

## Kapitel 4

# Grenzflächen – AES-Spektroskopie

Grenzflächen spielen in Heterostrukturen eine entscheidende Rolle. Mit dem Material ändern sich nicht nur die Bandlücke, die dielektrische Funktion und damit die optischen Eigenschaften wie Absorption oder Brechung, sondern die Grenzfläche selbst ist Ursache für eine Vielzahl von Phänomenen, die im Volumenmaterial nicht auftreten und die die elektrischen Parameter empfindlich beeinflussen können. Durch unterschiedliche Elektronenaffinitäten und Ionisierungspotentiale richten sich die Bänder an der Grenzfläche neu aus und bilden mitunter Barrieren, Tröge und dergleichen.

Darüber hinaus sind Heterogrenzflächen Orte starker Konzentrationsunterschiede: Wenn Materialien wie  $\text{CuGaSe}_2$  und  $\text{ZnO}$  aufeinandertreffen, sollten idealerweise die Konzentrationen sämtlicher beteiligter Elemente von 0 auf die jeweils stöchiometrisch vorgegebenen Werte springen. Da jedoch die Elemente eine von Null verschiedene Löslichkeit im jeweils „fremden“ Kristall aufweisen, findet eine mehr oder minder starke Durchmischung an der Grenzfläche statt, die thermisch aktiviert vom Konzentrationsgradienten getrieben wird.

In polykristallinen Filmen kommen noch die Grenzflächen zwischen den einzelnen Körnern hinzu, bei denen zwar kein Materialwechsel (zumindest kein gewollter) auftritt, jedoch die kristalline Ordnung lokal gestört ist. Sie lassen sich mit Beugungsverfahren wie der Rönt-

genbeugung (HRXRD)<sup>1</sup> oder mit bildgebenden Verfahren wie der Rasterelektronenmikroskopie (REM)<sup>2</sup>, Rastertunnel- (STM)<sup>3</sup> und Rasterkraftmikroskopie (AFM)<sup>4</sup> untersuchen. Diese Methoden waren nicht elementarer Bestandteil der vorliegenden Arbeit und wurden nur begleitend verwendet. Eine ausführliche Darstellung von Rastersondenmessungen auf Chalkopyriten findet sich bei [100].

Metallische Kontakte stellen eine weitere Klasse von Grenzfläche dar. Für gut leitende Ohmsche Kontakte ist meistens eine Einlegierung des Metalls vorteilhaft, die durch Tempern forciert werden kann.

Im Folgenden sollen die Möglichkeiten der ortsaufösenden Elementanalyse mit Augerelektronenspektroskopie (AES) und erste Resultate an epitaktischen Filmen vorgestellt werden [3].

## 4.1 Methoden zur Grenzflächenanalyse

Heterogrenzflächen zeichnen sich durch einen Wechsel der chemischen Elemente aus. Zu ihrer Untersuchung werden also Methoden benötigt,

<sup>1</sup>engl. high resolution X-ray diffraction

<sup>2</sup>engl. scanning electron microscopy SEM

<sup>3</sup>engl. scanning tunneling microscopy

<sup>4</sup>engl. atomic force microscopy

die

1. chemische Elemente ausreichend voneinander unterscheiden können
2. eine für die Fragestellung ausreichende Empfindlichkeit und
3. eine ausreichende Orts- und Tiefenauflösung besitzen.

Die ersten beiden Anforderungen werden hervorragend von Verfahren wie der Ionisations Spektralanalyse (ICP) erfüllt, bei der die Probe verdampft und ionisiert wird, wobei aus dem emittierten Spektrum die Zusammensetzung ermittelt werden kann: Nachweisgrenzen von wenigen ppm sind hier erreichbar. Ähnliches gilt für die Sekundärionen- und -Neutralteilchenmassenspektroskopie (SIMS bzw. SNMS). Bei diesen ist zwar eine vergleichsweise hohe Tiefenauflösung durch kontrollierten Ionenbeschuss (Sputtern) bis zu 1 nm [11, 28] gegeben, jedoch nur, falls das Material homogen abgetragen wird, was speziell bei polykristallinen Filmen eher unwahrscheinlich ist.

All diesen Verfahren fehlt jedoch eine Ortsauflösung, die mit den Schichtdicken und vor allem Grenzflächenausdehnungen vergleichbar ist, da sie Probenflächen von einigen mm<sup>2</sup> bzw. -Volumina von einigen μ<sup>3</sup> für eine Messung benötigen.

Eine vergleichsweise viel größere Ortsauflösung versprechen hier Methoden, die einen fokussierten Elektronenstrahl als Sonde verwenden:

1. Ein energiedispersiver Röntgendetektor (EDX) ist in beinahe jedem Rasterelektronenmikroskop implementiert. Durch die hochenergetischen Elektronen werden Elektronen aus den Rumpfniveaus der Atome herausgeschlagen. Die damit geschaffenen „Löcher“ werden durch

Elektronen aus höher liegenden Schalen aufgefüllt, wobei die Energie als Röntgenquanten definierter Energie abgestrahlt wird.

Die *Energieauflösung* genügt im allgemeinen zur Identifikation der Elemente und zur Quantifizierung mit einer Unsicherheit von ca. 5 % absolut. Diese läßt sich auf etwa ein Prozent absolut durch Vergleich mit einer Standardprobe verbessern.

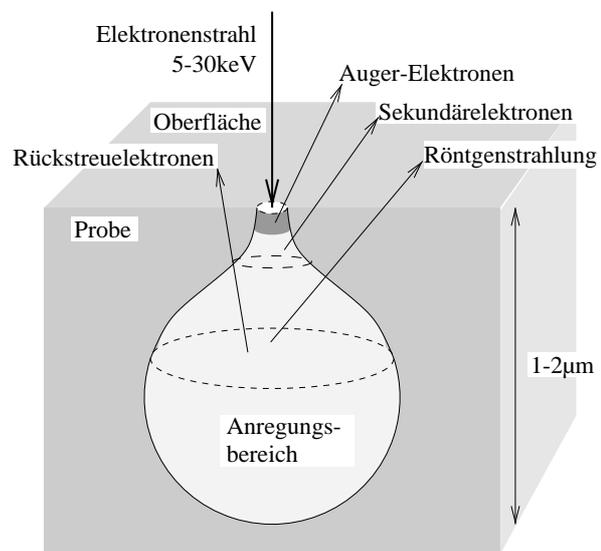


Abbildung 4.1: Anregungsbirne eines Elektronenstrahls und Signale

Die *Ortsauflösung* ist jedoch nicht durch den Durchmesser des Elektronenstrahls gegeben, sondern wird durch den Durchmesser der „Anregungsbirne“ (in Abbildung 4.1 hellgrau) begrenzt: Die eingeschossenen Elektronen besitzen üblicherweise eine Energie von mehreren keV, die sie in einer Folge von Stößen an mehrere Atomrümpfe abgeben. Dabei ändern sie jeweils ihre Bahn und verteilen sich dadurch in einem Volumen von bis zu 2 μm um die „Einschußstelle“ [14]. Aus diesem

Volumen wird Röntgenstrahlung emittiert, die vergleichsweise ungehindert den Kristall in Richtung Detektor verlassen kann. So ist mitunter bei entsprechend dünnen Filmen, wie sie in der MOCVD hergestellt werden, keine Unterscheidung der interessierenden Signale aus der Schicht von solchen aus dem Substrat möglich.

2. Rückstreudetektoren nutzen den Energieverlust der eingeschossenen Elektronen für die Elementanalyse aus: Dieser ist für schwere Elemente schwach von der Kernladungszahl abhängig. Die Ortsauflösung könnte hier identisch mit dem Strahlquerschnitt sein, allerdings besitzen übliche Detektoren nur einen vergleichsweise schlechten Signal-Rauschabstand und erreichen außerdem bei weitem nicht die nötige Energieauflösung, um sie sinnvoll zur Analyse einzusetzen.
  
3. Schließlich werden durch den Beschuß von Materie mit hochenergetischen Elektronen immer auch sogenannte „Augerelektronen“ ausgelöst. Statt die beim Auffüllen der Rumpfniveaus freiwerdende Energie durch ein Röntgenquant zu emittieren, verhilft sie einem weiteren Elektron zum Verlassen des Atoms. Nur wenn dieses jedoch nahe genug an der Oberfläche des Kristalls liegt, kann das Elektron diesen auch ohne energieverzehrende Streuung verlassen und damit die Information über seine Herkunft bewahren (dunkelgrauer Bereich in Abbildung 4.1). Anderenfalls trägt es nur zum diffusen Sekundärelektronenhintergrund bei, der für die Bildgebung im Rasterelektronenmikroskop genutzt wird. Die laterale Auflösung entspricht daher dem Durchmesser des Elektronenstrahls, der bei aufwendigen Geräten bis auf 10 nm fokussiert

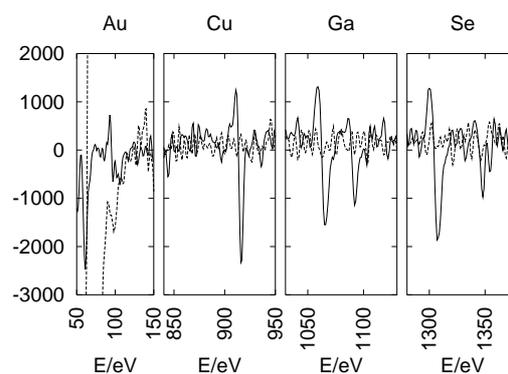


Abbildung 4.2: Ausschnitte von zwei Augerelektrenspektren

Es handelt sich um einen Goldkontakt auf  $\text{CuGaSe}_2$ . Die zwei Spektren stellen Ausschnitte aus einem Tiefenprofil dar. Einmal ist ausschließlich Au, einmal nur Cu, Ga und Se zu sehen. (Zwischenspektren, bei denen die Signale aller Elemente gleichzeitig auftreten wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen)

werden kann. Zudem ist die Informationstiefe extrem niedrig und variiert je nach elementarer Zusammensetzung und Energie der Augerelektronen zwischen 0.3 und maximal 2.5 nm [41].

Durch die energieaufgelöste Detektion lassen sich die Augerelektronen leicht vom Hintergrund trennen, historisch bedingt wird dies durch Differenzierung des Spektrums erreicht. Abbildung 4.2 gibt vier Ausschnitte von zwei Spektren bei den charakteristischen Energien von Gold, Kupfer, Gallium und Selen wieder. Die Spektren wurden geglättet und differenziert. Anhand der energetischen Lage und der mitunter mehrfachen Linien können Elemente identifiziert werden. Aus der Differenz zwischen Maximum und Minimum läßt sich mit einem tabellierten Empfindlichkeitsfaktor die Elementhäufigkeit

berechnen.

Die Messung von Augerelektronen kann jedoch nur unter Ultrahochvakuumbedingungen<sup>5</sup> erfolgen, um eine für die Dauer der Messung gleichbleibend saubere Oberfläche zu gewährleisten. Zu deren Bereitstellung wird standardmäßig vor der Messung mit Argon gesputtert, da die allermeisten Proben durch den Transport an Luft mit einem Wasserfilm und Kohlenwasserstoffen belegt sind. Durch Sputtern läßt sich jedoch auch ein Tiefenprofil mit derselben prinzipiellen Auflösung wie bei SIMS herstellen. Da das AES zusätzlich auch eine hohe laterale Auflösung hat, ist es möglich, verschiedenen Stellen auf der Probe getrennt zu untersuchen, und so den Einfluß unterschiedlicher Sputterraten zu berücksichtigen.

## 4.2 Oberflächenphase

Wie in Abschnitt 2.3.1 erläutert, kann sich bei der Präparation unter Kupferüberschuß ein Teil des Materials in einer  $Cu_xSe$ -Phase niederschlagen, die sowohl die weitere Prozessierung als auch Messungen an der freien Schicht stört oder gar unbrauchbar macht. Sie wird daher in der Regel durch selektives Ätzen mit KCN entfernt. Auf polykristallinen Schichten ist sie vor der Ätzbehandlung eindeutig in Röntgendiffraktogrammen nachweisbar, danach verschwinden die entsprechenden Reflexe (Abschnitt 2.3.1).

Da auf epitaktischen Schichten so keinerlei Fremdphasen zu beobachten waren, war ihre Existenz lange Zeit umstritten. Erst die in Kapitel 6 beschriebenen Hall-Messungen an kupferreichen epitaktischen Filmen lassen auf ihre Existenz auch auf epitaktischen Filmen schließen. Daraufhin wurden auch epitaktische Filme

<sup>5</sup>  $10^{-8}$  hPa oder weniger

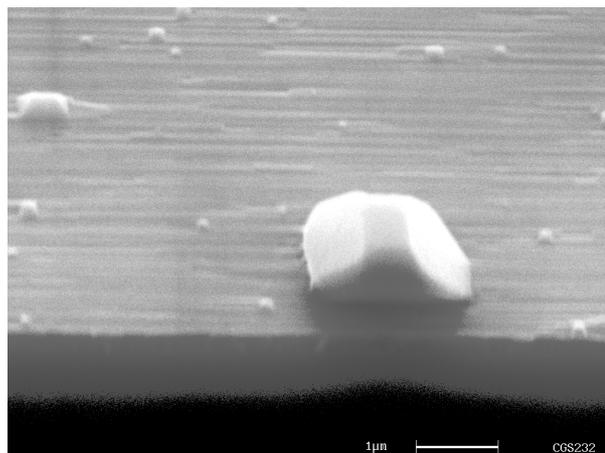


Abbildung 4.3: Oberflächenausscheidung auf epitaktischer Schicht R3 (siehe Tabelle B, Seite 139)

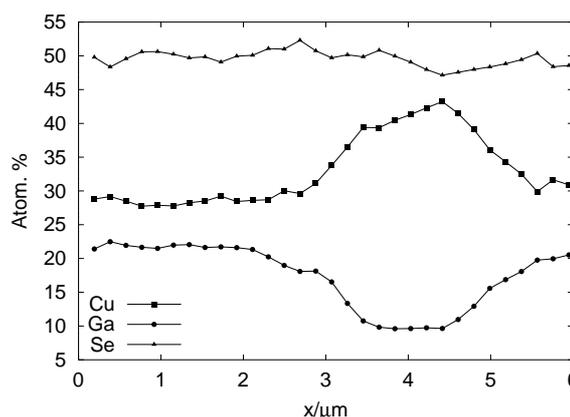


Abbildung 4.4: AES-Linienabtastung an einer Oberflächenausscheidung auf epitaktischer  $CuGaSe_2$ -Schicht, wie in Abbildung 4.3 gezeigt.

prophylaktisch mit KCN geätzt, freilich ohne eine Kontrollmöglichkeit für den Erfolg der Behandlung zu besitzen.

Mit der Augerspektroskopie ist der Nachweis auch weniger nm dicker Schichten möglich (Abb. 4.1), wenn sich deren Zusammensetzung signifikant von den darunterliegenden unterscheidet. Tatsächlich zeigt eine Messung (Abb. 4.4) an einer im SEM-Bild 4.3 sichtbaren Ober-

flächenstruktur auf einer mit KCN behandelten epitaktischen CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht (Probe Nr. R3, siehe Tabelle B, Seite 139) einen signifikanten Cu Überschuß, der mit einem verminderten Ga Signal korreliert ist. Die Mengenverhältnisse ändern sich danach um weit mehr, als das Phasendiagramm für CuGaSe<sub>2</sub> noch zulassen würde, weshalb die Struktur mit hoher Wahrscheinlichkeit aus einer anderen Verbindung, im wesentlichen Cu und Se, besteht, die auch bei längerem Ätzen auf der Oberfläche zurückbleibt.

Da sich in den Hall-Messungen, Abschnitt 6.1.1, durch das Ätzen eine deutliche Veränderung sämtlicher Parameter nachweisen läßt, stellen die im AES als Cu<sub>x</sub>Se identifizierten inselartigen Strukturen offenbar die Überreste einer vorher weitgehend geschlossenen Kupferselenidschicht dar, die als vereinzelt Punkte eine laterale Messung nicht mehr stören, wohl aber immer noch die Grenzflächenbildung zu der nachfolgend aufgetragenen Pufferschicht beeinflussen können.

### 4.3 Heterogrenzflächen

Heterogrenzflächen treten in den in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehenden Chalkopyrithsolarzellen gleich mehrfach auf: Zwischen dem Absorber, dem Substrat (metallisiertes Glas oder GaAs) und dem Puffer (CdS, ZnS oder ZnSe), und zwischen Puffer und Fenster (ZnO). An epitaktischen Schichten können diese Grenzflächen ohne durch die Topologie bedingte Vermischungseffekte – wie das Eindringen zwischen einzelne Körner – untersucht werden.

Im Folgenden werden daher Messungen an vier epitaktischen Solarzellen (Tab. 4.1 bzw. B, Seite 139) aus CuGaSe<sub>2</sub> mit in der MOVPE in situ aufgetragtem ZnSe-Puffer vorgestellt.

Anstatt ein Tiefenprofil durch intermittieren-

Nr.	$d/nm$ CuGaSe <sub>2</sub>	$t/min$ ZnSe	Schicht- typ
1	400	2	Ga+
2	400	2	Cu+
4	1200	1	Ga+
5	1200	4	Ga+

Tabelle 4.1: Epitaktische Solarzellen. Es ist:  $d$  Dicke des Absorbers,  $t$  Abscheidedauer des ZnSe-Puffers, Cu- bzw. Ga-reich.

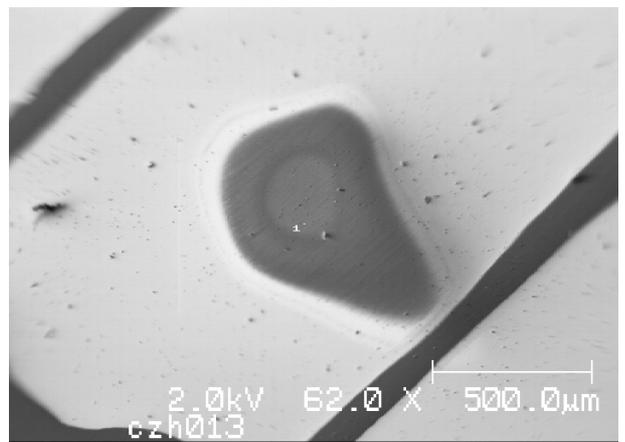


Abbildung 4.5: Sputterkrater zur Tiefenprofilmessung. Übersichtsbild: Die schwarzen Balken sind die Kontaktfinger der untersuchten Solarzelle Nr. 4 aus Aluminium. Der Argonionenstrahl kam von rechts unten unter einem Winkel von 30 Grad gegen die Probenoberfläche.

des Sputtern und Messen aufzunehmen, wurde ein Krater wie in Abbildung 4.5 in die Probe gesputtert. Der Sputterstrahl aus Argonionen blieb dabei auf eine Stelle der Probe fixiert, so daß sich durch sein gaußförmiges Intensitätsprofil deutliche Kraterränder ausbilden konnten, an denen ein zumindest näherungsweise linearer Schrägschnitt durch das Profil entstand, wie Abbildung 4.6 zeigt. An den Kraterrändern konnte dann gezielt und hochauflösend die einzelnen Grenzflächen vermessen werden. Schon an der unterschiedlichen

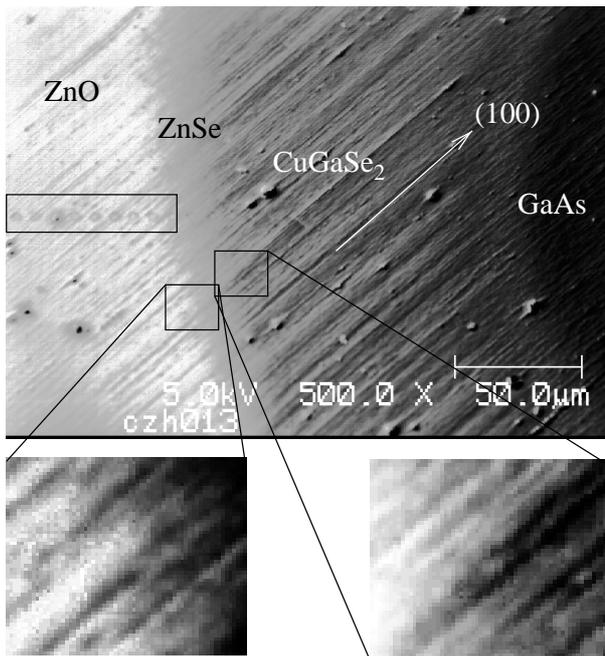


Abbildung 4.6: Kraterrand zur Tiefenprofilmessung, Detail von Probe 4 aus Abbildung 4.5. Die beiden kleinen Bilder zeigen links den Übergang vom ZnO ins ZnSe und rechts den Übergang vom ZnSe ins CuGaSe<sub>2</sub>. Anhand der unterschiedlichen Helligkeit sind die Materialwechsel zu erkennen. Sie folgen im Übergangsbereich den durch das Sputtern entstandenen Furchen.

Sekundärelektronenausbeute (Grauwert in Abbildung 4.6) lassen sich vorher die Schichten qualitativ unterscheiden. Die Stellen, an denen die Augerspektren gemessen wurden, heben sich in diesem Bild durch kreisförmige Aufladungen ab, die besonders gut im ZnO zu sehen sind (Rechteck). Deutlich sind außerdem Linienstrukturen entlang der (100)-Richtung zu erkennen, die vermutlich von Versetzungen herrühren: An Versetzungslinien ändert sich die Sputterrate jeweils geringfügig [13, 24], so daß sich Furchen und Kanten bilden. Besonders am Übergang von ZnO nach ZnSe (linkes Teilbild) ist dies deutlich sichtbar, wenn einerseits eine Kante noch nicht vollständig entferntes ZnO

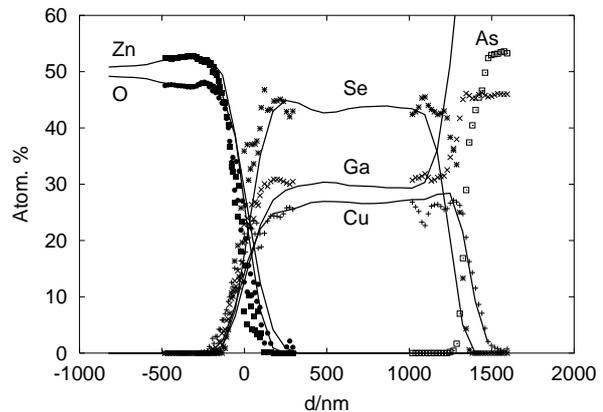


Abbildung 4.7: Tiefenprofilmessung am Sputterkrater in Probe 4 aus Abbildung 4.6. Es sind die Elementintensitäten von insgesamt drei an unterschiedlichen Stellen des Kraterrandes gewonnenen Linienspektren aufgetragen. Einmal (—) ein Übersichtsprofil vom ZnO bis ins GaAs und eine Detailabtastung im Bereich des Puffers, eine an der Substratgrenzfläche. Anhand der nominellen Dicke der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht von in diesem Fall 1.2 µm und des Übersichtsprofils wurde die Lateraldehnung in eine Tiefenskala umgerechnet.

fingerartig in den Bereich des schon freiliegenden ZnSe ragt und andererseits eine schon bis zum ZnSe abgetragene Furche in das noch geschlossene ZnO reicht.

Abbildung 4.7 zeigt eine Überlagerung mehrerer an unterschiedlichen Stellen desselben Sputterkraters gewonnener Linienprofile. Aus dem durchgezogen dargestellten Profil und der nominellen Schichtdicke von 1.2 µm wurde der Lateralmaßstab aus Abbildung 4.6 in einen Tiefenmaßstab umgerechnet. Im Folgenden sollen die Grenzflächen der Heterostruktur im einzelnen diskutiert werden.

### 4.3.1 Pufferschicht

Zunächst interessiert der Übergang vom Fenstermaterial Zinkoxid (ZnO) über den Puffer,

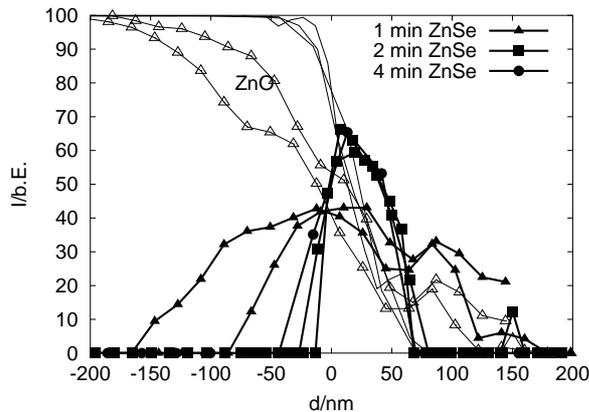


Abbildung 4.8: Tiefenprofil des Pufferbereichs: Zn, Se und O.  $\sqrt{I_{Zn} \cdot I_O}$ :  $\triangle$  1 Min ZnSe (Nr. 4),  $\square$  2 (Nr. 1) und 4 Min ZnSe-Beschichtung (Nr. 5); Probenbezeichnung wie Tab. 4.1  $\sqrt{I_{Zn} \cdot I_{Se}}$ : geschlossene Symbole

der bei den vorliegenden Proben in situ in der MOCVD aus ZnSe aufgewachsen wurde, zum Absorber aus  $\text{CuGaSe}_2$ .

T. Kampschulte [42] unternahm eine Reihe von Versuchen zur optimalen in situ ZnSe-Pufferabscheidung. Dabei zeigte sich, daß zwar eine ZnSe-Schicht unbedingt notwendig ist, um überhaupt einen sperrenden p-n-Übergang zu erhalten, daß aber ansonsten die Zellparameter um so besser wurden, je kürzer die Abscheidung war.

Um die Verbindungen ZnO und ZnSe graphisch deutlich zu trennen, wurden in Abbildung 4.8 die geometrischen Mittel der Intensitäten

$$\sqrt{I_{Zn} \cdot I_O} \text{ und } \sqrt{I_{Zn} \cdot I_{Se}}$$

gegen die Schichttiefe aufgetragen<sup>6</sup>. Der Abfall

<sup>6</sup>Hier wie im Folgenden werden entsprechend berechnete Daten mit den Symbolen der chemischen Verbindungen ZnSe, ZnO beziehungsweise der Legierungen CuGa und CuZn bezeichnet. Es wurde jedoch *nicht* versucht, die tatsächliche Existenz der jeweiligen Verbindung aus der chemischen Verschiebung der Augermaxima zu bestimmen

des ZnO-Signals innerhalb von 50 nm demonstriert darin die Auflösung der Messung bis zu wenigen 10 nm.

Der Bereich, in dem Zn und Se gemeinsam festgestellt werden, erscheint bei allen Proben mit etwa  $(70 \pm 15)$  nm gemessen an der Abscheidedauer von maximal 4 min als zu groß. Aus der Wachstumszeit berechnet kann die Schichtdicke des ZnSe nicht mehr als 10 nm betragen. Zum einen stößt dies an die Grenzen der Tiefenauflösung, zum anderen werden die Flanken durch die Berechnung des geometrischen Mittels verbreitert, was zusammen die Verbreiterung des Signals erklärt. Der Tiefenmaßstab ist zudem durch das Gauß-Profil des Sputterstrahls, in dessen Flanken die Messungen durchgeführt wurden, nicht ganz linear. Trotzdem müßte sich eine Vervielfachung der Wachstumszeit des ZnSe auch in einer Verbreiterung dieser Profile niederschlagen, was nicht der Fall ist. Die Schichtdicke des ZnSe erweist sich danach als praktisch unabhängig von der Prozeßdauer.

Bei nur einer Minute Abscheidedauer werden die Flanken sowohl der ZnO-Schicht als auch des ZnSe Puffers deutlich flacher. Dies kann mit dem aus der Herstellung von ZnSe-Schichten auf GaAs in der MBE<sup>7</sup> bekannten Wachstumsmodus bei Wachstumsstart erklärt werden [12, 18, 26]: Das Material sammelt sich zunächst an Wachstumskeimen, wie sie Versetzungen des Substrates darstellen, und bildet dort pyramidenartige Inselstrukturen, was in der MBE mittels elastischer Elektronenbeugung (RHEED)<sup>8</sup> durch das Auftreten von punktförmigen Volumenreflexen nachgewiesen werden kann. Ist die laterale Ausdehnung der Pyramiden groß genug, so daß sich damit eine geschlossene ZnSe-Schicht gebildet hat, ändert sich der Wachstumsmodus und die Volu-

<sup>7</sup>engl. Molecular Beam Epitaxy

<sup>8</sup>engl. Reflection High Energy Electron Diffraction

menreflexe verschwinden im RHEED-Bild zugunsten von Linien, die das zweidimensionale Schichtwachstum anzeigen.

Bis die Täler zwischen den Inseln ausgeglichen sind, können mehrere Minuten Wachstumszeit verstreichen, so daß deshalb in den ersten 4 Minuten sich die *gemittelte* Schichtdicke kaum ändert, wie Abbildung 4.8 zeigt.

Wird der Materialstrom vor dem Übergang zum Schichtwachstum abgestellt, bleiben diese Pyramiden entsprechend als Inseln zurück. Eine nachfolgend aufgebrauchte Schicht, wie bei den untersuchten Solarzellen das ZnO, füllt die Täler dazwischen auf. Da die Pyramidenstruktur typischerweise deutlich kleiner als die Ortsauflösung des Augerspektrometers ist, wird über Inseln und Täler gemittelt und damit erscheint die Schichtdicke und der Übergangsbereich entsprechend verschmiert. Allerdings wäre zur Erklärung der beobachteten Verbreiterung die Bildung von Inseln mit einer Höhe von mehreren 100 nm nötig, also etwa 1000 Atomlagen, was in so kurzer Zeit ausgeschlossen werden muß.

### 4.3.2 Interdiffusion

Insbesondere das Verhalten der beiden leicht diffundierenden Elemente Zn und Cu sollte untersucht werden.

#### 4.3.2.1 Kupfer und Zink

Dazu wurde in Abbildung 4.9 das geometrische Mittel aus dem Cu- und Zn-Signal sowie dem Cu- und Ga-Signal als Indikator für die Oberfläche der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht gegen die Tiefe aufgetragen. Auch hier erscheint die Grenzfläche der für eine Minute mit ZnSe bewachsenen Schicht mit einer Ausdehnung von 300 nm besonders unscharf (s.a. Abb. 4.11), was, wie im vorangegangenen Abschnitt, ebenfalls auf das Inselwachstum an der

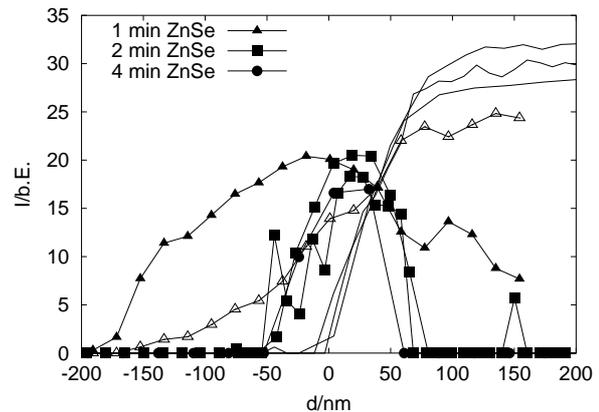


Abbildung 4.9: Tiefenprofil im Pufferbereich.  $\sqrt{I_{Cu} \cdot I_{Ga}}$ : Offene Symbole bei 1 Minute ZnSe (Nr. 4), sonst einfache Linie (Nr. 1,2);  $\sqrt{I_{Cu} \cdot I_{Zn}}$ : geschlossene Symbole; Probenbezeichnung wie Tab. 4.1

Grenzfläche zum CuGaSe<sub>2</sub> zurückgeführt werden kann. Die länger prozessierten Schichten weisen unabhängig von der Prozeßdauer eine Überlappung des Cu- und Zn-Signals von etwa 100 nm auf. Dieser Bereich weist damit etwa dieselbe Dicke wie die Pufferschicht auf, wie Abbildung 4.10 nochmals verdeutlicht. Zudem liegt der Schwerpunkt des Produkts aus Cu- und Zn-Signal links vom Schwerpunkt des ZnSe-Produkts, das heißt näher an der ZnO-Fensterschicht als der Puffer selbst. Eine nicht unerhebliche Kupfermenge muß demnach während oder nach der Abscheidung des ZnO aus dem Absorber in die ZnSe-Schicht und bis ins Fenstermaterial eindiffundiert sein. Eine Bedeutung des ZnSe-Puffers als Diffusionsbarriere [17] für Kupfer kann daher ausgeschlossen werden.

Das Profil der für eine Minute prozessierten Schicht Nr. 4 ist in Abbildung 4.11 an drei unterschiedlichen Stellen gemessen worden. Die Übereinstimmung kann als sehr gut eingestuft werden. Zusätzlich wurde noch je ein Verlauf des ZnO- und des ZnSe-Produkts mit einge-

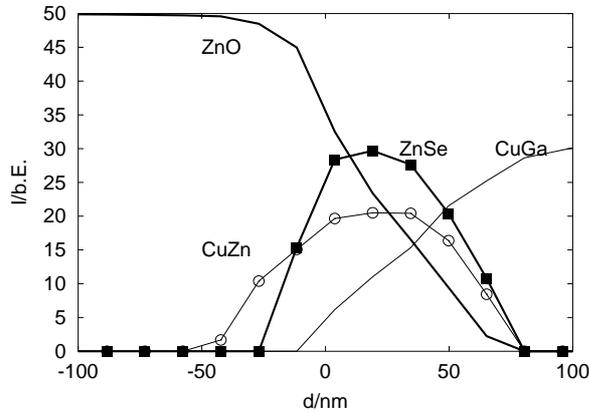


Abbildung 4.10: Tiefenprofil im Pufferbereich, Probe Nr. 2 – Vergleich Cu-Diffusion mit Dicke des ZnSe.  $\sqrt{I_{Cu} \cdot I_{Zn}}$ : Offene Symbole;  $\sqrt{I_{Zn} \cdot I_{Se}}$ : Geschlossene Symbole

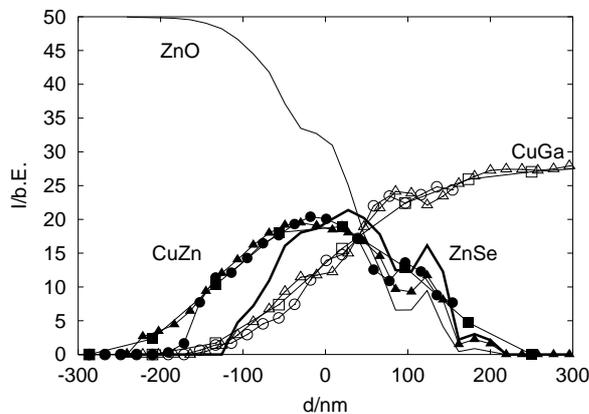


Abbildung 4.11: Tiefenprofil im Pufferbereich, Probe Nr. 4 – 1 Minute ZnSe. Offene Symbole  $\sqrt{I_{Cu} \cdot I_{Ga}}$ , geschlossene Symbole  $\sqrt{I_{Cu} \cdot I_{Zn}}$ ; zusätzlich —  $\sqrt{I_{Zn} \cdot I_{O}}$  Kurve von links oben und  $\sqrt{I_{Zn} \cdot I_{Se}}$  Kurvenzug um  $d = \pm 100$  nm.

zeichnet. Auch hier liegt der Schwerpunkt des geometrischen Mittels von Cu und Zn — sogar noch deutlicher — dichter am ZnO als der Puffer aus ZnSe.

### 4.3.2.2 Kupfer im GaAs-Substrat

Während des Wachstums ist das Substrat einer erheblichen thermischen Belastung ausgesetzt, die darüber hinaus auch die Diffusion zwischen aufwachsender Schicht und dem GaAs verstärkt.

Abbildungen 4.12 bis 4.15 zeigen Profile an der Grenzfläche von CuGaSe<sub>2</sub> und GaAs verschiedener epitaktischer Solarzellen. Sie unterscheiden sich durch die um einen Faktor drei differierende Wachstumszeit  $t$  des Absorbers sowie durch unterschiedliche Abscheidezeiten für das ZnSe, das im selben Prozeß durch Umschalten der Quellmaterialien aufgebracht wurde.

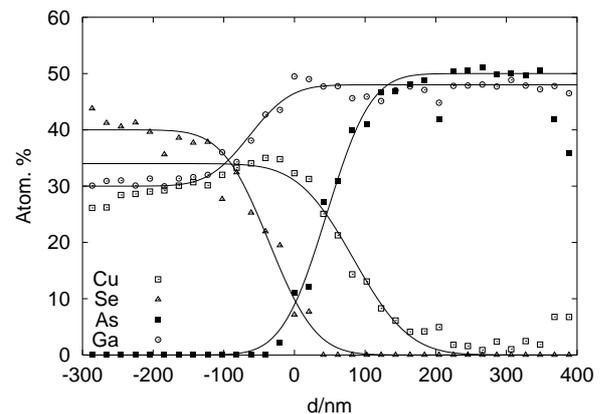


Abbildung 4.12: Tiefenprofil am Substrat: Probe Nr. 1, 4h CuGaSe<sub>2</sub>, 2min ZnSe

Nr.	t/h	$D_{Cu}/(cm^2s^{-1})$	$D_{As}/(cm^2s^{-1})$	$D_{Se}/(cm^2s^{-1})$	$\frac{D_{Cu}}{D_{Se}}$
1	4	$(5.3 \pm 1.4) \cdot 10^{-15}$	$(3.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-15}$	$(3.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-15}$	1.4
2	4	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-14}$	$(2.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-15}$	$(3.1 \pm 1.6) \cdot 10^{-15}$	4.5
4	12	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-15}$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-15}$	$(5.7 \pm 0.7) \cdot 10^{-16}$	2.9
5	12	$(2.8 \pm 3.4) \cdot 10^{-15}$	$(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-16}$	$(9.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-16}$	2.8

Tabelle 4.2: Diffusionskoeffizienten von Cu und Se in GaAs, und As in CuGaSe<sub>2</sub>

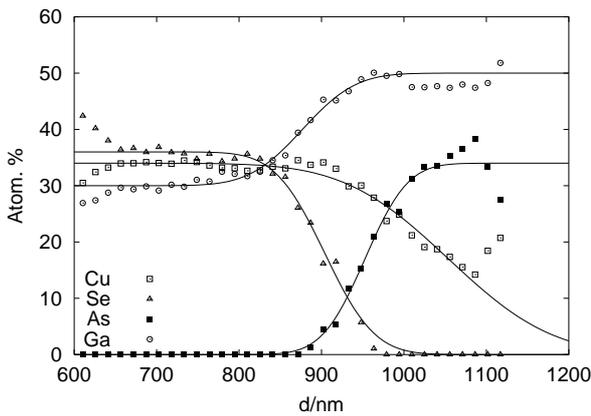


Abbildung 4.13: Tiefenprofil am Substrat: Probe Nr. 2, 4h CuGaSe<sub>2</sub>, 2min ZnSe

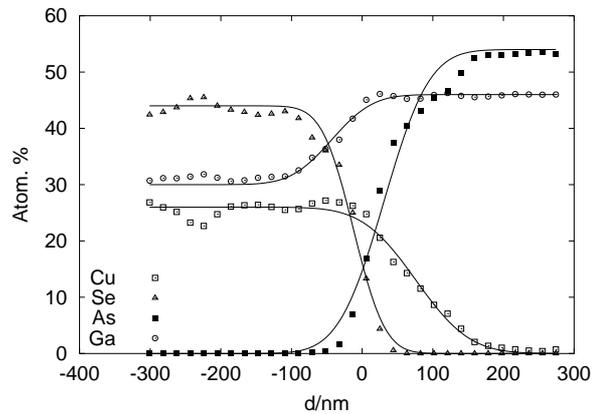


Abbildung 4.14: Tiefenprofil am Substrat: Probe Nr. 4, 12h CuGaSe<sub>2</sub>, 1min ZnSe

Durch Anpassung der Error-Funktion<sup>9</sup>

$$I(d - d_0) = I_0 \left( 1 + \operatorname{erf} \frac{d - d_0}{\sqrt{Dt}} \right) \quad (4.1)$$

an die Intensitätsverläufe wurde jeweils bei bekannter Prozeßdauer  $t$  der Diffusionskoeffizient  $D$  der Elemente Cu, Se in GaAs und As in CuGaSe<sub>2</sub> als freier Parameter bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Die verglichen mit Selen hohe Beweglichkeit von Kupfer im GaAs, die auch aus der III/V-

<sup>9</sup>Die Error- oder Wahrscheinlichkeitsfunktion ist über das Integral

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$$

definiert [1] und wird üblicherweise zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten herangezogen [57].

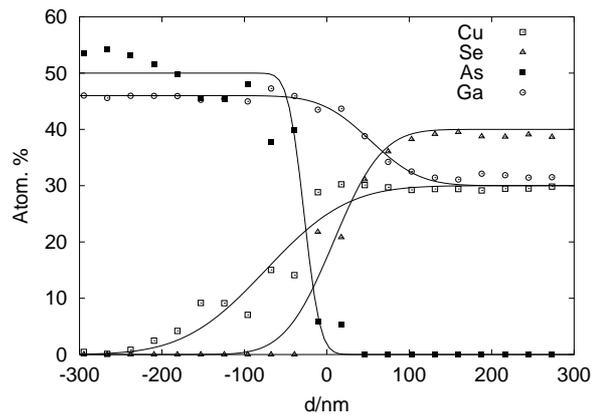


Abbildung 4.15: Tiefenprofil am Substrat: Probe Nr. 5, 12h CuGaSe<sub>2</sub>, 4min ZnSe

Epitaxie bekannt ist [17], bestätigt sich in einem knapp eineinhalb- bis viereinhalbfachen Diffusionskoeffizienten gegenüber Selen. Auffällig sind die jeweils deutlich höheren Werte von  $D_{\text{Cu}}$  bei den Proben 1 und 2, die nur 4 Stunden prozessiert wurden. Dies kann zumindest teilweise durch die Aufheiz- und Abkühlphasen vor und nach dem Prozeß erklärt werden, die nicht in die Berechnung eingeflossen sind, während der jedoch die Substrattemperatur noch deutlich über  $300^{\circ}\text{C}$  liegt und die insgesamt über 1h in Anspruch nehmen.

## 4.4 Kontakte

Sowohl für Solarzellen, als auch zur elektrischen Charakterisierung einzelner Schichten sind metallische Kontakte mit möglichst definiertem Verhalten notwendig. Erfahrungsgemäß verbessert in der Regel eine Temperung von 30 Minuten bei  $200^{\circ}\text{C}$  das Ohmsche Verhalten. Durch die Analyse von Tiefenprofilen soll im Folgenden untersucht werden, ob die Ursache der Kontaktverbesserung durch die Diffusion des Kontaktmetalls in die Schicht begründet werden kann. Dazu sind Vergleichsmessungen an ungetemperten Proben hilfreich.

Anders als bei den in Abschnitt 4.3.2 behandelten Messungen, wurden die Kontaktprofile durch intermittierendes Sputtern und Messen bestimmt.

### 4.4.1 Molybdän

Molybdän ist als Rückkontaktmaterial für polykristallines  $\text{CuGaSe}_2$  etabliert und stellt einen brauchbaren Ohmschen Kontakt her. Da das  $\text{CuGaSe}_2$  bei fast allen Verfahren<sup>10</sup> auf das etwa  $500^{\circ}\text{C}$  heiße Molybdän aufgebracht wird, kann hieran nicht der Effekt einer Wärmebehandlung

<sup>10</sup>und allen, die am HMI verwendet werden

durch Vergleich mit ungetemperten Kontakten untersucht werden.

Im Röntgenbeugungsdiagramm in Abschnitt 2.9 ist zudem die Bildung einer  $\text{MoSe}$ -Schicht nachweisbar, die ebenfalls Anteil am Kontaktverhalten haben dürfte.

Hall-Kontakte werden auf schon fertig präparierte und eventuell, wie in Abschnitt 2.3.1 dargestellt, durch Ätzen von einer Oberflächenphase befreite Probenstücke aufgesputtert. Sie erwärmen sich dabei nur unwesentlich so daß die Bildung von  $\text{MoSe}$  schon deshalb nur stark verlangsamt ablaufen kann. Zudem liegt das Se nur noch in kristalliner Verbindung vor und nicht wie bei Wachstumstart des  $\text{CuGaSe}_2$  als Reinelement, was die Reaktion zusätzlich erschwert.

Daher wurden an einer getemperten und einer unbehandelten Probe des für Hall-Messungen verwendeten Molybdänkontakts mit AES jeweils ein Tiefenprofil aufgenommen. Der Unterschied zwischen der wärmebehandelten und der unbehandelten Probe erweist sich in Abbildung 4.16 als äußerst klein. Allenfalls in größerer Tiefe kann in der getemperten Probe eine geringfügig höhere Intensität des Mo-Signals festgestellt werden. Aus der Anpassung der Errorfunktion (4.1) an den Verlauf folgt für den für 30 Minuten bei  $200^{\circ}\text{C}$  getemperten Kontakt ein Diffusionskoeffizient von  $(4.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .

### 4.4.2 Gold

In Abschnitt 6.1.3 wird gezeigt, daß sich die Kontakte aus Mo bei tiefen Temperaturen nicht mehr Ohmsch verhalten, wodurch die Hall-Messungen zunehmend gestört werden. Deshalb wurde nach einem geeigneten Kontaktmaterial für tiefe Temperaturen gesucht.

Ein Kriterium ist die Austrittsarbeit der beiden in Kontakt stehenden Materialien. In Abschnitt 3.3.4 wurde die Ausbildung eines Sperr-

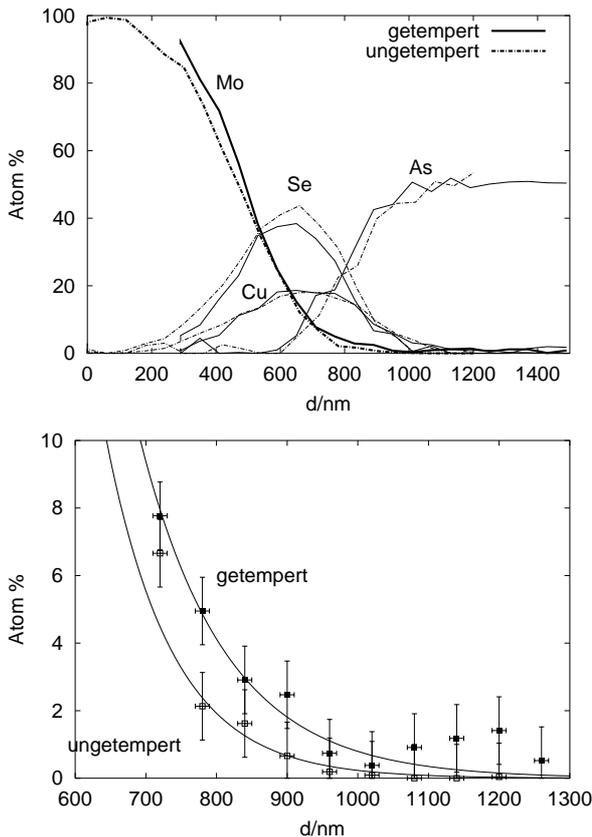


Abbildung 4.16: Tiefenprofil durch einen Mo-Kontakt, R3 – gesputtert. Gestrichelt sind die Verläufe in der ungetemperten Probe, durchgezogen die der getemperten. Im unteren Bild ist in einer Ausschnittsvergrößerung der Abfalls des Mo-Signals dargestellt. Aus der Anpassung der Errorfunktion (4.1) wurde der Diffusionskoeffizient bestimmt (siehe Text).

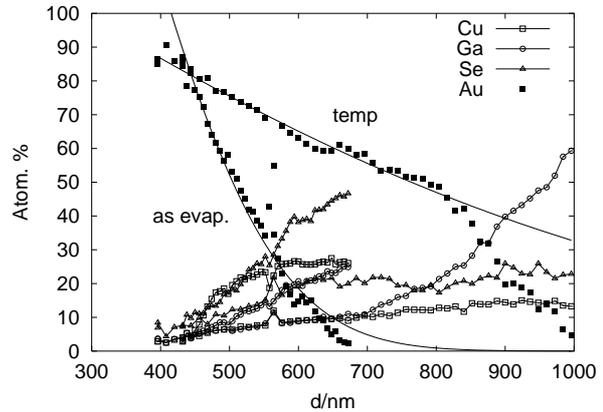


Abbildung 4.17: Tiefenprofil durch einen Au-Kontakt, Probe R4 – gesputtert. Von 300 bis knapp 700 nm ist das ungetemperte Profil „engl. as evap.“, bis 1000 nm das getemperte aufgetragen. Bei einem Goldsignal von unter 5 % wurde jeweils die Messung gestoppt.

oder Schottky-Kontaktes anhand der Differenz der Austrittsarbeiten erklärt. Für einen p-leitenden Halbleiter sollten sich für Ohmsche Kontakte daher vor allem Metalle mit einer *hohen* Austrittsarbeit eignen. Deshalb wird häufig Gold verwendet. Wie Abbildung 4.17 zeigt, liegt es beim Tempern praktisch in die gesamte Schicht bis zum Substrat hinein ein, dessen Grenzfläche durch den Anstieg des Galliumsignals markiert wird, so daß die wesentlich niedrigeren Kontaktwiderstände durch eine wesentlich vergrößerte effektive Kontaktfläche erklärt werden können. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich zu  $(8.7 \pm 0.8) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei der 30 Minuten bei  $200^\circ\text{C}$  getemperten Probe. Gold besitzt danach unter denselben Bedingungen einen zwanzigfach höheren Diffusionskoeffizienten als Molybdän.

## 4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der metallurgische Aufbau von epitaktischen CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschichten, Metallkontakten auf CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten und kompletten Solarzellenstrukturen auf GaAs(001)-Substraten mit Hilfe der Augerelektrovenspektroskopie untersucht.

Dabei konnten durch die geringe Informationstiefe bei hoher räumlicher Auflösung bis zu wenigen 10 nm auch besonders dünne, mit anderen Methoden kaum nachweisbare lokale Unterschiede der Zusammensetzung, wie Cu<sub>x</sub>Se-Ausscheidungen auf KCN-behandelten Oberflächen und die Durchmischung an Grenzflächen, untersucht werden. Dabei konnte Kupfer auch noch im Bereich des ZnSe-Puffers und im angrenzenden ZnO nachgewiesen werden. An der Grenzfläche zum GaAs-Substrat wurden die Diffusionskoeffizienten von Cu  $D_{\text{GaAs}}^{\text{Cu}} = (3 \pm 1)10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  und Se  $D_{\text{GaAs}}^{\text{Se}} = (2 \pm 1)10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  in GaAs bestimmt.

Für die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Hall-Messungen wurden Molybdän- und in einem Fall Goldkontakte verwendet. An derartigen Kontakten wurden die Diffusionskoeffizienten der beiden Metalle in CuGaSe<sub>2</sub> ermittelt. Sie betragen für Mo  $(4.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  und für Gold  $(8.7 \pm 0.8) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Damit ist der Diffusionskoeffizient von Gold 20 mal größer als der des Molybdäns.