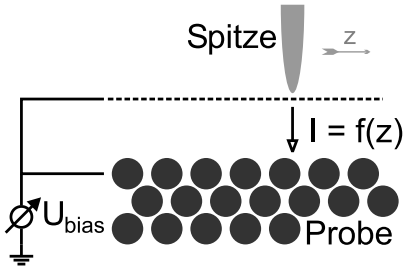


Abbildung 4.4: Rastern bei konstanter Höhe.

Rasterns wird der vorverstärkte Tunnelstrom kontinuierlich mit dem Sollwert verglichen. Die Differenz wird ihrerseits um einen regelbaren Faktor verstärkt. Je höher dieser Faktor eingestellt wird, desto schneller reagiert der Regelkreis auf Abweichungen. Sehr gut geeignet zur Realisierung ist die Parallelschaltung eines Proportional- und eines Integralverstärkers („PI“). Über den Hochspannungsverstärker („HV“) wird das Regelsignal auf den z-Piezo übertragen, der den Tunnelabstand nachregelt und so die Stromabweichung korrigiert [43]. Damit hält der Regelkreis einen konstanten Tunnelabstand, wie in Abb. 4.3 gezeigt. Die Steuersignale für den z-Piezo werden in die Topographie $z(U_x, U_y)$ übersetzt.

Im Normalfall arbeitet die Regelschleife in Gegenkopplung. Dabei ergibt sich die Gesamtverstärkung aus den Einzelverstärkungen von Vorverstärker, Proportional-Integral-Verstärker, Hochspannungsverstärker und der Verstärkung der Tunnellücke. Eine zu hohe Gesamtverstärkung und/oder zu hohe Frequenzen können dazu führen, daß die Schleife in Mitkopplung arbeitet. Der Regelkreis beginnt dann zu schwingen,

ein ungewollter Spitze-Probe-Kontakt kann die Folge sein. Gleichzeitig begrenzt die Zeitkonstante des Regelkreises die Rastergeschwindigkeit.

4.3.2 Rastern bei konstanter Höhe

Die Beschränkung der Datenaufnahmegeschwindigkeit durch die Zeitkonstante des oben beschriebenen Regelkreises kann überwunden werden, indem der Regelkreis ganz ausgeschaltet wird. Der z-Piezo hält dann eine konstante Höhe, die Topographie folgt aus der sich durch den veränderlichen Tunnelabstand ergebenden Veränderung des gemessenen Tunnelstroms, siehe Abb. 4.4. Dadurch ist die Aufnahme einer Bildrate möglich, die einem Echtzeit-Video entspricht. Zudem ist der Modus unempfindlicher gegen niederfrequente Störungen. Dafür ist man auf Oberflächen beschränkt, die annähernd atomar flach sind. Eine deutlicher Nachteil der Methode liegt darin, daß die gemessene z-Skala nicht direkt zugänglich ist, sondern von der nicht bekannten lokalen effektiven Barrierenhöhe abhängt.

4.3.3 Tunnelspektroskopie

Das Prinzip der Tunnelspektroskopie ist in Abb. 4.5 dargestellt. Jeweils links ist eine Tunnelspitze mit konstanter Zustandsdichte gezeigt, rechts eine Probe mit variierender Oberflächenzustandsdichte. Angedeutet ist gleichzeitig die Tunnelbarriere und die daraus resultierende Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen nahe der Fermi-Energie der negativen Elektrode, dargestellt durch die Länge der Pfeile. Fährt man in einem Gedankenexperiment bei gleichbleibendem Abstand die Spannung der Spitze zu negativen Werten durch (Abb. 4.5(a)), muß der Tunnelstrom immer dann stark ansteigen, wenn die Elektronen nahe des Ferminiveaus der Spitze in einen Energiebereich hoher Oberflächenzustandsdichte der Probe tunneln können. Demnach sollte also die Ableitung $dI/dU(U)$ in erster Näherung die Oberflächenzustandsdichte wiedergeben.

Generell spektroskopiert man bei negativen Spitzenspannungen unbesetzte Zustände der Probe, während man entsprechend bei positiven Spitzenspannungen Elektronen aus der Probe herauszieht und somit besetzte Zustände der Probe betrachtet. Wie man sich anhand von Abb. 4.5(b) verdeutlichen kann, werden die im Tunnelstrom gemessenen Änderungen wegen der energieabhängigen Transmissionswahrscheinlichkeit deutlich weniger ausgeprägt sein oder können sogar, wie Griffith und Kochanski durch Rechnungen zeigen [44], von Einflüssen nicht-konstanter Zustandsdichte der Spitze überlagert werden. Der Einfluß der Spitze auf das STM-Bild ist unmittelbar zu beobachten, wenn sich ihr Zustand im Verlauf des Rasterns ändert, wie z.B. von Pelz gezeigt wird [45]. Klitsner et al. können anhand der I-U-Kurven zweier Mikrospitzen den Einfluß unterschiedlicher Spitzen-Zustandsdichte direkt nachweisen [46]. Allgemein bleibt die Feststellung zu treffen, daß vorwiegend

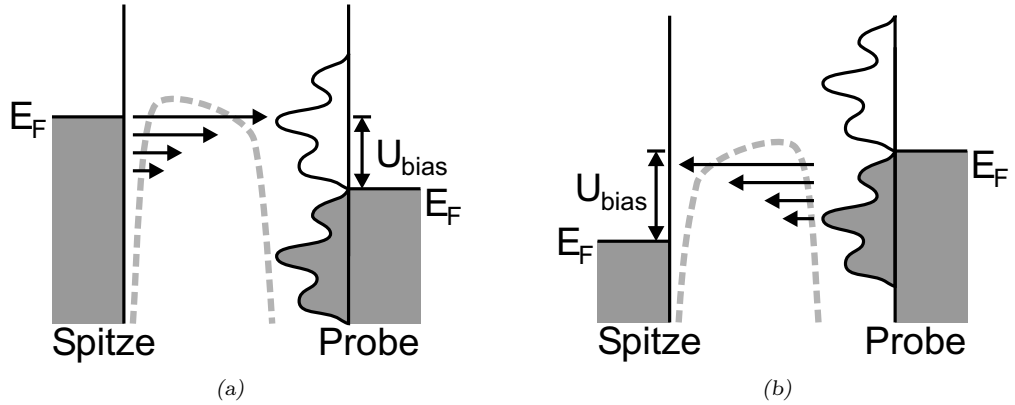


Abbildung 4.5: Tunneln der Elektronen bei (a) negativer, und (b) positiver Spitzenspannung.

scharfe, hochauflösende Tunnelspitzen unzuverlässige spektroskopische Informationen liefern, während mit vergleichsweise stumpfen Spitzen gute Resultate erzielt werden [46, 47].

Eine Möglichkeit zur Bestimmung von dI/dU besteht darin, zusätzlich zur Vorspannung eine kleine Spannungsmodulation mit einer Frequenz oberhalb der Grenzfrequenz des STM-Regelkreises anzulegen. Die Antwort des Systems wird mit einem Lock-In-Verstärker extrahiert und kann simultan mit dem Rastern aufgenommen werden. Ausgehend von (4.7) findet man unter der Annahme $dn_s(U) \approx 0$ [48]

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dU}(U) \propto\ & en_s(0)n_p(eU)T(eU, eU) \\ & + \int_0^{eU} n_s(E - eU)n_p(E) \cdot \frac{dT(E, eU)}{dU} dE, \end{aligned} \tag{4.9}$$

wobei der zweite Term nur einen flachen, monotonen Beitrag liefert und somit die Struktur in dI/dU durch die Zustandsdichte im ersten Term bestimmt wird.

4.3.4 Current Imaging Tunneling Spectroscopy

Eine weitere Möglichkeit, die Zustandsdichte zu messen, besteht darin, an jedem Bildpunkt des Constant-Current-Scans zu stoppen, den Regelkreis auszuschalten und damit den Tunnelabstand konstant zu halten[4], während die Biasspannung durchgestimmt und der Tunnelstrom gemessen, also eine lokale I-U-Kurve aufgezeichnet wird. Diese Methode wurde von Hamers et al. als Current Imaging Tunneling Spectroscopy (CITS) eingeführt [49].

[4] i.allg. als *sample-and-hold* bezeichnet

Aus den gemessenen Kurven können durch numerische Differentiation die lokalen Zustandsdichten abgeleitet werden. Zur besseren Interpretation ihrer Ergebnisse führten Feenstra et al. die normierte differentielle Leitfähigkeit $(dI/dU)/(I/U) = d(\ln I)/d(\ln U)$ ein [50], welche wenigstens tendenziell die exponentiellen Abhängigkeiten von Tunnelabstand und -spannung aufhebt. In einigen Fällen stimmt dann die normierte differentielle Leitfähigkeit tatsächlich mit der aus anderen Methoden wie Photoemission und Inverser Photoemission bestimmten Zustandsdichte überein [49]. Wie numerische Simulationen von Zhang et al. [51] zeigen, vermittelt die normierte differentielle Leitfähigkeit zwar eine Vorstellung von der energetischen Position von Zuständen, gibt aber nicht die Oberflächenzustandsdichte selber wieder[5].

[5] Der gleiche Ansatz wurde kürzlich von Li et al. [52] nochmals aufgegriffen, mit vergleichbarem Ergebnis.

5

Rastertunnelmikroskopie und elektromagnetische Strahlung

Wenn elektromagnetische Strahlung in Wechselwirkung mit den mit dem Tunnelprozeß verbundenen elektronischen Vorgänge tritt, kann eine Vielzahl physikalischer Effekte auftreten. Sie sollen hier kurz angesprochen werden. Ausführlicheren Überblick über die bestehende Literatur gibt z.B. die Habilitationsschrift von Grafström [53]. Eine gute Zusammenfassung mit Schwerpunkt auf der Untersuchung von Halbleitern bieten die Dissertation von Matthes [54] und die ersten Kapitel des Review-Artikels von Grafström [55]. Eine kurze Einführung zum Thema „STM unter Laseranregung“ findet man im Lehrbuch von Wiesendanger [56].

5.1 Photonenemission aus der Tunnellücke

Gimzewski beobachtete 1988 die Emission von Photonen aus dem Tunnelkontakt eines STMs [57]. Ein Elektron, das inelastisch in ein Metall tunnelt, kann ein lokalisiertes Oberflächenplasmon anregen, welches unter Aussendung eines Photons zerfällt. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron die Emission eines Photon auslöst, beträgt etwa 10^{-5}. Das emittierte Licht ist bei hinreichend hohen Strömen (1 mA) mit bloßem Auge zu beobachten.

Beim Tunneln in einen Halbleiter konkurriert die Anregung von Oberflächenplasmonen mit einem zweiten Pfad: ein Elektron kann direkt in das Leitungsband tunneln, dort thermalisieren und anschließend durch Emission eines Photons mit der Energie der Bandlücke in das Valenzband rekombinieren. Nach Ushioda [58] dominiert dieser Prozeß, während Downes und Welland die Plasmonanregung als vorherrschend sehen. Letzteren gelang ein großer Schritt hinsichtlich der lateralen Auflösung von

chemischen Informationen, indem sie auf einer Si(111)-(7×7)-Oberfläche Bereiche von Siliziumcarbid, reinem Silizium und Wolfram-Adsorbate unterscheiden konnten [59].

5.2 Gleichrichtung und Frequenzmischung

Das System Tunnelspitze-Probe ähnelt grundsätzlich einer Metall-Isolator-Metall-Punktkontakt-Diode, wie sie in der Lasertechnik seit langem zur Erzeugung von Differenzfrequenzen verwendet wird [60, 61]. Das STM bietet dabei zusätzlich den Vorteil des gut kontrollierbaren Tunnelabstands.

Eingestrahltes Laserlicht erzeugt einen oszillierenden Strom in der feinen Metallspitze. Vor allem im infraroten Spektralbereich[1] wirkt die Tunnelspitze dabei als Langdrahtantenne [62] und verbessert so das Einkoppeln. Aufgrund der nichtlinearen Strom-Spannungs-Charakteristik entsteht durch Gleichrichtung ein zusätzlicher Beitrag zum Tunnelstrom. Werden gleichzeitig zwei leicht unterschiedliche Laserfrequenzen eingestrahlt, erhält man zusätzlich noch Summen- und Differenzfrequenzen [63]. Beide Beiträge zeigen starke Abhängigkeit vom Tunnelabstand und können damit zur Abstandsregelung herangezogen werden, wie von Völcker et al. gezeigt wurde [64]. Der gleichgerichtete Tunnelstromanteil entsteht durch die Lichteinstrahlung, weshalb keine Vorspannung mehr angelegt werden muß. Mißt man die bei der Frequenzmischung emittierte Mikrowellenstrahlung und verwendet deren Intensität als Regelgröße, kann sogar vollständig auf eine Kontaktierung der Probe verzichtet werden; prinzipiell wäre somit die Untersuchung isolierender Materialien möglich.

5.3 Thermische Effekte

Thermospannung

Beim Seebeck-Effekt stellt sich zwischen zwei Metallen, die sich, z.B. durch Beleuchtung mit einem Laser, auf unterschiedlichen Temperaturen befinden, eine Thermospannung ein. Im Rastertunnelmikroskop kann sich schon beim Tunneln zwischen *gleichen* Metallen ein entsprechender Effekt einstellen. Besteht eine Temperaturdifferenz zwischen den Elektroden, dann sind die Fermiverteilungen ungleich, so daß mehr Elektronen von der wärmeren Elektrode zur kälteren tunneln, bis der Nettostrom durch die dann ausgebildete Thermospannung zum Erliegen kommt [65].

[1] wenn die Lichtwellenlänge sehr viel größer als der Durchmesser des Spitzenendes ist

Erste ortsaufgelöste Messungen der Thermospannung auf atomarer Größenskala gelangen Williams et al. [66] an MoS_2. Von Hoffmann et al. [67] wurde die Tatsache, daß die Thermospannung sehr empfindlich von den Zustandsdichten abhängt, zur Unterscheidung verschiedener Metalle ausgenutzt. Eine theoretische Behandlung der durch Laserlicht erzeugten Thermospannung bieten Park et al. [68]. Für eine Wolframspitze mit einem Öffnungswinkel von 30° geben sie unter einer Laserintensität von 10 kW/mm^2 eine Thermospannung von 10 mV an.

Thermische Ausdehnung

Viele Experimente zur Untersuchung laserinduzierter Effekte verwenden modulierte Lichtintensitäten, um durch phasenempfindliche Detektion die Sensitivität zu steigern; einige davon werden in Kapitel 6 vorgestellt. Als unerwünschter Nebeneffekt tritt dabei eine periodische Erwärmung auf, die sich neben der oben beschriebenen Ausbildung einer Thermospannung auch in einer Variation des Tunnelabstands auswirkt. Ob diese störend ist oder nicht, muß von Fall zu Fall überprüft werden.
Andererseits kann man die Modulation des Tunnelabstands auch ausnutzen, indem man nach $\phi \propto (dI/dz)^2$ durch die Änderung im Tunnelstrom die lokale Austrittsarbeit bestimmt, wie von Amer et al. [69] gezeigt wurde. Allerdings berücksichtigten diese dabei alleine die Ausdehnung der Probe. Von Grafström et al. [70] konnte gezeigt werden, daß der Beitrag der Spitze in der Regel überwiegt[2]. Durch numerische Lösung der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung konnten im Vergleich mit dem Experiment Anteile unterschiedlicher Bereiche der Spitze separiert werden [71]. Die Ausdehnung der Spitze wird letztlich bestimmt durch die Wärmeleitfähigkeit des Materials, die Form der Spitze und die beleuchtete Fläche.

5.4 Photovoltaische Effekte

Oberflächenphotospannung

Die meisten Halbleiter besitzen Oberflächenzustände innerhalb ihrer Bandlücke. Je nachdem, ob diese Donor- oder Akzeptorcharakter aufweisen[3], und je nach ihrer Position bezüglich des Ferminiveaus des Halbleitervolumens, können sie geladen werden oder neutral bleiben. In Abb. 5.1 ist beispielhaft ein p-Halbleiter abgebildet. Seine donorartigen Oberflächenzustände geben Elektronen in das Volumen ab,

[2] Gleichzeitig wird von Grafström eine Methode zur Kompensation der thermischen Effekte vorgestellt. Dabei werden zwei intensitätsmodulierte Laserstrahlen unterschiedlicher Wellenlänge auf die Probe geführt. Eine Wellenlänge ist abgestimmt auf ein Absorptionsband des untersuchten Systems. Der zweite Laser, dessen Intensitätsmodulation gerade 180° phasenverschoben ist, dient nur dazu, einen konstanten Energieeintrag zu erreichen [70].

[3] Donatoren (Akzeptoren) sind im besetzten Zustand neutral (negativ geladen) und im unbesetzten Zustand positiv geladen (neutral) [72].

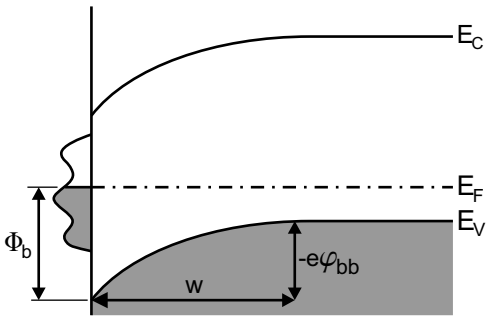


Abbildung 5.1: Oberflächenbandverbiegung eines p-Halbleiters im thermodynamischen Gleichgewicht.

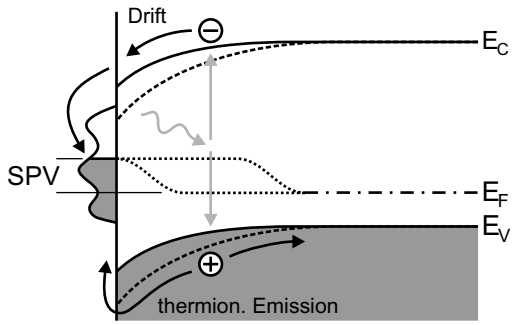


Abbildung 5.2: Unter Beleuchtung bildet sich die Oberflächenphotospannung aus.

wo diese mit den Majoritätsladungsträgern rekombinieren. So entsteht unter der Oberfläche eine an beweglichen Ladungsträgern verarmte Raumladungszone. Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich eine bestimmte Oberflächenbandverbiegung ein. Die Breite dieser Raumladungszone ist gegeben durch[4]

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r}{e\ N_A} \cdot \varphi_{bb}}\ . \tag{5.1}$$

Unter Beleuchtung entfernt sich das System vom thermodynamischen Gleichgewicht. Die photogenerierten Minoritätsladungsträger folgen dem elektrischen Feld der Raumladungszone zur Oberfläche. Das energetische Niveau der Oberfläche wird damit angehoben und die Bandverbiegung reduziert[5]. Die Änderung der Bandverbiegung (oder auch die Differenz zwischen dem Ladungsneutralitätsniveau der Oberflächenzustände und dem Ferminiveau des Volumens) wird dabei als Oberflächenphotospannung (Surface Photo Voltage, SPV) bezeichnet.

Eine Beschreibung der SPV wurde durch Hecht gegeben [73, 74]. In Analogie zu einem Schottky-Kontakt wird dabei der Photostrom ausgeglichen durch einen thermionischen Emissionsstrom von Majoritätsladungsträgern. Man findet

$$U_{SPV} = \frac{kT}{e} \cdot \ln\left(1 + \frac{j_{pc}}{j_0}\right) \tag{5.2}$$

mit dem Sättigungsstrom

$$j_0 = A^*\ T^2 \cdot \exp(-\phi_b/kT)\ . \tag{5.3}$$

[4] mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0, der Dielektrizitätszahl des Halbleiters ϵ_r, der Dotierkonzentration N_A und der Bandverbiegung φ_{bb}

[5] Damit wird gleichzeitig die Barriere für den thermischen Löcherstrom zur Oberfläche erniedrigt; er steigt demnach an, was durch den (zweiten) Pfeil verdeutlicht wird.

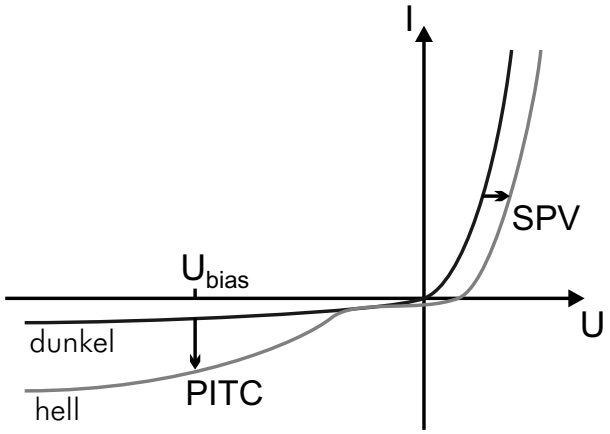


Abbildung 5.3: Die zu messende Kennlinie wird bestimmt durch die Charakteristika der Diode und des Tunnelkontakts. Sie ändert unter Beleuchtung ihre Form.

Dabei ist A^* die effektive Richardson-Konstante[6]. (5.2) folgt unter der Annahme, daß alle photogenerierten Ladungsträger von den Oberflächenzuständen eingefangen werden. Die SPV zeigt demnach eine logarithmische Intensitätsabhängigkeit und sättigt für sehr hohe Lichtintensität, wenn die Oberflächenbandverbiegung vollständig aufgehoben wird. In diesem Bild verschiebt die I-U-Kurve entlang der Spannungsachse um die Oberflächenphotospannung.

Die gerade getroffene Annahme, daß sämtliche photogenerierten Ladungsträger von der Oberfläche eingefangen werden, gilt streng nur für die stromlose Messung. Für den gesamten Verlauf der Kennlinie muß man sich vergegenwärtigen, daß sie durch zwei in Reihe geschaltete Elemente bestimmt wird: die Diodenkennlinie der Probenoberfläche und die Kennlinie der Tunnellücke, deren Widerstände R_d bzw. R_t jeweils spannungsabhängig sind. Unter Beleuchtung verschiebt die Kennlinie dann nicht einfach, sondern sie ändert ihre Form, wie in Abb. 5.3 für einen p-Halbleiter dargestellt. So ist das Einknicken im Bereich $U = 0$ durch den Niederstrombereich der Tunnelcharakteristik zu erklären[7]. Beiderseits davon sind zwei Bereiche zu unterscheiden: ist die Diode in Durchlaßrichtung gepolt, fällt nur ein sehr geringer Teil der angelegten Biasspannung über ihr ab, d.h. es ist $R_d \ll R_t$, und demnach ist der Tunnelstrom vernachlässigbar klein. In diesem „photovoltaischen“ Bereich arbeitet die beleuchtete Probe als Spannungsquelle und die Kennlinie verschiebt um den Betrag der Surface Photo Voltage entlang der Spannungsachse. Liegt die Spannung dagegen in Sperrichtung der Diode an, arbeitet diese als Stromquelle. Im sogenannten „photoamperischen“ Bereich verschiebt die Kennlinie entlang der

[6] $A^* = 120\ \ \mathrm{AK^{-2}cm^{-2}}$ [75]

[7] Die Verformung der Kennlinie durch das Zusammenspiel von Diode und Tunnelkontakt wurde von U. Stahl anhand experimenteller Daten und einer entsprechenden Berechnung der I-U-Kurven schön herausgearbeitet [26].

Stromachse nach unten. Auch dies geschieht freilich nicht idealisiert wie durch (2.3) beschrieben, sondern es treten deutliche Abweichungen vom konstanten Sperrstrom auf. Schon im Dunkeln hat der Sperrstrom eine endliche Größe. Der unter Beleuchtung hinzukommende Photostrom ist nicht spannungsunabhängig, sondern steigt mit höheren Spannungen an. Das liegt vor allem daran, daß die Breite der Raumladungszone und damit das effektive Volumen, in welchem Ladungsträger erzeugt werden, zunimmt.

Photoinduzierter Tunnelstrom

Aus praktischen Gründen definiert man einen spannungsabhängigen Photostrom, den Photoinduzierten Tunnelstrom (Photo-Induced Tunneling Current, PITC), als Differenz von Hell- und Dunkelstrom bei einer bestimmten Spannung.

6

Messung der Oberflächenphotospannung

In diesem Kapitel soll im ersten Abschnitt ein Einblick vermittelt werden, welche Ansätze zur Bestimmung der Oberflächenphotospannung entwickelt wurden und welche Probleme mit den unterschiedlichen Herangehensweisen verbunden sind. Der zweite Abschnitt geht auf die Wechselwirkung des Instruments mit der zu untersuchenden Probe ein. Im dritten und für Kapitel 9 wichtigsten Abschnitt wird die bestehende Literatur zur Problematik der Streukapazität zwischen Spitze und Probe aufgearbeitet.

6.1 Überblick über unterschiedliche Messmethoden

Direkte Bestimmung

Wie im vorigen Kapitel beschrieben, verschiebt eine z.B. mittels CITS gemessene I-U-Kurve unter Beleuchtung um die Oberflächenphotospannung. Demnach mißt man ohne angelegte äußere Biasspannung einen endlichen Tunnelstrom. Durch Anlegen einer gleich großen Gegenspannung kehrt man zum Nulldurchgang der Kennlinie zurück. Man bestimmt also unmittelbar die Oberflächenphotospannung zu $U_{SPV} = -U_{gegen}$.

Die ersten Experimente in dieser Richtung wurden von Hamers und Markert [76,77] und von Kuk et al. [78] auf Si(111) durchgeführt. Dabei wurde eine Variante der CITS verwendet. An jedem Bildpunkt wird der Abstandsregelkreis deaktiviert und ein zweiter Regelkreis eingesetzt, um durch die o.g. Gegenspannung auf die Bedingung $I = 0$ einzustellen. Problematisch ist dabei, daß bei den meisten Halbleitern die differentielle Leitfähigkeit dI/dU in der Nähe des Nulldurchgangs sehr klein ist, weshalb das Annähern nur sehr langsam erfolgen kann.

Ein weiteres auf Nullabgleich beruhendes Verfahren von Kochanski und Bell [79] bestimmt die SPV digital. Dabei wird bei zwei Spannungswerten gemessen: einmal bei dem Wert der SPV des vorhergehenden Bildpunkts, dann bei einer durch I=40 pA charakterisierten Spannung. Aus linearer Interpolation wird die Spannung für den Nulldurchgang bestimmt. Durch die Einbeziehung des vorigen SPV-Werts arbeitet das System immer nahe am Nulldurchgang und adaptiert somit schneller. Das Vorgehen von Hagen et al. [80] läßt den zweiten Regelkreis kontinuierlich arbeiten, so daß die Bestimmung der Gegenspannung rasch erfolgen kann. Zwangsläufig befindet sich das System damit beständig bei einem Tunnelstrom nahe Null. Dieser kann somit nicht zur Regelung des Abstands benutzt werden. Daher wird eine kleine Modulation auf die Biasspannung gegeben, über einen Lock-In-Verstärker die differentielle Leitfähigkeit bestimmt und als Regelsignal verwendet. Voraussetzung ist hierbei allerdings, daß $dI/dU\,|_{U\approx 0}$ hinreichend groß ist.

Indirekte Bestimmung

Neben der direkten Bestimmung der Oberflächenphotospannung kann diese auch indirekt über die Messung des PITC ermittelt werden. In der von Hamers et al. [81–83] eingeführten Methode zur Untersuchung der SPV auf Si(001) und Si(111) wird durch intensitätsmodulierte Lichteinstrahlung zwischen Dunkel- und Hellkennlinie hin- und hergeschaltet. Die Differenz beider Ströme ΔI = PITC wird per Lock-In-Verstärker gemessen. Gleichzeitig resultiert die Lichtmodulation in einer oszillierenden Oberflächenphotospannung ΔU_{SPV}. Zusätzlich legt man eine kleine Biasmodulation an und erhält von einem zweiten Lock-In-Verstärker dI/dU. Wenn die Kennlinie in der Umgebung des Arbeitspunkts linear ist, ergibt sich die SPV aus

$$\Delta U_{SPV} = \Delta I \cdot \left(\frac{dI}{dU}\right)^{-1} . \tag{6.1}$$

In Abwandlung dieser Doppelmodulationstechnik werden von McEllistrem et al. [84] die beiden Modulationen synchronisiert. Durch einen Regelkreis wird die Amplitude der Biasmodulation so eingestellt, daß die sich daraus ergebende Tunnelstromänderung gerade jene aus der modulierten Beleuchtung aufhebt. Die gleiche Methode wurde später auch von Gorelik et al. [85] angewandt.

Eine aufwendige, wiederum auf einem Nullabgleich basierende Methode entwickelten Matthes et al. [86] zur Bestimmung von SPV und PITC von Halbleitern mit verschwindender Oberflächenzustandsdichte.

Lokale Variation der SPV

Hamers und Markert messen die SPV auf Si(111)-(7×7) mittels Nullabgleich. Sie finden eine gleichförmige SPV in geordneten Bereichen, darauf aber eine 10%-ige Variation mit „atomarer Auflösung“ [76,77]. Zudem stellen sie eine deutliche Reduktion der SPV an Defekten fest, mit Abschirmlängen von 20–25 Å. Diese interpretieren sie als Orte stark erhöhter Rekombinationsrate.
Solche Unterschiede auf atomarer Größenskala widersprechen jedoch direkt dem Bandstrukturkonzept. Änderungen sollten im Bereich der Debye-Länge auftreten. An der gleichen Oberfläche zeigen Kuk et al. anhand der über die Einheitszelle gemittelten normierten differentiellen Leitfähigkeit, daß die I-U-Kurve unter Beleuchtung gleichmäßig entlang der Spannungsachse verschiebt, die SPV also gleichförmig ist [78,87]. Gestützt wird der Befund durch die lokale Messung der SPV für verschiedene Beleuchtungsintensitäten an unterschiedlichen Adatompositionen, für welche sich nur marginale Unterschiede ergeben. Gleichwohl finden auch sie eine Variation auf atomarer Skala. Durch eine Testmessung an Au(110)-(2×1), bei der sie vergleichbare Modulationen beobachten, können sie den Effekt auf lokale Veränderung der nichtlinearen Strom-Spannungs-Charakteristik zurückführen. Sie konstatieren, wie schon Hamers und Markert, eine stark reduzierte SPV an Defekten.
Cahill und Hamers untersuchen Si(111)-(7×7) mit der Doppelmodulationsmethode. Sie finden weder auf atomarer Längenskala noch an Defekten eine modifizierte SPV [81]. Daher erklären sie die vorherigen Ergebnisse des Ko-Autors als Artefakt der Nullabgleichsmethode: die Abweichung der elektronischen Struktur führt zu einer geänderten Leitfähigkeit, was wiederum die Einstellzeit des Regelkreises beeinflußt und die Artefakte erzeugt. Gut veranschaulicht wird das Entstehen solcher Artefakte von Kochanski und Bell [79], die den Algorithmus ihrer digitalen Bestimmung der SPV leicht dejustieren und so die große Meßunsicherheit in Bereichen mit sehr flacher I-U-Kurve, wie häufig an Defekten, demonstrieren. Weiterhin finden Cahill und Hamers, daß das Aufbringen von bis zu einer Monolage Ag zwar die SPV als Ganzes erniedrigt, sich aber keine Unterschiede zwischen Ag-Inseln und unbedecktem Substrat ergeben. Die Autoren erklären dies mit dem quasi-metallischen Charakter der Si(111)-(7×7) -Oberfläche.

6.2 Einflüsse der Spitze

Die Rastertunnelmikroskopie ist im Grundsatz eine nicht-destruktive Methode – jedoch keine nicht-invasive Methode: die Tunnelspitze, die angelegte Biasspannung und der Tunnelstrom können durchaus Einfluß auf den Meßprozeß nehmen.

6.2.1 Elektrisches Feld

Schon ohne äußere Spannung besteht zwischen Spitze und Probe ein elektrisches Feld, bedingt durch deren Kontaktpotential[1]. Bei Metallen können die durch das Feld induzierten Ladungen wegen der hohen Dichte freier Elektronen auf sehr geringer Distanz aufgebracht werden[2], weshalb das Feld kaum in das Volumen eindringt. Anders stellt sich die Situation bei Halbleitern dar. Nimmt man zunächst einen Halbleiter an, der keine Oberflächenzustände besitzt, dann entsteht durch den Ladungsausgleich unter der Oberfläche eine an beweglichen Ladungsträger verarmte Raumladungszone. Der Zusammenhang zwischen deren Breite und der Bandverbiegung wird wieder durch Gleichung (5.1) beschrieben. Typische Breiten liegen in der Größenordnung 10 bis 100 nm. Legt man nun zwischen Spitze und Probe eine Biasspannung an, beeinflußt diese zusätzlich die Bandverbiegung im Halbleiter.
Besitzt ein Halbleiter eine hohe Oberflächenzustandsdichte, dann kann schon die freie Oberfläche eine Oberflächenbandverbiegung aufweisen, wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde. Nähert man die metallische Tunnelspitze an, so setzt sich die induzierte Ladung aus den beiden Anteilen der Oberflächenzustände (surface states) und der Raumladungszone (space charge) zusammen. Je größer nun die Dichte der Oberflächenzustände ist, desto weniger wird die Bandverbiegung durch die angelegte Tunnelspannung beeinflußt. Das Paradebeispiel einer solchen Oberfläche ist die Si(111)-(7×7) -Rekonstruktion. Sie besitzt eine so hohe Oberflächenzustandsdichte, daß die Oberflächenbandverbiegung vollkommen unbeeinflußt bleibt. Die Oberflächenzustände verschieben damit nicht relativ zum Volumen, das Ferminiveau bleibt „gepinnt“. McEllistrem et al. [84] untersuchen den elektrostatischen Einfluß, indem sie die SPV von H-Si(111)[3] ohne Oberflächenzustandsdichte, von Si(001)-(2×1) mit einer Oberflächen-Bandlücke und von Si(111)-(7×7) mit gepinntem Ferminiveau über die Biasspannung messen. Dabei bleibt die SPV für Si(111) konstant, während die spitzeninduzierte Bandverbiegung bei H-Si(111) mit der Spannung zunimmt, bis die Verschiebung durch das „Schneiden“ des Ferminiveaus mit einer der Bandkanten gestoppt wird. Entsprechend nimmt bis zu diesem Punkt auch die SPV beständig zu. Beim System mittlerer Oberflächenzustandsdichte wird gezeigt, daß das im freien Zustand vorliegende Pinning aufgehoben werden kann.

6.2.2 Tunnelstrom

Wird die Surface Photo Voltage nicht nahe der Bedingung $I \approx 0$ gemessen, sondern bei höheren Strömen, wie etwa im Falle der oben angesprochenen Doppelmodulationsmethode, dann müssen auch dynamische Prozesse mit in Betracht gezogen werden. Cahill und Hamers zeigten bei ihrer Untersuchung der Si(001)-(2×1)-

[1] die Differenz ihrer Austrittsarbeiten

[2] Die bestimmende Größe ist dabei die Thomas-Fermi-Länge des Metalls. Für Aluminium z.B. beträgt diese nur $4 \cdot 10^{-2}$ nm, etwa 14% der Gitterkonstanten [72].

[3] eine wasserstoffterminierte Si(111)-Oberfläche

Oberfläche, daß der Tunnelstrom einen deutlich größeren Einfluß auf die SPV besitzen kann als die Biasspannung [82].
Für einen n-dotierten Halbleiter, dessen Bänder demnach aufwärts gebogen sind, finden die Autoren bei positiver Probenspannung mit zunehmenden Tunnelströmen auch immer größere Werte der SPV. Dies wird durch das Tunneln von zusätzlichen Elektronen in die Oberflächenzustände erklärt, welche die Bandverbiegung vergrößern und damit potentiell eine höhere SPV zulassen. Entsprechend wird bei negativer Probenspannung eine Verringerung der SPV festgestellt. Mit der gleichen Argumentation lassen sich die Ergebnisse für p-dotiertes Si(001) erklären[4].
Abweichend von diesem Mechanismus sind die Beobachtungen von Cahill und Feenstra an Si(111)-(2×1) [83]. Für negative Probenspannungen nimmt die SPV bei n-Dotierung mit zunehmendem Tunnelstrom wiederum ab, bei p-dotierten Proben bleibt sie jedoch konstant. Unabhängig von der Art der Dotierung wird keine lokale Aufladung an Defekten festgestellt, wie sie bei Si(001) der Fall ist. Daher schließen die Autoren auf eine Injektion von Minoritätsladungsträgern anstelle einer direkten Aufladung der Oberflächenzustände. Für n-Dotierung kehren die Ladungsträger im Feld der Raumladungszone um und reduzieren, gleichsam wie photoinduzierte Ladungsträger, die Oberflächenbandverbiegung, bei p-Dotierung wandern sie zum Rückkontakt und beeinflussen die SPV nicht. Für positive Spannung ändern sich die gemessenen SPV-Werte, wie bereits im Fall des Si(001) beschrieben.
Erwartungsgemäß hat der Tunnelstrom bei der Si(111)-(7×7)-Oberfläche wegen deren Fermilevel-Pinning keinen Einfluß auf die Messung der SPV [81].

6.3 Kapazitive Einflüsse

Bei den verschiedenen angesprochenen Modulationstechniken tritt neben dem modulierten Photostrom und dem Beitrag, den die in Kapitel 5.3 erwähnte thermische Modulation des Spitze-Probe-Abstands liefert, noch ein kapazitiver Anteil auf. Dieser entsteht durch Verschiebeströme, sowohl bei Lichtmodulation als auch bei Biasmodulation, die über die Kapazität zwischen Spitze und Probe einkoppeln können, siehe Abb. 6.1. Wie groß diese störenden Beiträge ausfallen, wird von Fall zu Fall unterschiedlich sein und muß entsprechend bewertet werden. Auf welche Weise – und ob überhaupt – diese Anteile unterdrückt werden müssen, darüber gehen die Ansichten auseinander.

Cahill et al. [82] schätzen die Kapazität zu etwa 5 fF ab. Das kapazitive Signal stammt aus einer Fläche, die vergleichbar mit dem Querschnitt der Tunnelspitze ist. Daher ist es von der mikroskopischen Spitzenposition unabhängig und kann subtrahiert werden. Problematischer sehen sie den thermischen Eintrag, der von der

[4] Wegen der positiv geladenen Oberflächenzustände kehren sich hierbei die Vorzeichen um, die SPV wird für negative Probenspannungen erhöht.

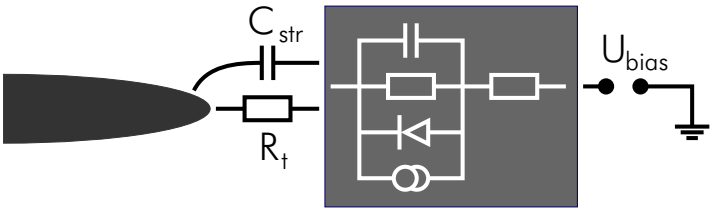


Abbildung 6.1: Streukapazität zwischen Tunnelspitze und Probe, hier mit dem Ersatzschaltbild einer Solarzelle dargestellt.

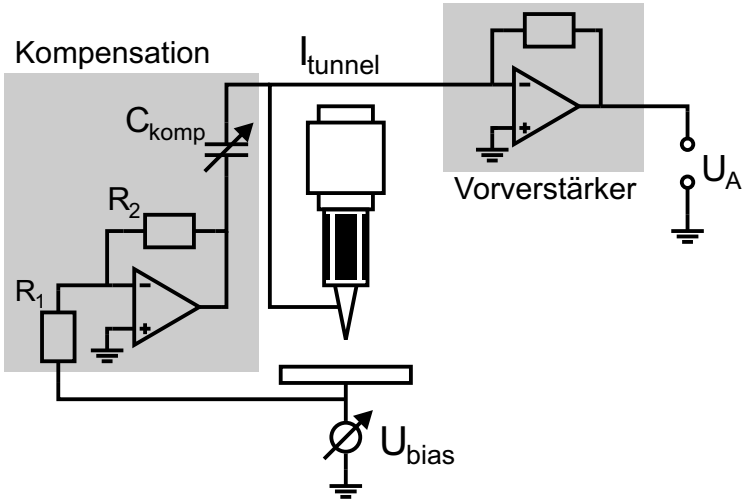


Abbildung 6.2: Schaltung zur Kompensation kapazitiver Stromanteile.

Spitzenposition abhängig ist und durch Verwendung hoher Modulationsfrequenzen minimiert wird[5].

Hagen et al. [80] untersuchen Ge(100)-(2×1) mit Photomodulation. Sie messen das kapazitive Streusignal bei einer um etwa 0,6 μm vom Tunnelkontakt zurückgezogenen Spitze. Die beitragende Kapazität wird mit 20–30 fF angegeben. Sie kommen zu dem Schluß, daß der kapazitive Beitrag gegenüber dem zu messenden direkten Photostrom gerade um 90° phasenverschoben ist und daher durch geeignete Wahl der Lock-In-Verstärker-Einstellung unterdrückt werden kann. Der thermische Beitrag gilt auch hier als problematischer.

Im zweiten Teil der Publikation [80] wird das unter Abschnitt 6.1 angesprochene AC-STM beschrieben. Dieses arbeitet unter konstanter Beleuchtung, aber mit Spannungsmodulation. Der Einfluß der Verschiebeströme wird hier elektronisch unterdrückt. Das dabei verwendete Prinzip wird in Abb. 6.2 etwas ausführlicher dargestellt. Die Idee zur Kompensation ist einfach. Ein Kondensator mit idealerweise gleicher Kapazität wie jene zwischen Spitze und Probe wird parallel zum Tunnelkontakt geschaltet. Das Vorzeichen des über diesen Weg laufenden Signals wird durch einen invertierenden Verstärker umgekehrt. Durch Anpassen der Kapazität C_{komp}

[5] gerade entgegengesetzt dem Frequenzverhalten des Streusignals

und des Verstärkungsverhältnisses des Umkehrverstärkers $-R_2/R_1$ kann man die Kompensationsschaltung gerade auf ein Verstärkungsverhältnis von 1 abstimmen. Für die verwendete Modulationsfrequenz wird dann der kapazitive Strom am Eingang des Vorverstärkers gerade kompensiert[6]. Dessen Ausgangsspannung U_A ist die Regelgröße für den Abstandsregelkreis und das Eingangssignal für den Lock-In-Verstärker. Entsprechende Schaltungen werden außer von Hagen auch von Kochanski und Bell [79] sowie von Gorelik et al. [85] erwähnt.

Den detailliertesten Ansatz entwerfen Groeneveld et al. [88] und darauf aufbauend Prins et al. [89]. Sie untersuchen das Verhalten von GaAs-Tunnelspitzen an einem 20 nm dicken Platinfilm auf Glas. Dabei gehen sie von einer Reihenschaltung des Tunnelübergangs mit einer Schottky-Diode im Halbleiter aus. Das Tunneln erfolgt nur zwischen den Oberflächenzuständen und der Spitze. Bei der Berechnung der modulierten Tunnelstromanteile werden sowohl die Kapazität der Raumladungszone, die des Tunnelkontakts an sich als auch jene der Streukapazität zwischen Spitze und Probe berücksichtigt. Im Ersatzschaltbild erscheinen hierbei zwei Strompfade: die Impedanz der Tunnellücke in Serie mit dem Volumen der Schottky-Diode, welches effektiv zum Ladungstransport eben dorthin beiträgt, und die Streukapazität in Reihe mit der beleuchteten Fläche der Schottky-Diode. Der Beitrag aus der thermischen Ausdehnung, eigentlich rein imaginär unter Zitierung von Grafström [70], erhält durch die Kopplung mit der unbekannten Impedanz der Schottky-Diode eine nicht zu bestimmende Phase. Bezüglich der Verschiebeströme widersprechen sich die beiden Artikel. Laut Groeneveld ist die Kapazität des Tunnelkontakts gegenüber der Streukapazität zu vernachlässigen, wodurch die Phase, entstehend aus letzterer und der Kapazität des Schottky-Kontakts, ungleich 90° ist. Im direkten Widerspruch dazu steht Prinsens Aussage, daß zum einen die Kapazität der Tunnellücke unbedingt berücksichtigt werden muß, während andererseits die Schottky-Kapazität vernachlässigbar sei.
Diese Aussage bedeutet wiederum, daß der Streuanteil, wie schon bei Hagen, rein imaginär wird. Allerdings stellt sich bei Prins die Frage, wie die Reihenschaltung des jetzt rein ohmschen Schottky-Kontakts mit der Streukapazität eine Phase von 90° besitzen kann. Bei Hagen dagegen muß man sich fragen, wieso sein Ersatzschaltbild ohne jeden ohmschen Anteil auskommt. Sicherlich war der entsprechende Beitrag in diesem Fall nicht von Bedeutung, aber wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wird, gilt dies nicht allgemein und schon gar nicht für polykristalline Proben. Für letztere gilt es auch, das Vorgehen Cahills zu überprüfen. Wenn Scanbereiche deutlich kleiner als der Querschnitt der Tunnelspitze betrachtet werden, dann ist das Streusignal sicherlich unabhängig von der mikroskopischen Spitzenposition. Werden dagegen Bereiche untersucht, die in der Größenordnung des Spitzenquerschnitts liegen, dann bedarf es einer Kontrolle.

[6] Unabhängig von der Modulationsfrequenz wird die Kompensation für $R_1 = R_2$ und $C_{komp} = C_{str}$.

7

Meßmethoden mit hoher Ortsauflösung

Polykristalline Proben sind per se weit entfernt vom Zustand eines idealen Systems. Die einzelnen Körner, aus denen sich eine Oberfläche zusammensetzt, können unterschiedliche elektrische und chemische Eigenschaften besitzen. Elektrischer Transport durch solche Schichten ist immer auch mit einem Stromfluß durch Korngrenzen verbunden. Dieser ist, egal ob thermisch aktiviert oder durch einen Tunnelprozeß ermöglicht, von einer Exponentialfunktion bestimmt und daher sehr empfindlich gegenüber der Fluktuation lokaler Parameter. Trotzdem hat die Erkenntnis, daß laterale Inhomogenitäten zwangsläufig auftreten, vor allem in der CIS-Community noch keine große Verbreitung gefunden.

In diesem Kapitel soll ein Überblick gegeben werden, mit welchen Meßmethoden – zusätzlich zu den in den vorhergehenden Kapiteln angesprochenen Methoden – eine Untersuchung solcher Inhomogenitäten, für polykristalline Dünnschichtzellen im allgemeinen und für CIS-Systeme im besonderen, möglich ist und welche Ergebnisse bereits erzielt wurden. Das Kapitel wird durch bisher entwickelte Ansätze zur Modellierung ergänzt.

7.1 Ionenstrahlmethoden

7.1.1 Secondary Ion Mass Spectroscopy

Bei SIMS wird ein fokussierter Strahl von Primärionen auf die Probenoberfläche geschossen. Der geladene Anteil der abgesputterten Teilchen[1] wird in einem Massenspektrometer nachgewiesen. Von den Intensitäten der verschiedenen Sekundär-

[1] Dieser beträgt nur etwa 1%.

ionen kann, unter Berücksichtigung unterschiedlicher Sputterwirkungsquerschnitte, auf die Konzentrationen der verschiedenen Elemente in der Oberfläche geschlossen werden.
SIMS ist per definitionem eine destruktive Methode. Ist man nur an der Oberfläche interessiert, versucht man, die Sputterschäden möglichst gering zu halten („static SIMS“). Häufig dient sie jedoch zur Erstellung von Tiefenprofilen. Dabei wird durch die ganze Probe hindurchgesputtert und die Elementhäufigkeit über der Sputtertiefe gemessen. Auf diese Weise wird z.B. bei den in der Shell-Pilotlinie im SEL-RTP-Verfahren hergestellten Absorbern die zum Rückkontakt hin ansteigende Ga-Konzentration festgestellt [18]. Herz et al. testen unterschiedliche Metallfolien auf ihre Tauglichkeit als (biegsames) Trägermaterial für CIGS-Solarzellen und finden, daß aus Chromstahl Fe und Cr durch den Absorber diffundieren und daher eine Diffusionsbarriere nötig ist, während man bei Verwendung einer Ti-Folie ohne eine solche Barriere auskommt [90].
Ein prinzipielles Problem bei dieser Methode ist der Umstand, daß die mit hoher Energie von einigen keV auftreffenden Primärionen für eine Durchmischung des Materials sorgen, so daß an Grenzflächen keine scharfen Übergänge registriert werden können. Zusätzlich erschwert eine ganze Reihe von physikalischen Effekten (präferentielles Sputtern, Matrix-Effekte, geringe Ionenausbeute) eine korrekte quantitative Analyse.

Durch Rasterung des fein fokussierten Ionenstrahls kann man auch SIMS-Karten der Oberfläche erzeugen. Eine solche SIMS-Kartierung präsentieren Bodegård et al. [91] an in Koevaporation hergestellten $CuInSe_2$-Proben. Die Ortsauflösung wird mit 0,5–1 μm angegeben. Dabei finden sie Strukturen, die einen hohen Na-Gehalt aufweisen. Topographische Information liefert die Methode nicht, weshalb die Strukturen mit einem SEM-Bild der selben Probe verglichen werden. Mit SEM werden Korngrößen von 3–5 μm festgestellt. Dies entspricht in etwa dem Abstand der gemessenen Strukturen. Hieraus und aus einer generellen Ähnlichkeit mit dem Verlauf der Korngrenzen wird geschlossen, daß sich das Na vorzugsweise an den Korngrenzen anlagert.

7.2 Elektronenstrahlmethoden

7.2.1 Secondary Electron Microscopy

Ein Strahl von Elektronen wird mit 5–20 keV auf die Probe geschossen. Neben der Streuung an den Atomrümpfen wechselwirken diese auch mit den Leitungselektronen, auf die sie einen Teil ihrer Energie übertragen. Der Energiebetrag ist sehr gering, weshalb diese Sekundärelektronen nur geringe kinetische Energie besitzen und daher nur sehr oberflächennahe Sekundärelektronen die Probe verlassen können. SEM liefert hochauflösende, rein topographische Informationen.

7.2.2 Kathodolumineszenz

Durch Stoßprozesse werden Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband angeregt. Bei der Kathodolumineszenz (Cathodoluminescence, CL) werden die bei strahlender Rekombination der Elektron-Loch-Paare emittierten Photonen gemessen. Zusammen mit einem rasternden Elektronenstrahl erhält man somit lateral und spektral aufgelöste Informationen über den oberflächennahen Bereich[2]. So zeigen Romero et al. mit kombinierter SEM- und CL-Messung, daß die Abregung von Exzitonen in CdTe/CdS-Dünnschichtzellen vorwiegend in den Körnern stattfindet, während die Korngrenzen Zentren nichtstrahlender Rekombination bilden [92].

7.2.3 Elektronen-/Licht-induzierte Ströme

Unmittelbar an die Kathodolumineszenz gekoppelt ist EBIC, Electron Beam-Induced Current. Die im Bereich der elektrisch aktiven Schicht generierten Elektron-Loch-Paare werden durch das elektrische Feld getrennt und können als Strom nachgewiesen werden. Auch hier ist durch einen rasternden Elektronenstrahl eine Ortsauflösung auf Submikrometerskala möglich. Durch Variation der Energie der Primärelektronen kann zudem die Eindringtiefe des Strahls verändert werden. Im Energiebereich von 1–40 keV liegt die maximale Eindringtiefe zwischen 100 nm und 1 μm. Scheer et al. [93] messen an mehreren CIS-Proben den Strom, hier Collection Efficiency genannt, über die Eindringtiefe. Beim Vergleich von Cu-reichen mit In-reich gewachsenen ZnO/CdS/$CuInS_2$-Zellen verschiebt sich das Maximum der Collection Efficiency hin zu größeren Tiefen. Der Versuch, durch Anpassen der Erzeugungsrate[3] eine starke Aussage über die Position der Raumladungszone zu gewinnen, muß jedoch als zumindest fragwürdig eingeschätzt werden.
Romero et al. lokalisieren ebenfalls die Raumladungszone von CdS/CIGSe-Absorbern mit unterschiedlichen In-Gehalten [92] und zeigen, daß die Breite der Raumladungszone mit zunehmender In-Konzentration abnimmt. Allerdings wird hierbei EBIC am Querschnitt einer zerteilten Probe gemessen. Der Versuch, etwas über die Volumeneigenschaften herauszufinden, indem man die Probe zerteilt und „von der Seite“ betrachtet, wird auch mit anderen Meßmethoden unternommen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß sich bereits durch das Teilen eine Veränderung der Schicht, sei es struktureller oder stöchiometrischer Art, ergeben kann. Zudem bildet sich auch unter saubersten Bedingungen immer eine *neue* Oberfläche mit spezifischen Eigenschaften aus.

[2] mind. 10 nm tief
[3] Collection Function genannt; sie bezeichnet der Erzeugungsrate der Ladungsträgerpaare, also der Generationsrate, kombiniert mit der erfolgten Trennung im elektrischen Feld

LBIC, Light Beam-Induced Current, basiert auf dem gleichen Prinzip, nur werden die Ladungsträgerpaare nicht durch Stoßanregung, sondern durch Licht erzeugt. Mit einem auf 50–80 μm fokussierten Laserstrahl weisen Medvedkin et al. photoaktive Mikrodefekte in CIS-Absorbern nach [94].

7.2.4 Energiedispersive Analyse von Röntgenstrahlen

Neben den bereits aufgeführten Wechselwirkungen können die Primärelektronen auch in Rumpfniveaus gebundene Elektronen herausschlagen. Das entstehende Loch wird durch ein höherenergetisches Elektron aufgefüllt, welches seine Energie über einen Auger-Zerfall oder durch Aussenden eines Röntgenphotons abgibt. Während bei äußeren Rumpfniveaus der Auger-Zerfall überwiegt, nimmt die Wahrscheinlichkeit des Fluoreszenz-Zerfalls für tiefere Rumpfniveaus deutlich zu. EDX erlaubt eine elementspezifische Analyse von Oberflächen. Nadenau et al. untersuchen die Oberfläche von ZnO/CdS/$CuGaSe_2$-Absorber-Querschnitten und stellen ein starkes Eindringen von Cu in die CdS-Pufferschicht fest [95].

7.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Mit TEM werden im Normalfall Auflösungen von einigen Nanometern, neuerdings sogar bis 1 Å, erreicht. Der Kontrast entsteht durch unterschiedlich starke Wechselwirkung, also Streuung und Energieverluste der eingestrahlten Elektronen. Voraussetzung für hohe Ortsauflösung ist, daß ein nennenswerter Anteil der Elektronen durch die Probe gelangt. Diese müssen daher sehr dünn geschliffen werden. Es bleibt dabei offen, wie sehr dieser massive Eingriff die Probe verändert. Mittels Hellfeld-TEM zeigen Nadenau et al. [95], daß sich in Cu-reichen $CuGaSe_2$-Schichten Cu-(Se,S)-Ablagerungen mit Durchmessern von einigen zehn Nanometern bilden. In Anbetracht ihrer Größe und Form erscheint dies glaubwürdig und nicht durch das Ausdünnen der Probe erzeugt. Erstaunlich dagegen sind HR-TEM-Bilder[4] mit atomarer Auflösung, die kohärente Grenzen[5] zwischen den Cu-(Se,S)-Einlagerungen und der $CuGaSe_2$-Matrix zeigen.

7.3 Mikrospektroskopie

Konventionelle Photoemissionsmessungen, mit Durchmessern des anregenden Röntgen- oder UV-Strahls von einem oder mehreren Millimetern, eignen sich sehr gut zur Bestimmung des Lage der Valenzbandkanten und -bandoffsets, zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen und sich ergebender Veränderungen bei verschiedenen Präparationsschritten. Bei der Untersuchung von polykristallinen

[4] High Resolution-TEM

[5] „coherent boundaries“: Das atomare Gitter der $CuGaSe_2$-Matrix wird im Cu-(Se,S)-Einschluß ohne Bruch oder Versetzung fortgeführt.

Proben mitteln sie jedoch über eine sehr große Anzahl an Körnern[6]. Photoemissionsmethoden mit hoher Ortsauflösung sind also wünschenswert. Solche sind bereits in einigen Anlagen realisiert, die überwiegend mit Synchrotronstrahlung arbeiten.

Bei der Photo-Induced Scanning Auger Microscopy (PISAM, [96]) rastert der Synchrotronstrahl über die Oberfläche; es wird eine laterale Auflösung von unter 1 μm erzielt. Aus dem aufgenommenen Satz von Auger-Spektren können die Werte zu einzelnen Energien extrahiert und so Karten der Verteilung bestimmter Elemente erzeugt werden. Damit zeigen Weiss et al. (mit einer lateralen Auflösung von 10 μm), daß sich bei $Cu(In, Ga)Se_2$-Absorbern besonders hohe Natrium-Konzentrationen an den P1-Schnitten durch den Molybdän-Rückkontakt bilden [97]. Zur Bestimmung von Inhomogenitäten zwischen einzelnen Körnern genügt diese Ortsauflösung dagegen nicht.
Besser geeignet ist hierfür die Micro-ESCA[7]. Eich et al. [98] erstellen 2d-Scans, wiederum an CIGSe. Die Intensitätsunterschiede sind stark von der Topographie der Probe geprägt, so daß man Körner lokalisieren kann. Eine Trennung von topographischer und stöchiometrischer Information ist jedoch kaum möglich. Aus dem direkten Vergleich von Spektren, aufgenommen an verschiedenen Körnern, zeigt sich aber deutlich, daß unterschiedliche Se-Gehalte und verschiedene In-Spezies vorhanden sind.

Neben rasternden existieren auch abbildende Verfahren. Ein PEEM[8] kann Ortsauflösungen unter 25 nm erzielen [99]. Mit einem kommerziellen PEEM erreichen Müller et al. [100] eine Auflösung von etwa 1 μm bei einem Gesichtsfeld von ca. 110 μm Durchmesser. Durch einen zwischengeschalteten Monochromator wird jeweils eine Aufnahme bei einer bestimmten kinetischen Energie gemacht und so die laterale Verteilung eines Elements erhalten[9]. Anhand dieser Methode wird eine stark inhomogene Cu-Verteilung in $CuInS_2$-Schichten nachgewiesen, die sich durch Aufdampfen einer Monolage Cu und anschließendem Ausheilen weitaus homogener präsentiert.
Übertroffen wird dies durch das an BESSY II betriebene SMART[10] [101]. Es erreicht zur Zeit bei einem Gesichtsfelddurchmesser von 30 μm eine Ortsauflösung von 25 nm, im LEEM-Modus bei einem Gesichtsfeld von 2 μm sogar 3 nm; angestrebt werden 2 nm. Die energetische Auflösung liegt derzeit noch bei 150 meV. Messungen an polykristallinen und damit rauhen Proben wie CIGS liegen noch nicht vor. Grund dafür ist, daß die verwendeten Beschleunigungsspannungen zwischen Probe und Feldlinse zu Feldinhomogenitäten auf der Probe und damit zu Auflösungsver-

[6] Bei einer beleuchteten Fläche von 1 mm^2 und einer durchschnittlichen Fläche eines Korns von 1 μm^2 werden 10^6 Körner betrachtet.
[7] Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
[8] Photoemission Electron Microscope
[9] Ein erhöhter Kontrast wird dadurch erreicht, daß zwei Bilder genommen werden: eines im Zentrum des Peaks, ein zweites energetisch leicht versetzt, zur Bestimmung des Untergrunds. Das Differenzbild dieser beiden zeigt die Intensitätsverteilung deutlich besser.
[10] SpectroMicroscope for All Relevant Techniques

schlechterungen und im Extremfall zu Überschlägen führen. Die Konstruktion der Feldlinse erlaubt zwar den Betrieb in einem fast feldfreien Modus, jedoch ist dieser derzeit noch nicht implementiert.

7.4 Rastersondenmethoden

7.4.1 Scanning Near-Field Optical Microscopy

Bei der Scanning Near-Field Optical Microscopy (SNOM) wird ausgenutzt, daß sich die Beugungsbegrenzung der klassischen Optik[11] überwinden läßt, wenn man im Nahfeld, d.h. in einer Distanz kleiner als die Wellenlänge, mißt.
McDaniel et al. beleuchten $Cu(In, Ga)Se_2$-Absorber durch die Apertur der SNOM-Spitze mit modulierter Laserstrahlung und messen die Leerlaufspannung gleichzeitig mit der Topographie [102]. Sie finden stark verringerte photoinduzierte Signale insbesondere an tiefen Korngrenzen, wobei sie ausdrücklich nicht ausschließen, daß es sich zu Teilen um topographie-induzierte Artefakte handeln kann. Zudem konstatieren sie unterschiedliche Spannungen für verschiedene Körner. Dabei treten im Photosignal häufig feinere Strukturen auf als in der Topographie. Ein Nachteil der Methode ist sicherlich, das immer nur ein äußerst geringer Teil der Oberfläche, der Bereich direkt unter der Spitze, beleuchtet wird und sich daher ein anderes Gleichgewicht einstellt als bei Beleuchtung eines größeren Bereichs (oder auch nur eines ganzen Korns). Dies dürfte auch der Grund sein, warum die gemessenen Photospannungen nur im Nano- bis Mikrovoltbereich liegen.

7.4.2 Charge Injection Spectroscopy

Sutter et al. [103] verwenden ein STM zur Untersuchung von CdS/CdTe/ZnTe-Proben, wobei die STM-Spitze den ZnTe-Rückkontakt[12] scannt. Der Ladungstransfer vom ZnTe in den CdTe-Absorber ist ihrer Vorstellung nach hochgradig inhomogen; er verläuft im Meßaufbau über den Tunnelkontakt, dann lateral im Rückkontakt und schließlich vorwiegend durch die Korngrenzen im Absorber zum CdS-Frontkontakt. Die Topographie wird im Constant-Current-Mode aufgezeichnet, zudem werden lokale I-U-Kurven aufgenommen. Aus dem erhaltenen I(x,y,U)-Datensatz werden dann Stromkarten bei einer festen Spannung extrahiert. Über vielen Körnern finden sie einen nahezu verschwindenden Stromfluß (< 1 nA), während dieser an Korngrenzen stark ansteigt (bis zu 6 nA).
Unangesprochen bleibt, wie die Regelgröße gleichzeitig Meßgröße sein kann[13]. Auch wenn die Stromkarten aus lokalen I-U-Kurven gewonnen werden, ist der Spitze-Probe-Abstand bei Aufnahme dieser Kurven abhängig von der Tunnelstromstärke

[11] Diese ist im Abbé-Limit auf die Hälfte der optischen Wellenlänge beschränkt.
[12] Dieser wird bei CdTe/CdS-Zellen zuletzt aufgebracht.
[13] Im Constant-Current-Mode wird der Tunnelstrom durch den Abstandsregelkreis konstant gehalten.

an der jeweiligen Spitzenposition. Zudem fällt auf, das die zumeist länglichen Bereiche hohen Stroms immer senkrecht zur Scanrichtung stehen und nur an der „Vorderseite“ der Körner (von der Scanrichtung her gesehen) auftreten. Die gefundenen Ergebnisse könnten also stark durch Meßartefakte geprägt sein. Allerdings kommen Visoly-Fisher et al. mit CP-AFM (siehe unten) zu ganz ähnlichen Ergebnissen [15].

7.4.3 Scanning Capacitance Microscopy

Bei der SCM sind zwei Modulationen vereint. Moduliert man den Spitze-Probe-Abstand s, kann das $\partial C/\partial s \propto s^{-2}$-Signal zur Abstandsregelung benutzt werden. Legt man eine Wechselspannung an, ändert sich der Ladungszustand der Oberfläche. Das $\partial C/\partial U$-Signal kann mit der Topographie aufgezeichnet werden und liefert ein Bild der Dotierkonzentrationen[14].
Visoly-Fisher et al. [104] betrachten CdS/CdTe-Zellen im Querschnitt. Aus dem Vergleich von topographischen und SCM-Daten zeigen sie, daß die metallurgische Grenzschicht, also der chemische Übergang vom CdTe zum CdS, auch der elektrisch aktiven Schicht entspricht. Entsprechende Messungen an CIS-Zellen sind nicht bekannt. Sie wären interessant, weil die beiden Übergänge (CIS/CdS und p- zu n-leitendem Bereich) wegen der Inversion an der Absorberoberfläche räumlich getrennt sein sollten. Vermutlich würde aber die laterale Auflösung von etwa 50 nm nicht ausreichen, um diesen Unterschied aufzulösen.

7.4.4 Kelvin Probe Force Microscopy

KPFM basiert auf einem normalen AFM, welches im Non-Contact-Mode mit Frequenzmodulation betrieben wird. Zur Anregung der Schwingung des Cantilevers wird dessen erste Resonanzfrequenz gewählt. Die Abweichung der Schwingungsfrequenz von der Anregungsfrequenz, ausgelöst durch die Kraftkopplung mit der Oberfläche, ist das Steuersignal für den Regelkreis und liefert somit die Topographie.
Nun besteht zwischen Spitze und Probe ein Kontaktpotential[15]. Das Prinzip des Kelvinschwingers beruht darauf, daß eine schwingende Kapazität, hier jene zwischen AFM-Spitze und Probe, bei bestehender Potentialdifferenz eine Wechselspannung erzeugt. Durch Anlegen einer Gleichspannung, die gerade dem negativen Kontaktpotential entspricht, kann diese zum Erliegen gebracht werden. Wird das System für eine Spitze geeicht, ist damit die Austrittsarbeit beliebiger Proben zu bestimmen. Da allerdings die Probentopographie und vor allem der Spitze-Probe-Abstand unbekannt sind, mischen sich lokale und globale Beiträge, was eine genaue Bestimmung der Austrittsarbeit verwehrt.

[14] Die Änderung $\partial C/\partial U$ ist am größten in niedrig dotierten Bereichen der Probe.
[15] Das Kontaktpotential folgt aus der Differenz der Austrittsarbeiten.

Sadewasser et al. demonstrieren mit KPFM an $CuGaSe_2$ auf ZnSe(110), daß die im AFM-Modus gut sichtbaren Facetten unterschiedliche Austrittsarbeiten besitzen (siehe auch Anhang A). Bei einer vergleichbaren Absorberschicht, wenngleich auf Mo/Kalkglas aufgebracht, stellen sie ebenfalls unterschiedliche Austrittsarbeiten fest, nur sind die Kristallorientierungen, welche die Körner ausbilden, nicht ohne weiteres direkt zu identifizieren [105]. An einer gleichartigen Probe zeigen sie zudem, daß die Austrittsarbeit an Korngrenzen häufig deutlich ($\leq$ 170 meV) reduziert ist [106]. Unter Beleuchtung nimmt die Austrittsarbeit durch Zurückbiegen der nach unten gebogenen Bänder um die SPV ab; besonders groß ist die Reduzierung der Austrittsarbeit im Bereich der Korngrenzen.

7.4.5 Conductive-Probe Atomic Force Microscopy

Im Gegensatz zu KPFM wird hier mit einem AFM im Contact Mode operiert. Wenn die AFM-Spitze leitend ist, können durch eine angelegte Biasspannung oder durch Belichtung erzeugte Tunnelströme detektiert werden. Die Ortsauflösung ist besser als bei KPFM, da die Ströme viel stärker lokalisiert sind als die Oberflächenbereiche, die zur Kapazität des Kelvinschwingers beitragen.
Visoly-Fisher et al. finden deutlich erhöhte Photoströme an den Korngrenzen von CdTe/CdS-Absorbern [15] und schlagen daher ein Modell vor, welches die Korngrenzen als bevorzugte Strompfade in polykristallinen Solarzellen propagiert.

7.5 Modellierungen polykristalliner Absorber

Mit der sukzessiven Berücksichtigung der polykristallinen Natur und den damit verbundenen Inhomogenitäten von Absorbern geht eine detailliertere Modellierung solcher Systeme einher. So bestimmen Chakrabarti et al. [107] die Diffusionslänge von CdS/CdTe-Zellen durch Messung der SPV. Dabei stellen sie fest, daß zur Interpretation ihrer Daten die Rekombination an und Transportbarrieren durch Korngrenzen berücksichtigt werden müssen. Jácome et al. erweitern die Betrachtung des Transportverhaltens in polykristallinem CdTe durch die Beschreibung in einem zweidimensionalen Widerstandsnetzwerk und erfassen damit Streuprozesse innerhalb der Körner und an den Korngrenzen [108].

Altermatt und Heiser beschreiben polykristallines Silizium, indem sie die entsprechenden dreidimensionalen Differentialgleichungen numerisch lösen [109]. Für hinreichend große Dotierungen ($\geq 10^{17}$ cm^{-3}) vereinfacht sich ihr Modell, so daß die Störstellenrekombination durch den Shockley-Read-Hall-Mechanismus beschrieben werden kann und die Poissongleichung nicht modifiziert werden muß. Sie konstatieren, daß dreidimensionale Effekte einen sehr großen Einfluß auf die Systemeigenschaften besitzen, wenn die Korngrößen kleiner als 1 mm sind. Aus der Tatsache, daß alle Fits unter der Annahme (nahezu) gleicher Rekombinationsgeschwindigkeit an den Korngrenzen durchgeführt werden können[16], schließen sie, daß sich alle Verbesserungen der Leistung in den letzten beiden Dekaden durch Steigerung der Korngrößen ergeben haben.

[16] v_r=10^5–10^6 cm/s

In einer Erweiterung des Modells ersetzen die Autoren die einzelne SRH-Störstelle durch eine kontinuierliche Verteilung von Defekten in der Bandlücke, „defect pool“ genannt [110]. Die Kombination dieser Defektverteilung mit der dreidimensionalen numerischen Behandlung reproduziert eine ganze Reihe älterer Messungen an p-Si-Dünnschichten deutlich besser als dies vorher möglich war. Ihre Modellierung in drei Dimensionen heißt jedoch nicht, daß sie entsprechende Inhomogenitäten berücksichtigen.
Diesen Schritt vollzieht Donolato [111]. Er beschreibt die p-Si-Oberfläche durch ein Voronoi-Netzwerk. Dabei werden die Körner durch Polygone begrenzt[17]. Die unterschiedlichen Korngrößen bedingen unterschiedliche Diffusionslängen, was sich wiederum in verschiedenen Ladungsträger-Lebensdauern niederschlägt. Donolato demonstriert damit, daß insbesondere kleine Körner mit geringen Lebensdauern die Leerlaufspannung reduzieren, während die effektive Diffusionslänge[18] und der Photostrom in weit geringerem Maße beeinträchtigt werden.

Von Karpov et al. stammt eine der wenigen Modellierungsarbeiten, die sich mit den lateralen Inhomogenitäten von CIS (und CdTe) befassen. Dabei geht er von einer Anzahl von Mikrodioden aus, die parallelgeschaltet sind und benachbarte Körner repräsentieren [112]. Zwischen vielen „starken“ Dioden befindet sich als Inhomogenität eine „schwache“ Diode mit geringerer Leerlaufspannung. Diese ist somit durch die sie umgebenden Dioden in Durchlaßrichtung vorgespannt. Lokal schließt sie damit die Solarzelle kurz und mindert durch das Entziehen von Ladungsträgern zudem die Effektivität der umgebenden Körner. Hinzu kommt, daß die erhöhte Stromdichte zu vermehrter Joulescher Wärme führt und lokal eine verstärkte Degradation bewirken kann.
In [113] wird das Modell auf zweidimensionale Mikrodioden-Arrays erweitert. Wie sich in der Simulation zeigt, kann die negative Wirkung der kurzschließenden Körner abgeschwächt werden, indem jeder Mikrodiode ein kleiner Serienwiderstand hinzugefügt wird. Karpov schließt daraus, daß das fortwährende Bestreben, den Serienwiderstand der Zellen zu verringern, nicht der Königsweg ist: die Verbesserung durch verminderte ohmsche Verluste wird möglicherweise durch die schwachen Körner zunichte gemacht. Auf diese Weise erklärt Karpov den positiven Effekt der dünnen, stark resistiven Pufferschicht zwischen Absorber und Fensterschicht; bei CIGS existiert diese in Form der i-ZnO-Schicht. Sie mildert die Kurzschlüsse schlechter Dioden, ohne die Leistung der starken zu sehr abfallen zu lassen.
An dieser Stelle muß dringend angemerkt werden, daß die gleiche Argumentation bereits drei Jahre früher von Rau et al. [114] aufgebracht wurde – ohne das diese Arbeit bei Karpov Erwähnung findet. Rau simuliert mit dem Programm SCAPS [115]

[17] Zum Vergleich mit „unseren“ CIGS-Absorbern: die mittlere Fläche eines Korns in diesem Modell bewegt sich in der Region von 0,5 cm^2.

[18] Die effektive Diffusionslänge eines polykristallinen Halbleiters wird definiert aus dem Vergleich mit einem einkristallinen Halbleiter gleicher Fläche, unendlicher Dicke, mit gleichförmiger Ladungsträgergenerationsrate und der Diffusionslänge L_e.

gute und schlechte Dioden für CIGS-Zellen mit und ohne i-ZnO-Schicht. Dabei zeigt sich, daß das i-ZnO in beiden Fällen den Füllfaktor der Zellen ein wenig verringert. Für die Parallelschaltung einer guten und einer schlechten Diode, welche mit unterschiedlichen Flächenanteilen gewichtet werden[19], resultiert die Zwischenschicht dagegen in einer Verbesserung des Füllfaktors.

[19] Der Anteil der schlechten Diode beträgt dabei 1–2%.

8

Experimenteller Aufbau

Dieses Kapitel behandelt die experimentellen Aufbauten der im Rahmen der Dissertation durchgeführten Messungen. Der optische Aufbau entspricht im wesentlichen dem in der Dissertation von Stahl dargestellten [26]. Die Grundzüge werden hier nochmals wiedergegeben.
Die Experimente fanden im Ultrahochvakuum bei etwa 10^{-10} mbar statt, andernfalls wird gesondert darauf hingewiesen. Auf die Erläuterung der Probenpräparation folgt abschließend eine Liste der untersuchten Proben.

8.1 Rastertunnelmikroskop

Die Messungen dieser Arbeit wurden mit einem Rasterscope 4000 UHV-Rastertunnelmikroskop der Firma Danish Micro Engineering durchgeführt. Dabei wurden ausschließlich geschliffene Platin-Iridium-Spitzen des Herstellers verwendet. Das STM arbeitet generell im Constant Current Mode. Zudem können mit Hilfe von CITS lokale I-U-Kurven aufgenommen werden.

Die Grobannäherung der Spitze an die Probe wird durch einen Piezo-Schrittmotor durchgeführt, wobei die Weite eines einzelnen Schrittes 400 nm beträgt. Das Annähern der Spitze an die Probe wird, ebenso wie das Zurückziehen, durch den Controller des STMs gesteuert. Für die hier durchgeführten Messungen wurde der Aufbau erweitert, so daß man die Anzahl der gefahrenen Schritte protokollieren kann, um den Spitzenabstand auch im μm- und mm-Bereich bestimmen zu können.
Der maximale Scanbereich im normalen Betrieb beträgt nominell 4500 nm. Durch Eichen an einer Probe mit bekannter Gitterkonstante kann man feststellen, wie weit die Spitze tatsächlich ausgelenkt wird und ob ein Übersprechen der für x- und y-Richtung angelegten Spannungen auftritt. Die Messung an einer atomar aufgelösten HOPG-Oberfläche zeigt, daß man den Scanbereich um den Faktor 0,694 in x-Richtung und 0,589 in y-Richtung korrigieren muß. Die effektive Scanweite beträgt

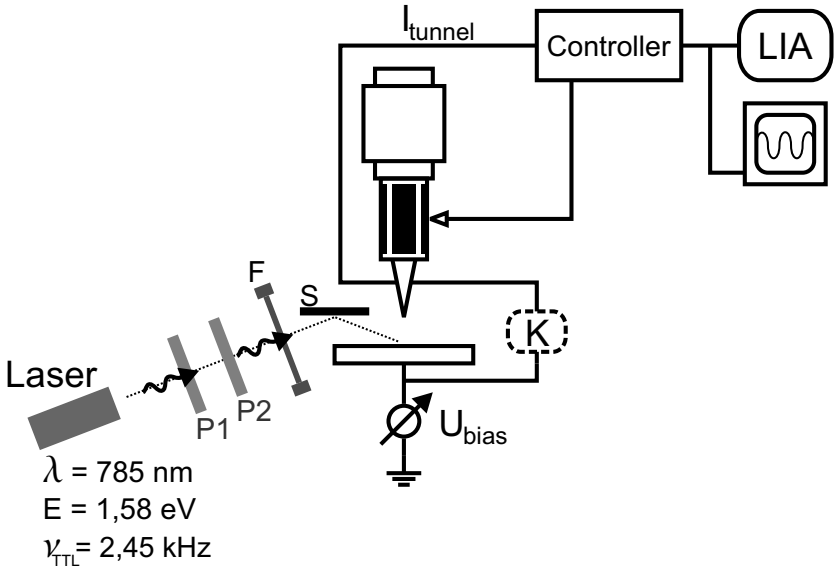


Abbildung 8.1: Der Laserstrahl gelangt durch das Fenster F in die Vakuumkammer. Der Spiegel S lenkt ihn auf die Probenoberfläche. Die Polarisatoren P1 und P2 dienen zur Intensitätseinstellung. K stellt die optionale Kapazitätskompensation entsprechend Abb. 6.2 dar. Weitere Details siehe Text.

damit rund 3120 × 2650 nm^2. Gleichzeitig stellt man zwischen den beiden Achsen einen Scherwinkel von etwa 18° fest. Da bei der Untersuchung der polykristallinen CIGSSe-Zellen letztlich nur die Fläche relevant ist, bleibt diese Korrektur bei der Darstellung von STM-Bildern unberücksichtigt. Ein Wechseln des Scanbereichs ist nur durch manuelles Verschieben der Probe bei zurückgezogener Spitze möglich.

8.2 Optik

Zur Photoanregung wird eine Laserdiode[1] mit einer Wellenlänge von 785 nm, entsprechend einer Photonenenergie von 1,58 eV, verwendet. Die maximale Leistung beträgt 30 mW auf einer Fläche von etwa 1 mm^2. Der Aufbau des Experiments ist in Abb. 8.1 gezeigt. Der Laserstrahl wird durch das Fenster F in die UHV-Kammer eingekoppelt[2]. Durch die kompakte Bauweise des STMs kann die Probe dabei nicht direkt beleuchtet werden. Deshalb wird der Laserstrahl an der polierten Edelstahlplatte S reflektiert. Bei herausgenommener Probe und vollständig ausgefahrener Tunnelspitze wird der Laser so justiert, das die Probe während des Tunnelbetriebs im Bereich des Tunnelkontakts beleuchtet wird. Der Laserstrahl trifft unter einem Winkel von ca. 67°±3° gegen die Oberflächennormale auf die Probe.
Das Licht des verwendeten Lasers ist linear polarisiert. Die Polarisationsrichtung wird so gewählt, daß sie senkrecht auf der Probenoberfläche steht. Dadurch ist,

[1] Typ PMT55/2750, Power Technology Inc., Little Rock, Arkansas, USA
[2] Die Transmission des Fensters ist im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 2000 nm größer als 90%.

trotz der Nähe zum Brewster-Winkel[3], ein maximales Eindringen des Lichts gewährleistet. Zwei Polarisationsfilter dienen dem Einstellen der Lichtintensität. Die Polarisationsrichtung von P2 entspricht jener des Lasers, die Polarisationsrichtung von P1 wird verändert. Die Leistung des Lichts nach dem Durchgang folgt dann der Gleichung $P = A \cdot \cos^4\alpha + B$. Durch Einstellen des Winkels α zwischen den Polarisationsrichtungen der beiden Filter kann die Intensität über mehrere Größenordnungen verändert werden.

8.3 Modulationstechniken

8.3.1 Lichtmodulation

Bei einem großen Teil der Experimente wird eine modulierte Beleuchtung der Probe verwendet. Dabei wird die Laserdiode von einem Frequenzgenerator[4] mit einem TTL-Signal angesteuert. Typische Modulationsfrequenzen liegen bei etwa 2,5 kHz. Das TTL-Signal dient gleichzeitig als Referenzsignal für den Lock-In-Verstärker[5] (LIA).

8.3.2 Biasmodulation

Zur Messung der differentiellen Leitfähigkeit wird eine Wechselspannung mit kleiner Amplitude, üblicherweise einige 10 mV, über einen entsprechenden Eingang am STM-Controller auf die konstante Biasspannung aufgeprägt. Diese modulierte Spannung stammt zumeist aus dem o.g. Frequenzgenerator; wenn eine Doppelmodulationstechnik verwendet wird, ist sie dem im Lock-In-Verstärker integrierten Frequenzgenerator entnommen. Eine Kompensationsschaltung zur Unterdrückung von Streukapazitäten, entsprechend Abb. 6.2, wurde im Rahmen der Stahlschen Arbeit eingeführt. Im Versuchsaufbau wird sie durch das Symbol K repräsentiert. Die gestrichelte Ausführung des Symbols soll andeuten, daß sie optional verwendet wird. Die Gründe dafür werden in Kapitel 9 dargelegt.

8.4 Probenpräparation

Die von Shell Solar kommenden Absorber sind üblicherweise unter Stickstoffatmosphäre eingeschweißt. Bevor die Probe im STM-Probenhalter befestigt werden kann, muß sie auf eine Größe von ca. 6×8 mm^2 zerteilt werden. Dann wird an zwei Seiten die Absorberschicht mit einem Skalpell entfernt. Die über den nun freiliegenden Molybdän-Rückkontakt geführten Metallbänder befestigen die Probe am Halter und sorgen gleichzeitig für einen gut leitenden Kontakt. Durch die breite Auflagefläche

[3] Mit der relativen Dielektrizitätskonstanten von ϵ_r=10 [116] folgt für die Brechzahl von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ $n=\sqrt{\epsilon_r}$ =3,16 und damit für den Brewster-Winkel $\gamma_B = \arctan n$ =72,5°.

[4] Thurlby-Thandar TG215

[5] EG&G Model 5209

ist dieser auch dann gewährleistet, wenn der Rückkontakt der Probe durch einen Strukturierungsschnitt unterteilt sein sollte. Vor dem Einschleusen in das UHV wird die Probe mit Stickstoff oder Argon abgeblasen, um eventuell vorhandene Splitter zu entfernen. Während der beschriebenen Prozedur, die etwa 15 Minuten in Anspruch nimmt, ist die Probe an Luft.

Um Kontaminationen durch C und O zu entfernen, wird die Probe im UHV mit Argon-Ionen gesputtert[6]. Ein Sputterschritt dauert dabei fünf Minuten mit einem Ionenstrom von etwa 1 μA/cm^2 bei 500 eV. Sputtert man eine Probe länger als 30 Minuten, bilden sich metallische In- und Cu-Phasen an der Oberfläche [20]. Nach neuesten Erkenntnissen entfernt „mildes Sputtern“ bei 50 eV gleichfalls die Verunreinigungen, ohne eine metallische Spezies zu erzeugen [21]. In unserem Fall ist allerdings mit der vorhandenen Ionenquelle bei einer so niedrigen Energie kein stabiler Betrieb möglich.
Die durch das Sputtern an der Oberfläche erzeugten Defekte können durch Heizen der Probe wieder ausgeheilt werden. Dazu befindet sich unter dem Probenhalter eine Wolfram-Heizwendel, mit der die Probe indirekt getempert werden kann. Die Temperaturkontrolle erfolgt in unmittelbarer Nähe der Probe durch ein Chromel-Alumel-Thermoelement. Die im Vergleich zur Probe große Masse des Titanprobenhalters bedingt eine gewisse Trägheit des Systems bei Temperaturänderung. Durch eine hohe Startheizleistung, die beim Annähern an die gewählte Temperatur von 150°C stark reduziert wird, gelingt ein Erreichen der Endtemperatur innerhalb von etwa 90 Sekunden. Da nicht aktiv gekühlt werden kann, erzeugt die Abkühlphase eine gewisse zusätzliche thermische Last.

[6] Dazu dient eine Ionenquelle IQE 10/35 von Specs.

8.5 Liste der untersuchten Proben

Die folgende Tabelle führt alle Proben auf, die im Zuge der Dissertation untersucht wurden, auch wenn die Messdaten und Ergebnisse teilweise nur Unterstützungs- bzw. Kontrollcharakter hatten, wie jene Proben, die zu Referenzmessungen für Kapitel 9 herangezogen wurden.
Für die untersuchten Absorber von Siemens bzw. Shell Solar, die vorwiegend in Kapitel 10 angesprochen werden, sind – soweit vorhanden – entsprechende I-U-Daten angegeben. Hierbei wurde eine Unterscheidung getroffen zwischen I-U-Daten, die direkt am entsprechenden Teil der Scheibe gemessen wurden (in normaler Schrift dargestellt), und solchen, die an der vollständigen Scheibe gemessen wurden bzw. aus I-U-Messungen des betreffenden Runs stammen (kursiv dargestellt).

Tabelle 8.1: Übersicht der Proben

Nr.	Hersteller	Probenbez.	int. Bez.	Absorber	η [%]	U_{oc} [mV]	j_{sc} [mA/cm^2]	FF	Kommentar
1	SSS	[744] 6955-314	P1	CdS/CIGSe	11,46	475,4	34,28	70,33	
2	”	[744] 6956-007	P6	CIGSe	*11,97*	*477,7*	*35,29*	*70,99*	
3	”	[744] 6955-315	P7	CdS/CIGSe	*11,69*	*477,0*	*34,68*	*70,64*	
4	”	[744] 6956-317	P1B	CdS/CIGSe	*11,97*	*477,7*	*35,29*	*70,99*	CdS von IPE
5	IPE	MG 348	UIB	CdS/CIGSe	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	70 nm CdS
6	”	MG 348	UIC	CdS/CIGSe	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	80 nm CdS
7	SSS	[744] 6956-003	USA	CIGSe	*11,48*	*475,8*	*34,26*	*70,43*	
8	”	[744] 6956-002	USB	CIGSe	*11,56*	*468,4*	*35,08*	*70,37*	
9	”	[744] 6955-303	USC	CIGSe	11,48	475,8	34,26	70,43	
10	”	[744] 6956-013	USD	CdS/CIGSe	*11,48*	*475,8*	*34,26*	*70,43*	sehr wenig CdS†
11	”	[744] 6956-015	USE	CdS/CIGSe	*11,69*	*477,0*	*34,68*	*70,64*	wenig CdS†
12	”	[744] 6956-012	USF	CdS/CIGSe	*10,46*	*472,8*	*33,76*	*65,5*	dick CdS†
13	”	[744] 6956-005	URB	CIGSe	*11,69*	*477,0*	*34,68*	*70,64*	
14	SSS	[923] 8492-S1	UDA	CdS/CIGSe	*10,7*	*540,5*	*29,4*	*66,8*	
15	”	[923] 8492-S2	UDB	CdS/CIGSe	”	”	”	”	
16	”	[923] 8492-S3	UDC	CIGSe	”	”	”	”	
17	”	[923] 8492-S4	UDD	CIGSe	”	”	”	”	
18	”	[923] 8492-S5	UDE	CdS/CIGSe	”	”	”	”	144h damp heat
19	”	[923] 8492-S6	UDF	CdS/CIGSe	”	”	”	”	144h damp heat
20	”	[923] 8492-S7	UDG	CIGSe	”	”	”	”	144h damp heat
21	”	[923] 8492-S8	UDH	CIGSe	”	”	”	”	144h damp heat
22	SSS	[749] 6982-113	UTJ	CdS/CIGSe	11,12	461,1	35	68,92	CdS (15 nm)
23	”	HE12	UKA	CdS/CIGSSe	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	CdS (5 nm)
24	”	[1060] 193 AB-1	UJA	CIGSSe‡	10,5	514	33,4	61	
25	”	[1060] 193 AD-0		CdS/CIGSSe‡	*9,86*	*474,4*	*33,42*	*62,18*	3’ CdS
26	”	[1060] 193 AB-0	UJB	CIGSSe	10,5	514	33,4	61	
			UJD		”	”	”	”	UJB, gesputtert
27	”	[1060] 193 AD-1	UJC	CdS/CIGSSe	*9,86*	*474,4*	*33,42*	*62,18*	4’ CdS
			UJE		”	”	”	”	UJD, gesputtert
28	”	[1136] 350B-0	UPA	CdS/CIGSSe	*11,3*	*478,2*	*36,8*	*64,1*	CdS
			UPC		”	”	”	”	UPA, gesputtert

...wird fortgesetzt

Tabelle 8.1: (Fortsetzung)

Nr.	Hersteller	Probenbez.	int. Bez.	Absorber	η [%]	U_{oc} [mV]	j_{sc} [mA/cm^2]	FF	Kommentar
29	”	[1136] 350B-1A	UPB	CIGSSe	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	
30	SSS	[749] 6982-110	BTP	CIGSe	1,25	158,3	29,66	26,54	
31	”	930 D	UMJ	CIGSSe	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	
32	SSS	74341-25	UZA	Grid/ZnO/ CdS/CIGSe	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	
33	IPE	UMS 0022-2	USH	CuInSe (112)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	30A NaF Precursor
34	”	UMS 0023-2	USI	CuInSe (220/204)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	
35	HMI	CISe-5	UHA	CISe (Einkristall)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	
36	EPIII		UCT	CdTe	-	-	-	-	
37	”		UCZ	CdZnTe	-	-	-	-	
38	”		UTA	HgTe	-	-	-	-	
39	”		UHS	HgTe(100)	-	-	-	-	
40	”		UHT	HgTe(211)	-	-	-	-	
41	”		UQA	HgCdTe	-	-	-	-	
42	”		UGA	GaAs	-	-	-	-	
43	”		UJA	GaAs	-	-	-	-	
44	TP		UIA	Si(111)	-	-	-	-	
45	kom.		UHO	HOPG	-	-	-	-	
46	kom.		UWE	WSe2	-	-	-	-	

†) nachträglich von Siemens Solar gedipt ‡) ganz oder teilw. an Luft gemessen

Nähere Angaben zu den Herstellern der Proben:

IPE:	Institut für Physikalische Elektronik, Pfaffenwaldring 47, D-70569 Stuttgart
SSS:	Shell Solar GmbH, Otto-Hahn-Ring 6, D-81739 München
HMI:	Hahn-Meitner-Institut, Glienicker Str. 100, D-14109 Berlin
EPIII:	Experimentelle Physik III, Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg
TP:	Technische Physik, Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg
kom.:	diverse kommerzielle Anbieter

9

Untersuchung der Streukapazität zwischen Spitze und CIGSSe-Absorber

In Kapitel 6 wurden mehrere Verfahren zur Bestimmung der SPV bzw. des PITC vorgestellt, von denen einige auf Modulationstechniken beruhen. Das Problem der über die Streukapazität zwischen Spitze und Probe einkoppelnden, unerwünschten Signalbeiträge ist bekannt, allerdings gehen die Einschätzungen über die notwendige Behandlung zur Korrektur auseinander. Wie hier gezeigt werden wird, bietet die häufig verwendete Kompensationsschaltung entsprechend der Abb. 6.2 nur für die Modulation der Vorspannung eine gute und verläßliche Methode. Bei der Untersuchung von Halbleitermaterialien mittels Lichtmodulation muß dagegen die unter der Probenoberfläche befindliche Stromquelle berücksichtigt werden. Bei Doppelmodulationstechniken führt dies dazu, daß die beiden Streuanteile aus Spannungs- und Lichtmodulation nicht gleichzeitig unterdrückt werden können. Auch für alleinige Lichtmodulation ist zu beachten, daß sich die Streubeiträge von Probe zu Probe unterscheiden. Daher ist eine analytische Kompensation angebracht, sie führt zu korrekten Ergebnissen.
Die bezüglich der Spannungs- und Lichtmodulation gewonnenen Erkenntnisse mit der Verifizierung der analytischen Kompensation werden in diesem Kapitel dargestellt. Die Messungen, welche diesem Lernprozeß zugrundeliegen, wurden an mehreren unterschiedlichen Absorbern sowie an einigen Referenzproben durchgeführt. Das jeweils untersuchte System wird angegeben und zudem durch die in Tab. 8.1 zugeordneten Probennummern referenziert. Die Anwendung der erhaltenen Meßvorschrift auf Reihenuntersuchungen an CIGS-Absorbern folgt in Kapitel 10.

9.1 Kompensation bei Modulation der Biasspannung

9.1.1 Justierung der Kompensationsschaltung

Zur Justierung der in Abschnitt 6.3 beschriebenen Kompensationsschaltung wird folgendermaßen vorgegangen: Die Spitze wird an die Probe herangefahren und automatisch gestoppt, sobald ein Tunnelstrom detektiert werden kann. Anschließend wird die Spitze wieder um einige Schritte des Schrittmotors zurückgezogen. Der Abstand zwischen Spitze und Probe beträgt nun einige Mikrometer[1]. Dann legt man eine kleine Biasmodulation an. Ohne bzw. bei nicht abgestimmter Kompensationsschaltung kann man diese Modulation im Oszilloskop beobachten und mit dem Lock-In-Verstärker ausmessen. Die regelbare Kapazität aus Abb. 6.2 besteht aus einem 5 pF-Kondensator in Reihenschaltung mit zwei gekreuzten Drähten. Das Zurechtbiegen dieser Drähte ermöglicht eine Adaption an die parasitäre Kapazität zwischen Spitze und Probe. Wie in Anhang B gezeigt wird, kann diese zu etwa 0,5 pF abgeschätzt werden. Die Anpassung der Kompensationskapazität läßt den vorher im Oszilloskop beobachteten Wechselstrom verschwinden.

Eine Messung mit dem Lock-In-Verstärker liefert ein Wertepaar: die Amplitude des zu messenden Signals und die Phasendifferenz, die zwischen dem Eingangssignal und dem Referenzsignal eingeführt wird, um die Amplitude zu maximieren. Eine Einzelmessung wurde generell so durchgeführt, daß der Verstärker fünfmal die Phasendifferenz (in der Folge vereinfacht als Phase bezeichnet) bestimmte, diesen Wert festhielt und dazu jeweils achtmal in kurzen Abständen die Amplitude maß. Aus diesen Daten wurden Mittelwert und Standardabweichung berechnet. Anschaulich läßt sich das Ergebnis als Zeiger im komplexen Zahlenraum abbilden (Abb. 9.1). Der Mittelwert der Phase ergibt den Winkel zur x-Achse, die Länge des Zeigers entspricht dem Mittelwert der Amplitude[2].

Abb. 9.1 zeigt eine solche Messung an $CdS/Cu(In,Ga)Se_2$. Die Spitze ist aus dem Tunnelregime zurückgezogen. An der Tunnellücke liegt eine Sinusmodulation von f_{mod}=2,45 kHz mit einer Amplitude von 9 mV. Für den kapazitiven Stromanteil ohne Kapazitätskompensation (respektive für die entsprechende Spannung nach der Vorverstärkung) liegt die maximale Amplitude bei einer Phase von +145,2°. Wird die Kompensationsschaltung aktiviert, verringert sich die Amplitude auf rund ein Zwanzigstel des ursprünglichen Wertes, und die Phase liegt nun bei -75,5°. Das durch die Spannungsmodulation entstehende Streusignal kann auf diese Weise also weitgehend unterdrückt werden.

[1] Die Schrittweite der Grobannäherung beträgt 400 nm. Je nach Trägheit des Controllers und des Versuchsdurchführenden stoppt die Spitze im Abstand von 5 bis 15 Schritten, im Mittel 4 μm.

[2] Der Lock-In fügt intern eine Phasenverschiebung von 100° ein. Diese wird bei der Darstellung von Meßwerten nicht abgezogen. Da nur die Differenz zweier gemessener Phasen von Belang ist, fällt die interne Phase nicht ins Gewicht.

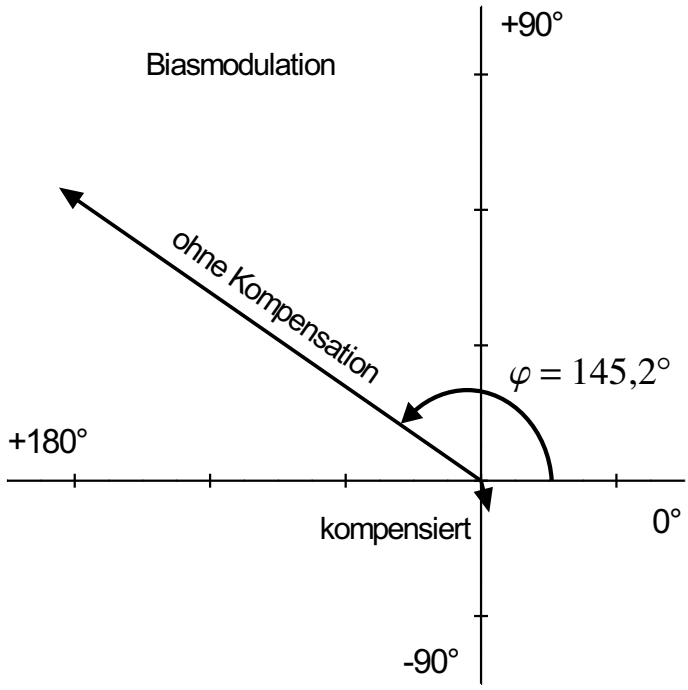


Abbildung 9.1: Das Streusignal im II. Quadranten, gemessen an CdS/Cu(In, Ga)Se_2 (Probe #22) bei Biasmodulation, kann durch Einschalten der vorher justierten Kompensationsschaltung weitgehend unterdrückt werden.

Eine Reihe weiterer Messungen mit unterschiedlichen Anregungsamplituden an vier verschiedenen Materialsystemen ist in Abb. 9.2 zusammengefaßt. Der Übersichtlichkeit halber ist hier auf die Vektordarstellung verzichtet worden, Amplitude und Phase sind getrennt aufgetragen. Die Messungen an den drei unterschiedlichen Absorbern wurden im UHV durchgeführt. Die Standardabweichung ist immer nahe Null, daher sind keine Fehlerbalken angetragen. Die Werte für HOPG dagegen sind einzelne Meßwerte und wurden an Luft aufgenommen.

Die mit dem Lock-In-Verstärker gemessene Amplitude ist unabhängig von der Art der Probe und proportional zur Anregungsamplitude. Betrachtet man die gemessenen Phasen, so ändern sich diese mit zunehmender Anregung praktisch nicht. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Materialien sind vernachlässigbar. Das vergleichsweise große „Springen“ der Phasenwerte von HOPG wird der schlechteren Schwingungsisolierung zugeschrieben. Bei den HOPG-Messungen war das STM nicht an der UHV-Kammer angeflanscht, sondern wurde auf einem Labortisch betrieben.

Man kann an dieser Stelle als erstes Ergebnis festhalten, daß sich das System bezüglich einer Biasmodulation in erster Näherung wie ein planarer Kondensator verhält.

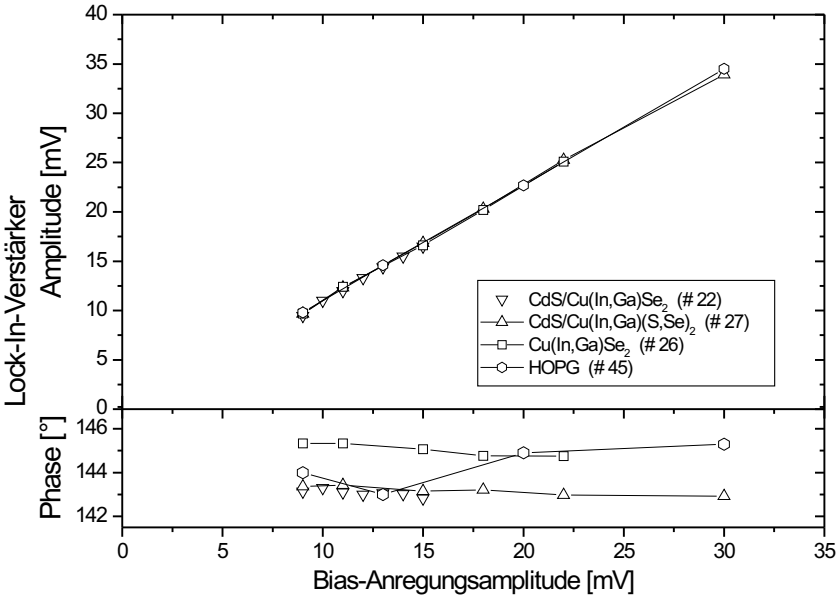


Abbildung 9.2: Das Streusignal ist proportional zur Anregungsamplitude und dabei unabhängig von der Art der Probe. Für Biasmodulation kann das System in erster Näherung als planarer Kondensator aufgefaßt werden.

9.2 Kompensation bei Modulation der Lichteinstrahlung

Die Situation stellt sich anders dar, wenn man mit modulierter Laserbeleuchtung arbeitet. In Abb. 9.3 ist noch einmal der Streuvektor bei Spannungsmodulation ohne Kompensation aus Abb. 9.1 dargestellt. Hinzu kommt das an der selben Stelle gemessene Streusignal bei Lasermodulation. Die Laserleistung betrug 15 mW, die Modulationsfrequenz wiederum 2,45 kHz. Ohne Kompensation beträgt die gemessene Streuamplitude 21,6 mV bei einer Phase von 38,8°. Im kompensierten Fall – wobei die Abstimmung der Kompensationsschaltung im Vergleich zur Spannungsmodulation *nicht* geändert wurde – erhält man immer noch eine Amplitude von 9,3 mV, die Phase liegt bei -4,9°, das Kompensationsverhältnis beträgt gerade noch 2,3.

Sicherlich bleibt die prinzipielle Möglichkeit offen, die Kompensationsschaltung so abzustimmen, daß der Streuanteil bei Lichtmodulation stärker unterdrückt wird. Dem steht ein praktisches Problem gegenüber: während man im Fall der Spannungsmodulation deren Amplitude weiter und weiter steigern kann, um das verbliebene Streusignal wieder zu vergrößern und daraufhin die Abstimmung der Kompensationsschaltung weiter zu verfeinern, ist dies bei Lasermodulation schwieriger. Das liegt zum einen an der beschränkten Leistung des verwendeten Lasers, und, noch wichtiger, an der logarithmischen Zunahme des Streusignals mit der Laserintensität. Für Biasmodulation ist dies wesentlich leichter, da das Streusignal, wie gezeigt wurde, proportional mit der Anregungsamplitude ansteigt. Dennoch ist auch die Genauigkeit der Einstellung unter Biasmodulation begrenzt durch die Kontrolle des Restsignals im Oszilloskop. Auch wenn dort keine durch die Anregung erzeugte

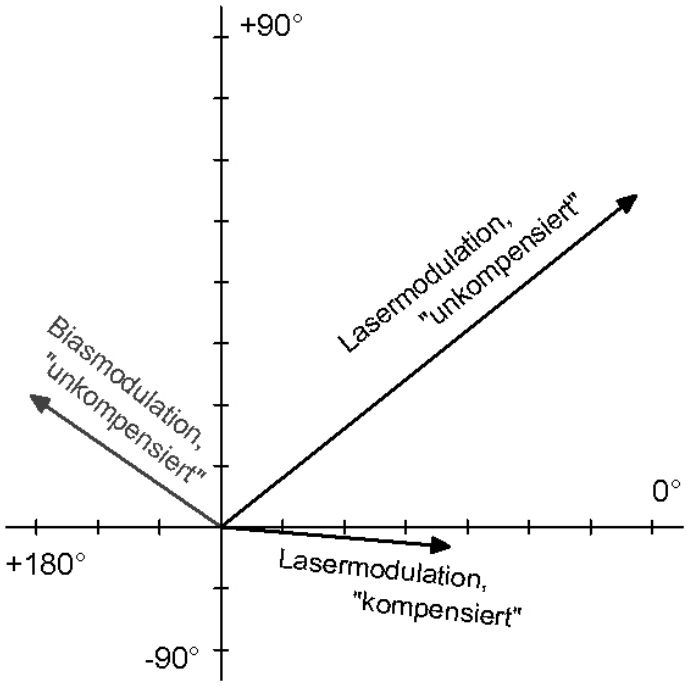


Abbildung 9.3: Streusignale bei Lasermodulation. Der unkompensierte Streuvektor bei Biasmodulation aus Abb. 9.1 ist nochmals aufgetragen. Hinzu kommt der an der selben Stelle gemessene, ebenfalls unkompensierte Streuvektor bei Lasermodulation. Aktiviert man die Kompensation in der gleichen Abstimmung wie vorher, kann der Streuanteil der Lasermodulation nur zu geringen Teilen kompensiert werden.

Schwingung mehr sichtbar ist, wird man mit dem Lock-In-Verstärker immer noch ein kleines Signal nachweisen. Da sich dieses aber bei Änderung der Justierung in Amplitude und Phase ändert, ist über die Verwendung der Autophase-Funktion des Lock-In-Verstärkers keine vernünftige Justage möglich[3].

Es bleibt als zweite Schlußfolgerung, daß es im allgemeinen nicht möglich ist, die beiden Störanteile von Biasmodulation und Lasermodulation gleichzeitig zu kompensieren. Entscheidend für die großen Unterschiede zwischen Bias- und Lasermodulation ist, daß man im zweiten Fall die unter der Oberfläche befindliche Stromquelle mit berücksichtigen muß. Auf diese Problematik wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

9.2.1 Streuanteil für unterschiedliche Proben

Im folgenden werden Messungen an mehreren verschiedenen Proben, d.h. an unterschiedlichen Materialien oder auch Materialsystemen nach verschiedenen Präparationsschritten, vorgestellt. Alle Werte wurden ohne Kompensationsschaltung aufgenommen.

[3]Man vergegenwärtige sich wieder, daß die zeitliche Änderung eines Meßsignals mittels eines analogen Geräts sehr viel besser zu erfassen ist als mit Hilfe eines digitalen Instruments.

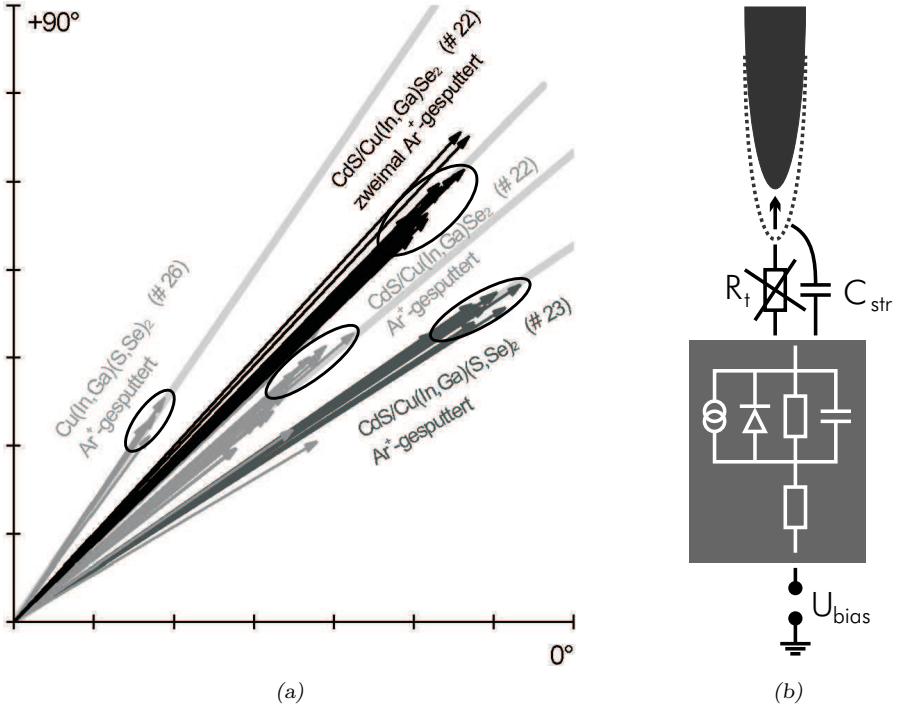


Abbildung 9.4: (a) Die Streuvektoren für unterschiedliche Proben und sogar für gleiche Proben bei verschiedenen Präparationsschritten zeigen ausgeprägte Unterschiede in der Streuphase. (b) Grund dafür ist, daß nun eine zusätzliche Stromquelle in der Probenoberfläche mit zu berücksichtigen ist.

Die Ergebnisse für vier Proben sind in Abb. 9.4(a) zusammengefaßt. Nahezu jeder gezeigte Vektor stellt die Messung des Streusignals an einer makroskopisch[4] unterschiedlichen Stelle der jeweiligen Probe dar. Die Länge eines Vektors entspricht wieder der gemessenen Amplitude. Die sich zum Teil deutlich unterscheidenden Längen auch auf einer Probe erklären sich durch die Abhängigkeit des Signals vom Spitze-Probe-Abstand, welches mit zunehmendem Abstand abnimmt. Auf die Abstandsabhängigkeit wird später genauer eingegangen. Von einer entsprechenden Korrektur wurde hier abgesehen, da sich das Augenmerk vorerst nur auf die gemessenen Streuphasen richtet.

Die Breite der auftretenden Streuphasen überstreicht rund 24°, liegt also um gut eine Größenordnung über der Variation der Streuphase bei Biasmodulation. Dabei zeigen wiederum die Vektoren für eine Probe alleine betrachtet nur eine geringe Variationsbreite. Die Mittelwerte der Streuphasen sind in der Auftragung den Vektorbündeln als hellgraue Linien hinterlegt und zeigen gut, daß schon ein kurzes Sputtern des CdS-gepufferten CIGSe-Absorbers genügt, um die Phase um mehr als 5° zu drehen. Für die Streuung innerhalb der Vektorbündel kommen zwei Gründe in Betracht: zum einen handelt es sich um ein polykristallines Material, so daß auch das Streusignal, welches ja bereits eine Mittelung über eine größere Fläche

[4] Makroskopisch wird hier in dem Sinne verwendet, daß die lateralen Abstände auf der Probe um Größenordnungen über den maximalen Scanweiten des STMs liegen, d.h. daß die Probe manuell verschoben wurde.

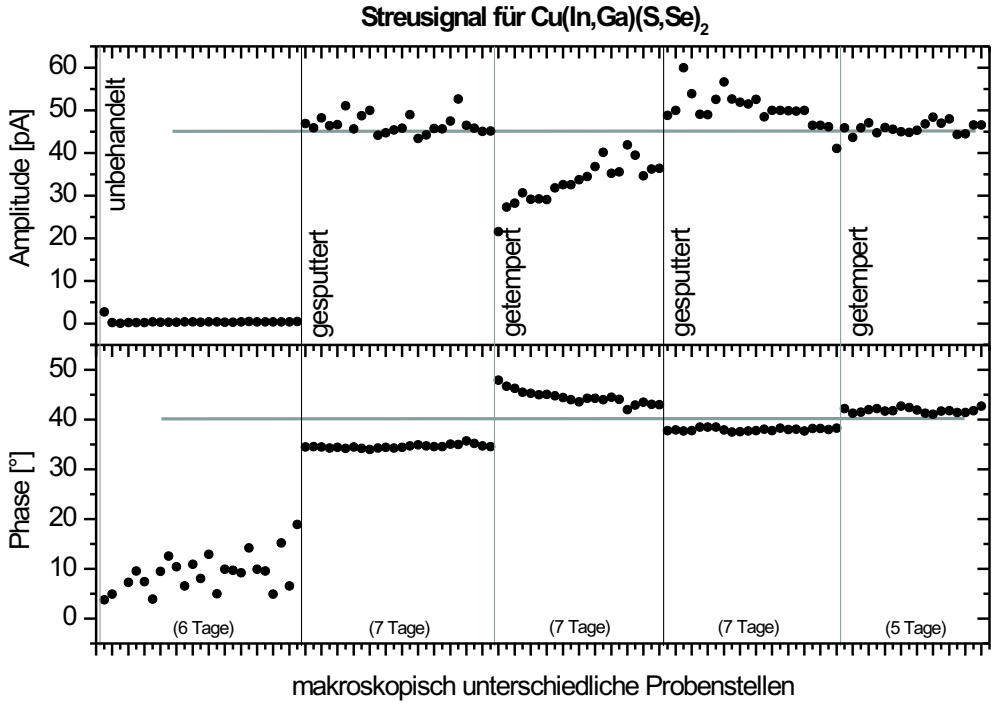


Abbildung 9.5: Das Streusignal für verschiedene Präparationszustände einer CIGSSe-Probe (#31). Das System nähert sich nach zwei Präparationszyklen einem stabilen Zustand.

darstellt, noch variieren kann. Andererseits ist natürlich der Tunnelanteil, den man durch Zurückziehen der Spitze auszuschalten versucht, durch eine Exponentialfunktion bestimmt, deren Einfluß theoretisch niemals verschwindet. Ist die Spitze nicht weit genug zurückgezogen, wird man demnach Anteile des direkten Tunnelstroms mitmessen.

Die starke Veränderlichkeit der Streuphase rührt daher, daß man das System nicht mehr wie bei der Biasmodulation als Kondensator betrachten kann, bei dem Ladungen influenziert werden. Vielmehr hat man nun eine unter der Oberfläche befindliche Stromquelle mit zu berücksichtigen, deren Stärke empfindlich von den Eigenschaften der Oberfläche abhängt. Das Ersatzschaltbild für die Reihenschaltung der Solarzelle mit der Tunnellücke ist in Abb. 9.4(b) wiedergegeben. Untersucht man nun unterschiedliche Proben, wie reine und CdS-gepufferte Absorber, oder verändert man die Oberflächeneigenschaften durch Sputtern oder Tempern der Probe, ändert sich auch die Effektivität, mit der Ladungsträgerpaare erzeugt werden, die Kapazität der Raumladungszone, etc.

Verfolgt man das Streusignal konsequent über verschiedene Präparationen und längere Zeit hinweg, kann man es prinzipiell als Kriterium für den allgemeinen Zustand der Probenoberfläche nehmen. Das ist anhand von Abb. 9.5 nachzuvollziehen. Die Auftragung ist in fünf Abschnitte unterteilt, von denen jeder einem Präparationszustand einer CIGSSe-Probe entspricht. Auf der x-Achse sind verschiedene untersuch-

te Stellen aufgetragen, die, im gleichen Sinne wie oben, makroskopisch voneinander entfernt sind. Aufgetragen sind die Meßwerte in der Reihenfolge ihrer Aufnahme; die x-Richtung entspricht damit einer Zeitachse. Für die unpräparierte Probe findet man eine sehr niedrige Amplitude des Streusignals. Dementsprechend schwankt auch die zugehörige Phase sehr stark. Allerdings erhält man in diesem Zustand auch keine brauchbaren STM-Bilder, da die Kontur der Oberfläche durch die Verunreinigungen verdeckt wird[5].
Mit dem ersten Ar-Sputtern der Probe geht eine deutliche Zunahme der Streuamplitude einher. Auch hier gilt, daß die Amplituden nicht hinsichtlich der unterschiedlichen Spitze-Probe-Abstände korrigiert sind. Die Streuphase ist damit das deutlich stabilere Signal. Dennoch kann man anhand beider erkennen, daß man sich nach zwei Präparationszyklen, jeweils zweimal gesputtert und zweimal getempert, einem stabilen Zustand angenähert hat. Im dritten Abschnitt der Auftragung, nach dem ersten Temperschritt, erkennt man noch ein Abklingen der Phase über die Zeit. Da die Meßwerte in diesem Abschnitt über einem Zeitraum von sieben Tagen aufgenommen wurden, kann es sich hier keinesfalls um einen durch das Abkühlen der Probe bedingten Effekt handeln. Inwieweit es sich um eine chemische Entwicklung der Oberfläche handelt, kann mangels einer chemisch sensitiven Sonde nicht gesagt werden; allerdings spielt die Adsorption von Molekülen aus dem Restgas sicherlich eine Rolle.

9.2.2 Abstandsabhängigkeit des Streusignals

Auf die gleiche Art, wie man einen einzelnen Meßwert des Streusignals recht nahe an der Probenoberfläche bestimmt, kann man durch sukzessives Zurückziehen der Spitze die Abstandsabhängigkeit abtasten. Ein typisches Beispiel einer solchen Messung ist in Abb. 9.6 gezeigt. Diesmal stammen alle dargestellten Meßwerte von *einer* Probenposition. Die x-Achse zeigt den gesamten Hub der Grobannäherung des STM-Scankopfes, etwa 1500 μm. Die offenen Kreise beschreiben damit das Abstandsverhalten des Streusignals, wobei die Spitze über einem bestimmten Korn der Oberfläche startet (durch den Kreis in Abb. 9.7 gekennzeichnet). Man findet für die Amplitude ein monotones Abklingen mit wachsendem Spitze-Probe-Abstand d, welches jedoch deutlich schwächer ist als $1/d$.
Positioniert man nun die Spitze *vor* dem Zurückziehen nicht über dem ersten Korn, sondern lateral auf mikroskopischer Skala versetzt, wie in Abb. 9.7 durch die Karos markiert, fügen sich diese Streusignale nahtlos in die vorher gemessene Kurve ein. Damit folgt – wie zu erwarten war –, daß das kapazitive Streusignal, welches ja über einen größeren Bereich mittelt, auf der Größenskala des Scanbereichs als konstant angesehen werden darf.

[5] An dieser Stelle soll angemerkt werden, daß der Bedarf an Oberflächenpräparation der Probe im Vakuum stark von der Prozessierung des Absorbers abhängt.

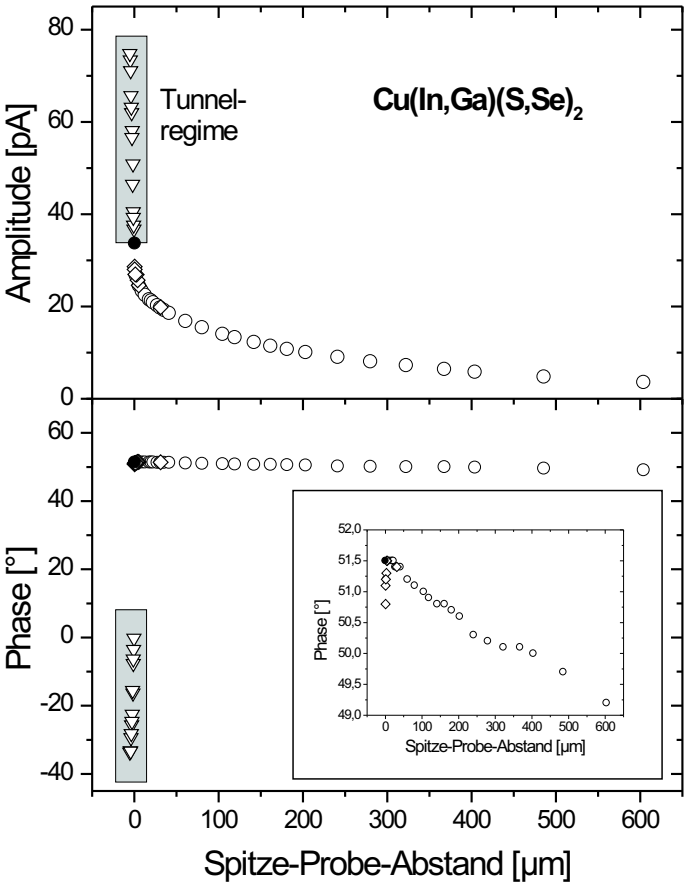


Abbildung 9.6: Abstandsabhängigkeit des Streusignals. Die Amplitude zeigt ein merkliches Abklingen mit zunehmendem Abstand, die Phase hingegen ändert sich nur geringfügig. Für beide Werte finden sich starke Änderungen im einsetzenden Tunnelregime. Gemessen wurde an der mit dem Kreis markierten Stelle in Abb. 9.7

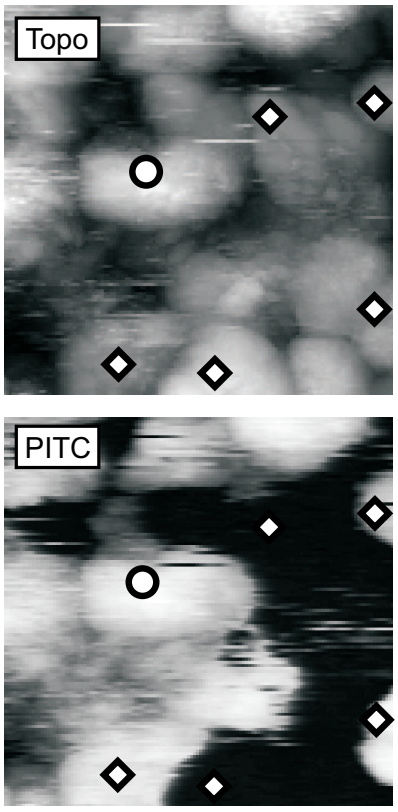
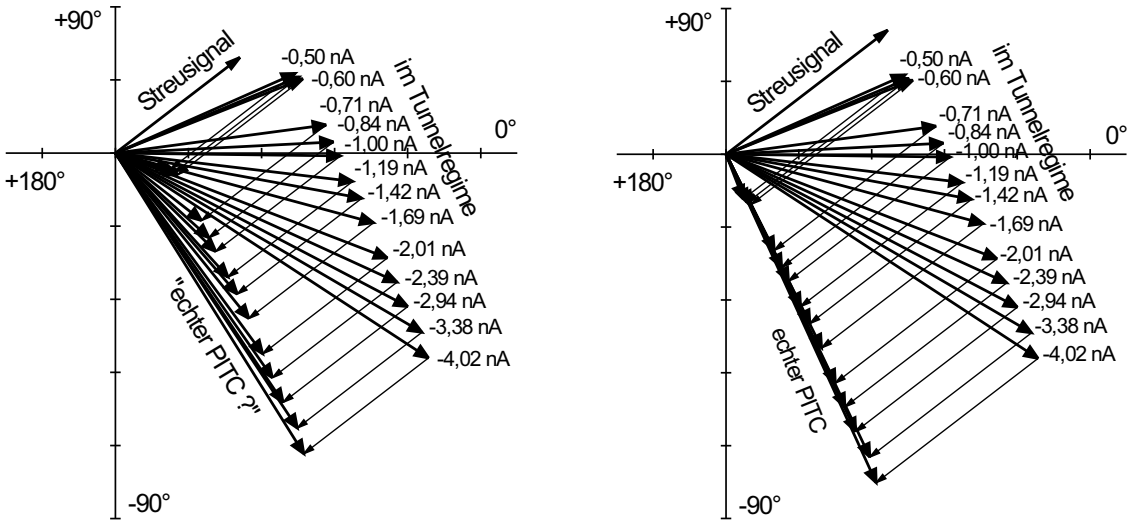


Abbildung 9.7: Topographie und PITC eines $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$*-Absorbers (#29), (3123 × 2650) nm, −0,71 nA bei −2,973 V, Korrugation 290 nm.*

Wichtig ist der Umstand, daß das Signal in unmittelbarer Nähe der Probenoberfläche die stärkste Änderung erfährt. Je geringer der Abstand ist, desto stärker macht sich ein Tunnelanteil im (dann nicht mehr reinen) Streusignal bemerkbar. Deutlich abzulesen ist dies am Abstandsverhalten der Streuphase. Wie an der eingefügten Kurve der Abb. 9.6 zu sehen, steigt diese monoton mit abnehmendem Spitze-Probe-Abstand leicht an, um in unmittelbarer Nähe der Oberfläche stark in Richtung der im Tunnelregime gemessenen Phase abzuknicken. Auf die Messung im Tunnelregime selber wird im folgenden Abschnitt eingegangen. Dessen Meßwerte sind durch die grau unterlegten Felder hervorgehoben.



(a) Die Korrektur der Tunnelvektoren mit dem gemessenen Streuvektor resultiert in einem Vektorsatz mit unterschiedlichen Phasenwerten.

(b) Wird die Länge des Streuvektors auf den Tunnelkontakt extrapoliert und mit diesem korrigiert, erhält man den echten PITC.

Abbildung 9.8: Die Daten einer „Tunnelstromvariation“, gemessen an CdS/CIGSe (#22). Nähere Erläuterungen zur Methode finden sich im Text.

9.2.3 Analytische Kompensation

Die lateral aufgelöste Messung des PITC beruht letztlich darauf, bei einer festgelegten Phase des Lock-In-Verstärkers die Amplitude des modulierten Tunnelstromanteils zu bestimmen und gleichzeitig mit dem Topographiesignal aufzuzeichnen. Wie durch das vorher Gezeigte deutlich geworden ist, enthält das Signal neben dem Anteil aus direktem Tunneln auch den besprochenen Streuanteil, um den man die PITC-Messung korrigieren muß, um zum echten Ergebnis zu kommen. Die Idee ist nun, das Streusignal wie beschrieben getrennt aufzunehmen und durch Vektorsubtraktion aus dem Tunnelsignal zu eliminieren. Das Vorgehen soll in diesem Abschnitt erläutert und verifiziert werden.

Dazu wird eine beliebige Stelle im Scanbereich, z.B. das Zentrum eines Korns, ausgesucht und die Spitze dort festgehalten. Da der Abstandsregelkreis aktiv bleibt, kann man gezielt den Spitze-Probe-Abstand auf Subnanometerskala variieren, indem die Biasspannung konstant gehalten und der Sollwert für den Tunnelstrom schrittweise durchgestimmt wird[6]. Für jeden der Stromwerte werden, ganz analog dem Vorgehen bei der Bestimmung des Streuanteils, Mittelwerte und Standardabweichungen von Amplitude und Phase bestimmt. Da das System im Tunnelkontakt deutlich empfindlicher z.B. auf Schwingungen reagiert als bei der Streumessung, sind die relativen Fehler entsprechend größer. Eine Meßreihe ist in Abb. 9.8(a) gezeigt. Die

[6] Wie im Zusammenhang mit Formel (4.2) angemerkt wurde, kann die maximale Abstandsänderung bei den hier verwendeten Parametern auf etwas weniger als ein Ångström abgeschätzt werden.

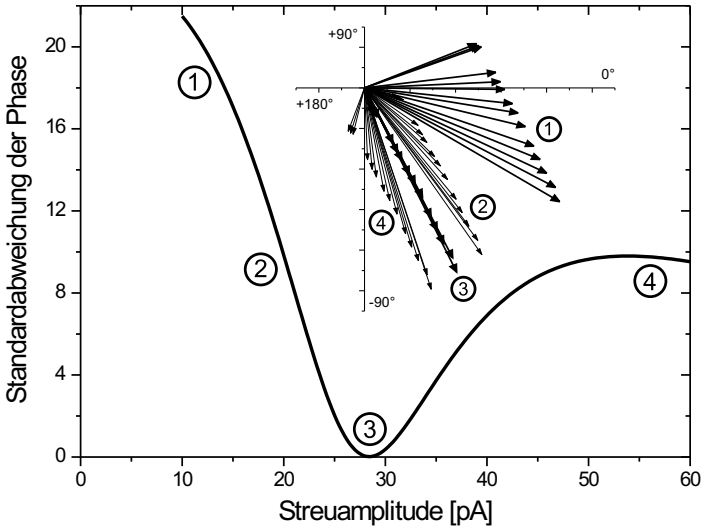


Abbildung 9.9: Korrekturamplitude durch Minimieren der Standardabweichung der Phase im Tunnelregime (an Probe #22).

mit den Stromwerten beschrifteten Vektoren sind die Meßwerte im Tunnelregime[7]. Alle diese Vektoren enthalten den Streuanteil. Dieser wird direkt im Anschluß an die Tunnelstromvariation gemessen und ist ebenfalls eingezeichnet. An jeden gemessenen Tunnelvektor ist der negative Streuvektor als dünn gezeichneter Pfeil angetragen. Deren Enden geben somit das Ergebnis der Vektorsubtraktion und damit den Stromvektor, der eigentlich den zu messenden PITC darstellen sollte.
Für den „echten PITC“ bei kleinerem Abstand dürfte man nun erwarten, daß sich die Amplitude mit dem vorgegebenen Sollstrom erhöht, während die Phase annähernd konstant bleiben sollte. Man sieht, daß die resultierenden Vektoren deutlich auffächern. Die Erklärung dafür liegt auf der Hand: die Messung des Streusignals liefert nur einen genäherten Wert für die Amplitude, es fehlt die Extrapolation in die Region des Tunnelkontakts, also auf einen kleinen Spitze-Probe-Abstand. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, ändert sich die Streuphase mit dem Abstand kaum. Sie kann also übernommen werden. Mit der korrigierten Amplitude sind die Tunnelvektoren sehr gut zu kompensieren, wie Abb. 9.8(b) deutlich vermittelt.
Zugang zur korrigierten Streuamplitude ist auf zwei Arten zu erlangen. So kann man die gemessene Streuphase konstant halten und die Amplitude über einen größeren Bereich variieren. Mit Mathematica können leicht die jeweils resultierenden Vektorsätze berechnet und ihr Phasenmittelwert mit der zugehörigen Standardabweichung bestimmt werden. Letztgenannte ist in Abb. 9.9 aufgetragen, zusammen mit einer schematischen Verdeutlichung des Verfahrens. Ihr Minimum liefert die korrekte Streuamplitude. Das Ergebnis eines solchen Fits ist in Abb. 9.6 als gefüllter Kreis eingefügt.

[7] Um die Reversibilität der Messung zu kontrollieren, wird dabei vom Startwert -0,71 nA zu größeren negativen Strömen nur jedes zweite Wertepaar genommen. Die Zwischenwerte werden beim Rücklauf erfaßt. Das Wertepaar für -0,60 nA ist doppelt gemessen.

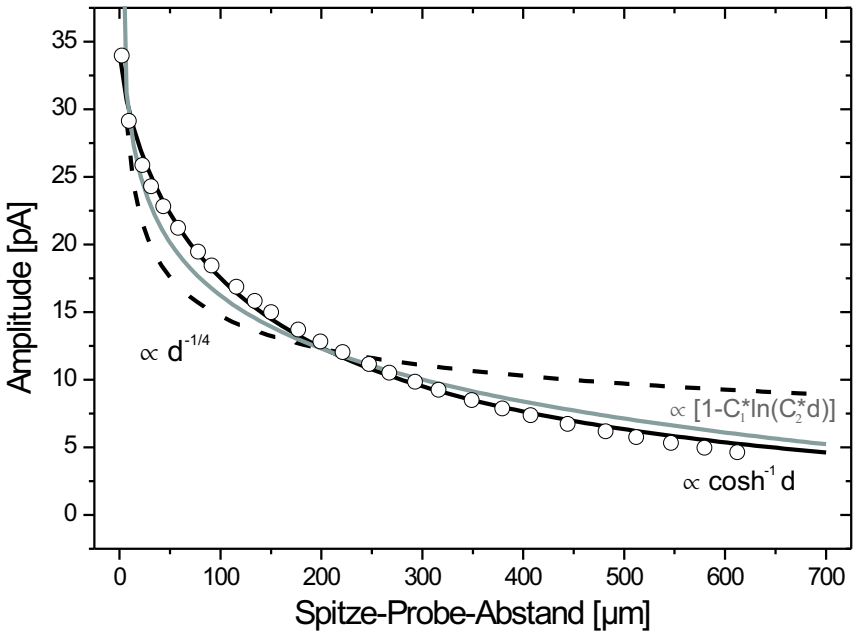


Abbildung 9.10: Korrekturamplitude durch Anfitten der Abstandsabhängigkeit des Streusignals (gemessen an #29).

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den oben bereits dargestellten Abstandsverlauf der Streuamplitude durch eine Funktion fitten. Abb. 9.10 zeigt mehrere solche Versuche. Ein simples antiproportionales Abklingen mit dem Abstand d wäre bei weitem zu stark. Auch deutlich abgeschwächt mit einem Exponenten von $-(1/4)$, wie durch die gestrichelte Kurve gegeben, ist kein befriedigendes Anpassen möglich. Gleiches gilt für ein exponentielles Abklingen (nicht gezeigt), wie auch für den durch die graue Kurve dargestellten Ansatz $\propto [1 - C_1 \cdot \ln(C_2 \cdot d)]$. Letzterem liegt die Reihenentwicklung der Kapazität einer Kugel mit Radius R im Abstand s von einer unendlichen Ebene in der Näherung $s \ll R$ zugrunde (aus [117]). Am besten bewährt hat sich der empirische Ansatz

$$A_{streu}(d) = \frac{A_{fit}}{\cosh(B \cdot d^C)}. \tag{9.1}$$

Für den als schwarze Kurve gezeigten Fit ergibt sich mit B=0,225 μm^{-1} und C=0,379 eine Streuamplitude von A_{fit} =34,14 pA. Mithilfe dieses Wertes lassen sich die PITC-Bilder der betrachteten Stelle gut korrigieren. Die Meßdaten aus Abb. 9.7 sind in der unteren Hälfte von Abb. 9.11 als Verteilung der Pixelhäufigkeit pro Stromintervall aufbereitet. Die grau dargestellten Werte repräsentieren die eigentliche Messung, die schwarze Verteilung die korrigierten Werte. In der oberen Hälfte sind gleichartige Verteilungen der selben Stelle, allerdings bei einer Lock-In-Phase von +48° gemessen, wiedergegeben. Entsprechend ist hier der zu korrigierende Anteil am größten.

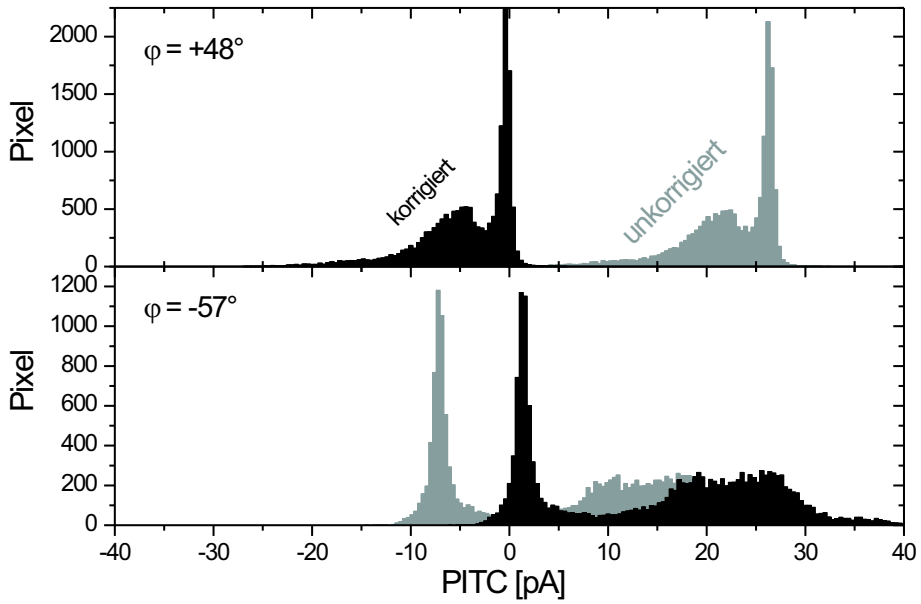


Abbildung 9.11: Korrektur des gemessenen PITCs mit der Streuamplitude aus dem Anfitten des Abstandsverhaltens (an CIGSSe, #29, −57° zu Abb. 9.7 gehörend).

Das Maximum der +48°-Verteilung liegt nicht exakt bei 0 pA. Dies kann daran liegen, daß das Abstandsverhalten der Streuamplitude in unmittelbarer Nähe der Probenoberfläche stärker ansteigt als durch unsere Fitfunktion gegeben. Gerade in diesem Bereich könnte das oben angeführte Kugel-Ebene-Modell eine bessere Beschreibung liefern. Dagegen spricht jedoch, daß der Abstand der Lage des Maximums und des Nullpunkts der Skala für die Messung bei −57° größer ist[8]. Da hier – zwar nicht exakt, aber doch in etwa – orthogonal zu der Streuphase gemessen wird, sollte eine zu gering angesetzte Streuamplitude hier weniger ins Gewicht fallen. Daher kann gefolgert werden, daß auch die im PITC-Scan schwarz erscheinenden Körner einen, wenn auch kleinen, Strombeitrag liefern.

9.3 Diskussion

Biasmodulation

Wie in diesem Kapitel gezeigt wurde, ist das im Fall der Biasmodulation entstehende Streusignal nahezu unabhängig von der Beschaffenheit der Probe. In diesem Sinne verhält sich das Spitze-Probe-System in erster Näherung wie ein planarer Kondensator. Daher ist es unkompliziert, diese Störbeiträge durch eine elektronische Kompensationsschaltung zu unterdrücken.

[8] Die Messung bei −57° wurde gewählt, weil die Verteilung hierbei ihre größte Breite erreicht.

Lasermodulation

Die Situation bei Laseranregung unterscheidet sich im Vergleich dazu grundlegend: die Stärke der unter der Probenoberfläche lokalisierten Stromquelle hängt empfindlich von den Oberflächeneigenschaften ab. Das Streusignal wandelt sich daher, sobald die Oberfläche durch Sputtern oder Tempern verändert wird. Dies macht eine elektronische Kompensation deutlich problematischer.
Die gleichfalls besprochene analytische Kompensation erlaubt eine Korrektur des Streusignals. Dies gelingt allerdings nur dann vollständig, wenn seine Abstandsabhängigkeit in Betracht gezogen wird. Bestimmt man diese Abstandsabhängigkeit, kann man anhand der gegebenen empirischen Formel auf den Tunnelkontakt extrapolieren und für die gesamte Scanfläche zu korrekten PITC-Daten kommen.
Aus den gezeigten Daten geht zudem hervor, daß die Differenz der Lock-In-Phase im Tunnelregime zur Streuphase durchaus deutlich von 90° abweichen kann. Eine Kompensation des Streusignals durch geeignete Wahl der Lock-In-Verstärker-Einstellungen, wie von Hagen et al. propagiert [80], dürfte daher nur in Ausnahmefällen unverfälschte Ergebnisse liefern.

Thermische Beiträge

Thermische Beiträge bleiben im hier verwendeten Aufbau unterhalb der Meßgrenze. Dies wurde anhand einer HOPG-Probe getestet, bei welcher sich unter Laserbeleuchtung auch bei empfindlichster Einstellung des Lock-In-Verstärkers kein Signal detektieren ließ.

Konsequenz der Tunnelstromvariation

In Abb. 9.7 sind verschiedene Stellen markiert, über denen Streusignale aufgenommen wurden. Entsprechend wurden vorab an den Positionen auch Tunnelstromvariationen gemessen. Korrigiert man die Tunnelvektoren, kann man die individuellen Eigenschaften der Körner vergleichen.

Abb. 9.12 zeigt links nochmals den Datensatz aus Abb 9.8(b), jetzt Korn 1 benannt. Im rechten Teil wird eine zweite Messung präsentiert, die an einem dem Korn 1 benachbarten Korn aufgenommen wurde. Die Skalierung für beide Auftragungen ist gleich. Wie man sofort sieht, unterscheidet sich der PITC von Korn 2 sowohl in der Amplitude als auch in der Phase von dem seines Nachbarn. Beim Messen des PITC muß man gerade den zweiten Punkt, die möglicherweise differierende Phasenlage verschiedener Körner, mit berücksichtigen.

Das bei der Untersuchung polykristalliner Proben mit lateral inhomogenen Phasen auftauchende Problem soll durch Abb. 9.13 illustriert werden. Bei der Aufnahme eines PITC-Scans wird am Lock-In eine bestimmte Phase gewählt und sein Aus-

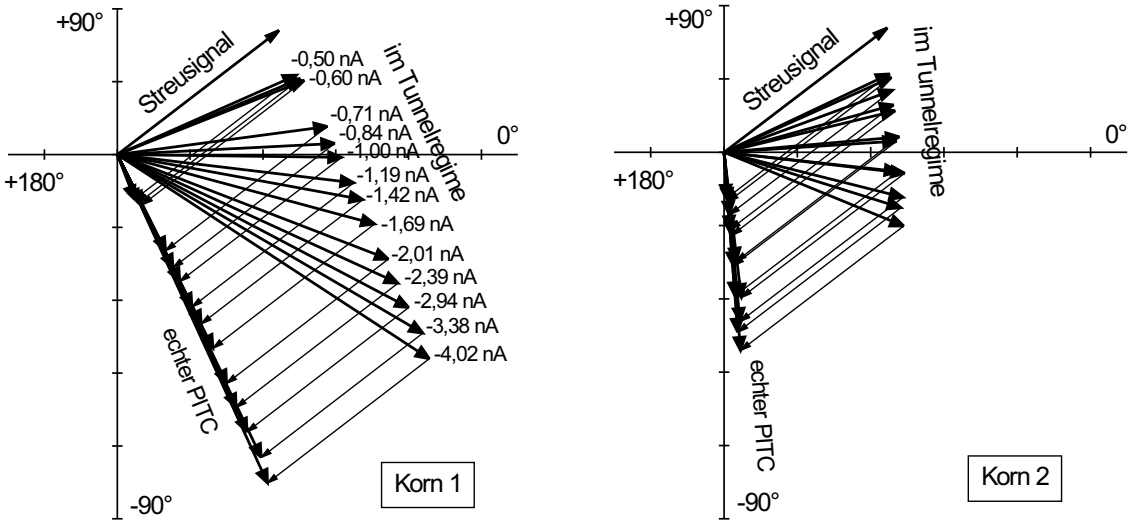


Abbildung 9.12: Vergleich der Tunnelstromvariation zweier benachbarter Körner (an CdS/CIGSe, #22). Sie zeigen deutlich sichtbar unterschiedliche Amplituden- und Phasenwerte.

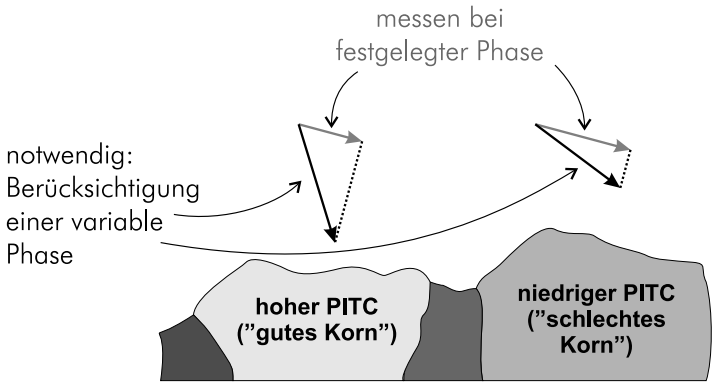


Abbildung 9.13: Zwei Körner mit unterschiedlichen PITCs und individuellen Phasen (schwarze Vektoren) können durch das Messen bei nur einer festen Phaseneinstellung des Lock-Ins nicht korrekt bewertet werden (graue Vektoren).

gangssignal, die Amplitude des PITC-Signals für diese Phasenlage, gleichzeitig mit der Topographie aufgenommen. Man kann sich nun eine Situation vorstellen, in der zwei benachbarte Körner, ähnlich wie hier gezeigt, unterschiedlich hohe PITCs liefern, wobei ein gutes Korn durch einen hohen Photostrom gekennzeichnet ist. Außerdem sollen sie verschiedene Phasen aufweisen. Das wird durch die schwarzen Vektoren dargestellt. Um den Eigenschaften beider Körner gerecht zu werden, müßten beide mit verschiedenen Phaseneinstellungen des Lock-Ins gemessen werden, nur dann mißt man die richtige Amplitude. Im Scan dagegen mißt man die Projektion des echten (schwarzen) Vektors auf die Richtung der eingestellten Lock-In-Phase, also die grauen Vektoren. Bewertet man die Körner anhand dieser Projektion, werden sie falsch eingeschätzt: das eigentlich schlechtere Korn erscheint nun besser als sein Nachbar, mit höherem Photostrom.

Mit den vorhandenen Geräten ist dem Problem nicht direkt zu begegnen. Der Lock-In kann nicht an jedem Bildpunkt des Scans die richtige Phase ermitteln und anschließend die Amplitude aufnehmen. Verfolgte man mit zwei (durchaus vorhandenen) Lock-In-Verstärkern den Scan gleichzeitig bei zwei um 90° gedrehten Phasenlagen, könnte man aus diesen beiden Datensätzen die richtigen Amplituden und Phasen berechnen. Gleiches leistet natürlich auch ein Zwei-Phasen-Lock-In. Der Ansatz scheitert aber daran, daß die STM-Software nur die Aufnahme eines externen Signals vorsieht. Als letzte Möglichkeit bleibt damit noch, zwei oder mehr Scans mit unterschiedlichen Phasen aufzunehmen, um anschließend wiederum die korrigierten Werte zu berechnen. Dafür ist dann eine vervielfachte Meßdauer und eine eventuelle Drift in Kauf zu nehmen. Daß deutlich unterscheidbare Phasen existieren, wird in Abschnitt 10.1.1 nachgewiesen.

10

Messungen an $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$

Nachdem der vorangehende Abschnitt der Verifizierung der Meßmethode gewidmet war, steht in diesem Kapitel deren Anwendung im Vordergrund. Dabei soll der Frage nachgegangen werden, ob sich die bereits früher nachgewiesenen Inhomogenitäten im PITC-Signal nur auf Aussagen über die Stromamplitude beschränken, oder ob weitere Schlüsse auf die lokalen elektrischen Eigenschaften der Probe gezogen werden können. Weiterhin gilt es, für die Untersuchung einer polykristallinen Probe mit einer mikroskopischen Methode statistische Kriterien zu finden, mit denen die Leistung des Absorbers bewertet werden kann. Es folgt eine Betrachtung der Eigenschaften von Korngrenzen und metastabiler Effekte. Den Abschluß bildet ein Vergleich des mikroskopischen PITC mit dem makroskopischen Kurzschlußstrom.

10.1 Messung des PITC

10.1.1 Individuelle Phasen

Wie im letzten Abschnitt von Kap. 9 angeklungen, ist es vorstellbar, daß der im PITC-Bild erscheinende Kontrast nicht nur durch unterschiedliche Strom*stärken* bedingt ist, sondern auch von der jeweiligen Strom*phase* abhängen kann. Um der Existenz solcher „individueller Phasen“ in CIGSSe-Absorbern nachzugehen, wurden hier zwei Scans bei möglichst niedriger Scangeschwindigkeit mit um 90° gegeneinander versetzt gewählten Phaseneinstellungen des Lock-In-Verstärkers durchgeführt.

Die beiden Topographien sind in der oberen Zeile von Abb. 10.1 wiedergegeben. Obwohl die Zeit zur Aufnahme eines Scans elf Stunden betrug, ist die Drift zu vernachlässigen. Die Farbskala zur Darstellung der Topographie ist nicht linear, sondern für hohe Korrugationswerte stark gestaucht, um den Kontrast im flachen Bereich auch auf dem Papier sichtbar zu machen. Jeweils unter den (wie zu er-

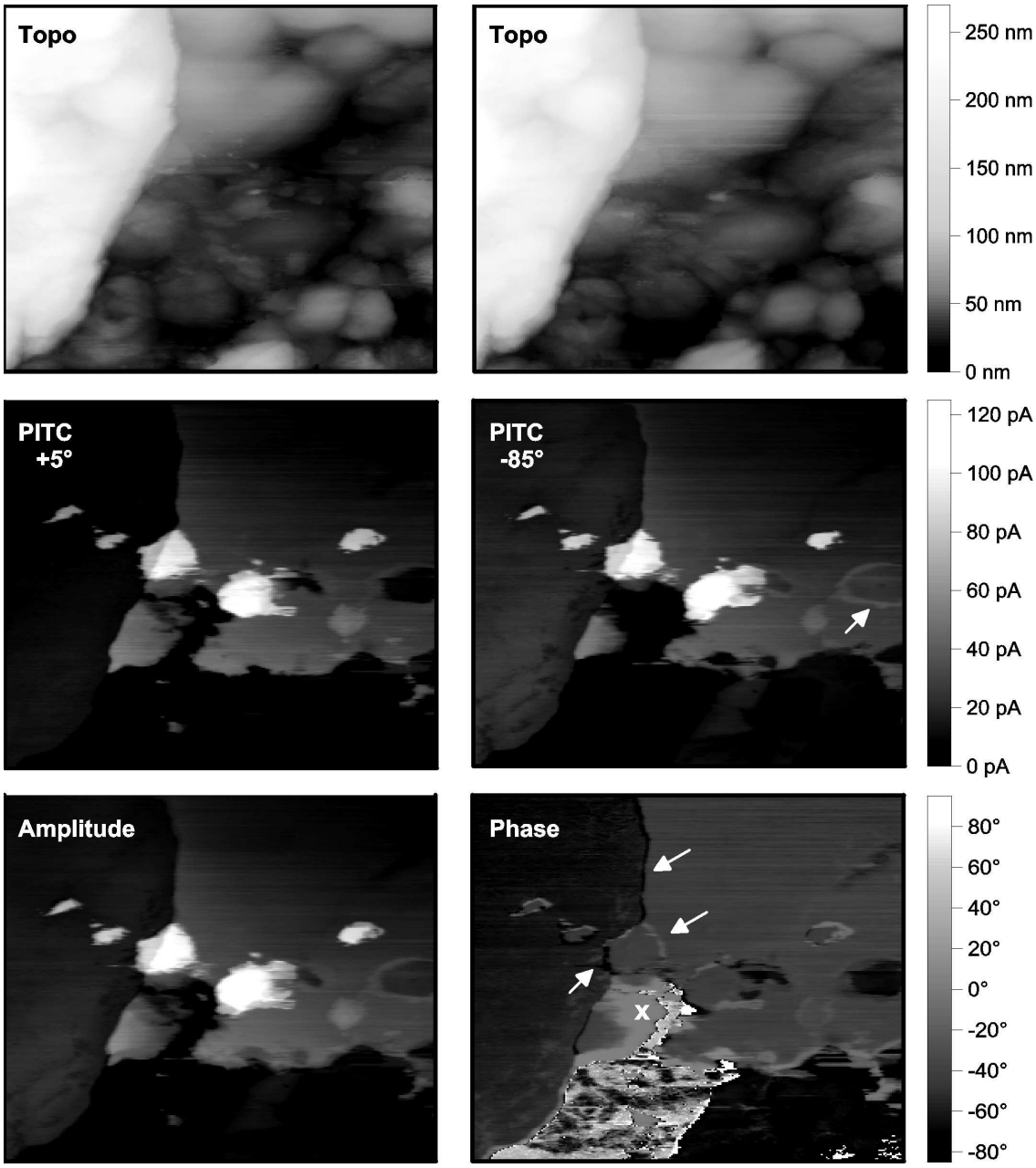


Abbildung 10.1: Topographie (obere Zeile) und PITC (mittlere Zeile) eines $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$*-Absorbers (Probe #31; 3123 × 2650 nm*^{2}*, −1,00 nA bei −1,697 V, Korrugation 263 nm). An der selben Stelle der Probe wurden zwei Messungen vorgenommen, mit um 90° versetzt gewählten Lock-In-Phasen. Durch Vektorrechnung werden die korrekten Amplituden- und Phasenwerte der einzelnen Körner bestimmt.*

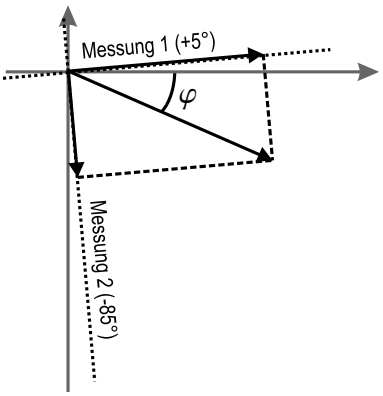


Abbildung 10.2: Bestimmung der individuellen Phasen und Amplituden.

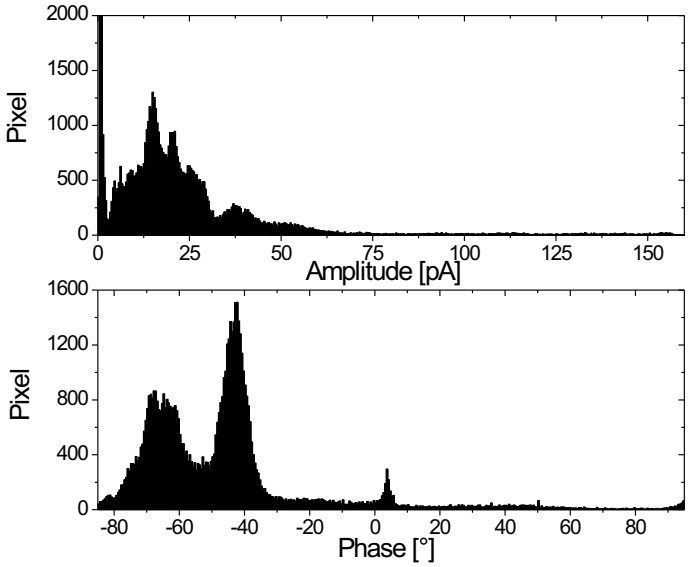


Abbildung 10.3: Die Häufigkeitsverteilungen der PITC-Amplitude und -Phase aus der unteren Reihe von Abb. 10.1. In der Auftragung der Phase erkennt man die deutliche Zweiteilung mit einer Phasendifferenz von etwa 22°.

warten weitestgehend identischen) Topographien sind die zugehörigen PITC-Bilder angeordnet. In jedem der beiden PITC-Scans sind Bereiche mit sich deutlich unterscheidenden Strömen zu erkennen. Aus den beiden Datensätzen kann man nun die korrekten Amplituden und Phasen für jeden Bildpunkt berechnen. Wie anhand von Abb. 10.2 nachzuvollziehen, ist dabei $A = \sqrt{A_1^2 + A_2^2}$ und $\varphi = \varphi_1 - \arctan(\mathrm{A}_2/\mathrm{A}_1)$. Hierbei bezeichnen die Werte A_i die Amplitude der jeweiligen Messung i, also den Betrag des PITC. Die erhaltenen Ergebnisse finden sich in der untersten Zeile von Abb. 10.1.

Im Farbkontrast unterscheiden sich die beiden Messungen bei $-5°$ und bei $+85°$ sowie die berechnete Amplitude nicht stark voneinander. Dies liegt daran, daß die korrekte Phase fast ausschließlich innerhalb der 90° zwischen den beiden gewählten Messphasen liegt. In der unten rechts in Abb. 10.1 gezeigten berechneten Phase erscheinen dennoch Bereiche mit deutlich unterschiedlichen Phasenwerten: für das große Korn am linken Rand etwa ergibt sich eine Phase von ca. $-65°$, für den Bereich rechts oben liegt sie bei ungefähr $-43°$. Am unteren Rand links ist die Amplitude in beiden PITC-Scans so klein, daß die Phase sehr starken Schwankungen unterworfen und daher als nicht bestimmbar anzusehen ist. Die Ränder, die sich im Phasenbild an einigen Korngrenzen ergeben und mit Pfeilen markiert wurden, sind Artefakte. Sie entstehen durch die geringe, aber doch vorhandene Drift. Entsprechend haben diese Abweichungen an den gegenüberliegenden Seiten eines Korns unterschiedliche Vorzeichen[1]. Der Ring im $-85°$-PITC-Scan, ebenfalls mit einem Pfeil markiert, ist

[1] Die Richtung der beiden schräg nach links unten zeigenden Pfeile gibt gleichzeitig die ungefähre Richtung der Drift wieder.

dagegen kein Artefakt, da er das Korn vollständig umschließt. Hier zeigt sich einer der wenngleich seltenen Fälle, bei dem der photoinduzierte Strom direkt an der Korngrenze deutlich erhöht ist. Auf die Korngrenzen an CIGS-Absorbern wird in Abschnitt 10.1.3 noch ausführlicher eingegangen.
Die Aufspaltung der berechneten Phase läßt sich noch besser an der Häufigkeitsverteilung in Abb. 10.3 ablesen. Man sieht drei klar trennbare Maxima. Der kleine Peak bei 5° entsteht durch den in Abb. 10.1 rechts unten durch das Kreuz gekennzeichneten Bereich. Er ist jedoch gegenüber den beiden anderen Peaks sowohl hinsichtlich der Fläche als auch hinsichtlich der zugehörigen Stromamplitude zu vernachlässigen. Aus der Phasendifferenz der beiden dominierenden Peaks kann man nun versuchen, Rückschlüsse auf die Eigenschaften der darunterliegenden Diode zu ziehen. Ein Ansatz ist, die geänderte Phase auf Variationen in der Kapazität der Raumladungszone zurückzuführen. Die komplexe Phase der Parallelschaltung einer Kapazität und eines ohmschen Widerstands beträgt $\varphi = \arctan(\omega \mathrm{RC})$, die Phasendifferenz zweier unterschiedlicher RC-Kombinationen ergibt sich durch einfaches Umformen zu

$$\Delta\varphi = \arctan(\omega \mathrm{R_1C_1}) - \arctan(\omega \mathrm{R_2C_2}) = \arctan\left(\frac{\omega \mathrm{R_1C_1} - \omega \mathrm{R_2C_2}}{1 + \omega^2 \mathrm{R_1R_2C_1C_2}}\right) . \quad (10.1)$$

Die Kapazität einer Raumladungszone ist gegeben durch

$$C = \frac{A\ \epsilon_0 \epsilon_r}{W} . \quad (10.2)$$

Setzt man die mittlere Fläche eines Korns $A = \pi(1\ \mu\mathrm{m})^2$ und $\epsilon_r = 10$ ein, folgt mit dem Schätzwert $W = 100$ nm für die Länge der Raumladungszone eine Kapazität von $C = 6{,}95 \cdot 10^{-23}$ Fm/100 nm$= 0,695$ fF. Mit $\omega = 2\pi \cdot 2{,}5$ kHz und $R = 5$ kΩ liegt der zweite Term des Nenners von (10.1) in der Größenordnung von 10^{-15} und kann vernachlässigt werden. Dann ist (10.1) aufzulösen nach

$$\frac{R_1}{W_1} - \frac{R_2}{W_2} = \frac{\tan\ \Delta\varphi}{\omega\ A\ \epsilon_0 \epsilon_r} . \quad (10.3)$$

An dieser Stelle genügt ein Vergleich der Größenordnungen um zu sehen, daß man der Situation allein durch Betrachtung der Diode nicht gerecht wird: auf der rechten Seite steht mit $\tan(22°) = 0,40$ und den oben verwendeten Werten für A und ϵ_r ein Wert von etwa 10^{18} Ω/m. Dagegen ist $R_2/W_2 = 5$ kΩ/100 nm$= 5 \cdot 10^{10}\Omega$/m. Das Verhältnis R_1/W_1 müßte sich von R_2/W_2 also um acht Größenordnungen unterscheiden, um eine Phasendifferenz von 22° zu erzeugen. Daher muß das Modell zur korrekten Beschreibung eines CIGS-Absorbers erweitert und die Streukapazität sowie der Tunnelwiderstand mit berücksichtigt werden, wie in dem in Abb. 10.4 eingesetzten Ersatzschaltbild veranschaulicht ist. In der Abbildung wird die komplexe Phase dieser Schaltung aufgetragen, wobei C_d, R_d und R_t jeweils über drei Größenordnungen variiert werden, während die übrigen Komponenten jeweils konstant bleiben. Die festgehaltenen Werte sind dabei $R_d = 5$ kΩ, $C_d = 0{,}5$ fF, $R_t = 0{,}5$ GΩ

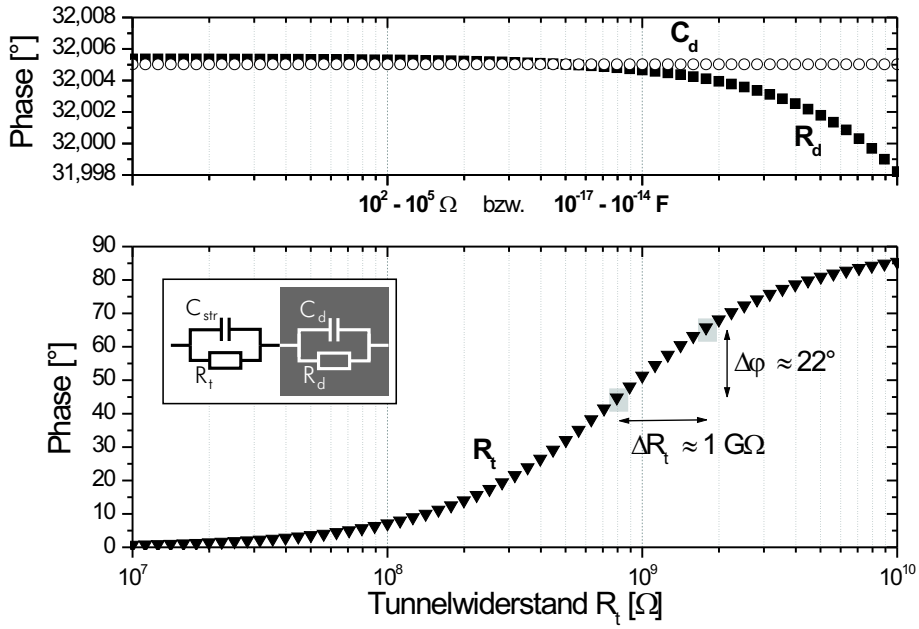


Abbildung 10.4: Der Widerstand und die Kapazität der Diode können in unserem Modell über große Wertebereiche hinweg variiert werden, ohne daß daraus eine Änderung der komplexen Phase des Systems resultiert. Diese reagiert dagegen empfindlich auf eine vergleichsweise geringe relative Änderung des Tunnelwiderstands R_t.

und $C_{str} = 0{,}5$ pF bei $f = 2{,}5$ kHz. Wie bereits oben abgeschätzt und im oberen Teil von Abb. 10.4 gezeigt, ändert sich die Phase bei Variation von C_d und R_d nicht oder nur unwesentlich. Sehr viel empfindlicher reagiert das System auf eine Veränderung des Tunnelwiderstands R_t, wie im unteren Teil zu sehen ist. Die in Abb. 10.4 angedeutete Reduzierung von R_t um rund einen Faktor 2 wiederum ist eine Abschätzung, bei der die anderen Elemente konstant gehalten wurden. Da sich die Biasspannung auf Diode und Tunnellücke verteilt, muß der (differentielle) Widerstand der Diode ansteigen. Nimmt man noch den Effekt der SPV hinzu und berücksichtigt, daß die Kapazität der Raumladungszone spannungsabhängig ist, kann man nur zu dem Schluß kommen, daß über die Ausdehnung der Raumladungszone keine Aussage zu treffen ist. Dennoch lernt man aus der detaillierten Betrachtung der komplexen Phase und der entsprechend korrigierten Amplitude, daß es in der Tat Absorberbereiche gibt, die nur einen sehr geringen Anteil zum Photostrom beitragen.

Die komplexe Leitfähigkeit der Tunnellücke sinkt proportional zum steigenden Tunnelwiderstand. Für $R_t > 0{,}8$ GΩ wird die Wechselstromstärke durch den Stromfluß über die Streukapazität C_{str} bestimmt[2] und ist damit nahezu konstant. Die Messung der Stärke des PITC wird unter diesen Bedingungen weit weniger vom Tunnelabstand beeinflußt als seine Phase. So bleibt noch zu klären, welche Informationen aus dem PITC zu gewinnen sind.

[2] Für Widerstände oberhalb des Wendepunkts der unteren Phasenauftragung in Abb. 10.4. Die zugehörige Amplitude wird nicht explizit gezeigt.

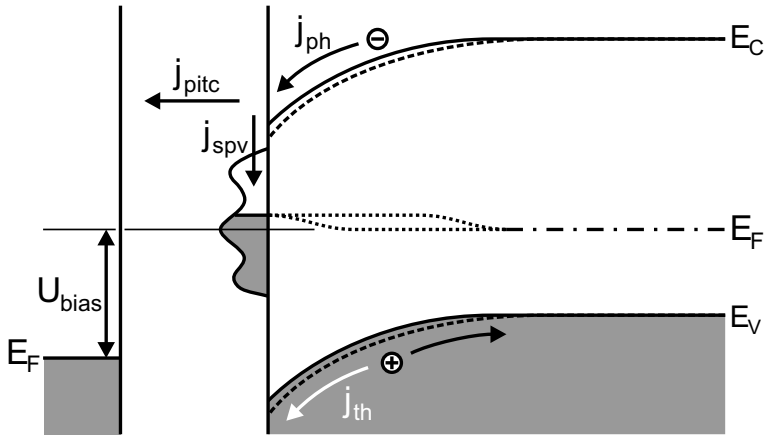


Abbildung 10.5: Die photogenerierten Ladungsträger werden immer nur zu einem gewissen Anteil als PITC nachgewiesen. Die übrigen Ladungsträger rekombinieren in der Raumladungszone oder an der Oberfläche (hier nicht eingezeichnet), oder tragen zur SPV bei. Das Verhältnis von j_{PITC} und j_{SPV} wird u.a. von der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und vom Tunnelwiderstand bestimmt.

Wie vorher beschrieben, ist die SPV die Differenz der Ferminiveaus zwischen dem Rückkontakt und der Absorberoberfläche; sie wird im Grenzfall eines verschwindenden Stromflusses über den Tunnelkontakt gemessen. Im Gleichgewicht heben sich der Photoelektronenstrom und der thermische Löcherstrom zur Oberfläche gerade auf. Der Kurzschlußstrom beschreibt den entgegengesetzten Fall der verschwindenden Spannung: alle photogenerierten Ladungsträger, die die Oberfläche erreichen, werden abgeleitet. Dieser Grenzfall ist bei Messungen mit einem STM nicht zu erreichen. Hier stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen den Ladungsträgern, die an der Oberfläche entweder rekombinieren oder dort Zustände besetzen und damit die Bänder etwas zurückbiegen, und jenen, die über die Tunnellücke gelangen und als PITC gemessen werden (siehe Abb. 10.5). Für eine ideale Diode bedeutet dies, daß $j_{PITC} < j_{sc}$ ist[3]. Bei nicht-idealen Dioden ist der Sperrstrom jedoch nicht konstant, sondern nimmt zu höheren Sperrspannungen zu, und dies unter Beleuchtung weit stärker als im Dunklen. Gleichzeitig bewirkt eine negative Biasspannung eine Verbreiterung der Raumladungszone und damit eine erhöhte Generationsrate von Photoladungsträgern. Es ist allerdings zu erwarten, das die Steigerung von j_{ph} nicht zu gleichen Teilen auf j_{PITC} und j_{SPV} übergeht. Dies liegt daran, daß die Verbreiterung der Raumladungszone die Löcherbarriere zur Oberfläche erhöht, weshalb mehr Ladungsträger zum Zurückbiegen der Bänder beitragen werden.
Die beschriebenen, in ihrer Größe nicht abschätzbaren Effekte führen dazu, daß man den PITC nur als qualitatives Maß zur Beurteilung des Absorbers heranziehen kann. Sicher ist aber, daß das PITC-Signal nur dann hoch sein kann, wenn eine große Anzahl an Ladungsträgern erzeugt wird, die nicht im Absorber rekombinieren, sondern dem Stromtransport zur Verfügung stehen. Dies steht im Einklang

[3] j_{sc} bezeichnet den Kurzschlußstrom einer Solarzelle, wie in Abb. 2.3 auf S. 8 definiert.

mit den üblichen Bildern guter und schlechter Dioden, wie sie von Rau [114] oder Karpov [113] verwendet werden. Damit stellt er eine Möglichkeit dar, die laterale Verteilung der Effizienz des Absorbers zu untersuchen. Wie sich gezeigt hat, ist stabiles Tunneln über einen größeren Spannungsbereich (von etwa −0,5 V bis über −4 V hinaus) möglich. Hierdurch kann man unterschiedliche Proben mit gleichen Tunnelparametern messen und sie vergleichen.

10.1.2 Qualitätsprüfung der CIS-Absorber

Um die Güte eines CIS-Absorbers zu bewerten, muß eine größere Zahl von Stellen untersucht werden, deren PITCs dann aufzusummieren und zu mitteln sind. Eine Meßdauer wie im Beispiel in 10.1.1 kann dabei nicht verwendet werden. Daher soll der Fehler abgeschätzt werden, der bei Messung mit einer festen Phase gemacht wird. Wählt man für die in Abb. 10.1 gezeigte Stelle eine Phase von −43°, bewertet man etwa 40% der Fläche korrekt. Der zweite Phasenschwerpunkt liegt bei −65°. Für den relativen Fehler der dort gemessenen Amplitude folgt $\delta A/A = 1-\cos(26°) = 0{,}073$, also weniger als 10%. In den meisten Fällen spaltet die Phase noch deutlich weniger auf, so daß noch geringere relative Fehler erreicht werden können[4].
In der Auftragung in Abb. 10.6 sind die Daten mehrerer PITC-Scans von makroskopisch unterschiedlichen Stellen des CIGSSe-Absorbers #29 zusammengefaßt. Jede Stelle wurde bei ihrer dominierenden[5] Phase gemessen. Das Streusignal wurde durch Abstandsmessungen entsprechend Abb. 9.10 ermittelt und die PITC-Werte anhand dieser korrigiert. Anschließend wurden die PITC-Karten in eine Verteilung umgesetzt und addiert[6]. Entgegen der in dieser Arbeit sonst üblichen Darstellung solcher Verteilungen ist hier die Ordinate logarithmisch aufgetragen. Wie zu sehen ist, liefert der weitaus größte Teil der Fläche einen sehr geringen Photostrom. Ein typisches Beispiel für einen PITC-Scan dieser Probe gibt Abb. 10.7 wieder. Weite Teile des Absorbers liefern nur einen geringen Strombeitrag. Vereinzelt finden sich Inseln, die einen – relativ zu ihrer Umgebung deutlich – höheren Anteil beisteuern. Von besonderem Interesse ist der exponentielle Abfall der Häufigkeitsverteilung zwischen 2 und 10 pA. Hier kann man Bezug nehmen auf die bereits vorher erwähnte Arbeit von Karpov [113], in der ein zweidimensionales Gitter von unterschiedlich guten Dioden parallel verschaltet wird. Kernpunkt des Ansatzes ist, daß eine schwache Diode den umliegenden starken Dioden Strom entzieht. Karpov simuliert u.a. den Fall einer überkritischen Dichte schwacher Dioden und prognostiziert dafür eine Häufigkeitsverteilung des Kurzschlußstroms, die gerade durch ein exponentielles Abklingen bestimmt wird. Seine Aussage, daß die von ihm dargestellte Exponentialkur-

[4] Aus einer großen Zahl durchgeführter Messungen an unterschiedlichen Proben folgt ein Erfahrungswert der Standardabweichung der dominierenden Phase von ±5°.

[5] Gemeint ist jene Phase, die den geringsten relativen Fehler bei der Bestimmung der Amplitude aufweist, oder anders gesagt, die der korrekten Phase des größten Flächenanteils des Scanbereichs entspricht.

[6] Da alle Scans bei gleichen Einstellungen von Breite und Auflösung durchgeführt wurden, kann die Pixelanzahl direkt in eine Fläche übertragen werden: 1000 Pixel entsprechen 0,5 $(\mu\mathrm{m})^2$.

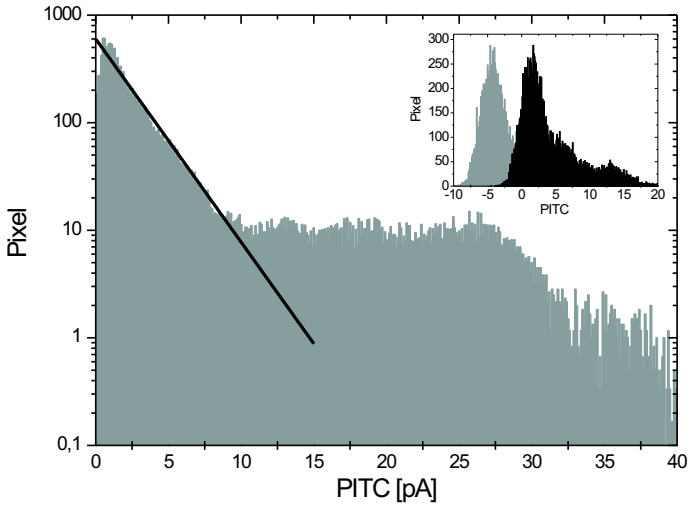


Abbildung 10.6: PITC-Werte über 10 pA kommen auf dem hier untersuchten CIGSSe-Absorber (#29) nur mit äußerst geringem Flächenanteil vor. Für geringere Ströme folgt die Häufigkeitsverteilung deutlich einem Exponentialgesetz. Dies ist ein Hinweis darauf, daß der untersuchte Absorber eine überkritische Dichte an schlechten Körner aufweist, welche auch die Leistung der sie umgebenden besseren Körner absenken.

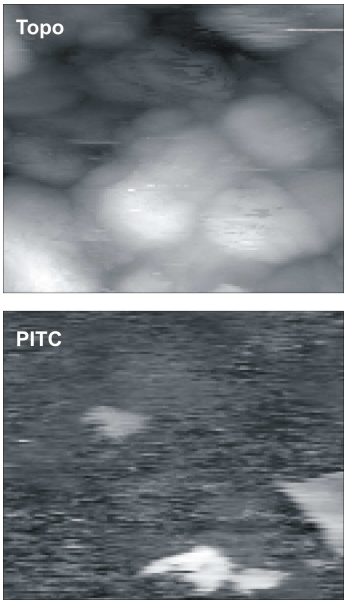


Abbildung 10.7: Ein typisches Beispiel für den hier untersuchten CIGSSe-Absorber: kleine Inseln mit zur Umgebung vergleichsweise hohem PITC heben sich hervor.

ve die in der Simulation erhaltene, stark unregelmäßige Verteilung gut beschreibt, ist zwar euphemistisch, aber in der Tendenz gegeben. Daher kann die Übereinstimmung mit den hier präsentierten Meßdaten wenigstens als Hinweis darauf gewertet werden, daß die untersuchte Probe eine sehr hohe Dichte an schlechten Dioden, also schlechten Körnern aufweist, die ihr Umfeld auf das gemessene niedrige Niveau absenken.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen der gemessenen Verteilung und der Theorie besteht bei Strömen nahe Null. Obwohl sie theoretisch steil ansteigen sollten, sinken hier die experimentellen Werte ab. Man kann in diesem Zusammenhang nochmals eine einzelne PITC-Verteilung betrachten, wie z.B. jene der eingefügten Verteilung von Abb. 10.6. Durch die Streukorrektur wird das Maximum der Verteilung von etwa -5 pA in die Nähe von Null verschoben. Tatsächlich findet man ein Maximum der PITC-Verteilung bei Null nur sehr selten. Dann existiert entweder keine stärkere Diode in der näheren Umgebung, oder aber es liegt ein echter Kurzschluß zwischen der Raumladungszone und dem Rückkontakt vor.

Für einen Absorber, dessen Eigenschaften nicht von schwachen Dioden dominiert werden, kann man eine Photostromverteilung erwarten, deren Maximum sich zu höheren Werten verschiebt – Karpov erwartet hierbei eine gaussförmige Verteilung.

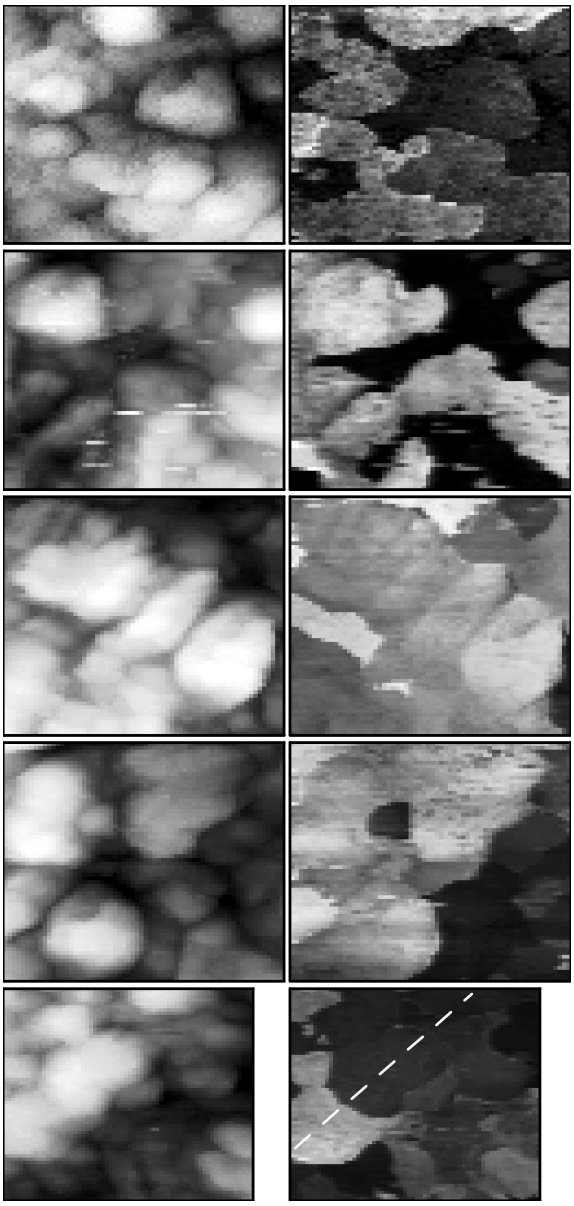


Abbildung 10.8: Eine Auswahl von PITC-Scans an einer CdS/Cu(In, Ga)Se_2-Probe (#1), gemessen mit $-1{,}0$ nA bei $-2{,}0$ V, der Scanbereich ist (3123 × 2650) nm. Links sind die Topographien abgebildet, die Korrugation beträgt 250 nm. Auf der rechten Seite sind die zugehörigen PITCs gezeigt, die Grauskala beträgt maximal 450 pA für die beiden oberen Zeilen und 1400 pA bei den übrigen Bildern.

Eine Auswahl von PITC-Scans, gemessen an der CdS/Cu(In, Ga)Se_2-Probe #1, ist in Abb. 10.8 zusammengestellt. Die dargestellten Größenverhältnisse der Bilder sind dem jeweiligen Scanbereich angepaßt, die für die Topographie verwendete Grauskala ist einheitlich. Auf der Stromskala sind die beiden oberen Scans im Vergleich zu den darauf folgenden Bildern um einen Faktor drei verstärkt dargestellt.

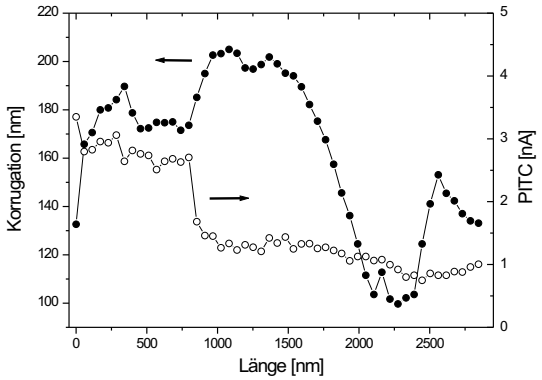


Abbildung 10.9: Querschnitte von Topographie (geschlossene Punkte, linke Ordinate) und PITC (offene Symbole, rechte Ordinate) entlang der gestrichelten Linie rechts unten in Abb. 10.8; der PITC fällt abrupt beim Übergang auf das hohe Korn in der Mitte und bleibt auf dessen Fläche konstant.

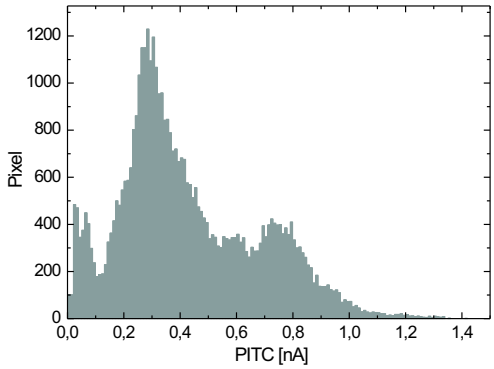


Abbildung 10.10: Die PITC-Verteilung einer CdS/CIGSe-Probe (#1). Der Schwerpunkt verschiebt deutlich zu höheren Stromwerten.

Der Unterschied zu Abb. 10.7 ist augenfällig: die Dichte der guten Körner ist weitaus höher. Gleichzeitig erfaßt man die ganze Bandbreite der auftretenden Inhomogenitäten. In einigen Fällen sind es einzelne Körner, deren PITC sich deutlich von sämtlichen Nachbarkörnern abhebt, dann wieder gibt es Bereiche, die ein mehr oder minder gleichförmiges Stromniveau aufweisen. Die gemessenen PITC-Werte auf der Fläche eines Korns sind weitgehend konstant und abrupte Änderungen immer mit einer Änderung in der Topographie, z.B. dem Rand eines Korns oder dem Übergang zu einem Nachbarkorn, verbunden. Beides kann anhand von Abb. 10.9 verdeutlicht werden. Hier sind die Höhenlinien von Topographie und PITC entlang der gestrichelten Linie rechts unten in Abb. 10.8 aufgetragen.
Wie an der vorher gezeigten Probe wurde auch bei dieser eine PITC-Verteilung erstellt. Diese ist in Abb. 10.10 gezeigt[7]. Der Schwerpunkt der Messwerte ist deutlich entfernt vom Nullpunkt. Dies gilt nicht nur für die Summe über alle untersuchten Stellen der Probe, sondern auch für die meisten einzeln erhaltenen Verteilungen.

10.1.3 Korngrenzen in CIGS-Absorbern

Die Ausbildung von Korngrenzen ist für die Eigenschaften der CIGS-Absorber von entscheidender Bedeutung. Defekte, die sich im Volumen der Körner bilden, segregieren an den Korngrenzen, was die Qualität des Absorbervolumens erhöht. Dies wird als einer der Gründe angesehen, weshalb mit dem polykristallinen Material bessere Wirkungsgrade erzielt werden als mit kristallinen Proben. Zudem tragen die elektrochemischen Eigenschaften der Korngrenzen zum Verhalten des gesamten

[7] Bei diesen Messungen waren die gemessenen Flächen unterschiedlich. Entsprechend ins Verhältnis gesetzt repräsentieren 1000 Pixel etwa 3,3 $(\mu\mathrm{m})^2$.

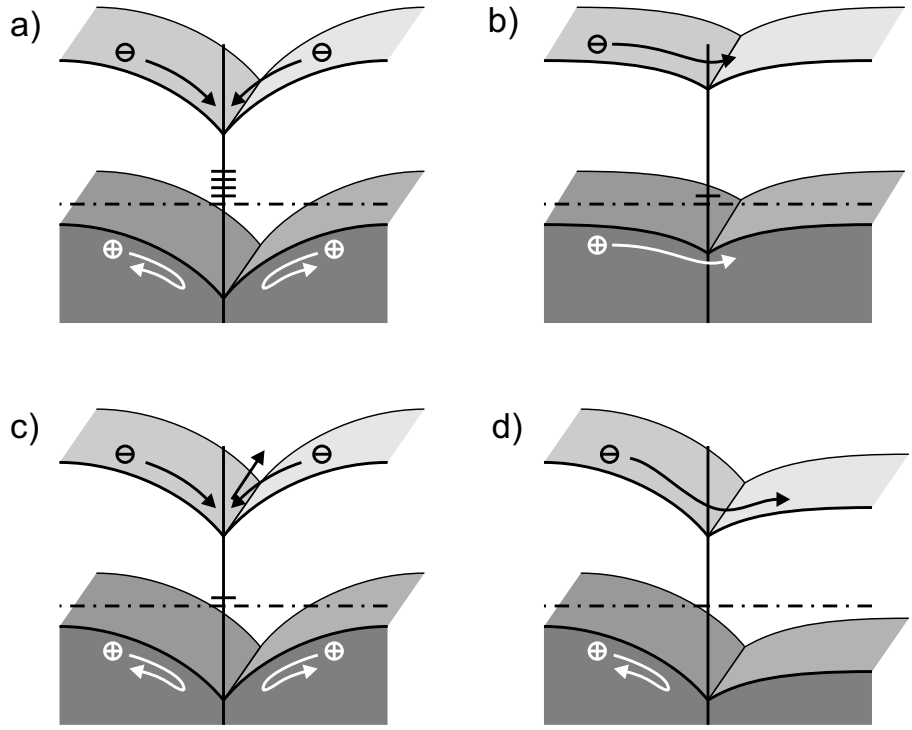


Abbildung 10.11: Unterschiedliche Typen von Korngrenzen: a) nicht passivierte, elektrisch aktive Korngrenzen, b) passivierte Korngrenzen, c) elektrisch inaktive Korngrenzen, d) asymmetrische Korngrenzen.

Absorbers bei. Wie die Korngrenzen tatsächlich aufgebaut sind, ob sie eine Bandverbiegung aufweisen, möglicherweise verbunden mit einer Vergrößerung der Bandlücke, ähnlich dem ODC-Modell[8] für die Oberfläche einer CIS-Probe, welche Rolle das Natrium an den Korngrenzen spielt, wie Ladungsträgertransport und Rekombination ablaufen – all dies ist noch weitgehend ungeklärt. Dennoch sollen hier einige Hypothesen kurz angesprochen und eine Klassifizierung unterschiedlicher Korngrenzen erarbeitet werden.

Einer der wichtigsten Defekttypen sind Se-Fehlstellen V_{Se}. Diese zweifach positiv geladenen Donatoren erzeugen an der Oberfläche des Absorbers sowie an den Korngrenzen einen nach unten gebogenen Bandverlauf und reduzieren somit die effektive p-Dotierung. An einer Korngrenze stoßen zwei nach unten gebogene Bänder zusammen und bilden eine Barriere für den Transport der Ladungsträger, siehe Abb. 10.11 a. Die vorhandenen Fehlstellen bilden zudem Rekombinationszentren für die Minoritätsladungsträger. Durch „air annealing“, die dosierte Zugabe von O_2 im Anschluß an die Herstellung des Absorbers, können die V_{Se} passiviert werden [119]. In einer von Kronik et al. [120] entwickelten Vorstellung begünstigt dabei die Anwesenheit von Na die Passivierung durch zwei Effekte: es polarisiert die physisorbierten O_2-Moleküle und erniedrigt die Austrittsarbeit der Oberfläche, so daß zwei Elek-

[8] Ordered Defect Compound, siehe z.B. [118]

tronen leichter in das Volumen tunneln können. Das verbleibende O_2^{2-} schließlich dissoziiert leichter als O_2. Die Passivierung wirkt sich demnach an den Korngrenzen positiv aus, da die Zahl der Rekombinationszentren verringert wird, und gleichzeitig die effektive Dotierung und die laterale Leitfähigkeit erhöht werden (Abb. 10.11 b). An der Oberfläche des Absorbers wäre dieses dagegen kontraproduktiv, da die Biegung der Bänder zur Ladungstrennung nötig ist. Dies bietet eine Möglichkeit, den positiven Effekt des *naßchemischen*[9] CdS-Dips zu erklären: dieser könnte nebenbei die Passivierung durch das Erzeugen neuer Donatoren ausgleichen [122, 123][10].

In neueren Betrachtungen wird die Bandverbiegung hin zu den Korngrenzen nicht mehr als grundsätzlich abträglich angesehen. Dies beruht auf dem – zuerst bei CdTe-Absorbern entwickelten [15, 103] – Ansatz, daß die Korngrenzen einen bevorzugten Transportpfad für Elektronen darstellen. Die Korngrenzenbandverbiegung vergrößert damit das für die Ladungsträgertrennung verfügbare Volumen, siehe Abb. 10.12, wie jüngst von Jiang et al. beschrieben [124]. Die Autoren untersuchen dabei die Absorber mit KPFM[11] und finden, wie Sadewasser et al. [106] zuvor, an vielen Korngrenzen eine reduzierte Austrittsarbeit. Sie untersuchen eine Reihe von Absorbern mit unterschiedlichen Galliumgehalten und stellen eine deutliche Korrelation der gemessenen Potentialpeakhöhen mit den erzielten Wirkungsgraden [125] fest: beide Werte steigen von 0% Ga beginnend an und fallen bei dem optimalen Ga-Gehalt von 28% steil ab; oberhalb von etwa 35% verschwinden die Potentialunterschiede zwischen den Korngrenzen und den Kornoberflächen vollständig[12]. Eine durch die Raumladungszone entlang der Korngrenzen deutlich erhöhte Effizienz kann noch besser erklärt werden, wenn die Bandverbiegung nicht durch elektrisch aktive Donatoren, sondern durch inaktive Defekte erzeugt wird. Ein von Persson und Zunger [126] vorgeschlagenes Modell führt durch den neutralen Defekt $(2V_{Cu}^{-} + In_{Cu}^{++})^0$ ebenfalls zu in Richtung der Korngrenzen abwärts gebogenen Bändern. Gleichzeitig ist die Rekombinationsrate stark reduziert, da kaum Rekombinationszentren und auch keine Löcher zur Rekombination zur Verfügung stehen, siehe Abb. 10.11c. Daher können die Minoritätsladungsträger entlang der Korngrenze leichter zur Oberfläche des Absorbers gelangen.

[9] Mit Ausnahme des CdS-Puffers können alle Schichten des ZnO/CdS/CIGSSe/Mo-Aufbaus im Vakuum auf den Glasträger aufgebracht werden. Das CdS wird durch Eintauchen der Absorberschicht in eine wässrige $CdSO_4$-Lösung, der Thioharnstoff zugesetzt wird, hergestellt. Aus verfahrenstechnischer Sicht ist dieser Schritt unerwünscht, da das Prozeßstück dem Vakuum entnommen und anschließend wieder eingebracht werden muß. Ein Verzicht auf die Pufferschicht führt jedoch zu deutlich schlechteren Zellen. Eine der aktuellen Bestrebungen zur Verbesserung der CIGS-Zellen ist die Entwicklung alternativer Puffer- und Fensterschichten, siehe z.B. [121].

[10] Ein weiterer positiver Effekt der Gegenwart von Na und O *während* der Absorberherstellung ist die sofortige Passivierung der Korngrenzen. Dies führt dazu, daß keine Bandverbiegung entsteht, welche Cu-Ionen in das Volumen triebe, deren Fehlstellen anderenfalls ebenso wie die Se-Fehlstellen zur Bandverbiegung beitragen würden. Die Cu-Fehlstellen an der Grenzfläche werden durch den CdS-Dip mit Cd aufgefüllt [123].

[11] Kelvin Probe Force Microscopy, siehe auch 7.4.4.

[12] Das genannte Paper ist die einzige Arbeit über KPFM, die über die Streukapazität einkoppelnde Signale darstellt. Die Autoren beschränken deren Auftreten aber auf hochresistive Bereiche der Probe, durch welche die Ladungen nicht abgeführt werden könnten. Entsprechend wird das KPFM-Signal auch nur in diesen Bereichen korrigiert.

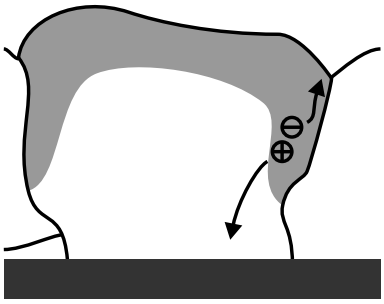


Abbildung 10.12: Die Verarmungszonen an den Korngrenzen vergrößern das zur Ladungsträgertrennung zur Verfügung stehende Volumen.

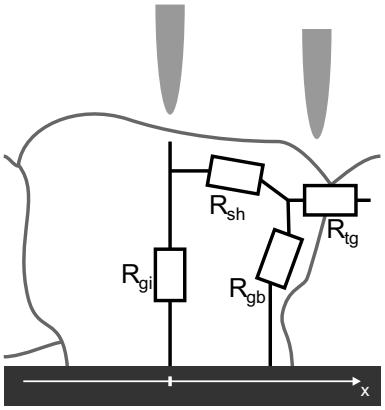


Abbildung 10.13: Der Weg des Stroms durch das Korn hindurch in Abhängigkeit von der Spitzenposition wird bestimmt durch das Verhältnis der Widerstände.

Der Weg, den die photoinduzierten Ströme durch ein Korn nehmen, hängt von den beteiligten Widerständen ab. Eine vereinfachende Betrachtung ist in Abb. 10.13 dargestellt: die möglicherweise unterschiedlichen Widerstände im Inneren des Korns R_{gi}, lateral an dessen Oberfläche R_{sh}, in vertikaler Richtung an der Korngrenze R_{gb} und der Widerstand lateral über Korngrenzen hinweg R_{tg}. Man kann nun den Einfluß dieser Widerstände auf den gemessenen Strom in Abhängigkeit von der Spitzenposition abschätzen.

Nimmt man zuerst $R_{gb} \approx R_{gi}$ an, erhält man für die Grenzfälle $R_{sh} \ll R_{gi}$ und $R_{sh} \gg R_{gi}$ einen über x konstanten Strom: im ersten Fall macht sich der zusätzliche Widerstand nicht bemerkbar, im zweiten Fall führt der Strom direkt zum Rückkontakt. Im Zwischenbereich $R_{sh} \approx R_{gi}$ könnte man ein Minimum auf halbem Weg zur Korngrenze erwarten.
Für einen vorwiegend durch die Korngrenzen getragenen Stromfluß gilt $R_{gb} \gg R_{gi}$. Für $R_{sh} \ll R_{gi}$ nimmt der Strom zur Korngrenze hin kontinuierlich zu, sobald nicht $R_{sh} \ll R_{gb}$ ist. Ist dagegen $R_{sh} \gg R_{gi}$, findet kein lateraler Stromfluß statt und der Strom steigt an der Korngrenze abrupt an.

Falls die Korngrenzen einen bevorzugten Strompfad bieten, müßte dies in den PITC-Messungen sichtbar werden. Man sollte sich allerdings vor Augen halten, daß die Beobachtung von erhöhten Strömen an Korngrenzen nur die Möglichkeit offenhält, daß die Korngrenzen als bevorzugte Transportpfade dienen. Letztlich kann man aber nur Aussagen über die Oberfläche treffen. Ob die Photoströme nun in der Tiefe der Körner erzeugt werden (wie in Abb. 10.14 links), oder ob nur an der „Außenkante“ der Korngrenze eine deutlich größere Bandverbiegung vorliegt (Abb. 10.14 rechts), bleibt weiterhin offen.

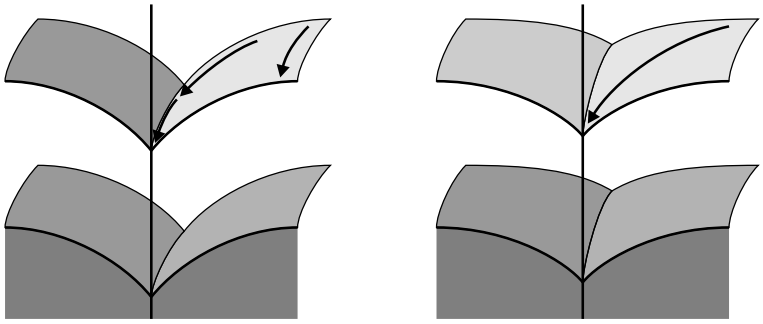


Abbildung 10.14: Wird über einer Korngrenze ein erhöhter PITC nachgewiesen, kann dies ein Hinweis darauf sein, daß die darunterliegende Korngrenze zur Sammlung und zum Transport von Photoladungsträgern beiträgt, wie links angedeutet. Ein Beweis dafür ist es allerdings nicht: die „Außenkante“ der Korngrenze könnte sich (z.B. bezüglich der Stöchiometrie) sowohl von ihren Eigenschaften im Inneren als auch von den Eigenschaften der Kornfläche unterscheiden und eine deutlich größere Bandverbiegung aufweisen.

Tatsächlich finden sich einige Fälle, in denen sich die Korngrenze deutlich sowohl vom Korninneren als auch von der Umgebung abhebt. In Abb. 10.15 sind zwei Beispiele gezeigt. Jeweils auf der rechten Seite des PITC-Scans erkennt man ein bzw. zwei solche Körner. Der erhöhte Photostrom ist stark auf den Rand des Korns begrenzt, auf der Fläche des Korns dagegen ist er nahezu konstant. Besonders deutlich wird dies aus den Schnittlinien. Es wirkt in diesen Fällen tatsächlich so, als wird die überwiegende Zahl der Ladungsträger zu den Korngrenzen gezogen und dort zur Oberfläche transportiert. Allerdings tritt dieses Phänomen bei den untersuchten Shell-Absorbern nur äußerst selten auf. Der Anteil solcher Körner ist sicher kleiner 5%, so daß man davon ausgehen kann, daß die überwiegende Zahl der Korngrenzen passiviert ist.
Die Schnittlinie in Abb. 10.15 oben rechts zeigt eine Besonderheit: der Verlauf des Stroms weist direkt im Zentrum des Korns eine Vertiefung mit einem Durchmesser von etwa 120 nm und einer Tiefe von 6 pA auf. Der stufenweise Übergang vom Zentrum zur Fläche und weiter zur Korngrenze macht eine Beschreibung in einem einfachen Bild schwierig. Letztlich dürfte nur eine dreidimensionale Betrachtung der Bandverläufe zu einer guten Beschreibung der Stromflüsse führen.

Der Widerstand zwischen den einzelnen Körner R_{tg} im vorher betrachteten Modell blieb bisher unangesprochen. Wie man aus der Betrachtung der Abb. 10.8 erschließen kann, existieren zusätzlich zu den vertikal gut leitfähigen Korngrenzen zwei weitere Gruppen von Korngrenzen. Einmal gibt es solche, die einen lateralen Stromfluß vollständig unterbinden und damit eine scharfe Grenze der PITC-Werte zwischen zwei Körnern etablieren, so z.B. in der zweiten Zeile von Abb. 10.8, und zum anderen Korngrenzen, welche mehrere Körner kurzschließen und deren elektrische Eigenschaften angleicht, wie in weiten Bereichen der dritten Zeile zu sehen.

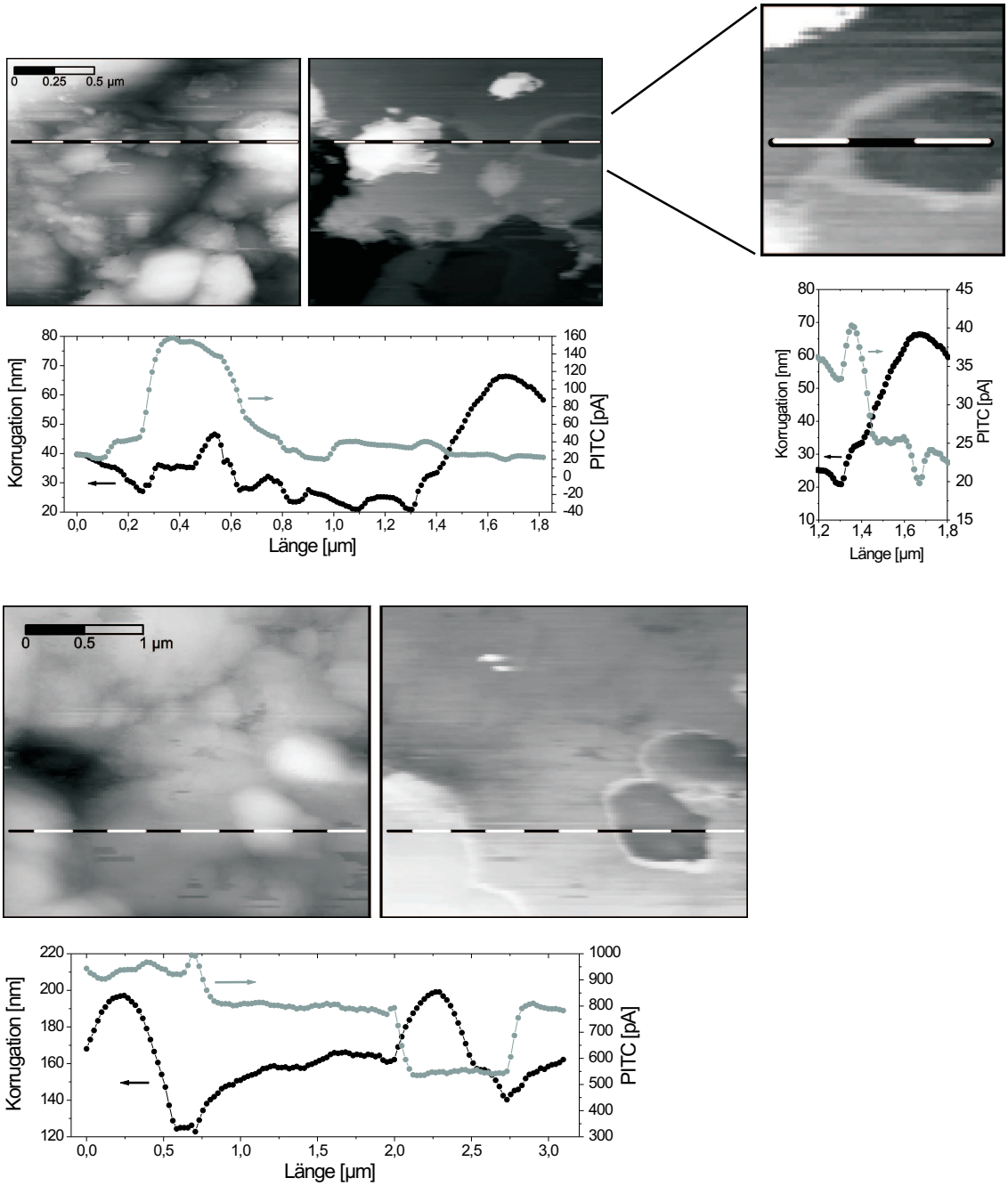


Abbildung 10.15: Zwei Beispiele stark erhöhten Stromflusses an Korngrenzen. Gezeigt ist jeweils ein CIGSSe-Absorber (#31), gemessen mit −1,00 nA bei −1,697 V. Die Scans sind im richtigen Größenverhältnis wiedergegeben. Die zugehörigen Schnittlinien, deren Positionen in den Scans als schwarzweiße Linien gekennzeichnet sind, zeigen die Korrelation zwischen Topographie (schwarze Punkte) und PITC (graue Punkte). Der PITC zeigt einen Peak an den Korngrenzen und ist konstant über der Fläche der Körner. Im Ausschnitt rechts oben ist eine Besonderheit hervorgehoben: der PITC weist direkt im Zentrum des Korns eine starke Vertiefung auf.

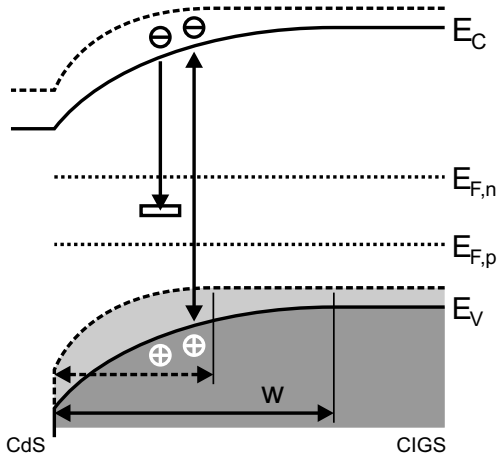


Abbildung 10.16: Änderung des Bandverlaufs durch Metastabilitäten: Die durchgezogenen Linien beschreiben das Valenz- und das Leitungsband zu Beginn der Beleuchtung. Durch den Einfang photogenerierter Elektronen wird das Niveau der Bänder angehoben, die Breite der Raumladungszone nimmt ab; dies wird durch die gestrichelten Linien angezeigt.

Im letztgenannten Fall handelt es sich um passivierte Korngrenzen, wie sie in Abb. 10.11b dargestellt wurden. Sie schränken den lateralen Stromfluß nur in geringem Maße ein, so daß die unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften der benachbarten Körner ausgeglichen werden können – sofern die Unterschiede nicht zu groß ausfallen. Als schlechtes Korn kann man sich eines wie in Abb. 10.11d rechts gezeigt vorstellen, das, möglicherweise durch eine abweichende stöchiometrische Zusammensetzung, eine deutlich geringere Ladungsträgerdichte und damit eine geringere Bandverbiegung besitzt. Der Kontakt zu einem besseren Nachbarkorn zeigt dann einen deutlich asymmetrischen Bandverlauf, der einen Transport der Minoritätsladungsträger vom guten zum schlechten Korn begünstigt, also bestehende Unterschiede ausgleicht. Abrupte Wechsel im PITC-Signal sind folglich nur für nicht passivierte Korngrenzen zu erwarten.

10.1.4 Metastabilitäten

Für viele Halbleiter sind lichtinduzierte Metastabilitäten bekannt. So zeigen u.a. CdS, GaAs und auch CIGSe eine durch Beleuchtung erhöhte Leitfähigkeit, die auch nach der Beleuchtung bestehenbleibt („Persistent Photoconductivity“). Das Ausheilen von CIGSe-Absorbern bei 80°C führt zu einer reduzierten Dunkelleitfähigkeit. Dieser Vorgang kann durch „light soaking“, dem Beleuchten der Probe für etwa drei Stunden mit weißem Licht, rückgängig gemacht werden. Wie Engelhardt et al. [127] zeigten, ist dieser Prozeß vollständig reversibel.
Ein weiterer Effekt, der bei CIGSe-Absorbern beobachtet wird, ist eine kontinuierliche Zunahme der V_{oc} unter Beleuchtung. Dieser Effekt wird im von Meyer et al. entwickelten Modell [128] durch den Einfang von photogenerierten Elektronen erklärt. Der Vorgang wird schematisch in Abb. 10.16 wiedergegeben. Mit den durchgezoge-

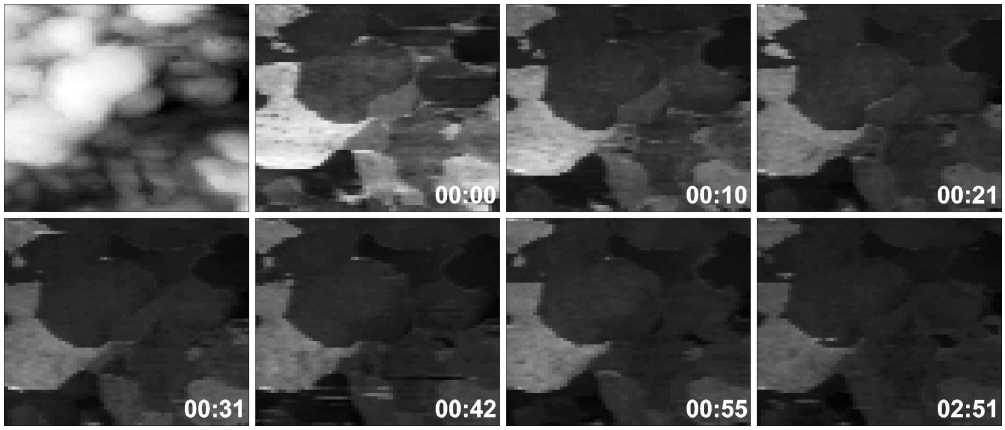


Abbildung 10.17: Serie von PITC-Bildern einer CdS/CIGSe-Probe (#1, mit −1,0 nA bei −2,0 V, 3123 × 2650 nm^2). Die Meßdauer eines Scans betrug rund 10 Minuten. Die Grauskala für alle Scans gleich gewählt. Man erkennt deutlich das über die Zeit abklingende PITC-Signal.

nen Linien werden Valenz- und Leitungsband zu Beginn der Beleuchtung dargestellt, die gepunkteten Linien sind die Quasi-Ferminiveaus der Elektronen und der Löcher. Ein Teil der photogenerierten Elektronen wird von tiefen Störstellen eingefangen. Die verbleibenden photogenerierten Löcher erhöhen die effektive Dotierung des Absorbers, das Valenzband rückt näher an $E_{F,p}$ heran, was wiederum eine Reduzierung der Breite der Raumladungszone zur Folge hat.

Für Shockley-Read-Hall-Rekombination führt die geringere Elektronendichte im Leitungsband und die gleichzeitig erhöhte Dichte besetzter Akzeptoren zu einer reduzierten Rekombinationsrate. Meyer et al. finden durch temperaturabhängige Messung des Dunkelstroms, daß die SHR-Rekombination der dominierende Rekombinationsmechanismus ihrer Proben ist. Mit dem oben beschriebenen Modell können sie den von ihnen beobachteten Anstieg der SPV durch die reduzierte Rekombinationsrate erklären [128].

Auch in den PITC-Messungen sind zeitliche Veränderungen des Meßsignals festzustellen. Eine repräsentative Serie von PITC-Bildern an einer CdS/CIGSe-Probe ist in Abb 10.17 gezeigt. Die Meßdauer eines Scans betrug etwa 10 Minuten. Gemessen wurde über insgesamt fast drei Stunden. Dargestellt ist nur eine Auswahl der aufgenommenen Bilder, die alle in einer einheitlichen Stromskala wiedergegeben sind. Abb. 10.18 zeigt die über die ganze Scanfläche gemittelten PITC-Werte der vollständigen Serie als Funktion der Meßdauer. Man erkennt das deutliche Abfallen des Signals. Die größten Änderungen erfolgen immer in den ersten rund 30 Minuten der Messungen.

Das Absinken des PITC-Signals steht allerdings im Widerspruch zu der erwarteten Erhöhung von V_{oc}. Nach (2.4) würde man erwarten, daß der PITC ansteigt. Dies kann zum Einen dadurch erklärt werden, daß die Gesamtzahl erzeugter Ladungs-

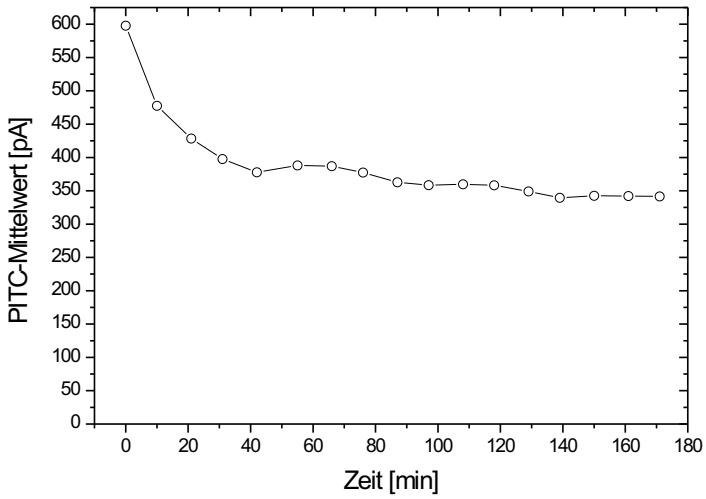


Abbildung 10.18: Die PITC-Werte jedes Scans der Meßreihe aus Abb. 10.17 werden über die gesamte Fläche gemittelt, die erhaltenen Mittelwerte über der Meßzeit aufgetragen. Die größte Änderung des Signals erfolgt zu Beginn der Beleuchtung. Nach etwa einer halben Stunde hat sich ein stabiler Zustand eingestellt.

trägerpaare abnimmt, wenn die Breite der Raumladungszone und damit das zur Ladungstrennung zur Verfügung stehende Volumen abnimmt. Zum Anderen ist es sehr gut möglich, daß die Rekombination an der CdS-CIGS-Grenzfläche eine deutlich größere Rolle spielt.

10.2 Vergleich von PITC und Kurzschlußstrom

Wie in den vorhergehenden Kapiteln dargelegt, beschreiben PITC und Kurzschlußstrom die Verschiebung der I-U-Kennlinie entlang der Stromachse unter dem Einfluß einfallender Beleuchtung. Zum Vergleich müßten die jeweiligen Stromdichten herangezogen werden. Da die hierzu benötigte Fläche für den Tunnelstrom nur schwerlich bestimmt werden kann, bleibt nur zu prüfen, ob sich beide Größen proportional zueinander verhalten. Dieser Frage soll hier nachgegangen werden.

Zum Vergleich werden PITC-Verteilungen verwendet, wie sie in den voranstehenden Abschnitten gezeigt wurden. Ihre PITC-Mittelwerte werden berechnet und mit den zugehörigen I-U-Daten des Herstellers verglichen. Es stellt sich allerdings das Problem, daß diese I-U-Daten nur selten für gerade den Streifen bestimmt wurden, aus dem die im STM untersuchte Probe stammt. Häufig müssen Werte von ganz anderen Stellen der Scheibe oder gar allgemeine Werte für einen Run (eine Produktionseinheit) herangezogen werden.
Betrachtet man desweiteren die Werte der Kurzschlußstromdichte z.B. für den Run [744] (siehe Tab. 8.1 auf Seite 55), so findet man relative Abweichungen von nicht mehr als vier Prozent. Wie bereits festgestellt wurde, sind die Unterschiede

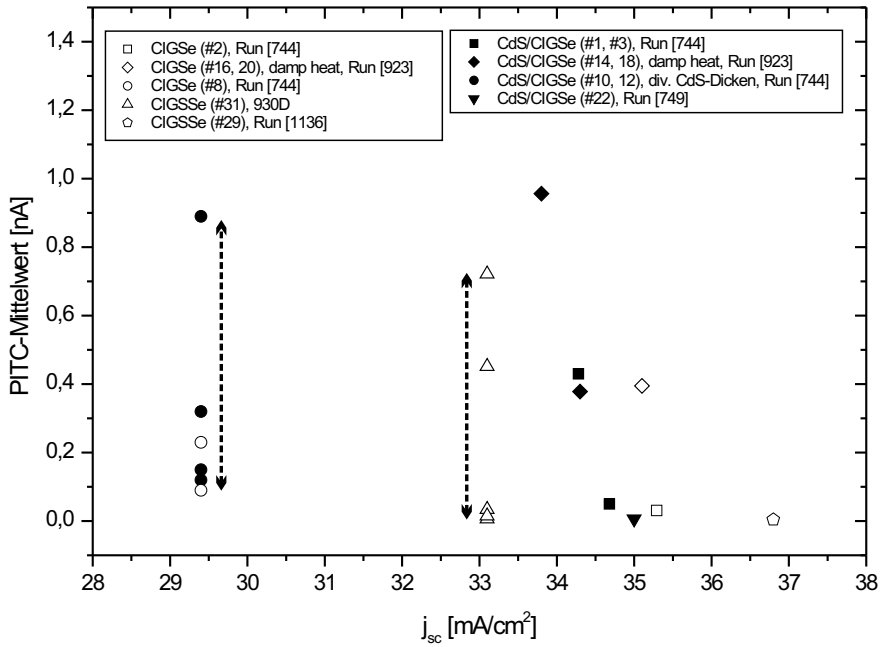


Abbildung 10.19: Vergleich der mikroskopischen PITC-Mittelwerte mit den makroskopischen I-U-Daten. Die Präparation der Proben in der Meßkammer dominiert über die Voraussetzungen, die sich aus den Leistungsdaten der Zelle ergeben.

für STM-Messungen an einzelnen Probenpositionen im Normalfall deutlich größer. Gleiches gilt für die erhaltenen Mittelwerte der PITC-Verteilungen, wie aus dem Vergleich der Abbildungen 10.6 und 10.10 ersichtlich wird.
Noch deutlicher wird dies in der Zusammenstellung einer größeren Anzahl gemessener Proben. In Abb. 10.19 sind die Mittelwerte der PITC-Verteilungen über den entsprechenden j_{sc}-Werten aufgetragen. Dabei stehen sämtliche offenen Symbole für ungepufferte Absorber, die geschlossenen Symbole für solche mit CdS-Pufferschicht. Gleiche Symbolformen gehören zur einer Meßserie. Diese Serien, insbesondere die beiden durch die gestrichelten Pfeile hervorgehobenen, beinhalten dann unterschiedlich präparierte Proben. Die Präparationsschritte selbst wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mehr veranschaulicht. Die Tatsache, daß ungesputterte Proben nur äußerst kleine PITC-Werte liefern, sei daher an dieser Stelle lediglich mitgeteilt. Die Auswirkung von Präparationsschritten wie dem Sputtern der Oberfläche, gegebenenfalls mit anschließendem Tempern, wird im weiteren Verlauf dieses Abschnitts ausführlicher dargestellt.

Die Notwendigkeit zur Präparation der Proben, um Oberflächenverunreinigungen zu beseitigen, zeigt sich in den geringen PITC-Werten. Wie in 8.4 beschrieben, werden dabei C- und O-Kontaminationen entfernt, die beim Transfer der Probe in die UHV-Kammer entstehen. Zugleich können (beim reinen Absorber) Verunreinigungen aus dem RTP-Prozeß abgetragen werden. Diese Reinigung hat bei der Herstellung der Solarzellen seine Entsprechung im naßchemischen CdS-Dip. Neben

der bereits genannten Passivierung der Oberfläche (siehe S. 84) wird vermutet, daß er die Absorberoberfläche leicht anätzt und durch ihn Verunreinigungen fortgespült werden. Beide Vorgehensweisen bringen also eine Verbesserung, führen aber nicht notwendigerweise zum gleichen Ergebnis.

Auswirkung der Probenpräparation am Beispiel der Serie 930D

Die Meßreihe wurde im Rahmen der Untersuchung von (Zn,Mg)O-Pufferschichten, die eine mögliche Alternative zu CdS-Pufferschichten darstellen, durchgeführt. Ziel ist es, Zellen mit vergleichbaren oder besseren Kenndaten zu erzeugen, die ohne das Schwermetall Cadmium auskommen[13]. Die $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$-Absorber wurden hier in der Arbeitsgruppe mit den alternativen Pufferschichten versehen. Das Ausgangsmaterial von Shell Solar wurde dabei auch mit dem STM untersucht.

Die Ergebnisse für mehrere Präparationsschritte sind in Abb. 10.20 zusammengefaßt. Von oben nach unten sind dabei die PITC-Verteilungen für aufeinanderfolgende Präparationsschritte jeweils der gleichen Probe wiedergegeben. Da sich die erhaltenen Werte über einen sehr großen Bereich erstrecken, kann die Abszisse nicht einheitlich dargestellt werden; die unteren beiden Auftragungen decken etwa um den Faktor 16 höhere PITC-Werte ab. Da die Anzahl der Intervalle üblicherweise gleich gehalten wurde, steigt die Intervallbreite mit zunehmenden PITC-Werten und die Verteilung erscheint gröber. Die Mittelwerte der Verteilungen werden durch die gestrichelten Pfeile markiert. Sie entsprechen den in Abb. 10.19 durch die offenen Dreiecke dargestellten Meßpunkten.

Die unbehandelte Probe zeigt bei näherer Betrachtung für sehr kleine PITC-Werte wiederum einen exponentiellen Abfall. Die beiden Maxima zu höheren Werten deuten darauf hin, daß doch einige „brauchbare“ Stellen dabei gewesen sind.
Nach dem ersten Sputterschritt wird die Verteilung deutlich breiter, der Mittelwert erhöht sich auf etwa das Fünffache des vorhergehenden Wertes. Das erste Maximum löst sich etwas stärker vom Stromwert Null. Mit dem ersten Temperschritt gehen die positiven Effekte weitgehend zurück. Die neue Verteilung ähnelt in der Form stark derjenigen der unbehandelten Probe. Durch den zweiten Sputterschritt stellt sich eine sehr deutliche Verbesserung ein. Verglichen mit dem Ausgangszustand erhöht sich der PITC-Mittelwert um das 75-fache. Mit dem zweiten Tempern erfolgt eine nochmalige deutliche Steigerung des Mittelwertes. Erstaunlicherweise bildet sich aber ein neues Maximum an der unteren Grenze gemessener PITC-Werte aus.

Betrachtet man die Meßreihe als Ganzes, ist für die anfängliche Verteilung neben den unterschiedlich guten Körnern auch eine stark inhomogene Verunreinigung der

[13] Dabei steht weniger die Toxizität des CdS und die mit der späteren Entsorgung verbundene Belastung der Umwelt im Blickpunkt, sondern markttechnische Erwägungen: die eingebrachten Mengen sind vergleichsweise gering, aber Cd-freie Artikel verkaufen sich wesentlich besser.

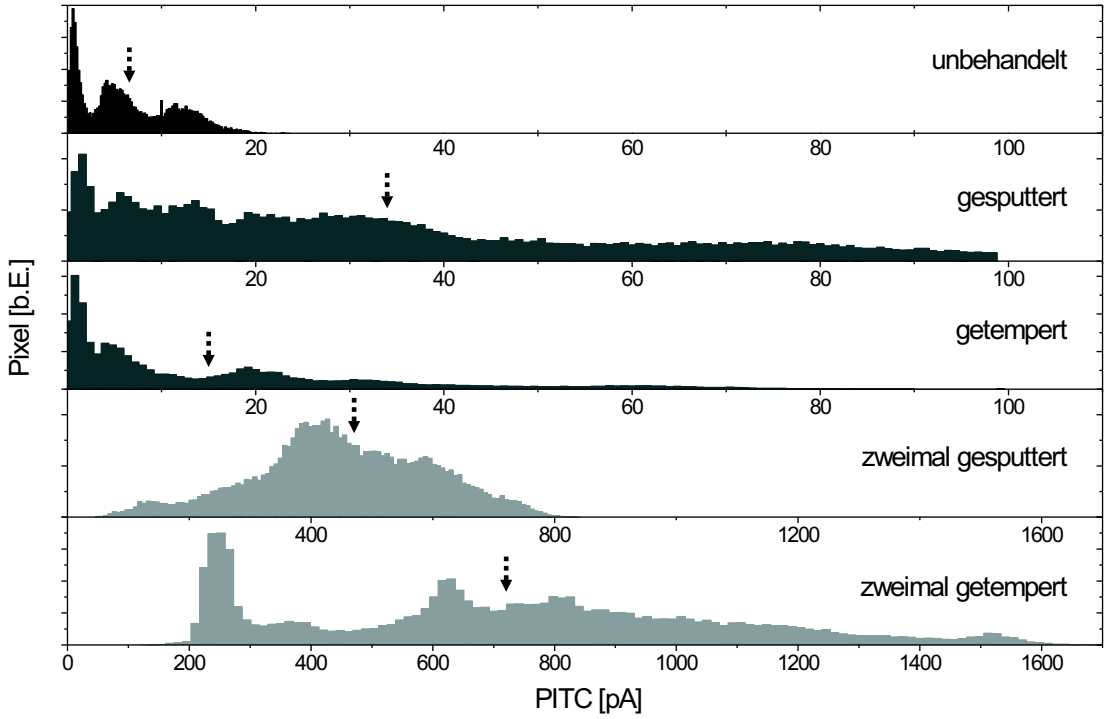


Abbildung 10.20: Die erhaltenen PITC-Verteilungen für aufeinanderfolgende Präparationsschritte eines $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$*-Absorbers der Serie 930D (#31). Die gestrichelten Pfeile markieren die PITC-Mittelwerte. Die Gegenüberstellung zeigt den starken Effekt, den insbesondere die Sputterschritte auf den PITC nehmen. (Man beachte dabei die unterschiedlichen Skalen der Abszissen.)*

Probenoberfläche vorstellbar. Im ersten Sputterschritt wird diese zu Teilen – selektiv oder unter Verbleib einer gleichmäßigen Restbedeckung – abgetragen, was beim ersten Tempern wieder weitgehend nivelliert wird. Erst mit dem zweiten Sputtern stellt sich eine dauerhafte Verbesserung ein. Als Ursache wird eine verringerte Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit vermutet, welche zur Folge hat, daß der Raumladungszone mehr Ladungsträger entzogen werden können. (Eine entsprechende Beobachtung konnte im übrigen bei den ebenfalls untersuchten, mittels Koevaporation hergestellten Proben nicht gemacht werden.) Die Verbesserung wiederum geht mit der sich einstellenden Stabilisierung des Streusignals einher, wie in Abb. 9.5 gezeigt wurde. Aus dem Wissen um das nun stabile Streusignal folgt sicher, daß das erst späte Einsetzen der PITC-Verteilung bei rund 200 pA kein Streueffekt ist. Eine Erklärung für das neu entstehende „Startmaximum“ gibt es jedoch nicht.

Verunreinigungen der Oberfläche erschweren den Tunnelprozeß und mithin auch den nachgewiesenen PITC. Das Sputtern der Oberfläche beseitigt Verunreinigungen, optimiert das Tunnelverhalten und kann zudem lokale Zelleneigenschaften verbessern, wie angelegentlich des Vergleichs mit dem CdS-Dip beschrieben. Zur Kontrolle der Oberflächenstöchiometrie wäre eine chemisch sensitive Meßmethode in der gleichen Kammer notwendig. In der Folge der hier auftauchenden Fragen wurden an

einer anderen UHV-Kammer PES-Messungen durchgeführt. Diese deuten darauf hin, daß mit jedem Sputterschritt der Cu-Gehalt an der Oberfläche ansteigt und mit dem folgenden Tempern wieder absinkt. Gerade entgegengesetzt zeigt sich das Verhalten des C-Signals. Wegen der unterschiedlichen apparativen Ausstattung der UHV-Kammern bleiben allerdings Bedenken hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Präparationsschritte. Näheres zu diesen Messungen ist in [129] zu finden.

10.3 Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe unterschiedlicher CIGS-Proben, d.h. geschwefelte und ungeschwefelte Absorber sowie Absorber mit CdS-Pufferschicht, mit photounterstützter Rastertunnelspektroskopie untersucht. Auf jeder Probe konnten Inhomogenitäten des PITC nachgewiesen werden, unabhängig davon, ob an einem reinen Absorber oder an einer Probe mit CdS-Pufferschicht gemessen wurde.
Die lateralen Unterschiede im PITC-Signal sind dabei immer mit der Topographie korreliert. Sicherlich gibt es Fälle, in denen ein PITC-Kontrast beobachtet wird, während eine dort befindliche Korngrenze schlecht aufzulösen ist, weil die beiderseitigen Körner flach ineinander übergehen oder die Faltung der Probengeometrie und der vergleichsweise stumpfen Spitze Details maskiert. Die Verwendung einer feineren Spitze könnte hier prinzipiell Abhilfe schaffen. Allerdings ist dann die Gefahr groß, daß diese Spitze beim Scannen auf solchen polykristallinen Proben mit Korrugationen von teilweise über 1 μm Schaden nimmt und häufig ausgetauscht werden muß.

Bei der Frage nach dem Ursprung der Inhomogenitäten kann sicher ausgeschlossen werden, daß topographische Artefakte eine wesentliche Rolle spielen. Durch das Betrachten von Abb. 10.8 oder Abb. 10.9 wird schnell deutlich, daß es hochliegende Körner mit niedrigem PITC gibt, und umgekehrt tiefliegende Körner mit hohem PITC. Ein direkter Zusammenhang zwischen Korrugation und Photostrom besteht demnach nicht. Eine Einschränkung muß dabei allerdings gemacht werden: wenn die Korrugation über etwa 500 nm hinausgeht, macht sich im Regelkreis das Fehlen eines logarithmischen Verstärkers (siehe Abb. 4.2) negativ bemerkbar. Die Tunnelspitze befindet sich dann zu nahe an der Oberfläche, der Tunnelstrom und damit auch der PITC ist überhöht.
Die schräg einfallende Beleuchtung bedingt wohl eine etwas ungleichmäßige Ausleuchtung der Probenoberfläche. Jedoch findet sich kein Hinweis darauf, daß die Richtung des Lichteinfalls (wie etwa in Abb. 10.8 von links) bevorzugt ist oder daß hohe Körner ihre Nachbarn abschatten.
Die wahrscheinlichste Erklärung sind Unterschiede der stöchiometrischen Zusammensetzung. Letztlich wird nur eine mikrospektroskopische Methode entsprechendes nachweisen können.

Generell wäre es wünschenswert, die Untersuchung mittels Tunnelspektroskopie mit einer elektronenspektroskopischen Methode zu kombinieren. Wie in Abschnitt 9.2.1 und in diesem Kapitel aufgezeigt wurde, und wie auch aus UPS- und IPES-Messungen bekannt ist, verändert sich die Zusammensetzung der CIGS-Oberfläche beim Sputtern [20]. Zur Präparation der Proben für die Arbeit mit dem Tunnelmikroskop hat es sich als günstig erwiesen, die Probe zwischen den Sputterschritten leicht zu tempern; eine ähnliche Präparation wird auch vom Hahn-Meitner-Institut zur Vorbereitung der Proben für deren Kelvinsondenmessungen durchgeführt. Hier wie dort erfolgt dies ohne Kontrolle durch eine Photoemissionsmethode.

Für multikristalline Si-Solarzellen wurde von Donolato [111] prognostiziert, daß vor allem kleine Körner geringere Ladungsträgerlebensdauern und damit eine geringere V_{oc} aufweisen. Bei der Auswertung der PITC-Daten findet man jedoch *keinen* Zusammenhang zwischen der Größe eines Korns und seiner Leistungsfähigkeit. Die Eigenschaften eines einzelnen Korns sind nur durch seinen individuellen Bandverlauf zur Oberfläche hin bestimmt, also dadurch, wie sich sein p-n-Übergang und die Grenzfläche zur CdS-Schicht ausbilden. Beeinflußt wird sein Photostrom dann nur noch durch die Wechselwirkung mit seinen Nachbarn. Wenn die Korngrenzen zwischen Körner passiviert sind und damit keine Transportbarriere bilden, findet ein Potentialausgleich zwischen den Körnern statt. Dies läßt darauf schließen, daß der Flächenwiderstand hinreichend gering ist. Zudem kann man aus der Größe der Flächen mit gleichartigem PITC (wie wiederum in Abb. 10.8 oder auch in Abb. 10.1) folgern, daß die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger wenigstens einige μm beträgt[14].

Rastersondenmethoden sind immer auf einen Scanbereich von allenfalls einigen Mikrometern Seitenlänge beschränkt. Demzufolge muß immer eine große Anzahl von Stellen auf der Probe untersucht werden. Wie aus den in diesem Kapitel dargelegten Sachverhalten hervorgeht, spielt die Präparation der Probe vor der Durchführung der STS-Experimente eine große Rolle. Daher ist eine in-situ-Analyse anzustreben. Die Durchführung der Meßreihe selbst kann für eine Inline-Analyse vollständig automatisiert werden. Die laterale Grobpositionierung im Bereich einiger 100 μm kann durch Elektromotoren erfolgen. Die Grobannäherung der Spitze an die Probenoberfläche und der Scanstart können wie hier durch den STM-Controller durchgeführt werden. Bei der Wahl der Scanparameter, in erster Linie Biasspannung und Tunnelstrom, kann bei den meisten Proben mit ähnlichen Parametersätzen operiert werden. Durch die Verwendung eines Zwei-Phasen-Lock-In-Verstärkers erspart man sich die Wahl einer Meßphase und erhält zudem die vollständige Information über den PITC der Probe. Das Streusignal kann ebenfalls automatisch bestimmt werden.

[14] Diese Aussage gilt insofern nicht streng, als sich die Diffusionslängen mit dem beim Tunneln angelegten äußeren Potential verändern. Allerdings ändert sich der relative PITC innerhalb dieser Flächen i.allg. nicht, selbst wenn man den Betrag der Vorspannung auf ein Minimum reduziert (200–300 mV).

Insbesondere wenn man die Phase des Streusignals nur einmal pro untersuchter Probenposition bestimmt und dann deren schwache Abstandsabhängigkeit vernachlässigt, ist dies zügig durchzuführen. Zur Erhöhung des Durchsatzes der Anlage kann zudem erwogen werden, mehrere Systeme parallel an dem Solarzellenmodul arbeiten zu lassen.
Aus solchen Meßreihen erstellte PITC-Verteilungen liefern ein qualitatives Kriterium für den Solarzellenparameter j_{sc} und damit für das Leistungsverhalten der Absorber. Letztlich bietet das hier dargelegte Verfahren von allen bisher verwendeten Ansätzen mit vergleichbarer Ortsauflösung den besten Zugang zu den für die Funktionalität der Solarzellen relevanten Größen.

A

Potentiale und Austrittsarbeiten

Die Verteilung der Elektronen im Leitungsband bzw. der Löcher im Valenzband wird durch die Fermiverteilung in Abhängigkeit von der Lage des Ferminiveaus E_F beschrieben. Als Austrittsarbeit ϕ ist der Abstand zwischen E_F und dem Vakuumniveau E_{vak} definiert. Üblicherweise wird mit letzterem die energetische Lage eines ruhenden Elektrons gerade außerhalb des Festkörpers bezeichnet, wo es das Potential des Kristalls nicht mehr spürt. In der ursprünglichen – und eigentlich einzig richtigen – Definition bezieht sich das Vakuumniveau auf ein Elektron im Unendlichen. Dieses Niveau wird hier durch E_∞ bezeichnet.
Die Austrittsarbeit setzt sich aus der chemischen Energie μ und dem Oberflächendipol δ zusammen: $\phi = \mu - e\delta$. Um das Elektron von E_{vak} ins Unendliche zu transportieren, muß noch das äußere Potential ψ (Volta-Potential) überwunden werden. Die Bedeutung des Oberflächendipol- und des äußeren Potentials wird besonders deutlich, wenn unterschiedliche Kristallorientierungen betrachtet werden, siehe unten. Ihre Summe ist das elektrische Potential φ des Elektrons (Galvani-Potential), $\varphi = \psi + \delta$. Dieses wiederum ergibt zusammen mit der chemischen Energie die im Unendlichen gemessene elektrochemische Energie η des Elektrons, $\eta = \mu - e\varphi$.
Hierbei ist zu beachten, daß das Ferminiveau zwar im ganzen Festkörper, auch in seinem Inneren, definiert ist, E_∞ und E_{vak} dagegen strenggenommen nur außerhalb des Festkörpers. Auch wenn insbesondere das Vakuumniveau häufig beim Zeichnen von Bandverläufen im Volumen mit eingezeichnet wird, muß man sich der Inkorrektheit dieser Darstellung bewußt sein.
Das bisher Gesagte gilt für Metalle wie auch für Halbleiter. Allerdings ist nur bei Metallen die thermische Austrittsarbeit eine charakteristische Größe, bei Halbleitern hängt sie von der Dotierung ab. Ihr chemisches Potential kann in einen konzentrationsabhängigen und einen konzentrationsunabhängigen Anteil zerlegt werden: $\mu = \tilde{\mu} + kT\ \ln(n/N_C)$ [7]. Die charakteristische Größe für das Grundmaterial des Halbleiters ist die Elektronenaffinität $\chi = |\tilde{\mu}|$.

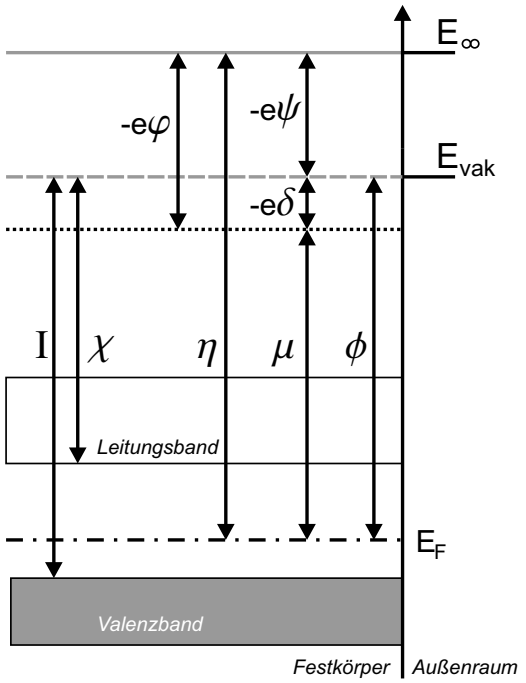


Abbildung A.1: Potentiale und Energien im Halbleiter: chemische Energie μ, Oberflächendipolpotential δ, Austrittsarbeit ϕ, äußeres Potential ψ, elektrisches Potential φ, elektrochemische Energie η, Elektronenaffinität $\chi = |\tilde{\mu}|$, Ionisationspotential I.

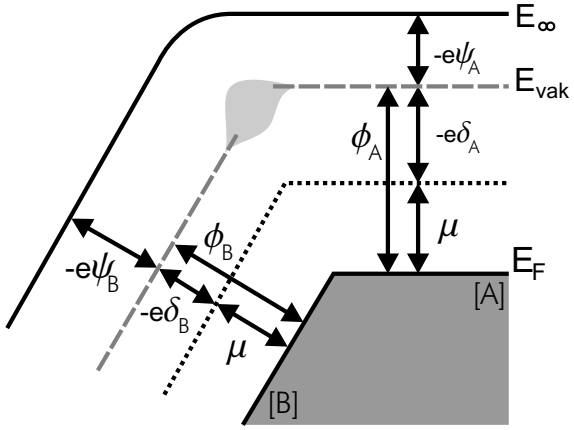


Abbildung A.2: Oberflächen mit verschiedenen Kristallorientierungen besitzen i.allg. unterschiedliche Austrittsarbeiten ϕ_i.

Die Bedeutung der Potentiale für Oberflächenuntersuchungen soll an Abb. A.2 verdeutlicht werden. Es sind zwei Facetten einer Festkörperoberfläche gezeigt. Wenn die Elektronen-Wellenfunktionen in den beiden Richtungen unterschiedlich weit in den Außenraum reichen, besitzen beide Kristallorientierungen zwar gleiche chemische Energien, schließlich wird sie durch das Grundmaterial der Probe bestimmt, aber unterschiedliche Oberflächendipole und damit verschiedene Austrittsarbeiten. Diese Differenz kann durchaus in der Größenordnung von einem Elektronenvolt liegen: für Wolfram beträgt $\phi_{(110)} = 5{,}25$ eV und $\phi_{(113)} = 4{,}18$ eV [130]. Durch gezielte Beeinflußung von Oberflächen- bzw. Grenzflächendipolen können Austrittsarbeiten angepaßt werden, wie z.B. von Chkoda et al. in unserer Arbeitsgruppe an ITO/PTCDA/TPD-OLED-Grenzflächen demonstriert wurde [131].
Die durch die Dipolpotentiale δ_i repräsentierten Beiträge stellen den lokalen Anteil der Dipolschicht dar. Direkt über einer Facettengrenze muß E_{vak} seinen Wert ändern. Häufig findet man hier eine deutliche Absenkung des Vakuumniveaus und damit der Austrittsarbeit. Dieser Übergangsbereich wird durch die hellgraue Fläche dargestellt. Mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche müssen sich die Dipolbeiträge der übrigen Flächen immer stärker bemerkbar machen, bis man letztlich einen gemittelten Wert der Probe feststellt. Diese globalen Beiträge werden durch die äußeren Potentiale ψ erfaßt. Je nach Art der Oberflächen können sie positiv oder negativ sein (d.h., daß E_∞ ggf. innerhalb von E_{vak} liegen kann).

B

Abschätzung der Streukapazität

Das Messen der Frequenzgänge „künstlicher Tunnellücken“ bei Biasmodulation erlaubt eine Abschätzung der Streukapazität zwischen Spitze und Probe. Nebenbei wird der Einfluß dieser Kapazität veranschaulicht.

Der Vorverstärker gehört zum Nicht-UHV-Teil des STMs. Sein Frequenzgang kann ausgemessen werden, indem man einen Widerstand R_s von 14 MΩ zwischen die beiden Zuleitungen bringt, die im Betrieb Spitze und Probe kontaktieren. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abb. B.1 durch die schwarze Linie dargestellt. Der Frequenzgang entspricht erwartungsgemäß dem Frequenzgang eines mehrstufigen Tiefpasses. Ein solcher wurde zudem mit MATHEMATICA berechnet und in Abb. B.2 ebenfalls als schwarze Linie aufgetragen.
Um den Einfluß unterschiedlicher Komponenten auf das Wechselstromverhalten zu untersuchen, wird die „Schaltung“ R_s erweitert. Setzt man einen weiteren Widerstand R_p in Reihe, erniedrigt sich das Meßsignal im niederfrequenten Bereich entsprechend, wie z.B. an der schwarzgepunkteten Kurve für R_p=470 MΩ zu sehen. Bei etwa 1 kHz knickt der Frequenzgang jedoch nach oben ab. Hier beginnt der Einfluß der üblicherweise vernachlässigten parasitären Kapazität des ohmschen Widerstands wirksam zu werden.
Durch Einführen einer zusätzlichen Kapazität C_p parallel zu R_p steigt der zugehörige Frequenzgang bereits bei niedrigeren Frequenzen an. Die verwendeten Widerstände und Kapazitäten sind an die Kurven in Abb. B.1 angetragen. Wie ein Vergleich mit Abb. B.2 zeigt, läßt sich das Verhalten qualitativ gut durch eine entsprechende Rechnung nachvollziehen.

Schließlich wird die Schaltung der „künstlichen Tunnellücke“ entfernt und der Vorverstärker wieder an das STM angeschlossen. Am Beispiel einer HOPG-Probe mit der Tunnelspitze im Abstand einiger Mikrometer wird der Frequenzgang des Spitze-Probe-Systems gezeigt und durch die Dreiecke wiedergegeben. Im niederfrequenten

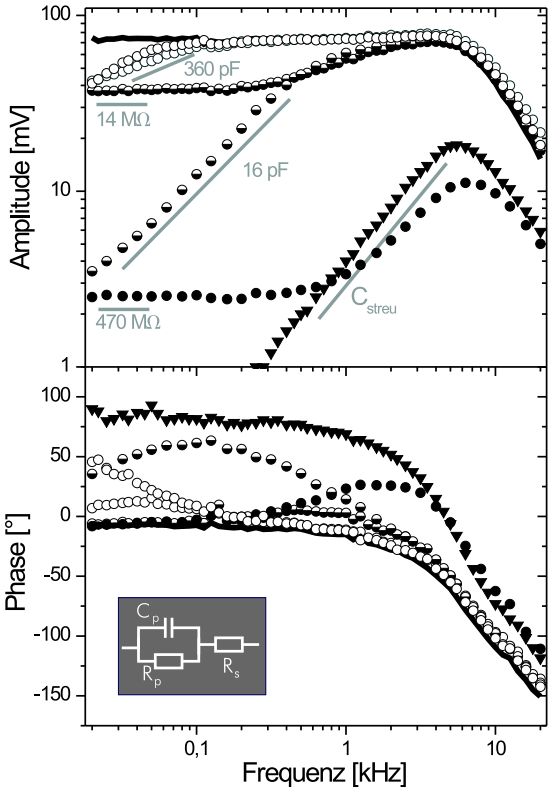


Abbildung B.1: Messung der Frequenzgänge „künstlicher Tunnellücken“.

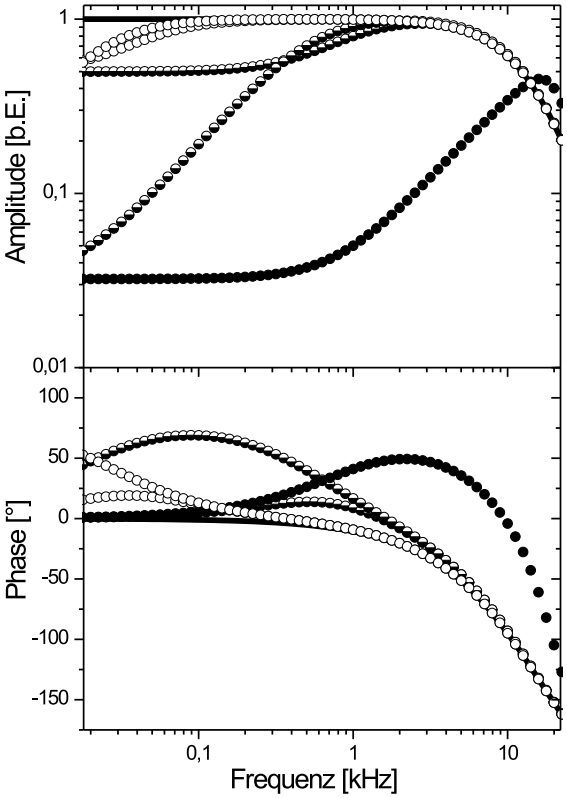


Abbildung B.2: Simulation der Tunnellücken aus Widerständen und Kapazitäten.

Bereich ist das Signal rein kapazitiv, seine Amplitude dementsprechend (nahezu) Null, die Phase beträgt 90°. Aus der Position des Anstiegs der Amplitude kann im Vergleich mit den vorher beschriebenen Messungen die Streukapazität zu etwa 0,5 pF abgeschätzt werden[1].

Aus der erfolgten Betrachtung wird deutlich, daß man in der Wahl der Anregungsfrequenz durch mehrere, gegeneinander wirkende Faktoren eingeschränkt ist: um die Funktion des Abstandsregelkreises unbeeinträchtigt zu lassen, muß eine hohe Frequenz gewählt werden. Diese minimiert gleichzeitig störende Einflüsse thermischer Spitzenausdehnung. Nach oben wird die Frequenz durch die Grenzfrequenz des Vorverstärkers und die immer stärkeren Beiträge der Streukapazität begrenzt.

[1] Zur Bestimmung der besagten Position wird die Amplitude auf linearer Skala über der Frequenz aufgetragen. Aus dem Schnittpunkt mit der Frequenzachse erhält man die Grenzfrequenz und kann durch Extrapolation der bekannten Kapazitäten auf die Streukapazität schließen. Zur Betrachtung der Amplitude von Frequenzgängen ist die logarithmische Skala jedoch günstiger und gebräuchlicher und wird deshalb oben verwendet.

C

Bestimmung der SPV mittels I-U-Spektroskopie

Die von U. Stahl verwendete Methode zur Bestimmung der SPV ist den Nullabgleichsmethoden entlehnt. Statt die SPV durch einen zweiten Regelkreis zu messen, werden mittels CITS lokale I-U-Kurven aufgenommen und hinterher die SPV aus der Lage des Nulldurchgangs bestimmt. Da eine einzelne I-U-Kurve üblicherweise zu verrauscht ist, um eine eindeutige Bestimmung des Nulldurchgangs zu erlauben, wird über eine größere Anzahl von Kennlinien gemittelt, die an der gleichen Spitzenposition aufgenommen werden.
Abb. C.1 zeigt eine Reihe solcher Messungen bei unterschiedlichen Laserleistungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Auf einer Fläche von 5×5 nm^2 ist jeweils ein Feld von 64×64 I-U-Kurven aufgenommen worden. Die sich daraus ergebenden gemittelten Kurven erlauben eine gute Bestimmung des Nulldurchgangs. Trägt man die so erhaltene SPV über die verwendete Laserleistung auf, wie in Abb. C.2 geschehen, erkennt man die aus (2.4) erwartete logarithmische Abhängigkeit.
Durch eine Vielzahl solcher ortsversetzt vorgenommenen Messungen kann man eine zweidimensionale Kartierung der SPV durchführen. Ein Beispiel dafür ist in [26] gegeben. Neben der Tatsache, daß man bei diesem Vorgehen die SPV nicht direkt als Meßwert, sondern erst durch die nachfolgende Mittelung und Interpolation auf den Nulldurchgang erhält, ist es sehr zeitaufwendig. Zudem stellt es höchste Ansprüche an das Abtast-Halte-Glied des Rastertunnelmikroskops: um eine aussagekräftige, verwertbare Kennlinie zu erhalten, muß der Tunnelabstand möglichst klein gewählt werden. Bei unsauberem Umschalten kann es zu einem Spitze-Probe-Kontakt kommen, oder aber die Spitze wird etwas zurückgezogen, wodurch die Kennlinie in der Nähe des Nulldurchgangs flach wird und damit der Fehler bei der Bestimmung der SPV zunimmt. Bedauerlicherweise neigt besonders der neue, seit etwa zwei Jahren verwendete Scankopf des STMs zu letztbeschriebenem Verhalten.

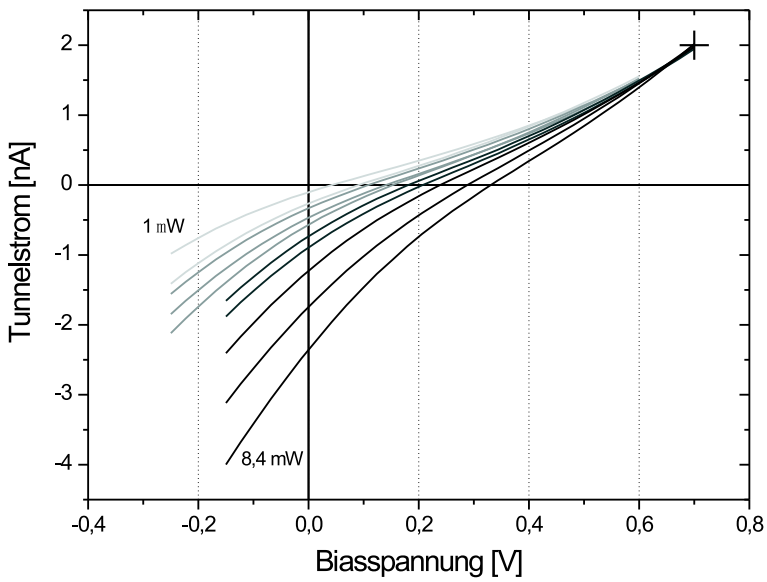


Abbildung C.1: Direkte Bestimmung der SPV durch Mittelung über 64 × 64 lokale I-U-Kennlinien als Funktion der Laserleistung.

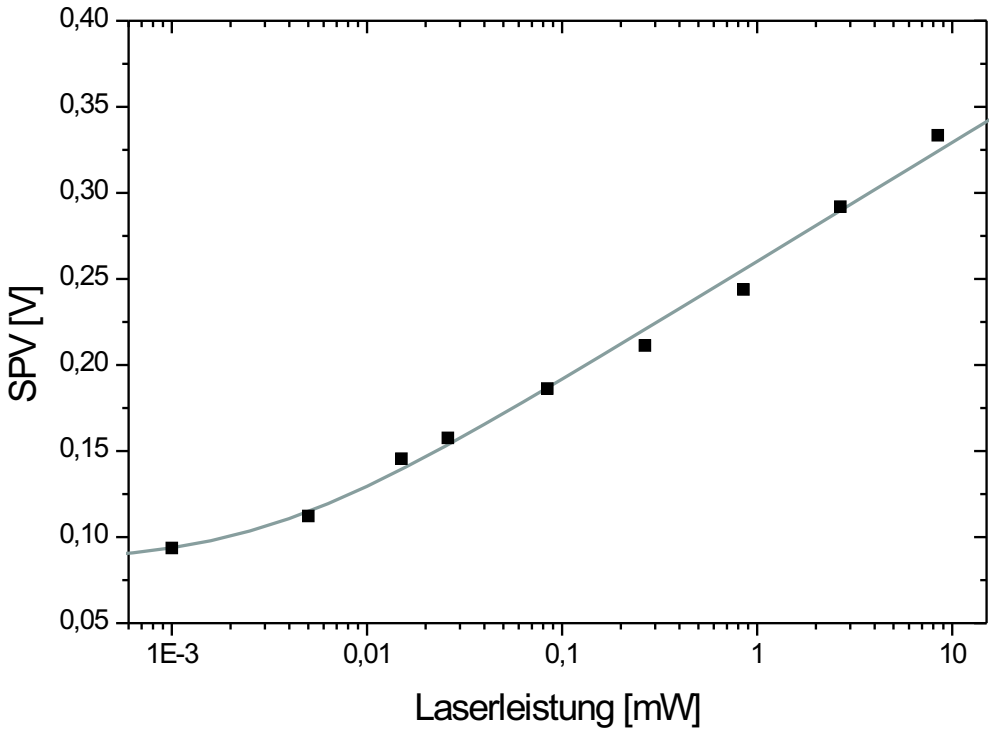


Abbildung C.2: Die aus den Nulldurchgängen bestimmten Oberflächenphotospannungen zeigen die nach $V_{oc} \propto \ln(cP + 1)$ erwartete logarithmische Abhängigkeit von der Laserleistung P.

Eine SPV, die unter der Bedingung I≠0 gemessen wird (d.h. nicht mit der oben beschriebenen Nulldurchgangsmethode oder durch Anlegen von Gegenspannungen, siehe Kap. 6.1), weicht i.allg. von jener durch den Nulldurchgang bestimmten SPV ab, da die Kennlinie unter Beleuchtung nicht nur verschiebt, sondern auch ihre Form ändert. Zudem wird die Messung durch dynamische Ladung bzw. Entladung der Oberflächenzustände beeinflußt. Eine störungsfreie Messung ist allerdings auch im stromlosen Fall nicht erreichbar: die durch die Beleuchtung erzeugte SPV fällt zwischen Rückkontakt und Oberfläche der Probe ab, während die Gegenspannung zwischen Rückkontakt und Tunnelspitze anliegt und damit auch über den Widerständen von Raumladungszone und Tunnellücke abfällt. Der so gemessene Wert liegt demnach immer etwas über der echten SPV. Dieser Fehler läßt sich minimieren, indem der Tunnelabstand und damit der Tunnelwiderstand groß gemacht wird – wodurch im Gegenzug die Kennlinie flacher wird. Trotz dieser Einschränkung kann die Bestimmung der Oberflächenphotospannung durch Nullabgleich oder Nulldurchgang als die beste angesehen werden. Aus den oben genannten Gründen, insbesondere wegen des hohen Zeitaufwands, wird sie hier allerdings nur punktuell angewendet.

Abbildungsverzeichnis

2.1 Unkontaktierter p-n-Übergang ohne Beleuchtung 6
2.2 Unkontaktierter p-n-Übergang unter Beleuchtung 6
2.3 Kennlinie und Parameter einer Solarzelle 8
2.4 Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle 8

3.1 Schichtaufbau eines CIGSSe-Moduls 11
3.2 Bandverlauf in der CIGSSe-Solarzelle 13
3.3 Doppelmodulationsmessung an einem CIGSe-Absorber 15

4.1 Tunnelbarriere zwischen zwei Metall-Elektroden 18
4.2 Blockdiagramm eines STM-Regelkreises 22
4.3 Rastern bei konstantem Strom 22
4.4 Rastern bei konstanter Höhe 22
4.5 Tunneln der Elektronen 24

5.1 Oberflächenbandverbiegung im Gleichgewicht 30
5.2 Oberflächenbandverbiegung unter Beleuchtung 30
5.3 Änderung der Kennlinie unter Beleuchtung 31

6.1 Streukapazität zwischen Spitze und Probe 38
6.2 Schaltung zur Kompensation kapazitiver Stromanteile 38

8.1 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus 52

9.1 Kompensation des Streusignals bei Biasmodulation 59
9.2 Streusignal bei Biasmodulation für unterschiedliche Anregungsamplituden 60
9.3 Unzureichende Kompensation des Streusignals bei Lichtmodulation 61
9.4 Streuvektoren für unterschiedliche Proben bei Lichtmodulation . . 62
9.5 Streusignal für verschiedene Präparationszustände 63
9.6 Abstandsabhängigkeit des Streusignals 65
9.7 Topographie und PITC eines CIGSSe-Absorbers 65
9.8 Beispiel einer „Tunnelstromvariation“ 66
9.9 Minimierung der Standardabweichung der Phase im Tunnelregime 67
9.10 Anfitten der Abstandsabhängigkeit des Streusignals 68

9.11 Korrektur des PITCs in Häufigkeitsverteilung 69
9.12 Vergleich der Tunnelstromvariation zweier Körner 71
9.13 Konsequenz unterschiedlicher Phasen 71

10.1 Scans zur Bestimmung der individuellen Phase 74
10.2 Bestimmung der individuellen Phase 75
10.3 Häufigkeitsverteilungen von PITC-Amplitude und -Phase 75
10.4 Änderung der komplexen Phase des Diode-Tunnellücke-Systems . . 77
10.5 Ladungsträgerströme bei der PITC-Messung. 78
10.6 Exponentielle Häufigkeitsverteilung des PITC eines „schlechten“ Absorbers 80
10.7 Beispielscan eines „schlechten“ Absorbers 80
10.8 Auswahl von PITC-Scans eines „guten“ Absorbers 81
10.9 Querschnitte zur Korrelation von Topographie und PITC 82
10.10 Häufigkeitsverteilung des PITC einer „guten“ CdS/CIGSe-Probe . 82
10.11 Typen von Korngrenzen 83
10.12 Verarmungszonen der Korngrenzen 85
10.13 Strompfade durch Körner 85
10.14 Verarmungszonen von Korngrenzen und -oberflächen 86
10.15 Beispiele stark erhöhten Stromflusses an Korngrenzen 87
10.16 Änderung des Bandverlaufs durch Metastabilitäten 88
10.17 Metastabilitäten: Serie von PITC-Scans 89
10.18 Metastabilitäten: zeitliche Auftragung des PITC-Mittelwerts . . . 90
10.19 Vergleich von PITC und j_{sc} 91
10.20 Effekt der Probenpräparation auf den PITC 93

A.1 Potentiale und Energien im Halbleiter 98
A.2 Kristallorientierungen mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten . . . 98

B.1 Messung der Frequenzgänge „künstlicher Tunnellücken“ 100
B.2 Simulation der Tunnellücken aus Widerständen und Kapazitäten . 100

C.1 SPV-Bestimmung durch lokale I-U-Kennlinien 102
C.2 Logarithmische Abhängigkeit der SPV von der Laserleistung . . . 102

Literaturverzeichnis

[1] R. E. H. Sims, *Renewable Energy: A Response To Climate Change*, Sol. Energy **76**(1-3), 9 (2004).

[2] IPCC, *Climate Change 2001: The Scientific Basis* (2001).

[3] M. Powalla, D. Hariskos, E. Lotter, M. Oertel, J. Springer, D. Stellbogen, B. Dimmler und R. Schaffler, *Large-Area CIGS Modules: Processes And Properties*, Thin Solid Films **431**, 523 (2003).

[4] A. Jäger-Waldau, *R&D Roadmap For PV*, Thin Solid Films **451-52**, 448 (2004).

[5] C. H. Henry, *Limiting Efficiencies Of Ideal Single And Multiple Energy-Gap Terrestrial Solar-Cells*, J. Appl. Phys. **51**(8), 4494 (1980).

[6] H.-J. Lewerenz und H. Jungblut, *Photovoltaik - Grundlagen und Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin (1995).

[7] P. Würfel, *Physik der Solarzellen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2. Aufl. (2000).

[8] D. Meissner (Hrsg.), *Solarzellen*, Vieweg, Braunschweig (1993).

[9] A. Goetzberger, C. Hebling und H. W. Schock, *Photovoltaic Materials, History, Status And Outlook*, Mater. Sci. Eng. R-Rep. **40**(1), 1 (2003).

[10] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari und W. Warta, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 23)*, Prog. Photovolt. **12**(1), 55 (2004).

[11] K. Zweibel, *Thin Film PV Manufacturing: Materials Costs And Their Optimization*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **63**(4), 375 (2000).

[12] W. Fuhs und R. Klenk, *Thin-Film Solar Cells - Overview*, 2nd World Conference And Exhibition On Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, 381 (1998).

[13] C. S. Ferekides, D. Marinskiy, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj und D. L. Morel, *High Efficiency CSS-CdTe Solar Cells*, Thin Solid Films **361**, 520 (2000).

[14] O. Vigil-Galan, L. Vaillant, R. Mendoza-Perez, G. Contreras-Puente, J. Vidal-Larramendi und A. Morales-Acevedo, *Influence Of The Growth Conditions And Postdeposition Treatments Upon The Grain Boundary Barrier Height Of CdTe Thin Films Deposited By Close Space Vapor Transport*, J. Appl. Phys. **90**(7), 3427 (2001).

[15] I. Visoly-Fisher, S. R. Cohen, A. Ruzin und D. Cahen, *How Polycrystalline Devices Can Outperform Single-Crystal Ones: Thin Film CdTe/CdS Solar Cells*, Adv. Mat. **16**(11), 879 (2004).

[16] K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward und A. Duda, *Properties Of 19.2% Efficiency ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2 Thin-Film Solar Cells*, Prog. Photovolt. **11**(4), 225 (2003).

[17] A. Jasenek, U. Rau, K. Weinert, I. M. Kotschau, G. Hanna, G. Voorwinden, M. Powalla, H. W. Schock und J. H. Werner, *Radiation Resistance Of Cu(In,Ga)Se_2 Solar Cells Under 1-MeV Electron Irradiation*, Thin Solid Films **387**(1-2), 228 (2001).

[18] J. Palm, V. Probst, W. Stetter, R. Toelle, S. Visbeck, H. Calwer, T. Niesen, H. Vogt, O. Hernandez, M. Wendl und F. H. Karg, *CIGSSe Thin Film PV Modules: From Fundamental Investigations To Advanced Performance And Stability*, Thin Solid Films **451-452**, 544 (2004).

[19] C. Heske, R. Fink, E. Umbach, W. Riedl und F. Karg, *Na-Induced Effects On The Electronic Structure And Composition Of Cu(In,Ga)Se_2 Thin-Film Surfaces*, Appl. Phys. Lett. **68**(24), 3431 (1996).

[20] L. Weinhardt, M. Morkel, T. Gleim, S. Zweigart, T. Niesen, F. Karg, C. Heske und E. Umbach, *Band Alignment At The CdS/CuIn(S,Se)$_2$ Heterojunction In Thin Film Solar Cells*, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 1261 (2001).

[21] L. Weinhardt, C. Heske, E. Umbach, T. P. Niesen, S. Visbeck und F. Karg, *Band Alignment At The i-ZnO/CdS Interface In Cu(In,Ga)(S,Se)$_2$ Thin-Film Solar Cells*, Appl. Phys. Lett. **84**(16), 3175 (2004).

[22] V. Probst, W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K. D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva und F. H. Karg, *Rapid CIS-Process For High Efficiency PV-Modules: Development Towards Large Area Processing*, Thin Solid Films **387**(1-2), 262 (2001).

[23] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, T. van Buuren, C. Bostedt, L. J. Terminello, S. Kakar, M. M. Grush, T. A. Callcott, F. J. Himpsel, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, W. Riedl und F. Karg, *Observation Of Intermixing*

At The Buried CdS/Cu(In,Ga)Se_2 Thin Film Solar Cell Heterojunction, Appl. Phys. Lett. **74**(10), 1451 (1999).

[24] M. Morkel, L. Weinhardt, B. Lohmuller, C. Heske, E. Umbach, W. Riedl, S. Zweigart und F. Karg, *Flat Conduction-Band Alignment At The CdS/CuInSe_2 Thin-Film Solar-Cell Heterojunction*, Appl. Phys. Lett. **79**(27), 4482 (2001).

[25] W. Riedl, J. Rimmasch, V. Probst, F. Karg und R. Guckenberger, *Surface Microstructure Of CIS Thin-Films Produced By Rapid Thermal-Processing*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **35**(1-4), 129 (1994).

[26] H.-U. Stahl, *STM-Untersuchungen zur Adsorbatstruktur von NTCDA/Ag(111) und zu den elektrischen Eigenschaften von Cu(In,Ga)Se_2-Dünnfilmen*, Doktorarbeit, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1998).

[27] J. Frenkel, *On The Electrical Resistance Of Contacts Between Solid Conductors*, Phys. Rev. **36**, 1604 (1930).

[28] Z. H. Huang, T. E. Feuchtwang, P. H. Cutler und E. Kazes, *The Wentzel-Kramers-Brillouin Method in Multidimensional Tunneling - Application To Scanning Tunneling Microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A **8**(1), 177 (1990).

[29] B. Das und J. Mahanty, *Spatial-Distribution Of Tunnel Current And Application To Scanning-Tunneling Microscopy - A Semiclassical Treatment*, Phys. Rev. B **36**(2), 898 (1987).

[30] J. G. Simmons, *Generalized Formula For The Electric Tunnel Effect Between Similar Electrodes Separated By A Thin Insulating Film*, J. Appl. Phys. **34**(6), 1793 (1963).

[31] J. Bardeen, *Tunnelling From A Many-Particle Point Of View*, Phys. Rev. Lett. **6**(2), 57 (1961).

[32] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Theory And Application For The Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **50**(25), 1998 (1983).

[33] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Theory Of The Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. B **31**(2), 805 (1985).

[34] I. Giaever und K. Megerle, *Study Of Superconductors By Electron Tunneling*, Phys. Rev. **122**(4), 1101 (1961).

[35] I. Giaever, *Electron Tunneling And Superconductivity*, Rev. Mod. Phys. **46**(2), 245 (1974).

[36] R. Young, J. Ward und F. Scire, *Observation Of Metal-Vacuum-Metal Tunneling, Field Emission, And Transition Region*, Phys. Rev. Lett. **27**(14), 922 (1971).

[37] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Surface Studies By Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49**(1), 57 (1982).

[38] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *7x7 Reconstruction On Si(111) Resolved In Real Space*, Phys. Rev. Lett. **50**(2), 120 (1983).

[39] K. Besocke, *An Easily Operable Scanning Tunneling Microscope*, Surf. Sci. **181**(1-2), 145 (1987).

[40] J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke und M. Teske, *Coarse Tip Distance Adjustment And Positioner For A Scanning Tunneling Microscope*, Rev. Sci. Instrum. **60**(6), 1200 (1989).

[41] G. Binnig und D. P. E. Smith, *Single-Tube 3-Dimensional Scanner For Scanning Tunneling Microscopy*, Rev. Sci. Instrum. **57**(8), 1688 (1986).

[42] I. H. Musselman und P. E. Russell, *Platinum Iridium Tips With Controlled Geometry For Scanning Tunneling Microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A **8**(4), 3558 (1990).

[43] Y. Kuk und P. J. Silverman, *Scanning Tunneling Microscope Instrumentation*, Rev. Sci. Instrum. **60**(2), 165 (1989).

[44] J. E. Griffith und G. P. Kochanski, *The Atomic-Structure Of Vicinal Si(001) And Ge(001)*, Crit. Rev. Solid State Mat. Sci. **16**(4), 255 (1990).

[45] J. P. Pelz, *Tip-Related Electronic Artifacts In Scanning Tunneling Spectroscopy*, Phys. Rev. B **43**(8), 6746 (1991).

[46] T. Klitsner, R. S. Becker und J. S. Vickers, *Observation Of The Effect Of Tip Electronic States On Tunnel Spectra Acquired With The Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. B **41**(6), 3837 (1990).

[47] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio und A. P. Fein, *Tunneling Spectroscopy Of The Si(111)-2x1 Surface*, Surf. Sci. **181**(1-2), 295 (1987).

[48] R. J. Hamers, *Atomic-Resolution Surface Spectroscopy With The Scanning Tunneling Microscope*, Ann. Rev. Phys. Chem. **40**, 531 (1989).

[49] R. J. Hamers, R. M. Tromp und J. E. Demuth, *Surface Electronic-Structure Of Si(111)-(7x7) Resolved In Real Space*, Phys. Rev. Lett. **56**(18), 1972 (1986).

[50] R. M. Feenstra und J. A. Stroscio, *Tunneling Spectroscopy Of The GaAs(110) Surface*, J. Vac. Sci. Technol. B **5**(4), 923 (1987).

[51] Z. Zhang und B. Bullemer, *Normalized Differential Conductivity And Surface-Density Of States In Simulated Tunneling Spectroscopy*, Thin Solid Films **264**(2), 277 (1995).

[52] N. Li, M. Zinke-Allmang und H. Iwasaki, *A Re-Examination Of Scanning Tunneling Spectroscopy For Its Practical Application In Studies Of Surface Electronic Structures*, Surf. Sci. **554**(2-3), 253 (2004).

[53] S. Grafström, *Lichtunterstützte Rastertunnelmikroskopie*, Habilitation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1997).

[54] T. W. Matthes, *Photonenunterstützte Rastertunnelmikroskopie/-spektroskopie auf Halbleitern mit geringer Oberflächenzustandsdichte*, Dissertation, Universität Konstanz (1998).

[55] S. Grafström, *Photoassisted Scanning Tunneling Microscopy*, J. Appl. Phys. **91**(4), 1717 (2002).

[56] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy - Methods And Applications*, Cambridge University Press, Cambridge (1994).

[57] J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. H. Coombs und R. R. Schlittler, *Photon-Emission With The Scanning Tunneling Microscope*, Z. Phys. B-Condens. Mat. **72**(4), 497 (1988).

[58] S. Ushioda, *Scanning Tunneling Microscope (STM) Light Emission Spectroscopy Of Surface Nanostructures*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **109**(1-2), 169 (2000).

[59] A. Downes und M. E. Welland, *Photon Emission From Si(111)-(7x7) Induced By Scanning Tunneling Microscopy: Atomic Scale And Material Contrast*, Phys. Rev. Lett. **81**(9), 1857 (1998).

[60] H. U. Daniel, M. Steiner und H. Walther, *Measurement Of Frequency Differences Between Visible Laser Lines Up To 170 GHz Using Metal-Insulator-Metal Point Contact Diodes*, Appl. Phys. B **26**(1), 19 (1981).

[61] H. U. Daniel, M. Steiner und H. Walther, *Response Of Metal-Insulator-Metal Point Contact Diodes To Visible Laser-Light*, Appl. Phys. **25**(1), 7 (1981).

[62] M. Völcker, W. Krieger, T. Suzuki und H. Walther, *Laser-Assisted Scanning Tunneling Microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. B **9**(2), 541 (1991).

[63] W. Krieger, T. Suzuki, M. Völcker und H. Walther, *Generation Of Microwave Radiation In The Tunneling Junction Of A Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. B **41**(14-15), 10229 (1990).

[64] M. Völcker, W. Krieger und H. Walther, *Laser-Driven Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **66**(13), 1717 (1991).

[65] J. Xu, B. Koslowski, R. Moller, K. Lauger, K. Dransfeld und I. H. Wilson, *Proposal To Study The Thermopower Produced By A Vacuum-Tunneling Junction*, J. Vac. Sci. Technol. B **12**(3), 2156 (1994).

[66] C. C. Williams und H. K. Wickramasinghe, *Microscopy Of Chemical-Potential Variations On An Atomic Scale*, Nature **344**(6264), 317 (1990).

[67] D. H. Hoffmann, A. Rettenberger, J. Y. Grand, K. Lauger, P. Leiderer, K. Dransfeld und R. Moller, *Thermovoltages In Vacuum Tunneling Investigated By Scanning-Tunneling-Microscopy*, Thin Solid Films **264**(2), 223 (1995).

[68] S. H. Park, N. M. Miskovsky, P. H. Cutler, E. Kazes und T. E. Sullivan, *Laser-Induced Thermoelectric Effects In An STM Junction*, Surf. Sci. **266**(1-3), 265 (1992).

[69] N. M. Amer, A. Skumanich und D. Ripple, *Photothermal Modulation Of The Gap Distance In Scanning Tunneling Microscopy*, Appl. Phys. Lett. **49**(3), 137 (1986).

[70] S. Grafström, J. Kowalski, R. Neumann, O. Probst und M. Wortge, *Analysis And Compensation Of Thermal Effects In Laser-Assisted Scanning Tunneling Microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. B **9**(2), 568 (1991).

[71] S. Grafström, P. Schuller, J. Kowalski und R. Neumann, *Thermal Expansion Of Scanning Tunneling Microscopy Tips Under Laser Illumination*, J. Appl. Phys. **83**(7), 3453 (1998).

[72] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces And Interfaces*, Springer-Verlag, Berlin, Second (1995).

[73] M. H. Hecht, *Photovoltaic Effects In Photoemission Studies Of Schottky Barrier Formation*, J. Vac. Sci. Technol. B **8**(4), 1018 (1990).

[74] M. H. Hecht, *Role Of Photocurrent In Low-Temperature Photoemission Studies Of Schottky-Barrier Formation*, Phys. Rev. B **41**(11), 7918 (1990).

[75] M. Henzler und W Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, 2. durchgesehene Auflage (1994).

[76] R. J. Hamers und K. Markert, *Surface Photovoltage On Si(111)-(7x7) Probed By Optically Pumped Scanning Tunneling Microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A **8**(4), 3524 (1990).

[77] R. J. Hamers und K. Markert, *Atomically Resolved Carrier Recombination At Si(111)-(7x7) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **64**(9), 1051 (1990).

[78] Y. Kuk, R. S. Becker, P. J. Silverman und G. P. Kochanski, *Optical Interactions In The Junction Of A Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **65**(4), 456 (1990).

[79] G. P. Kochanski und R. F. Bell, *STM Measurements Of Photovoltage On Si(111) And Si(111):Ge*, Surf. Sci. Lett. **273**, L435 (1992).

[80] T. Hagen, S. Grafstrom, J. Kowalski und R. Neumann, *Photovoltaic Characterization Of Semiconductors With STM*, Appl. Phys. A **66**, S973 (1998).

[81] D. G. Cahill und R. J. Hamers, *Surface Photovoltage Of Ag On Si(111)-7x7 By Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. B **44**(3), 1387 (1991).

[82] D. G. Cahill und R. J. Hamers, *Scanning Tunneling Microscopy Of Photoexcited Carriers At The Si(001) Surface*, J. Vac. Sci. Technol. B **9**(2), 564 (1991).

[83] D. G. Cahill und R. M. Feenstra, *Carrier Injection And Scanning-Tunneling-Microscopy At The Si(111)-2x1 Surface*, J. Vac. Sci. Technol. A **11**(4), 792 (1993).

[84] M. McEllistrem, G. Haase, D. Chen und R. J. Hamers, *Electrostatic Sample-Tip Interactions In The Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **70**(16), 2471 (1993).

[85] D. Gorelik, S. Aloni und G. Haase, *Single Cs Adatoms At Si(001)-2x1 Surfaces: A Local Surface Photovoltage Imaging Study*, Surf. Sci. **432**(3), 265 (1999).

[86] T. W. Matthes, C. Sommerhalter, A. Rettenberger, M. Bohmisch, J. Boneberg, M. C. Lux-Steiner und P. Leiderer, *Investigation Of Photoinduced Tunneling Current And Local Surface Photovoltage By STM*, Appl. Surf. Sci. **123**, 187 (1998).

[87] Y. Kuk, R. S. Becker, P. J. Silverman und G. P. Kochanski, *Photovoltage On Silicon Surfaces Measured By Scanning Tunneling Microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. B **9**(2), 545 (1991).

[88] R. H. M. Groeneveld, M. W. J. Prins und H. Vankempen, *Modulated Photodetection With Semiconductor Tips In A Scanning Tunneling Microscope*, Surf. Sci. **333**, 1299 (1995).

[89] M. W. J. Prins, R. Jansen, R. H. M. Groeneveld, A. P. vanGelder und H. vanKempen, *Photoelectrical Properties Of Semiconductor Tips In Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. B **53**(12), 8090 (1996).

[90] K. Herz, A. Eicke, F. Kessler, R. Wachter und M. Powalla, *Diffusion Barriers For CIGS Solar Cells On Metallic Substrates*, Thin Solid Films **431**, 392 (2003).

[91] M. Bodegard, L. Stolt und J. Hedstrom, *The Influence Of Sodium On The Grain Structure Of $CuInSe_2$ Films For Photovoltaic Applications*, 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, 1743 (1994).

[92] M. J. Romero, M. M. Al-Jassim, R. G. Dhere, F. S. Hasoon, M. A. Contreras, T. A. Gessert und H. R. Moutinho, *Beam Injection Methods For Characterizing Thin-Film Solar Cells*, Prog. Photovolt. **10**(7), 445 (2002).

[93] R. Scheer, C. Knieper und L. Stolt, *Depth-Dependent Collection Functions In Thin-Film Chalcopyrite Solar-Cells*, Appl. Phys. Lett. **67**(20), 3007 (1995).

[94] G. A. Medvedkin, L. Stolt und J. Wennerberg, *Optoelectronic Images Of Polycrystalline Thin-Film Solar Cells Based On $CuInSe_2$ and $CuInGaSe_2$ Obtained By Laser Scanning*, Semiconductors **33**(9), 1037 (1999).

[95] V. Nadenau, D. Hariskos, H. W. Schock, M. Krejci, F. J. Haug, A. N. Tiwari, H. Zogg und G. Kostorz, *Microstructural Study Of The $CdS/CuGaSe_2$ Interfacial Region In $CuGaSe_2$ Thin Film Solar Cells*, J. Appl. Phys. **85**(1), 534 (1999).

[96] M. R. Weiss, V. Wüstenhagen, R. Fink und E. Umbach, *PISAM: A Photon-Induced Scanning Auger Microscope*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **84**(1-3), 9 (1997).

[97] M. Weiss, A. Goßler, R. Fink und E. Umbach, *μm-Scale Inhomogeneities In $Cu(In,Ga)Se_2$ Solar Cells*, BESSY Jahresbericht, 236 (1997).

[98] D. Eich, U. Herber, U. Groh, U. Stahl, C. Heske, M. Marsi, M. Kiskinova, W. Riedl, R. Fink und E. Umbach, *Lateral Inhomogeneities of $Cu(In,Ga)Se_2$ Absorber Films*, Thin Solid Films **361**, 258 (2000).

[99] T. Schmidt, S. Heun, J. Slezak, J. Diaz, K. C. Prince, G. Lilienkamp und E. Bauer, *SPELEEM: Combining LEEM And Spectroscopic Imaging*, Surface Review and Letters **5**(6), 1287 (1998).

[100] K. Müller, Y. Burkov und D. Schmeisser, *PEEM And μ-NEXAFS Of $CuInS_2$-Surfaces*, Thin Solid Films **431**, 307 (2003).

[101] R. Fink, M. R. Weiss, E. Umbach, D. Preikszas, H. Rose, R. Spehr, P. Hartel, W. Engel, R. Degenhardt, R. Wichtendahl, H. Kuhlenbeck, W. Erlebach, K. Ihmann, R. Schlogl, H. J. Freund, A. M. Bradshaw, G. Lilienkamp, T. Schmidt, E. Bauer und G. Benner, *SMART: A Planned Ultrahigh-Resolution Spectromicroscope For BESSY II*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **84**(1-3), 231 (1997).

[102] A. A. McDaniel, J. W. P. Hsu und A. M. Gabor, *Near-Field Scanning Optical Microscopy Studies Of $Cu(In,Ga)Se_2$ Solar Cells*, Appl. Phys. Lett. **70**(26), 3555 (1997).

[103] P. Sutter, E. Sutter und T. R. Ohno, *High-Resolution Mapping Of Nonuniform Carrier Transport At Contacts To Polycrystalline CdTe/CdS Solar Cells*, Appl. Phys. Lett. **84**(12), 2100 (2004).

[104] I. Visoly-Fisher, S. R. Cohen und D. Cahen, *Direct Evidence For Grain-Boundary Depletion In Polycrystalline CdTe From Nanoscale-Resolved Measurements*, Appl. Phys. Lett. **82**(4), 556 (2003).

[105] S. Sadewasser, T. Glatzel, M. Rusu, A. Jäger-Waldau und M. C. Lux-Steiner, *High-Resolution Work Function Imaging Of Single Grains Of Semiconductor Surfaces*, Appl. Phys. Lett. **80**(16), 2979 (2002).

[106] S. Sadewasser, T. Glatzel, S. Schuler, S. Nishiwaki, R. Kaigawa und M. C. Lux-Steiner, *Kelvin Probe Force Microscopy For The Nano Scale Characterization Of Chalcopyrite Solar Cell Materials And Devices*, Thin Solid Films **431**, 257 (2003).

[107] R. Chakrabarti, J. Dutta, S. Bandyopadhyay, D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri und A. K. Pal, *Surface Photovoltage Measurement In CdS/CdTe Solar Cell: Grain Boundary Effect*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **61**(2), 113 (2000).

[108] C. E. Jacome, J. M. Florez und G. Gordillo, *Study Of Electrical Transport Properties In Polycrystalline CdTe Thin Films*, Thin Solid Films **396**(1-2), 255 (2001).

[109] P. P. Altermatt und G. Heiser, *Development Of A Three-Dimensional Numerical Model Of Grain Boundaries In Highly Doped Polycrystalline Silicon And Applications To Solar Cells*, J. Appl. Phys. **91**(7), 4271 (2002).

[110] P. P. Altermatt und G. Heiser, *Predicted Electronic Properties Of Polycrystalline Silicon From Three-Dimensional Device Modeling Combined With Defect-Pool Model*, J. Appl. Phys. **92**(5), 2561 (2002).

[111] C. Donolato, *Voronoi Network Modelling Of Multicrystalline Silicon Solar Cells*, Semicond. Sci. Technol. **15**(1), 15 (2000).

[112] V. G. Karpov, A. D. Compaan und D. Shvydka, *Effects Of Nonuniformity In Thin-Film Photovoltaics*, Appl. Phys. Lett. **80**(22), 4256 (2002).

[113] V. G. Karpov, A. D. Compaan und D. Shvydka, *Random Diode Arrays And Mesoscale Physics Of Large-Area Semiconductor Devices*, Phys. Rev. B **69**(4) (2004).

[114] U. Rau und M. Schmidt, *Electronic Properties Of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2 Solar Cells – Aspects Of Heterojunction Formation*, Thin Solid Films **387**(1-2), 141 (2001).

[115] M. Burgelman, P. Nollet und S. Degrave, *Modelling Polycrystalline Semiconductor Solar Cells*, Thin Solid Films **361**, 527 (2000).

[116] A. Niemegeers, M. Burgelman, R. Herberholz, U. Rau, D. Hariskos und H. W. Schock, *Model For Electronic Transport In Cu(In,Ga)Se_2 Solar Cells*, Prog. Photovolt. **6**(6), 407 (1998).

[117] S. Kurokawa und A. Sakai, *Tip-Sample Capacitance In STM*, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A **44**(2), 173 (1997).

[118] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald und H. W. Schock, *Chalcopyrite Defect Chalcopyrite Heterojunctions On The Basis of $CuInSe_2$*, J. Appl. Phys. **73**(6), 2902 (1993).

[119] D. Cahen und R. Noufi, *Defect Chemical Explanation For The Effect Of Air Anneal On CdS/$CulnSe_2$ Solar-Cell Performance*, Appl. Phys. Lett. **54**(6), 558 (1989).

[120] L. Kronik, D. Cahen und H. W. Schock, *Effects Of Sodium On Polycrystalline Cu(In,Ga)Se_2 And Its Solar Cell Performance*, Adv. Mat. **10**(1), 31 (1998).

[121] M. Bär, C. H. Fischer, H. Muffler, S. Zweigart, F. Karg und M. C. Lux-Steiner, *Replacement Of The CBD-CdS Buffer And The Sputtered i-ZnO Layer By An ILGAR-ZnO WEL: Optimization Of The WEL Deposition*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **75**(1-2), 101 (2003).

[122] U. Rau, D. Braunger, R. Herberholz, H. W. Schock, J. F. Guillemoles, L. Kronik und D. Cahen, *Oxygenation And Air-Annealing Effects On The Electronic Properties Of Cu(In,Ga)Se_2 Films And Devices*, J. Appl. Phys. **86**(1), 497 (1999).

[123] L. Kronik, U. Rau, J. F. Guillemoles, D. Braunger, H. W. Schock und D. Cahen, *Interface Redox Engineering Of Cu(In,Ga)Se_2-based Solar Cells: Oxygen, Sodium, And Chemical Bath Effects*, Thin Solid Films **361**, 353 (2000).

[124] C. S. Jiang, R. Noufi, J. A. AbuShama, K. Ramanathan, H. R. Moutinho, J. Pankow und M. M. Al-Jassim, *Local Built-In Potential On Grain Boundary Of Cu(In,Ga)Se_2 Thin Films*, Appl. Phys. Lett. **84**(18), 3477 (2004).

[125] C. S. Jiang, R. Noufi, K. Ramanathan, J. A. AbuShama, H. R. Moutinho und M. M. Al-Jassim, *Does The Local Built-In Potential On Grain Boundaries Of Cu(In,Ga)Se_2 Thin Films Benefit Photovoltaic Performance Of The Device?*, Appl. Phys. Lett. **85**(13), 2625 (2004).

[126] C. Persson und A. Zunger, *Anomalous Grain Boundary Physics In Polycrystalline $CuInSe_2$: The Existence Of A Hole Barrier*, Phys. Rev. Lett. **91**(26), 266401 (2003).

[127] F. Engelhardt, M. Schmidt, Th. Meyer, O. Seifert, L. Bornemann, R. Harney, J. Parisi, W. Riedl, F. Karg, M. Schmitt und U. Rau, *Reversible Changes In The Electrical Transport Properties Of Cu(In,Ga)Se_2 Thin Film Solar Cells*, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1234 (1997).

[128] T. Meyer, M. Schmidt, F. Engelhardt, J. Parisi und U. Rau, *A Model For The Open Circuit Voltage Relaxation In Cu(In,Ga)Se_2 Heterojunction Solar Cells*, European Physical Journal-Applied Physics **8**(1), 43 (1999).

[129] Georg Storch, *Herstellung, Charakterisierung und elektronenspektroskopische Untersuchung von (Zn,Mg)O-Sputterschichten als Puffer in Cu(In,Ga)(S,Se)$_2$ Dünnschichtsolarzellen*, Diplomarbeit, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2004).

[130] D.R. Lide, *CRC Handbook Of Chemistry And Physics*, CRC Press, Inc., Boca Raton, 74th (1994).

[131] L. Chkoda, C. Heske, M. Sokolowski und E. Umbach, *Improved Band Alignment For Hole Injection By An Interfacial Layer In Organic Light Emitting Devices*, Appl. Phys. Lett. **77**(8), 1093 (2000).

Danksagung

Allen Menschen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei an dieser Stelle herzlich gedankt:

Prof. Dr. Eberhard Umbach für die Möglichkeit, meine Promotion an seinem Lehrstuhl durchzuführen. Sein unverdrossener Optimismus war dabei immer ein Ansporn.

Prof. Dr. René Matzdorf für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Prof. Dr. Rainer Fink für die Betreuung in der Anfangszeit und für die tatkräftige Unterstützung bei notwendigen Reparaturen, sei es Tunnelmikroskop oder Pumpe.

Prof. Dr. Clemens Heske, der mich im weiteren Verlauf der Arbeit betreute. Sein umfassendes Wissen über Solarzellen und seine guten Tips zur Durchführung bzw. Verbesserung der Experimente waren eine Bank, Diskussionsrunden mit ihm immer ein Gewinn.

Den anderen Mitstreitern im CIS-Business, besonders Lothar Weinhardt für die Unterstützung meiner Experimentierphase an der „Neuen ESCA“ und für das Teilen seiner Proben, sowie Georg Storch für seine Mitarbeit an der 930er-Serie und die angenehme Zeit als Schreibtischantipode.

Oliver Fuchs für die vielen Hinweise und Erklärungen zu Operationsverstärkern und ähnlichem.

Dem Zeitweise-Büronachbarn und Alpha-SysOp Ulli Groh als Wissenquelle zu jeglichen Problemen mit Computern oder Software (LaTeX!).

Natürlich auch allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, die jederzeit mit Rat und Tat zur Verfügung standen.

Lieselotte Reichert dafür, daß sie immer ein Lächeln für jedermann hatte. Frau Lukacs für ihre Mithilfe beim Aufbau der CIS-Literaturdatenbank.

Dem Lehrstuhl Experimentelle Physik III für das Verleihen diverser STM-Komponenten, ohne die die Fehlersuche bei den auftretenden technischen Problemen weitaus komplizierter geworden wäre. Besonderer Dank gilt der Gruppe um Dr. Charles Becker für die Herstellung der CdTe- und CdZnTe-Proben.

Den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt für die Tips zur Simulation elektronischer Schaltungen sowie der raschen Reparaturen von Vorverstärker und dem „Dauerbrenner“ Oszilloskop.

Den Mitarbeitern der Mechanikwerkstatt, besonders Ewald Schubert für die Beratung bei An- und Umbauten der Kammer, sowie Günther Carl für die fitzeligen Arbeiten rund um die STM-Probenhalter.

Allen Externen, an erster Stelle Dr. Uwe Rau, für Diskussionen, Anregungen, Proben und dergleichen mehr.

Shell Solar für die zur Verfügung gestellten Proben und für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Allen bisher nicht genannten und ganz besonders Alexandra.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten:

Name:	Ulrich Herber
Geburtstag:	05.06.1971
Geburtsort:	Fulda
Familienstand:	verheiratet

Schulbildung:

1977 - 1981	Grundschule Eichenzell
1981 - 1982	Von-Galen-Schule Eichenzell (Förderstufe)
1982 - 1991	Rabanus-Maurus-Schule (Domgymnasium) Fulda, Abschluß mit der Allgemeinen Hochschulreife

Wehrdienst:

07/1991 - 03/1992	Grundwehrdienstleistender im Panzeraufklärungsbataillon 5
04/1992 - 09/1992	Soldat auf Zeit im gleichen Bataillon

Studium:

10/1992	Beginn des Studiengangs Physik (Diplom) an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg mit Nebenfach Astronomie
08/1997 - 08/1998	Diplomarbeit „STM-Untersuchungen von DMe-DCNQI-Monolagen auf Ag(111)“ am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II von Prof. Umbach an der Universität Würzburg
seit 10/1998	Promotion „Rastertunnelspektroskopie an polykristallinen $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$-Dünnschichtsystemen“ am gleichen Lehrstuhl
seit 02/2005	Vorbereitungsdienst für das Lehramt an Gymnasien in Bayern

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich die Dissertation selbständig und ohne Hilfe eines Promotionsberaters angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Die Dissertation wurde bisher weder vollständig noch teilweise einer anderen Hochschule mit dem Ziel, einen akademischen Grad zu erwerben, vorgelegt.

Am 15.10.1998 wurde mir von der Universität Würzburg der akademische Grad „Diplom-Physiker (Univ.)“ verliehen. Weitere akademische Grade habe ich weder erworben noch versucht zu erwerben.

Würzburg, den 11.9.2006

Ulrich Herber