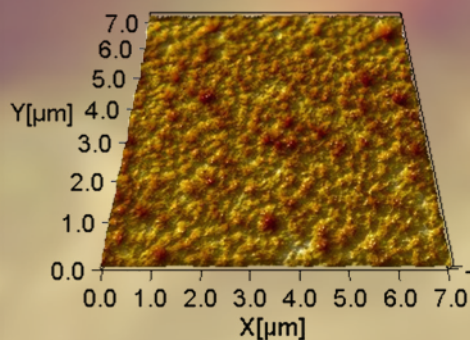
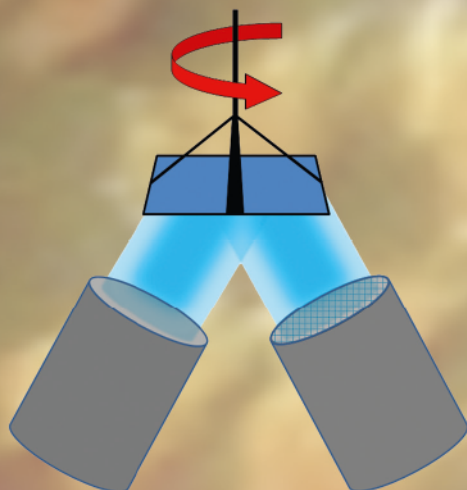
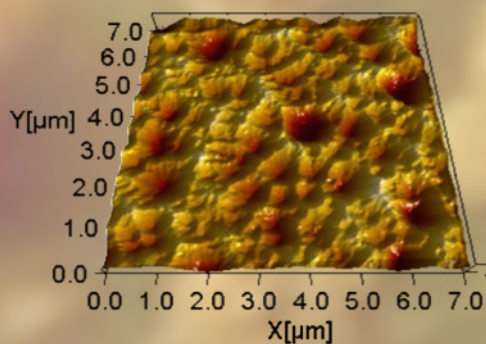




Ohne Ionenbeschuss



Mit Ionenbeschuss

Zinkoxid: Einfluss von Dotierung und Legierungen auf elektro-optische Eigenschaften, auf das Ätzverhalten und auf die Tempernachbehandlung

Marek Warzecha

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Photovoltaik (IEK-5)

Zinkoxid: Einfluss von Dotierung und Legierungen auf elektro-optische Eigenschaften, auf das Ätzverhalten und auf die Tempernachsbehandlung

Marek Warzecha

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 207

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-938-6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2014

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 207

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2013)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-938-6

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter www.fz-juelich.de/zb/juwel

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy)
AM1,5	Sonnenspektrum nach Durchlaufen von 1,5 Erdatmosphären
ARS	winkelaufgelöste Streumessung (engl.: Angular-Resolved Scattering)
CT II	Cluster-Tool-Depositionssystem II
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl.: Chemical Vapor Deposition)
DC	Gleichstrom
DSR	Differential Spectral Response
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
EPMA	Elektronenstrahlmikroanalyse (engl.: Electron Probe Micro Analysis)
HZB	Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH
IBAD	Ionenunterstütztes Sputtern (engl.: Ion Beam Assisted Deposition)
IIS	Ionisierte Störstellenstreuung (engl.: Ionized Impurity Scattering)
GB	Korngrenzenstreuung (engl.: Grain Boundary Scattering)
LS	Gitterstreuung (engl.: Lattice Scattering)
NIR	das nahe Infrarot
PECVD	Plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung (engl.: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)
PLD	gepulste Laserabscheidung (engl.: Pulsed Laser Deposition)
$P_{\text{Target}(\text{ZnMgO}/\text{ZnO}:\text{Ga})}$	Targetleistungsverhältnis

RF	Radiofrequenz (13, 56 MHz)
RT	Raumtemperatur
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl.: Scanning Electron Microscopy)
SC	Silankonzentration (engl.: Silane Concentration)
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (engl.: Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy)

Al	Aluminium
Al₂O₃	Aluminiumoxid
Ar	Argon
a-Si:H	hydrogenisiertes amorphes Silizium
B	Bor
B(CH₃)₃	Trimethylbor
B₂O₃	Boroxid
B₂H₆	Diboran
CH₂I₂	Diiodmethan
CdS	Cadmiumsulfid
F	Fluor
Ga	Gallium
Ga₂O₃	Gallium(III)-Oxid
H	Wasserstoff
HCl	Salzsäure
He	Helium
In	Indium
ITO	Indiumzinnoxid
i-ZnO	intrinsisches Zinkoxid

Mg	Magnesium
MgO	Magnesiumoxid
μC-Si:H	hydrogenisiertes mikrokristallines Silizium
NF₃	Stickstofftrifluorid
O	Sauerstoff
P	Phosphor
PH₃	Phosphin
Si	Silizium
SiH₄	Silan
Sn	Zinn
SnO₂	Zinnoxid
SnO:F	Fluor-dotiertes Zinnoxid
TCO	das transparent leitfähige Oxid (engl.: Transparent Conductive Oxide)
Xe	Xenon
Zn	Zink
ZnO	Zinkoxid
Zn_{1-x}Mg_xO	Zinkmagnesiumoxid
Zn_{1-x}Mg_xO:Ga	Gallium-dotiertes Zinkmagnesiumoxid
ZnO:Al	Aluminium-dotiertes ZnO
ZnO:Ga	Gallium-dotiertes ZnO

A	Absorption
AID	Intensitätsverteilung des Streulichts (engl.: Angular Intensity Distribution)
α	Absorptionskoeffizient
A_F	Absorption im Frontkontakt

A_R	Absorption im Rückkontakt
C_{Al}	Aluminiumkonzentration in den Schichten
$C_{Al,Target}$	Targetdotiermenge von Aluminium
C_{Ga}	Galliumkonzentration in den Schichten
$C_{Ga,Target}$	Targetdotiermenge von Gallium
C_{Mg}	Magnesiumkonzentration in den Schichten
d	Filmschichtdicke
d_{hkl}	Gitterabstand
η_{dop}	Dotiereffizienz
dN_{He}/dt	Effusionsrate
E_F	Fermienergie
E_g	Energielücke
E_g^{BM}	Bandlückenverschiebung nach Burstein und Moss
E_{Ph}	Photonenenergie
EQE	externe Quanteneffizienz (engl.: External Quantum Efficiency)
ϵ	dielektrische Funktion ($\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_k$)
$\epsilon_{\perp}$	Verspannung entlang der c-Achse
ϵ_{∞}	Permittivität
η	Wirkungsgrad
F^{enh}	theoretische Absorptionswahrscheinlichkeit
FF	Füllfaktor
FWHM	Halbwertsbreite (engl.: Full Width at Half Maximum)
γ	Dämpfungsterm
H	Haze
j	Stromdichte

j_γ	Photonenstromdichte
j_{sc}	Kurzschlussstromdichte
L	Korngröße
λ	Wellenlänge
λ_{K_α}	Kupfer- K_α -Linie
λ_p	Plasmawellenlänge
m_e	Ruhemasse des Elektrons
m_e^*	effektive Masse des Elektrons im Leitungsband $m_e^* / m_e = 0,28$
m_h^*	effektive Masse der Löcher im Valenzband
MPP	Maximum Power Point
μ_H	Hall-Beweglichkeit
μ^{LS}	Beweglichkeit unter Berücksichtigung der Streuung am Gitter
n	Ladungsträgerkonzentration
n^*	Brechungsindex
n_t	Defektdichte an der Korngrenze
ω	Kreisfrequenz
ω_p	Plasmafrequenz
Φ_b	energetische Barrierenhöhe an der Korngrenze
$\Phi_\gamma(\lambda)$	Photonenflussdichte
QE	Quanteneffizienz
$QE_{Deckmann}$	Quanteneffizienz nach Deckmann
R	totale Reflexion
r_{dep}	Depositionsrate
R_F	Reflektivität des Frontkontakts
$R_{R-ZnO/Ag}$	Reflektivität des Rückkontakts

RK	Solarzellenrückkontakt
RMS	die mittlere Fehlerquadrat-Rauigkeit (engl.: Root Mean Square)
ρ	der spezifische Widerstand
$R_{\square}$	Flächenwiderstand
S	Leistungsdichte
σ	Leitfähigkeit
σ_i	biaxiale Verspannung in den Schichten
SR	Spektrale Empfindlichkeit (engl.: Spectral Response)
$T_{\text{Av.}}$	mittlere Transmission im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 1100 nm
τ	mittlere Streuzeit
T_{diff}	diffuse Transmission
T_{H}	Heizertemperatur
Θ_{s}	Streuwinkel
T_{S}	Substrattemperatur
T	totale Transmission
U	Spannung
U_{Bias}	Bias-Spannung am inversen Sputterätzer
V_{OC}	Leerlaufspannung
X_{C}^{RS}	Raman-Kristallinität
z_{MSL}	mittlere Höhe der Oberfläche (engl.: Mean Surface Level)
A	$6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (Avogadro-Konstante)
e	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ (Elementarladung)
ρ_{ZnO}	$5,67 \text{ g/cm}^3$ (Dichte von ZnO)
M_{ZnO}	$81,39 \text{ g/mol}$ (Molare Masse von ZnO)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische und technologische Grundlagen	5
2.1	Transparent leitfähige Oxide (TCO)	5
2.2	Kristallstruktur von ZnO	6
2.3	Elektrische Eigenschaften von ZnO	6
2.3.1	Dotierung von ZnO	7
2.3.2	Elektrischer Transport in Halbleitern	8
2.3.3	Der Hall-Effekt	12
2.4	Optische Eigenschaften von ZnO	13
2.5	Vorteile von ZnO:Ga gegenüber ZnO:Al	17
2.6	ZnMgO	18
2.7	Herstellung von ZnO-Schichten	19
2.7.1	Struktur-Zonen-Modell für ZnO	21
2.7.2	Wachstum von Zinkoxid	23
2.7.3	Ionen-unterstütztes Sputtern von ZnO	24
2.7.3.1	Verspannung der Schichten	24
2.8	Temperaturnachbehandlung	25
2.8.1	Hochtemperaturbehandlung unter einer a-Si:H-Schutzschicht	26
2.9	Ätzen von ZnO	26
2.10	Solarzellen	27
2.10.1	Silizium-Dünnschichtsolarzellen	27
2.10.2	Der PECVD-Prozess	29
2.10.3	Charakteristische Größen einer Solarzelle	30
2.10.4	Theoretische Grenzen und Simulationen	32
3	Experimentelle Methoden	35
3.1	Clustertool-Depositionssystem	35
3.2	Sputterkammer des CT II	36
3.2.1	Wachstum von Gallium-dotierten ZnO-Schichten	37
3.2.2	Wachstum von Ga-dotierten ZnMgO-Schichten	39
3.2.3	Ionenunterstützte Deposition von ZnO:Ga-Schichten	41
3.3	Charakterisierung von ZnO	42
3.3.1	Schichtdickenmessung	42

Inhaltsverzeichnis

3.3.2	Bestimmung der elektrischen Eigenschaften	43
3.3.2.1	Vier-Punkt-Messmethode	43
3.3.2.2	Hall-Effekt-Messungen	43
3.3.3	Optische Charakterisierung	44
3.3.3.1	Das Spektrometer	44
3.3.3.2	Winkelaufgelöste Streumessung (ARS)	45
3.3.4	Röntgenbeugung	46
3.4	Oberflächencharakterisierung	48
3.4.1	Raster-Elektronen-Mikroskopie (SEM)	48
3.4.2	Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM)	49
3.5	Chemische Analyse	50
3.5.1	Dotiereffizienz	51
3.6	Temperaturnachbehandlung unter einer Deckschicht	51
3.7	Effusion	52
3.8	Solarzellen	53
3.8.1	Herstellung von Solarzellen	53
3.8.2	Charakterisierung von Solarzellen	55
3.8.2.1	Der Sonnensimulator	55
3.8.2.2	Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit	56
4	Wachstum und Eigenschaften von ZnO:Ga-Schichten	57
4.1	Einfluss der Depositionstemperatur auf das Wachstum von ZnO:Ga	58
4.1.1	Chemische Zusammensetzung von ZnO:Ga-Filmen	59
4.2	Elektrische Eigenschaften von ZnO:Ga	61
4.2.1	Vergleich zwischen ZnO:Ga und ZnO:Al	63
4.3	Optische Eigenschaften	65
4.3.1	Substrattemperaturserie	65
4.3.2	Dotierserie	66
4.4	Ätzverhalten von ZnO:Ga	68
4.4.1	Ätzrate und spezifischer Widerstand vor und nach dem Ätzen von ZnO:Ga	69
4.4.2	Oberflächentopographie von ZnO:Ga nach dem Ätzen	70
4.4.2.1	SEM-Aufnahmen	70
4.4.2.2	AFM-Aufnahmen	72
4.5	ZnO:Ga als Frontkontakt für Dünnschichtsolarzellen	74
4.6	Diskussion	75
4.7	Zusammenfassung	78
5	Ga-dotiertes ZnMgO	81
5.1	Theoretischer Stromgewinn	81
5.2	Elektrische Eigenschaften von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	83
5.3	Optische Eigenschaften von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	85
5.4	Ätzen von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	87

5.5	Solarzellen mit $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ als Frontkontakt	89
5.6	Diskussion	90
5.7	Zusammenfassung	93
6	Ionenunterstütztes Sputtern von ZnO:Ga-Filmen	95
6.1	Strukturelle Eigenschaften von IBAD-ZnO:Ga-Schichten	96
6.2	Elektrische Eigenschaften von IBAD-ZnO:Ga-Schichten	100
6.3	Optische Eigenschaften von IBAD-ZnO:Ga-Schichten	102
6.4	Ätzverhalten von IBAD-ZnO:Ga-Schichten	106
6.4.1	Ätzrate	106
6.4.2	Oberflächencharakterisierung	107
6.5	Temperaturnachbehandlung von IBAD-ZnO:Ga-Schichten	108
6.6	Streueigenschaften der geätzten Schichten	110
6.7	Solarzellen mit IBAD-ZnO:Ga als Frontkontakt	112
6.8	Diskussion	117
6.8.1	Einfluss der Verspannung	118
6.8.2	Solarzellen auf IBAD-ZnO:Ga-Frontkontakten	121
6.9	Zusammenfassung	122
7	Thermische Nachbehandlung von TCOs unter einer a-Si-Deckschicht	123
7.1	Etablierung der Tempermethode	123
7.2	Thermische Nachbehandlung von ZnO:Al-Schichten	126
7.2.1	Effusionsmessung an getempertem ZnO:Al	128
7.3	Thermische Nachbehandlung von auf Ga-Dotierung basierenden ZnO-Schichten	129
7.3.1	Elektrische Eigenschaften	129
7.3.2	Transmissionsmessungen	133
7.4	Thermische Nachbehandlung von ITO-Filmen	134
7.4.1	Einfluss des Sauerstoffs während der Deposition von ITO-Filmen	136
7.5	Diskussion der Ergebnisse	137
7.5.1	Streumechanismen in ZnO	138
7.5.2	Einfluss der Verspannung auf das Tempern unter einer Schutzschicht	142
7.5.3	Einfluss des Magnesiums auf das Tempern unter einer Schutzschicht	144
7.5.4	Einfluss des Temperns auf ITO-Filme	145
7.6	Zusammenfassung	146
8	Zusammenfassung und Ausblick	149
	Literaturverzeichnis	153

Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung der Kristallstruktur von ZnO	6
2.2	Banddiagramm für polykristallines ZnO	9
2.3	Optische Eigenschaften von ZnO	13
2.4	Veranschaulichung der Burstein-Moss-Verschiebung	15
2.5	Schematische Darstellung des Sputterprozesses	19
2.6	Modifiziertes Strukturzonenmodell von Kluth	22
2.7	Wachstumsprozesse auf dem Substrat	23
2.8	Dünnschichtsolarzelle	28
2.9	Der PECVD-Prozess	30
2.10	IV-Charakteristik	31
3.1	Cluster-Tool-Depositionsanlage.	35
3.2	Sputterkammer des CT II	37
3.3	Depositionsrate von ZnO:Ga	38
3.4	Mg- und Ga-Übertrag beim Wachstum von ZnMgO:Ga	40
3.5	Kathodenanordnung beim IBAD-Prozess	41
3.6	Winkelaufgelöste Streumessung	46
3.7	Röntgenbeugung an Netzebenen	47
3.8	Temperaturnachbehandlung unter einer Deckschicht	52
4.1	Depositionsrate von ZnO:Ga	58
4.2	Ga-Konzentration von ZnO:Ga	60
4.3	Elektrische Eigenschaften von ZnO:Ga	62
4.4	Elektrische Eigenschaften von ZnO:Ga und ZnO:Al	64
4.5	Reflexion, Transmission und Energielücke von ZnO:Ga & ZnO:Al	66
4.6	Reflexions- und Transmissionsmessungen von ZnO:Ga	67
4.7	Spezifischer Widerstand vor und nach dem Ätzen sowie Ätzrate von ZnO:Ga	70
4.8	SEM-Aufnahmen von ZnO:Ga nach dem Ätzen	71
4.9	AFM-Aufnahmen von ZnO:Ga nach dem Ätzen	73
4.10	Dotiereffizienz von ZnO:Ga und ZnO:Al	76
5.1	Berechnung der Quanteneffizienz für ZnMgO:Ga	82
5.2	Elektrische Eigenschaften von ZnMgO:Ga	84
5.3	Optische Eigenschaften von ZnMgO:Ga	86
5.4	Energielücke von ZnMgO:Ga	87

Abbildungsverzeichnis

5.5	SEM-Aufnahmen von ZnMgO:Ga nach dem Ätzen	88
5.6	Energielücke vs. Mg-Konzentration für ZnMgO:Ga	91
5.7	Elektronische und optische Energielücke von ZnMgO:Ga	92
6.1	Röntgendiffraktogramme von IBAD-ZnO:Ga	97
6.2	Peakposition und c-Gitterparameter von IBAD-ZnO:Ga	98
6.3	FWHM und Korngröße von IBAD-ZnO:Ga	99
6.4	Elektrische Eigenschaften von IBAD-ZnO:Ga	101
6.5	Reflexion und Transmission von IBAD-ZnO:Ga	103
6.6	Mittlere Transmission von IBAD-ZnO:Ga	104
6.7	Transmission, Reflexion und Absorption von IBAD-ZnO:Ga unter variierendem Sauerstofffluss	105
6.8	Ätzrate vs. Bias-Spannung von IBAD-ZnO:Ga	106
6.9	AFM-Aufnahmen von IBAD-ZnO:Ga	108
6.10	Transmission, Reflexion und Absorption von getempertem IBAD- ZnO:Ga	109
6.11	Transmission, Haze und ARS von IBAD-ZnO:Ga	111
6.12	Solarzellen auf IBAD-ZnO:Ga	113
6.13	U - I -Kennlinien und EQE von IBAD-ZnO:Ga	116
6.14	Verspannung in Abhängigkeit von der Bias-Spannung von IBAD- ZnO:Ga	118
6.15	Elektrische Eigenschaften vs. Peakposition von IBAD-ZnO:Ga . .	119
6.16	Ätzrate vs. Peakposition von IBAD-ZnO:Ga	121
7.1	Transfer des Temperaturnachbehandlungsprozesses.	124
7.2	Beweglichkeit vs. Ladungsträgerkonzentration für ZnO:Al	127
7.3	Effusion an getempertem ZnO:Al	129
7.4	Beweglichkeit vs. Ladungsträgerkonzentration für ZnO:Ga	132
7.5	Transmission von IBAD-ZnO:Ga und ZnMgO:Ga nach dem Tempern	133
7.6	Beweglichkeit vs. Ladungsträgerkonzentration für ITO	135
7.7	Ladungsträgerkonzentration vs. Sauerstoffflussverhältnis für ITO .	136
7.8	Hall-Beweglichkeit vs. Peakposition bzw. FWHM von IBAD-ZnO:Ga	143
7.9	Beweglichkeit vs. Mg-Gehalt für ZnMgO:Ga	145

Tabellenverzeichnis

2.1	Fit-Parameter für ZnO	11
2.2	Kennwerte von Std. ZnO:Al	14
3.1	Depositionsparameter für a-Si:H-Deckschicht	51
3.2	Prozessparameter für μ c-Si:H-Solarzelle	54
4.1	Ga-Übertrag vom Target in die Schicht	59
4.2	Kenngrößen von a-Si:H und μ c-Si:H-Solarzellen auf ZnO:Ga	75
5.1	Veränderung in der Stromdichte für ZnMgO:Ga im Vergleich zu Std. ZnO:Al	83
5.2	Kenngrößen von μ c-Si:H-Solarzellen auf ZnMgO:Ga	89
6.1	Kenngrößen von μ c-Si:H-Solarzellen auf IBAD-ZnO:Ga	115
7.1	Depositionsparameter von ZnO:Ga, IBAD-ZnO:Ga und ZnMgO:Ga	130
7.2	Depositionsparameter von ITO	135

1 Einleitung

Die deutsche Energieversorgung steht dieser Tage in einer Umbruchphase. Angesichts der weltweit immer knapper werdenden fossilen Energieträgern wie Öl, Kohlekraft und Kernkraft und dem damit verbundenen stetigen Kostenanstieg, ist die Suche nach erneuerbaren Energiequellen eine Herausforderung für unsere Generation. Mit der sogenannten Energiewende hat sich die deutsche Bundesregierung zum Ziel gesetzt, der fossilen Energieversorgung abzuwenden und verstärkt auf erneuerbare Energien wie Windkraft, Wasserkraft, Biomasse und Sonnenenergie zu setzen.

Durch die Einführung des Stromeinspeisungsgesetzes, welches im Jahre 1991 in Kraft getreten ist, wurde die Förderung für erneuerbare Energien in Deutschland erstmals politisch gesteuert. Hierdurch wurde dem Betreiber einer Erneuerbare-Energien-Anlage die Abnahme seines Stromes gesetzlich garantiert [1]. Diese Förderung wird seitdem kontinuierlich und seit 2009 verstärkt zurückgefahren, um die neuen Energieträger dem freien Markt zuzuführen.

Im Zuge dieses Gesetzes konnte der Anteil der regenerativen Energien am Bruttostromverbrauch auf 25,1 % im Jahre 2012 gesteigert werden, wovon die Photovoltaik einen Anteil von 5,3 % trägt [2]. Das Ziel der Bundesregierung ist, den Anteil erneuerbarer Energien am Bruttostromverbrauch auf bis zu 35 % im Jahre 2020 zu erhöhen [3].

Die hiesige Solarzellenindustrie steht im globalen Wettbewerb um kosteneffiziente Herstellung von hochwertigen Solarmodulen, weshalb geringe Produktionskosten eine Herausforderung für die künftige Solarzellenentwicklung sind. Gleichzeitig müssen die künftigen Solarzellen die Sonnenstrahlung möglichst effizient in elektrische Energie umwandeln können.

Das Forschungszentrum Jülich fokussiert sich auf die Entwicklung und Charakterisierung von Dünnschichtsolarzellen vorwiegend aus amorphem und mikrokristallinem Silizium (Si). Der Vorteil dieser Technologie im Vergleich zu kristallinem Si sind die geringen Produktionskosten. Außerdem ist die Herstellung dieser Solarzellen weniger energieaufwendig und ressourcenschonend, da ein geringerer Materialverbrauch erforderlich ist. Eine großflächige Deposition dieser Dünnschichtsolarzellen ist durch die Plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung (engl.: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) (PECVD) möglich.

Die Silizium-Dünnschichtsolarzelle besteht aus unterschiedlich dotierten Halbleiterschichten, die eine Umwandlung des Lichtes in elektrische Energie ermöglichen, sowie aus Kontaktschichten, welche den elektrischen Strom ableiten.

1 Einleitung

Damit eine Solarzelle aus dem einfallenden Licht Strom generieren kann, muss diese aus unterschiedlich dotierten Materialien, dem p-leitendem und dem n-leitendem Silizium bestehen. Diese unterschiedlich dotierten Schichten erzeugen ein elektrisches Feld, das zur Ladungsträgertrennung dient. In der intrinsischen Schicht, welche sich zwischen diesen beiden dotierten Schichten befindet, wird das Licht absorbiert und somit Elektron-Loch-Paare erzeugt, welche durch die Kontakte auf der p- bzw. n-Seite des Si abgeführt werden. Ein Frontkontakt, das transparent leitfähige Oxid (engl.: Transparent Conductive Oxide) (TCO) führt die auf der p-dotierten Seite generierten Ladungsträger zu den Kontakten. Hohe Anforderungen werden an diesen Frontkontakt gestellt: Zum einen ist eine möglichst hohe Transparenz im Spektralbereich zwischen **350 nm** und **1100 nm** erforderlich, damit ein breites Spektrum des Lichts in die Solarzelle eindringt [4]. Eine hohe Leitfähigkeit dieser Filme reduziert die elektrischen Verluste. Da die Leitfähigkeit und die hohe Transparenz speziell im nahen Infrarot grundsätzlich gegensätzlich sind und nur bedingt unabhängig optimiert werden können, ist eine Balance beider Eigenschaften erforderlich. Ein TCO mit hoher Leitfähigkeit erlaubt zudem den Transport des Stromes über längere Strecken hinweg, so dass weniger Laserstrukturierungsschritte benötigt werden und damit die aktive Fläche vergrößert werden kann. Zusätzlich reduziert dies die Prozesskosten zur Laserstrukturierung. Das einfallende Licht soll einen möglichst langen Weg durch die aktive Schicht der Solarzelle durchlaufen. Durch Aufrauen der Oberfläche des TCOs wird das Licht in der Solarzelle gestreut und somit effektiv eingefangen.

Fluor (F)-dotiertes Zinnoxid (SnO_2) erfüllt all diese Anforderungen schon unmittelbar nach der Deposition, beispielsweise durch Chemische Gasphasenabscheidung (engl.: Chemical Vapor Deposition) (CVD) [5] und weist zudem eine Energielücke oberhalb von **4 eV** auf, sodass es über einen breiten Spektralbereich eine hohe Transparenz bietet [6, 7]. Depositionstemperaturen oberhalb von **550 °C** werden jedoch benötigt, um hochwertiges Material herzustellen. Zinkoxid (ZnO) ist ebenfalls ein TCO, dessen Basismaterialien kostengünstig und umweltverträglich sind und in der Erdkruste vergleichsweise häufig vorkommen [7, 8]. ZnO bietet für die Anwendung in der Silizium-Dünnschicht einen entscheidenden Vorteil: es ist stabil in Wasserstoff (H)-haltiger Atmosphäre. Das im Forschungszentrum Jülich für Dünnschichtsolarzellen gebräuchliche TCO-Material besteht aus Aluminium (Al)-dotiertem ZnO .

Drei wesentliche Herausforderungen, die für die Herstellung und die Anwendung als Frontkontakt in Dünnschichtsolarzellen von Bedeutung sind, werden für Aluminium-dotiertes ZnO (ZnO:Al) im Rahmen dieser Arbeit in Betracht gezogen:

- Die Beweglichkeit der Ladungsträger im ZnO -Material sollte möglichst hoch sein, d. h. Streuzentren wie Verunreinigungen oder Defekte sollten möglichst minimiert werden.

- Eine Vergrößerung der Energielücke für ZnO führt in der Solarzelle zu einer Erhöhung des Kurzschlussstromes. Im Vergleich zu SnO_2 besteht hier ein erhöhtes Potential [7].
- Hohe Depositionstemperaturen, welche mit langen Aufheiz- und Abkühlphasen verbunden sind, sollten möglichst vermieden werden, um die Prozesskosten für die Herstellung von ZnO zu minimieren.

Eine Möglichkeit, die durch den Dotierprozess induzierte Gitterverzerrung zu minimieren, liegt unter anderem in der Verwendung von alternativen Dotierelementen zu Al. Als Dotierelement der dritten Hauptgruppe des Periodensystems bietet sich vorwiegend Bor (B) an. Das am Forschungszentrum Jülich GmbH angewandte Kathodenzerstäuben aus einem keramischen Target ist jedoch im Falle der B-Dotierung problematisch, da die Herstellung eines Targets aufgrund der hohen Reaktionsfreudigkeit des B und des niedrigen Schmelzpunkts von Boroxid (B_2O_3) im Vergleich zu ZnO [9] erschwert ist. Vielversprechende elektro-optische Eigenschaften werden durch die Dotierung mit Gallium (Ga) erwartet, da dieses Element einen Ionenradius von $0,47 \text{ \AA}$ besitzt, welches sehr nahe am Ionenradius von Zink (Zn) mit $0,60 \text{ \AA}$ liegt [10]. Im Vergleich zur Dotierung mit Al, welches einen Ionenradius von $0,39 \text{ \AA}$ besitzt, werden geringere Verspannungen durch den Einbau erwartet, was letztendlich zu höheren Beweglichkeiten führen sollte.

Eine Vergrößerung der Energielücke von ZnO wurde bereits von Ohtomo *et al.* [11] verwirklicht. Durch den Einbau von Magnesium (Mg) in das ZnO-Kristallgitter erhöhte sich die Energielücke kontinuierlich auf bis zu $4,0 \text{ eV}$. Auch die Dotierung von Zinkmagnesiumoxid ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$)-Filmen konnte erfolgreich realisiert werden [12–14].

Raumtemperaturdeposition unter Verwendung einer zusätzlichen Ionenquelle führte kürzlich zu einer Verbesserung der kristallinen Qualität von reaktiv gesputterten ZnO:Al-Filmen [15, 16]. Es hat sich herausgestellt, dass das zusätzliche Ionenbombardement lediglich während des Wachstums der Nukleationsphase ausreicht, um die strukturelle Ordnung deutlich zu verbessern.

Temperaturnachbehandlungsprozesse von ZnO-Filmen unter Luftatmosphäre führten zu einer deutlichen Verbesserung der optischen Eigenschaften im langwelligen Spektralbereich [93]. Als Erklärung hierfür wird der Austausch des Sauerstoffs zwischen der zu behandelnden Schicht und der Umgebung herangeführt [17]. Die Verbesserung in den optischen Eigenschaften zieht dagegen eine Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften nach sich, da sowohl die Ladungsträgerkonzentration als auch die Beweglichkeit nach dem Tempern abnehmen [18]. Eine durch Lee *et al.* [19] entdeckte und später von Ruske *et al.* [20]

1 Einleitung

weiterentwickelte Methode, die ZnO:Al-Schichten während des Temperprozesses durch eine Deckschicht vor der Umgebung zu schützen, führte zu einer deutlichen Reduktion des spez. Widerstands und einem Anstieg der Beweglichkeit. Als wesentlichen Grund für diese Verbesserung wird für diese Tempermethode das Ausheilen von Defekten an den Korngrenzen genannt. Nichtsdestotrotz konnte der mikroskopische Prozess in den Schichten, insbesondere die Änderung der Ladungsträgerkonzentration nach dem Tempern und die Veränderung in der Beweglichkeit, sofern eine Schutzschicht verwendet wird, durch spektroskopische Untersuchungsmethoden bisher nicht erklärt werden. Ebenso ist nicht geklärt, ob der Temperprozess unter einer Schutzschicht lediglich ZnO-spezifisch ist, d. h. bei alternativen TCO-Materialien zu gleichem Resultat führt.

Diese Ansätze werden in der vorliegenden Arbeit für die Anwendung von ZnO als Frontkontakt in Siliziumdünnschichtsolarzellen untersucht. Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Im nachfolgenden Kapitel 2 werden die physikalischen und technologischen Grundlagen zum Verständnis der Funktionsweise, der Herstellungsprozesse und der prinzipiellen Eigenschaften von ZnO-Filmen als Frontkontakt für Dünnschichtsolarzellen dargelegt. Das in Jülich neu installierte Cluster-Tool-Depositionssystem II (CT II) und insbesondere die für die Deposition des ZnO verwendete Sputterkammer werden zu Beginn des Kapitels 3 beschrieben. Des Weiteren beschreibt dieses Kapitel die Charakterisierungsmethoden der deponierten Schichten und Solarzellen. Die nachfolgenden vier Kapitel beschreiben die gewonnenen experimentellen Ergebnisse: Kapitel 4 beschreibt eine Studie zur Herstellung von Ga-dotierten ZnO-Filmen mittels des Magnetron-Sputterprozesses unter einem Winkel von 45° zur Substratnormalen. Die anschließende elektro-optische Charakterisierung, das Ätzverhalten sowie die Eignung des Materials als Frontkontakt in Dünnschichtsolarzellen sind die wesentlichen Aspekte dieser Studie. Der Einfluss des Mg auf die elektro-optischen Eigenschaften und auf das Ätzverhalten wird im daran anschließenden Kapitel 5 studiert. Auch hier werden erste Solarzellenergebnisse mit Gallium-dotiertem $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ als Frontkontakt präsentiert. Ionenunterstütztes Sputtern (engl.: Ion Beam Assisted Deposition) (IBAD) von Ga-dotierten ZnO-Filmen wird im Kapitel 6 beschrieben. Hierbei wird die von Köhl *et al.* [16] begonnene Studie für ZnO:Al-Filme auf Ga-Dotierung ausgeweitet. Außerdem liefern die Verwendung eines keramischen Targets sowie die schiefwinkelige Anordnung des Targets und der Ionenquelle einen zusätzlichen zu untersuchenden Parameter auf die Depositionseigenschaften der IBAD-ZnO-Schichten. Schließlich wird eine ausgewählte Reihe der hier deponierten Schichten im Kapitel 7 einer Hochtemperaturbehandlung unter einer Schutzschicht unterzogen. Den Abschluss dieser Arbeit bildet letztendlich das Kapitel 8, welches eine Zusammenfassung der gewonnenen Ergebnisse und einen Ausblick für nachfolgende Arbeiten liefert.

2 Physikalische und technologische Grundlagen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den grundlegenden Eigenschaften von transparent leitfähigen Oxiden wie ZnO und $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Ein kurzer Überblick über den Dotiermechanismus im ZnO mit Hilfe von Al und Ga wird in diesem Kapitel anhand einer Literaturstudie dargelegt. Die Charakterisierungsmethoden dieser TCO-Filme werden in diesem Kapitel vorgestellt. Aufgrund bereits zahlreich existierender Arbeiten und der darin enthaltenden ausführlichen Darstellungen dieser Methoden, wird hier auf das Wesentliche beschränkt und an entsprechender Stelle auf weiterführende Literatur verwiesen.

2.1 Transparent leitfähige Oxide (TCO)

Eine hohe Transparenz und gleichzeitig eine hohe elektrische Leitfähigkeit sind die wesentlichen Anforderungen für den Einsatz von TCOs als optoelektronisches Bauelement in Dünnschichtsolarzellen [21] oder organischen Leuchtdioden (OLED). Letztere finden z. B. Verwendung in Flachbildschirmen [22]. Hervorragende elektro-optische Eigenschaften wurden bisher vorwiegend von Indiumzinnoxid (ITO)-Dünnschichten berichtet. Ein spezifischer Widerstand von bis zu $1,4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ mit einer gleichzeitigen Transparenz von über 90 % wurde durch die gepulste Laserabscheidung (engl.: Pulsed Laser Deposition) (PLD) von ITO-Filmen erreicht [23]. ITO besitzt eine Energielücke von 3,75 eV [24], welche im Vergleich zu durch Laserplasma-Abscheidung deponiertem Al-dotiertem ZnO mit 3,55 eV hoch ist [25]. Die Energielücke ist bei beiden Materialien aufgrund der Burstein-Moss-Verschiebung, welche durch den Dotierprozess verursacht wird, erhöht [26, 27], denn undotiertes ZnO besitzt eine Energielücke von 3,3 eV [28]. Ohtomo *et al.* haben gezeigt, dass durch den Einbau von Mg in das ZnO-Gitter die Energielücke auf bis zu 3,99 eV vergrößert werden kann [11]. Obwohl die Löslichkeitsgrenze von Mg im thermodynamischen Gleichgewicht bei 4 mol % liegt, konnten $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Filme mit $x = 0,33$ Mg-Gehalt realisiert werden, ohne dass eine Phasentrennung erfolgte.

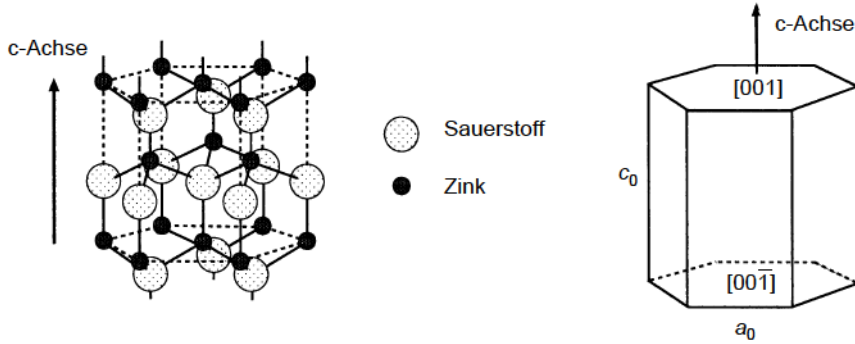


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der hexagonalen Wurtzitstruktur von ZnO nach Heiland *et al.* [30].

2.2 Kristallstruktur von ZnO

Wie fast alle II-VI-Verbindungshalbleiter des Periodensystems kristallisiert ZnO in der hexagonalen Wurtzitstruktur, die der C_{6v} -Raumgruppe angehört. Jedes Zinkatom ist vierfach koordiniert und von vier Sauerstoff (O)-Atomen umgeben. Innerhalb des Kristallgitters bilden die Zn- und die O-Atome die dichteste Kugelpackung mit der Schichtfolge ABAB, wobei A das Zn- und B das O-Atom repräsentiert. ZnO wächst demzufolge polar auf, d. h. die (0001)-Oberfläche ist Zn-terminiert, während die (000 $\bar{1}$)-Oberfläche O-terminiert ist. Demnach besitzt ZnO keine Inversionssymmetrie, sodass es als Piezoelement eingesetzt werden kann [29]. Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Darstellung des hexagonalen Kristallgitters mit den Gitterparametern $a_0 = 3,2495 \text{ \AA}$ und $c_0 = 5,2069 \text{ \AA}$ [31].

Unter Raumtemperatur (RT)-Bedingungen besitzt ZnO eine Dichte von $5,6 \text{ g/cm}^3$ und der Schmelzpunkt liegt bei 1975°C [32].

2.3 Elektrische Eigenschaften von ZnO

Aufgrund der vergleichsweise hohen Energielücke von $3,3 \text{ eV}$ ist intrinsisches ZnO wenig leitfähig. Bei Raumtemperatur liegt die Fermienergie (E_F) für undotiertes ZnO in der Mitte der Bandlücke. Die geringste Ladungsträgerkonzentration für undotiertes ZnO wurde zu $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ berichtet [33].

Durch die extrinsische Dotierung von ZnO mit Elementen aus der dritten Hauptgruppe des Periodensystems können zusätzliche Ladungsträger bereitgestellt werden. Jedes Dotieratom liefert demnach jeweils ein zusätzliches schwach

gebundenes Leitungselektron mit einer Bindungsenergie von beispielsweise 53,0 meV für Al, 54,5 meV für Ga und 63,2 meV für Indium (In) [34]. Durch diese Art von Dotierung konnte die Ladungsträgerdichte im Falle von ZnO:Al auf bis zu $1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ gesteigert werden [35]. Ein spezifischer Widerstand von bis zu $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ wurde durch den RF-Magnetron-Sputterprozess mit Hilfe eines 2 wt. %-Targets erreicht [36].

2.3.1 Dotierung von ZnO

In ZnO kann auf unterschiedliche Weise *n*-Typ-Leitfähigkeit realisiert werden, welche in intrinsische und extrinsische Dotierung unterteilt wird. *p*-Typ-Leitfähigkeit ist dagegen eine Herausforderung [37], da die Dotanden u. a. eine geringe Löslichkeit im ZnO aufweisen oder durch bereits vorhandene Defekte kompensiert werden [38].

Intrinsische Dotierung: ZnO ist bereits unmittelbar nach der Deposition üblicherweise ein *n*-Typ-Halbleiter, da der Wachstumsprozess generell zu einer nicht stöchiometrischen Verbindung führt. Diese zeichnet sich aus durch das Vorhandensein von Sauerstoffvakanz, Zinkzwischengitteratomen sowie Sauerstoffatomen auf Zinkplätzen, bzw. Zinkatomen auf Sauerstoffplätzen [39]. Vakanz und Zwischengitterplätze stellen hierbei die dominierenden Kristalldefekte dar [40]. Diese Kristallbaufehler generieren flache Störstellenniveaus dicht unterhalb der Leitungsbandkante und liefern jeweils zwei zusätzliche Ladungsträger in das Leitungsband [41]. Aufgrund der zweifachen Ladung dieser ionisierten Störstellen, ist die Streuwahrscheinlichkeit, verglichen mit einfach geladenen Dotierelementen wie Al, erhöht.

Extrinsische Dotierung: Diese Art der Dotierung entsteht durch den Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter. Generell werden hierzu Elemente aus der dritten Hauptgruppe des Periodensystems wie Bor, Aluminium, Gallium oder Indium verwendet. Diese besitzen Ionenenergien im Bereich von 50 meV [42]. Aber auch die Dotierung mit Si, einem Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems, wurde erfolgreich realisiert [43]. B-Dotierung findet vorwiegend bei der Niederdruck-Gasphasenabscheidung (engl. Low-Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD)) Verwendung. Hier wird das Dotierelement Bor in Form von Diboran (B_2H_6), d. h. im gasförmigen Zustand bereitgestellt, sodass sich die Dotierkonzentration leicht durch den Gasfluss während der Deposition regeln lässt [44].

2.3.2 Elektrischer Transport in Halbleitern

ZnO als polykristallines Material besitzt zahlreiche Kristalldefekte, welche einen limitierenden Einfluss auf den elektrischen Transport der Ladungsträger haben. Die Streuung an neutralen und geladenen Punktdefekten, an Versetzungen, Korngrenzen, Phononen, oder die Streuung, welche durch die fehlende Inversionssymmetrie hervorgerufen wird, sind die wesentlichen limitierenden Faktoren im polykristallinen Material. Die Streuung an Korngrenzen ist der limitierende Faktor insbesondere für Ladungsträgerkonzentrationen unterhalb von 10^{19} cm^{-3} . Sobald die Ladungsträgerkonzentration den Wert von 10^{19} cm^{-3} übersteigt, stellt die Streuung an geladenen Punktdefekten wiederum den limitierenden Faktor dar. Eine detaillierte Zusammenfassung dieser Streumechanismen bietet das Übersichtskapitel von Ellmer [42]. All diese Streumechanismen werden mit Hilfe der Matthiesenschen Regel zusammengefasst.

$$\frac{1}{\mu_{\text{ges}}} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (2.1)$$

Korngrenzenstreuung: Polykristallines ZnO zeichnet sich durch das Vorhandensein von einer Vielzahl an Kristalliten aus, welche durch Korngrenzen voneinander getrennt sind. Diese Kristallite können unterschiedliche Größen aufweisen, sowohl in lateraler als auch in vertikaler Richtung. Der Ladungstransport wird durch Streuung an diesen Korngrenzen begrenzt.

Seto [45] beschäftigte sich zuerst mit dieser Art von Streuung, indem er das Streuverhalten in polykristallinen Silizium-Dünnschichten untersuchte. Er entwickelte ein Modell, welches ebenfalls auf polykristalline ZnO-Dünnschichten übertragen werden kann [42]. Er nahm an, dass die Korngrenzen aus unabgesättigten Bindungen bestehen, an die sich Elektronen anlagern können, was zur Herausbildung einer Raumladungszone an den Korngrenzen führt. Für die Ladungsverteilung dieser Raumladungszone nahm er eine Delta-Verteilungsfunktion an. Abbildung 2.2 veranschaulicht dieses Modell für eine gegebene Defektdichte an der Korngrenze (n_t). Wie anhand der schematischen Darstellung in Abb. 2.2 gezeigt, kann das Elektron sich zum einen, klassisch betrachtet, durch thermionische Emission (TE) über die Korngrenze hinweg fortbewegen. Für sehr hohe Ladungsträgerkonzentrationen in den Körnern ist die Raumladungszone sehr schmal, sodass auch das Tunneln (T) durch eine Korngrenze hindurch möglich ist.

Seto vernachlässigt Tunnelprozesse und betrachtet lediglich die thermionische Emission über Korngrenzenbarrieren hinweg. Damit erhält man für die Beweglichkeit an Korngrenzen [45]:

$$\mu_{\text{GB}} = \mu_0 \exp \left(\frac{-\Phi_b}{kT} \right), \quad (2.2)$$

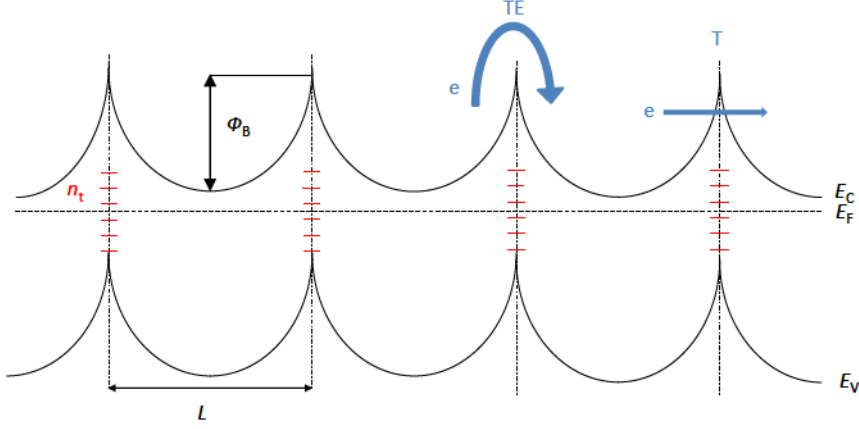


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Energiebanddiagramms in einem polykristallinen Material für Körner mit identischer Korngröße L , Ladungsträgerkonzentration n , Defektdichte an der Korngrenze n_t und energetischer Barrierenhöhe Φ_b nach Ellmer [42]. Das Elektron hat zwei Möglichkeiten eine Korngrenze zu durchqueren; einerseits durch einen Tunnelprozess (T) durch eine hindurch, bzw. durch thermionische Emission (TE) über eine Korngrenze hinweg.

wobei Φ_b die Barrierenhöhe an der Korngrenze, k die Boltzmannkonstante und T die Proben temperatur darstellen. μ_0 wird als die Beweglichkeit innerhalb eines Korns betrachtet:

$$\mu_0 = \left(\frac{eL}{2\pi m_e^* kT} \right). \quad (2.3)$$

m_e^* bezeichnet die effektive Masse und L beschreibt die Korngröße.

Abhängig von der Ladungsträgerkonzentration, werden zwei Grenzfälle für die Defektdichte angenommen:

$$\Phi_b = \begin{cases} \frac{e^2 n_t^2}{8\epsilon_r \epsilon_0 n} & \text{für } Ln > n_t \\ \frac{e^2 L^2}{8\epsilon_r \epsilon_0} & \text{für } Ln < n_t, \end{cases} \quad (2.4)$$

wobei e die Elementarladung, n_t die Defektdichte an der Korngrenze, $\epsilon\epsilon_0$ die statische Dielektrizitätskonstante, n die Ladungsträgerkonzentration im Korn

und L die Korngröße sind.

Für $Ln > n_t$ sind die Fehlstellen an der Korngrenze nur teilweise mit Ladungsträgern gefüllt, mit der Folge, dass die Kristallite an Ladungsträgern verarmt sind, wohingegen für $Ln < n_t$ alle Defekte mit Ladungsträgern gefüllt sind.

Ionisierte Störstellenstreuung: Darunter versteht man die Streuung an geladenen Störstellen, welche vorwiegend durch den Dotierprozess hervorgerufen wird. Die Dotieratome bilden ein Coulomb-Potential, welches als Streuzentrum für die beweglichen Ladungsträger dient. Bei einer Dotierkonzentration von mehr als 10^{20} cm^{-3} handelt es sich um einen entarteten Halbleiter. Brooks, Herring [46] und Dingle [47] haben die Beweglichkeit an ionisierten Störstellen mit Hilfe einer Abschirmfunktion beschrieben

$$\mu_{ii}^{\text{BHD}} = \frac{3(\epsilon_r \epsilon_0 \hbar^3)}{Z^2 m_e^* e^2} \frac{n}{N_i} \frac{1}{F_{ii}^{\text{BHD}}}, \quad (2.5)$$

F_{ii}^{BHD} stellt die Abschirmfunktion dar und beschreibt die Abschirmung des Coulomb-Potentials am Streuzentrum

$$F_{ii}^{\text{BHD}} = \ln(1 + \zeta) - \frac{\zeta}{1 + \zeta} \quad \text{und} \quad \zeta = (3\pi^2)^{1/3} \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \hbar^2 n^{1/3}}{m_e^* e^2}. \quad (2.6)$$

n beschreibt die Ladungsträgerkonzentration, N_i die Dichte der ionisierten Störstellen und Z deren Ladung. Für die Dotierung mit Al oder Ga gilt $Z = 1$.

Eine Erweiterung dieser Formulierung wurde durch Pisarkiewicz *et al.* [48] vollzogen. Er nimmt an, dass das Leitungsband einem nichtparabolischen Verlauf folgt und setzt für die Energie der Elektronen im Leitungsband folgenden Ansatz an

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0^*} = E + \beta E^2. \quad (2.7)$$

m_0^* ist die effektive Masse an der Leitungsbandkante und β beschreibt die Nichtparabolizität des Leitungsbandes. Die Abschirm-Funktion nimmt dann die folgende Form an

$$F_{ii}^{\text{BHD}} = \left[1 + \frac{4\zeta_{\text{np}}}{\zeta} \left(1 - \frac{\zeta_{\text{np}}}{8} \right) \right] \ln(1 + \zeta) - \frac{\zeta}{1 + \zeta} - 2\zeta \left(1 - \frac{5\zeta_{\text{np}}}{16} \right), \quad (2.8)$$

mit dem zusätzlichen Parameter

$$\zeta_{\text{np}} = 1 - \frac{m_0^*}{m_e^*}. \quad (2.9)$$

Da die Messung der Beweglichkeiten in realen Kristallen zu Ergebnissen führte,

2.3 Elektrische Eigenschaften von ZnO

Tabelle 2.1: Fit-Parameter für die Beschreibung des elektrischen Transports in ZnO nach Masetti *et al.* [49] und Ellmer [35], entnommen aus [50].

Fit-Parameter	ZnO
m_e^*/m_e	0,28
ϵ_∞	8,7
$\mu_{\max}$ [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	210
$\mu_{\min}$ [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	55
μ_1 [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	50
$n_{\text{ref},1}$ [10^{17} cm^{-3}]	4
$n_{\text{ref},2}$ [10^{20} cm^{-3}]	6
α_1	1
α_2	2

die weit unterhalb dieser Begrenzung zu finden waren, modifizierte Ellmer [35] die Streuung an ionisierten Störstellen mit Hilfe des empirischen Fit-Ansatzes von Masetti *et al.* [49], welcher ursprünglich für die Beschreibung der Beweglichkeit im Silizium angewandt wurde und zusätzlich die Clusterbildung von Dotanden berücksichtigt

$$\mu^{\text{Ma, Ellm}} = \mu_{\min} + \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{1 + (n/n_{\text{ref},1})^{\alpha_1}} - \frac{\mu_1}{1 + (n_{\text{ref},2}/n)^{\alpha_2}}. \quad (2.10)$$

Dabei sind $\mu_{\min}$ die Beweglichkeit, hervorgerufen durch ionisierte Störstellen, $\mu_{\max}$ die Beweglichkeit, die durch Gittereinflüsse bei geringen Ladungsträgerkonzentrationen resultiert und $\mu_{\max} - \mu_1$ die Beweglichkeit, welche bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen zur Clusterbildung von Dotanden führt. Tabelle 2.1 listet die Fit-Parameter für dotierte ZnO-Einkristalle auf, die aus der Anpassung der theoretischen Regressionskurven an die experimentellen Daten resultieren.

Gitterstreuung: ZnO ist ein polarer Halbleiter und die Bindung im ZnO besteht zu 50 %- 60 % aus ionischem Anteil [51], mit der Folge, dass Gitterschwingungen, sog. polare optische Phononen, elektrische Felder erzeugen, welche mit den Ladungsträgern wechselwirken. Für die Messung unter Raumtemperaturbedingungen wird angenommen, dass die Beweglichkeit bei diesem Streuprozess konstant ist, so dass für den Streuprozess am Gitter nach Ellmer [35] gilt $\mu^{\text{LS}} = 210\text{ cm}^2/\text{Vs}$.

2.3.3 Der Hall-Effekt

Der Hall-Effekt erlaubt die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration, so dass mit Hilfe des Widerstands und der Schichtdicke der Probe letztendlich auf die Beweglichkeit der Ladungsträger geschlossen werden kann. Eine ausführliche Beschreibung dieses Phänomens findet sich in einschlägigen Lehrbüchern [52, 53]. Ausgangspunkt ist die Lorentzkraft $\mathbf{F}_L$, welche besagt, dass ein Elektron mit der Ladung e während seiner Bewegung mit der Geschwindigkeit $\mathbf{v}$ durch ein magnetisches Feld $\mathbf{B}$ eine Kraft $\mathbf{F}_L$ senkrecht zu seiner Bewegungsrichtung erfährt, gemäß

$$\mathbf{F}_L = e(\mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (2.11)$$

Befindet sich ein Halbleiter in einem magnetischen Feld $\mathbf{B}$, mit $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ und wird senkrecht dazu ein Strom mit der Stromdichte j_x aufgeprägt, welcher durch den Halbleiter in x-Richtung fließt, so wird in Richtung der y-Achse ein elektrisches Feld $\mathbf{E}$ gemessen. Dieses entsteht dadurch, dass sich Elektronen solange an einer Seite des Halbleiters ansammeln, bis diese die Lorentz-Kraft kompensieren. Dieses Feld ist proportional zur Stromdichte j_x und zum magnetischen Feld B_z

$$E_y = R_H j_x B_z, \quad (2.12)$$

mit der Hall-Konstanten R_H . Für eine quaderförmige Probe mit der Dicke d und der Breite b ergibt sich für die Stromstärke $I_x = j_x b d$ und für die Hall-Spannung $U_y = E_y b$, so dass sich der Hall-Koeffizient folgendermaßen quantifizieren lässt

$$R_H = \frac{U_y d}{I_x B_z}. \quad (2.13)$$

Solange das elektrische Feld die Lorentzkraft kompensiert, herrscht das Gleichgewicht

$$e B_z v_x = e E_y, \quad (2.14)$$

so dass für den Hall-Koeffizienten folgt

$$R_H = -\frac{1}{en}. \quad (2.15)$$

n ist dabei die Ladungsträgerkonzentration und e die Elementarladung. Hall-Effekt-Messungen werden generell mit punktförmigen Kontakten auf der Probe, unter Zuhilfenahme der van der Pauw-Geometrie, durchgeführt [54]. Dabei kann die zu messende Probe beliebig geformt sein. Aus der Hall-Leitfähigkeit σ_H lässt sich letztendlich die Hall-Beweglichkeit und der spezifische Widerstand (ρ) berechnen

$$\sigma_H = ne\mu_H = \frac{1}{\rho}. \quad (2.16)$$

2.4 Optische Eigenschaften von ZnO

TCOs zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass sie eine hohe Transparenz von über 80% im sichtbaren Spektralbereich besitzen. Die hohe optische Energielücke, die je nach Dotierkonzentration einen Wert von $E_g \geq 3,2$ eV annehmen kann, bietet eine hohe Transparenz für einen breiten Spektralbereich, vom sichtbaren bis in das nahe Infrarot (NIR).

Abbildung 2.3 zeigt einen typischen Transmissions (T)- und Reflexionsverlauf (R) in Abhängigkeit von der Wellenlänge für einen in Jülich als Standard verwendeten Frontkontakt für Dünnschichtsolarzellen [55]. Die Absorption berechnet sich durch $A = 1 - T - R$ und ist ebenfalls in diesem Graphen aufgetragen. Tabelle 2.2 listet die für diesen Frontkontakt gemessenen Parameter wie die Filmschichtdicke (d), den Flächenwiderstand ($R_{\square}$), die Ladungsträgerkonzentration (n), die Hall-Beweglichkeit (μ_H) sowie die aus Absorptionsmessungen bestimmte Energielücke (E_g) auf. Diese Spektren, sowie die in der Tabelle aufgelisteten Daten werden in der vorliegenden Arbeit als Referenzwerte an gegebener Stelle herangezogen.

Die optischen Spektren lassen sich in drei verschiedene Bereiche unterteilen:

Bereich I: Dieser Bereich wird als kurzwelliger Spektralbereich bezeichnet. Hier ist die Absorption maximal, da die einfallenden Photonen genügend Energie besit-

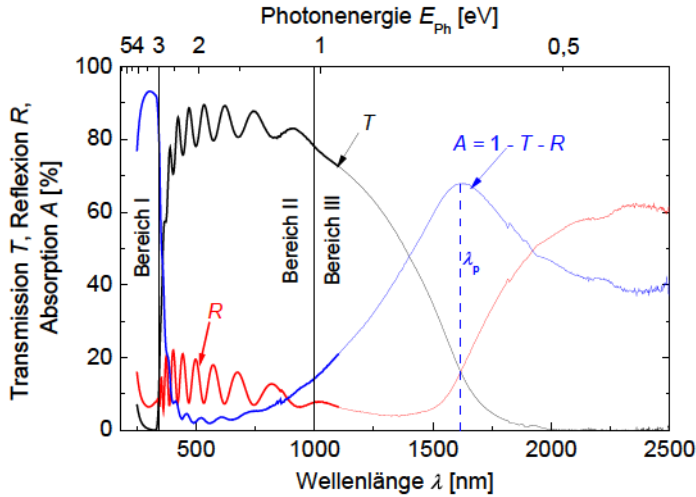


Abbildung 2.3: Optische Eigenschaften von dotiertem ZnO. Transmission, Reflexion und Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge eines 1,2 μm dicken ZnO:Al-Films, deponiert auf Glas. Die Kurven sind in drei Bereiche unterteilt, welche im Text näher erläutert werden.

2 Physikalische und technologische Grundlagen

Tabelle 2.2: Kennwerte eines in Jülich verwendeten Std. ZnO:Al-Frontkontakts.

d [nm]	$R_{\square}$ [$\Omega_{\square}$]	n [$\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$]	μ_{H} [cm^2/Vs]	E_{g} [eV]
≈ 800	$\approx 3,3$	5,0	49	3,64

zen, um die Elektronen aus dem Valenzband durch Fundamentalanregung, über die Bandlücke hinweg, in das Leitungsband zu befördern. Die Reflexion wird im Wesentlichen durch das Glassubstrat verursacht, welches, aufgrund der Brechungsindexdifferenz zwischen Luft-Glas und Glas-TCO ungefähr 8 % des Lichtes reflektiert. Die Transmission ist in diesem Bereich nahezu Null.

Bestimmung der optischen Energielücke: Der Absorptionskoeffizient (α), bestimmt aus Absorptionsmessungen, wird herangezogen, um die optische Energielücke zu bestimmen. Diese hängt gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz auf folgende Weise vom Transmissions- und Reflexionsvermögen ab [56]:

$$\alpha \sim -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{T}{1-R} \right). \quad (2.17)$$

Dabei beschreibt d die Schichtdicke des Films. Der Absorptionskoeffizient eines Halbleiters mit direkter Energielücke und nahe an der Absorptionskante ist gegeben durch:

$$\alpha h\nu = D(h\nu - E_{\text{g}})^{\frac{1}{2}}, \quad (2.18)$$

mit der Photonenenergie $h\nu$ und einer energieunabhängigen Proportionalitätskonstanten D . Das Auftragen von $(\alpha h\nu)^2$ gegen die Photonenenergie $h\nu$ und lineare Interpolation auf $(\alpha h\nu)^2 = 0$ liefert E_{g} .

Vergrößerung der optischen Energielücke: Steigt die Ladungsträgerkonzentration im Halbleiter an, so verschiebt sich die Transmissionskante zu kleineren Wellenlängen. Dieser Effekt wird als Burstein-Moss-Verschiebung bezeichnet [26, 27]. Wird der Halbleiter bis zur Entartung dotiert, verschiebt sich das Fermi-Niveau bis oberhalb der Leitungsbandkante. Die Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus sind bei $T = 0\text{K}$ nahezu vollständig besetzt. Aufgrund des Pauli-Prinzips ist die Besetzung dieser Zustände durch nachfolgend angeregte Elektronen nicht mehr möglich. Auch können nur Zustände mit gleichem $\mathbf{k}$ -Vektor besetzt werden. Folglich können diese Elektronen Zustände nur oberhalb der schon besetzten Zustände okkupieren (siehe Abbildung 2.4 b)). Für diese Anregung benötigen die Elektronen hingegen eine zusätzliche Energie, diese berechnet sich durch

$$E_{\text{g}}^{\text{BM}} = \frac{h^2}{8m_{\text{e}}^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \quad (2.19)$$

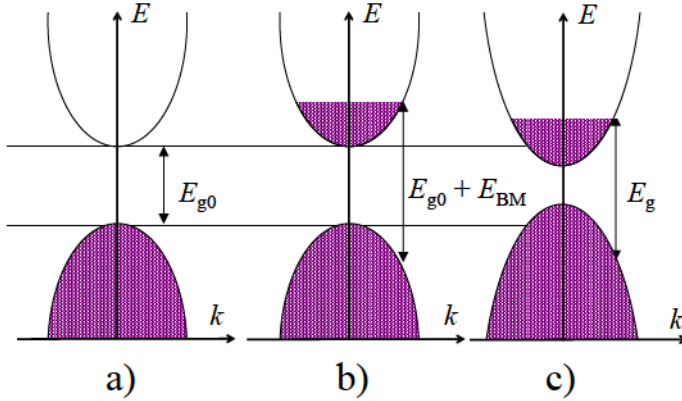


Abbildung 2.4: Veranschaulichung der Verschiebung der Absorptionskante für eine parabolische Bandstruktur im reziproken-Raum. (a) undotiertes stöchiometrisches Metalloxid, (b) bis zur Entartung dotierter Halbleiter mit Burstein-Moss-Verschiebung und (c) Verkleinerung der optischen Bandlücke durch Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten.

und ist abhängig von der Ladungsträgerkonzentration n . Als zusätzliche Parameter gehen die effektive Masse des Elektrons (m_e^*) im Leitungsband $m_e^*/m_e = 0,28$ und das Plancksche Wirkungsquantum $\hbar$ in diese Verschiebung ein.

Verkleinerung der optischen Energielücke: Sind Vielteilcheneffekte von Bedeutung (Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen bzw. Ionen) oder werden die Ladungsträger an ionisierten Störstellen gestreut, so führt dies zu einer Verringerung der optischen Energielücke [57].

Abbildung 2.4 c) veranschaulicht das Zusammenwirken beider hier genannter Effekte auf die Energielücke. Ein experimenteller Nachweis dieser Effekte wurde für Al-dotiertes ZnO beispielsweise von Minami *et al.* durchgeführt [36].

Bereich II: Dieser Bereich deckt den größten Teil des sichtbaren Spektralbereichs ab. Hier steigt die Transmission sprunghaft auf über 80 % an, da die Photonenenergie nicht ausreicht, um die Elektronen durch Fundamentalabsorption anzuregen. Die Transmission ist in einem Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 1000 nm auf einem hohen Wert oberhalb von 80 %. Den Spek-

2 Physikalische und technologische Grundlagen

trallinien sind Fabry-Perot-Interferenzen überlagert, welche durch mehrmalige Reflexion des Lichtes an Vorder- und Rückseite der TCO-Schicht verursacht werden.

Bereich III: Dieser Bereich deckt den wesentlichen Teil des NIR ab. Mit steigender Wellenlänge nimmt die Transmission ab und die Absorption zu, bis diese ein Maximum bei ungefähr **1620 nm** erreicht und für größere Wellenlängen wieder abfällt. Der Anstieg in der Absorption hat die Ursache, dass die im Material befindlichen Ladungsträger zunehmend der Frequenz des Lichtes folgen können, dessen Energie aufnehmen und zu Oszillationsbewegungen angeregt werden. Das Maximum wird als Plasmawellenlänge (λ_p) bezeichnet. Bei dieser Wellenlänge stehen die Ladungsträger in Resonanz mit der externen Strahlung. Aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration von ($\geq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) verhalten sich die Elektronen ähnlich wie ein freies Elektronengas in Metallen und können durch die klassische Drude-Theorie beschrieben werden [58].

In dieser Theorie wird die Bewegung eines Elektrons mit Hilfe der gedämpften harmonischen Schwingung beschrieben, wobei Licht mit der Energie $E = \hbar\omega$ auf die Elektronen eingestrahlt wird, welche wiederum zu Oszillationsbewegungen der Form $E(t) = E_0 \exp(-\omega t)$ mit der Kreisfrequenz (ω) angeregt werden. Für die homogene Auslenkung x eines Elektronengases gegen die Ionenrümpfe mit einer Elektronenkonzentration n und für die effektive Masse des Elektrons im Leitungsband $m_e^* / m_e = 0,28 (m_e^*)$ gilt, wird die folgende Bewegungsgleichung angenommen:

$$nm_e^* \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} = -neE. \quad (2.20)$$

Die Dämpfungskonstante γ ist mit der Leitfähigkeit (σ) durch $\sigma = n^2e^2/\gamma$ verknüpft, so dass sich ergibt:

$$nm_e^* \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{n^2e^2}{\sigma} \frac{dx}{dt} = -neE. \quad (2.21)$$

Nach einer Fouriertransformation folgt:

$$\left(-nm_e^*\omega^2 - i \frac{n^2e^2}{\sigma(\omega)} \omega \right) x(\omega) = -neE(\omega). \quad (2.22)$$

Die Leitfähigkeit ist demnach eine Funktion der Frequenz. Die Verschiebung kann als eine Polarisierung der Ionenrümpfe beschrieben werden

$$P(\omega) = -enx(\omega), \quad (2.23)$$

2.5 Vorteile von ZnO:Ga gegenüber ZnO:Al

so dass für die dielektrische Funktion folgt

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \frac{\omega_p^2 \epsilon_0}{\sigma(\omega)} \omega}, \quad (2.24)$$

mit der von der Ladungsträgerkonzentration abhängigen Plasmafrequenz (ω_p)

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m_e^* \epsilon_0}. \quad (2.25)$$

Setzt man für $\gamma = nm_e^*/\tau$, wobei τ als mittlere Streuzeit bezeichnet wird, so folgt für die Beweglichkeit der Ladungsträger,

$$\mu = \frac{e\tau}{m_e^*}. \quad (2.26)$$

Die Beweglichkeit kann demnach durch eine Erhöhung der mittleren Streuzeit τ bzw. durch die Reduktion der effektiven Masse erhöht werden [59].

2.5 Vorteile von ZnO:Ga gegenüber ZnO:Al

Extrinsische Dotierung und damit n-Leitfähigkeit von ZnO wird üblicherweise durch den Einbau von Elementen aus der dritten Hauptgruppe des Periodensystems realisiert. Hohe Beweglichkeiten von bis zu $47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wurden für das Dotieren mit In mit Hilfe des Magnetron-Sputterns berichtet [60]. Jedoch ist In ein in der Erdkruste selten vorkommendes Material, so dass Bauelemente, die In enthalten, kostenintensiv in der Herstellung sind. Eine Alternative ist die Dotierung mit Ga. Der Ionenradius von Ga ist mit $0,47 \text{ \AA}$ sehr nahe am Ionenradius vom Zn mit $0,60 \text{ \AA}$. Verglichen mit dem Ionenradius von Al mit $0,39 \text{ \AA}$ sollte die Dotierung mit Ga zu geringerer Gitterverspannung führen, als dies für Al-Dotierung der Fall ist [61]. Dies hat zur Folge, dass die Schichten bessere Kristallinität aufweisen, und demzufolge eine Verbesserung in der Beweglichkeit zu erwarten ist. Zudem ist die Bildungsenthalpie von β -Gallium(III)-Oxid (Ga_2O_3) mit -1091 kJ/mol weitaus höher als für Aluminiumoxid (Al_2O_3) mit -1676 kJ/mol [62]. Somit ist zu erwarten, dass die Bildung von Ga-Suboxiden an Korngrenzen im ZnO sogar für sehr hohe Ga-Konzentrationen weniger wahrscheinlich ist.

2.6 ZnMgO

Aufgrund seiner hohen Energielücke von $> 4 \text{ eV}$ ist Fluor-dotiertes Zinn-oxid (SnO:F) bis in den kurzwelligen Spektralbereich hinein hochtransparent [7]. Es wäre wünschenswert diese Transparenz auch für das ZnO zu realisieren, da erhebliches Potential im kurzwelligen Spektralbereich für die Lichteinkopplung in der Solarzelle geweckt werden kann.

Magnesiumoxid (MgO) besitzt unter Raumtemperaturbedingungen eine Energielücke von $7,8 \text{ eV}$. Diesbezüglich kann der Einbau von Mg in das Kristallgitter von ZnO zu einer Aufweitung der Energielücke führen. Im thermodynamischen Gleichgewicht kristallisiert MgO in der kubischen Kristallphase. Die thermodynamische Löslichkeitsgrenze von Mg in der Wurtzitphase wurde zu $x = 0,04$ berichtet [63], da oberhalb dieser Konzentration die Phasentrennung von der hexagonalen in die kubische Phase beginnt. Hohe Energiedichten beim PLD-Prozess hingegen ermöglichen ein Schichtwachstum oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts, so dass metastabile Kristallstrukturen hergestellt werden können. Ohtomo *et al.* [11] gelang es, eine Aufweitung der Energielücke von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ auf bis zu 4 eV bei einer Magnesiumkonzentration von $x = 0,33$ mittels der PLD zu realisieren. Eine andere Möglichkeit die Energielücke von ZnO zu verändern, bietet das Legieren von ZnO mit Cadmium. Hierdurch konnte die Energielücke auf bis zu $2,99 \text{ eV}$ bei einer Cadmiumkonzentration von $x = 0,7$ verkleinert werden [64].

Durch die Vergrößerung der Energielücke erhofft man sich den Frontkontakt für das ultraviolette Licht transparenter zu machen. Dies hat zur Folge, dass ein breiteres Sonnenspektrum effektiv in der Solarzelle eingekoppelt werden kann [56, 65]. Im Abschn. 5.1 wird eine theoretische Betrachtung vollzogen, welcher Stromgewinn durch den Einsatz eines $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Frontkontakts in einer mikrokristallinen Solarzelle zu erwarten wäre. Einen guten Überblick über die derzeitige $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Forschung mit Hilfe der PLD-Technologie bietet der Übersichtsartikel von Ohtomo *et al.* [66].

Das Dotieren von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Filmen wurde bereits in diversen Studien realisiert. Cohen *et al.* [12] konnte die optische Energielücke mit steigender Mg-Konzentration für Al- und In-Dotierung mit Hilfe des Magnetron-Sputterprozesses kontinuierlich erhöhen. Andererseits konnten Maejima *et al.* [14] bei Ga- und Al-dotierten $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Filmen hingegen keine signifikante Veränderung in der optischen Energielücke bis zu einer Mg-Konzentration von $x = 0,24$ beobachten. Vielmehr verblieb diese auf einem konstanten und hohen Wert, d. h. das Mg kompensierte teilweise die Burstein-Moss-Verschiebung, welche bei hoch dotierten Halbleitern zu einer Aufweitung der Energielücke führt [26, 27] (siehe Abschn. 2.4). Die elektrischen Eigenschaften zeigen dagegen einheitlich eine Degradation mit steigender Mg-Konzentration unabhängig von den Wachstumsbedingungen [14, 56, 67].

In der vorliegenden Arbeit wird somit der Einfluss des Mg auf die elektro-optischen Eigenschaften von ZnO noch einmal eingehend untersucht.

2.7 Herstellung von ZnO-Schichten

Es existieren verschiedene Methoden ZnO-Filme herzustellen wie beispielsweise die chemische Badabscheidung [68], das Magnetron-Kathodenzerstäuben [69], die gepulste Laserabscheidung [70], der Sol-Gel-Prozess [71] sowie die Sprühyrolyse [72].

Für die großflächige Deposition von ZnO-Dünnschichten eignet sich insbesondere das Kathodenzerstäuben (auch Sputtern genannt), wobei das Sputtern sowohl mit Hilfe eines keramischen Targets [73, 74] als auch durch einen Reaktivprozess realisiert werden kann [75, 76]. Die Plasmaanregung für das Kathodenzerstäuben kann entweder durch Gleichstrom (DC) bzw. durch Radiofrequenz (13,56 MHz) (RF)-Anregung erfolgen. Im Folgenden wird das Sputtern näher erläutert, ausführliche Literatur existiert u. a. von Chapman [77] sowie von Frey und Kienel [78]. Abbildung 2.5 zeigt den Aufbau und den Vorgang während der Sputterdeposition anhand einer schematischen Darstellung. Vor dem eigentlichen Sputterprozess wird ein Edelgas, hier Argon (Ar), in die Kammer eingelassen. Bei geeigneten Druckbedingungen wird durch ein elektrisches Feld, welches zwischen den beiden Kathoden anliegt, ein Plasma gezündet. Hierbei handelt es sich um ein sogenanntes kaltes Plasma, da die Anregung der neutralen Gasatome in erster Linie nicht durch Wärme, sondern im Wesentlichen durch energiereiche Photonen

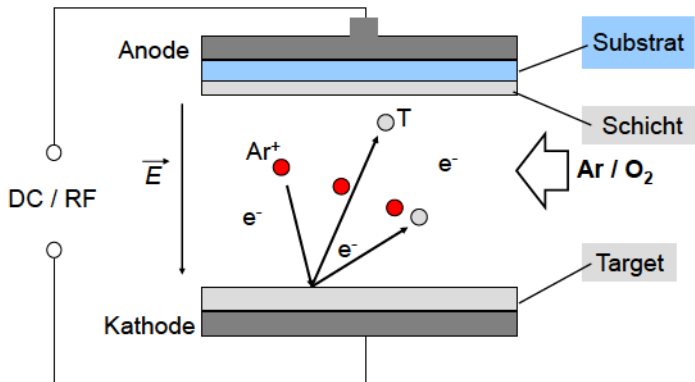


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Sputterprozesses. T = Targetmaterial

2 Physikalische und technologische Grundlagen

und Elektronen verursacht wird [79]. Dieses Feld trennt die Ar-Atome einerseits in Ar^+ -Ionen, welche zur Targetoberfläche beschleunigt werden und andererseits in Elektronen, welche von der Anode angezogen werden. Durch mechanische Stoßprozesse schlagen die auf das Target auftreffenden Ar^+ -Ionen das Targetmaterial (in der Grafik mit "T" bezeichnet) ab, welches wiederum mit seiner aufgeprägten kinetischen Energie von einigen Elektronenvolt Richtung Substrat in Bewegung versetzt wird. Auf der Substratoberfläche schlägt sich nun das abgetragene Material nieder und formt die Schicht.

Auf dem Weg vom Target zur Substratoberfläche können die abgetragenen Partikel wiederum Stöße mit den verbleibenden Ar^+ -Ionen im Plasma verursachen. Damit die Stoßwahrscheinlichkeit weitestgehend minimiert wird, muss die mittlere freie Weglänge der Teilchen möglichst hoch sein. Diese kann größtenteils durch Verringerung des Gasdrucks in der Depositionskammer vergrößert werden. Allerdings kann der Druck nicht beliebig gering gehalten werden, da das Plasma sich durch Ionisationsstöße im Plasma selbst aufrecht erhält. Wird dagegen dem elektrischen Feld $\mathbf{E}$ ein magnetisches Feld $\mathbf{B}$ aufgeprägt, kann die mittlere Weglänge der Teilchen im Plasma aufgrund der Lorentzkraft $\mathbf{F}_L = e(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$ vergrößert werden. Diese Art der Deposition wird als Magnetron-Sputtern bezeichnet und wird durch das Anbringen eines Permanentmagneten hinter der Kathode realisiert, so dass die gesputterten Teilchen mit der Geschwindigkeit $\mathbf{v}$ und Ladung e auf gekrümmte Bahnen gezwungen werden. Aufgrund der vielfach höheren Masse der Argon-Ionen im Vergleich zur Elektronenmasse ($m_{\text{Ar}}/m_e = 7,3 \times 10^4$) ist dieser Effekt auf diese zu vernachlässigen. Für die Elektronen sind, abhängig von der Magnetfeldrichtung, zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Für $\mathbf{B} \parallel \mathbf{E}$ erfahren die Elektronen eine Schraubenbahn mit einer Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu $\mathbf{B}$, welche durch die Zyklotronresonanzfrequenz $\omega_e = eB/m_e$ beschrieben wird. Dadurch verlängert sich der Weg der Elektronen im Dunkelraum, so dass die Ionisationswahrscheinlichkeit erhöht wird.
2. Für $\mathbf{B} \perp \mathbf{E}$ und $\mathbf{B}, \mathbf{E} = \text{const.}$ beschreiben die Elektronen eine Zykloidenbahn in $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ -Richtung. Dies bewirkt eine erhöhte Konzentration von Elektronen auf der Targetoberfläche, so dass die Wahrscheinlichkeit einer Volumenionisation erhöht wird, gleichzeitig reduziert sich dagegen die Wahrscheinlichkeit für die Wandrekombination.

Durch dieses zusätzliche Magnetfeld kann der Depositionsdruck weiter verringert werden, ohne dass die Plasmastabilität beeinträchtigt wird. Einen Nachteil bringt das Magnetron-Sputtern mit sich: Bei Ringmagnetron-Kathoden führt das Magnetron-Sputtern zu einer inhomogenen Abtragung über das Target hinweg. Es bilden sich stattdessen ringförmige Sputtergräben.

DC-Sputterprozess: Im DC-Modus wird zwischen Kathode und Anode eine Gleichspannung angelegt. Bei isolierenden Targets führt der Ionenbeschuss diesbezüglich innerhalb von wenigen Mikrosekunden zu einer Aufladung des Targets. Dies hat zur Folge, dass die Spannung vor der Kathode und damit die Ionenstromdichte drastisch abfallen und das Plasma erlischt. Dieser Prozess ist somit vorwiegend für leitfähige Targets geeignet.

RF-Sputterprozess: Die Aufladung bei isolierenden Targets kann durch Anlegen einer Wechselspannung von **13,56 MHz** unterbunden werden. Bei dieser Frequenz liegt die Spannung einer Polarität jeweils lediglich einen Bruchteil einer Mikrosekunde an den Elektroden an. Während die im Plasma befindlichen Elektronen dem elektrischen Wechselfeld folgen können, ist dies bei den Ionen aufgrund ihrer höheren Masse nicht der Fall. Die Elektronen gelangen in jeder positiven Halbwelle auf das isolierende Target und laden dieses negativ auf. Diese Ladung kann von den wesentlich langsameren Ionen nicht neutralisiert werden was zu einem sogenannten "self biasing" der Kathode führt. Die Oberfläche des Targets bleibt somit stets negativ geladen, was während beider Halbwellen zu einem Ionenstrom auf den Isolator führt. Das RF-Sputtern liefert generell eine geringere Depositionsrates als dies beim DC-Prozess der Fall ist.

2.7.1 Struktur-Zonen-Modell für ZnO

Durch nasschemisches Ätzen von ZnO-Schichten in verdünnter Salzsäure ist es gelungen die Oberfläche der Filme aufzurauen. Diese raue Oberfläche führte zu einer deutlichen Steigerung der Quanteneffizienz (QE) von Solarzellen insbesondere im roten und NIR-Spektralbereich [73, 80]. Die Morphologie dieser geätzten Schichten hängt sehr von den Depositionsparametern während des Wachstums dieser Schichten ab. Ein Modell für die Oberfläche gesputterter Metallfilme wurde bereits von Thornton ausgearbeitet [81, 82]. Kluth *et al.* modifizierte und erweiterte dieses Modell, um die Morphologie von geätzten ZnO-Filmen zu beschreiben. Abbildung 2.6 zeigt dieses dreidimensionale Modell, in dem die Substrat-Temperatur als x-Achse, der Depositionsdruck als y-Achse und die Morphologie der Schichten als dritte Dimension angezeigt sind. Der gestrichelte Pfeil in diesem Graphen zeigt die zunehmende Kompaktheit der Schichten an. Auf der linken Seite sind Rasterelektronenmikroskopie (engl.: Scanning Electron Microscopy) (SEM)-Aufnahmen von ZnO-Filmen direkt nach der Deposition für unterschiedliche Wachstumsbedingungen gezeigt, während die rechte Seite SEM-Aufnahmen von diesen Filmen nach dem Ätzen zeigt.

Eine ausführliche Beschreibung dieses Modells findet sich in der Arbeit von Kluth [79]. Kluth teilte das Strukturzonenmodell in drei Typen auf. Diese werden als Typ A, B und C bezeichnet und im Folgenden erläutert.

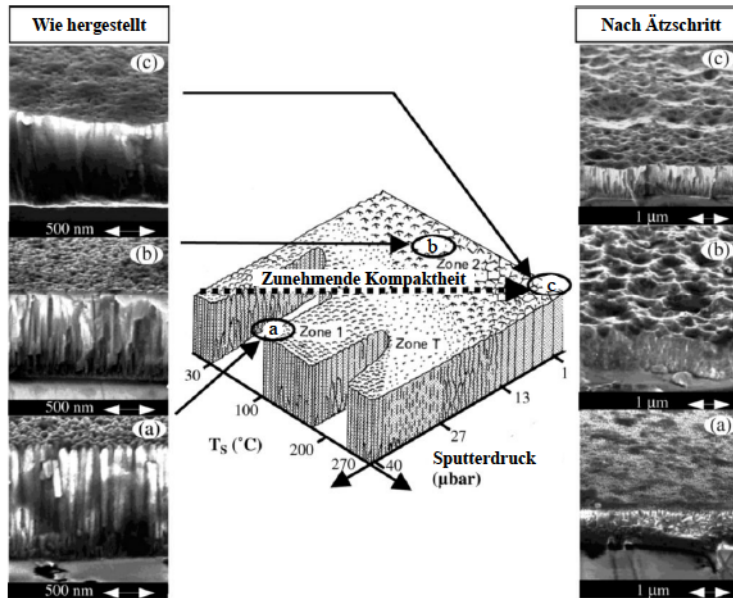


Abbildung 2.6: Modifiziertes Strukturzonenmodell von Kluth *et al.* [32].

Typ A: Diese Oberfläche wird auch als Zone 1 bezeichnet und zeichnet sich dadurch aus, dass die Oberflächentopographie nach dem Ätzen kaum verändert wird. Es findet lediglich ein Schichtabtrag statt, wobei die Ätzrate aufgrund der geringen Dichte dieser Filme vergleichsweise hoch ist. Wie die SEM-Aufnahmen zeigen, verbleibt nach dem Ätzen eine eher poröse Oberfläche.

Typ B: Dieser Oberflächentyp wird auch als Übergangszone T bezeichnet. Nach dem Ätzen zeichnet sich diese Zone durch homogen verteilte Krater mit einer lateralen Größe zwischen 200 nm und 600 nm aus [83].

Typ C: In diesem Bereich werden die Schichten zunehmend kompakter und damit widerstandsfähiger gegenüber einem Ätzangriff. Die Ätzrate ist bei diesen Schichten gering und die Säure kann die Oberfläche nur punktuell angreifen, so dass vergleichsweise große, sich über viele Kristallitsäulen hinweg erstreckende Ätzkrater, mit einer lateralen Ausdehnung von bis zu 1 µm ergeben.

2.7.2 Wachstum von Zinkoxid

Treffen die vom Target zerstäubten Partikel mit einer kinetischen Energie auf der Substratoberfläche auf, können diverse physikalische Prozesse das Schichtwachstum beeinflussen. Diese Prozesse sind in Abb. 2.7 schematisch dargestellt. Drei fundamentale Prozesse treten bei der Kondensation des Partikels auf der Substratoberfläche auf. Zunächst überträgt das einfallende Atom seine kinetische Energie auf das Kristallgitter und wird zu einem lose gebundenen Adatom. Dieses bewegt sich anschließend durch Diffusionsprozesse auf der Oberfläche und gibt seine Energie weiter an das Gitter ab, solange, bis es durch Resputtern oder durch thermische Verdampfung desorbiert wird. Die Oberflächendiffusion hängt u. a. von der Substrattemperatur ab. Am Wahrscheinlichsten ist es für dieses Adatom jedoch einen freien und niederenergetischen Gitterplatz zu finden und dort eingefangen zu werden. Das so eingebaute Atom vermag seinen Platz nun lediglich durch Volumendiffusion zu ändern.

Abschattungseffekte haben im Wesentlichen aus der Oberfläche herausragende Spitzen oder einzelne Kristallite als Ursache. Diese verhindern die Oberflächendiffusion der auf der Substratoberfläche befindlichen Adatome, aber auch Teilchen, welche durch Stoßprozesse unter einem Winkel auf die Substratoberfläche auftreffen, werden daran gehindert in diverse Bereiche zu gelangen (abgeschatteter Bereich).

Eine Schädigung der Schichtoberfläche tritt auf, sofern hoch energetische Teilchen wie z. B. vom Target reflektierte, neutralisierte Ar-Atome oder Sauerstoffionen auf die Oberfläche auftreffen. Weitere Details zu den Prozessen auf einer Substratoberfläche finden sich in der Arbeit von Berginski [18], Hüpkens [84] sowie Kluth [79].

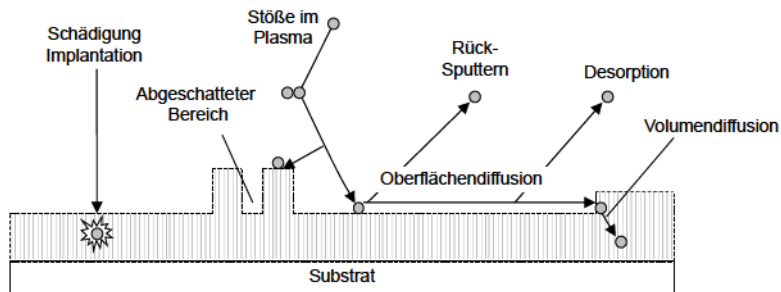


Abbildung 2.7: Wachstumsbestimmende Vorgänge auf der Substratoberfläche während des Sputtervorgangs. Die Pfeile sollen die Pfade der vom Target abgetragenen Partikel darstellen.

2.7.3 Ionen-unterstütztes Sputtern von ZnO

Beim Ionen-unterstützten Sputtern wird neben dem Sputter-Target eine Ionenquelle bereitgestellt, welche einen zusätzlichen Beschuss des Substrats mit niederenergetischen Ionen während des Filmwachstums ermöglicht. Bereits im Jahre 1938 wurde diese Art der Deposition für das Wachstum von Dünnschichten durch Berghaus als Patent angemeldet [85]. Ferner konnte mit Hilfe des zusätzlichen Ionenbeschusses die Kristallorientierung von Titanitrid verändert werden [86]. Kürzlich gelang es Köhl *et al.* durch das Ionenunterstützte Sputtern in einem Reaktivsputterprozess von ZnO:Al-Filmen die Kristallqualität deutlich zu verbessern [15, 16]. Der zusätzliche Ionenbeschuss während der Deposition ermöglicht somit die Herstellung von qualitativ hochwertigen Dünnschichten, ohne das Substrat zusätzlich heizen zu müssen. RT-Deposition von Dünnschichten ist demzufolge möglich, was kosteneffektive Wachstumsprozesse von Solarzellen ermöglicht.

Ätzstudien in verdünnter Salzsäure zeigten, dass diese IBAZ-ZnO:Al-Dünnschichten eine kompaktere Textur aufwiesen, im Vergleich zu Dünnschichten, welche ohne zusätzlichem Ionenbombardement hergestellt wurden [87]. Diese erhöhte Kompaktheit zeichnet sich dadurch aus, dass die geätzten Filme Krater mit einer lateralen Größe von bis zu $3\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen, welche für die Solarzellen vielversprechende Lichtstreuungseigenschaften bedeuten könnten.

2.7.3.1 Verspannung der Schichten

Die Veränderung in der Kristallstruktur von ZnO-Filmen führt in der Regel zu Verspannungen. Diese Verspannungen werden einerseits während des Wachstums induziert oder resultieren durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung zwischen Schicht- und Substratmaterial. Die biaxiale Verspannung für hochtexturierte Dünnschichten ist proportional zur Änderung der c-Achsenlänge [88].

$$\sigma = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \times \epsilon_{\perp}, \quad (2.27)$$

mit

$$\epsilon_{\perp} = \Delta c/c = (c - c_0)/c_0, \quad (2.28)$$

mit den Elastizitätskoeffizienten $C_{11} = 208,8\text{ GPa}$, $C_{12} = 119,7\text{ GPa}$, $C_{33} = 213,8\text{ GPa}$, $C_{13} = 104,2\text{ GPa}$. c_0 ist die Gitterkonstante im unverspannten Zustand.

Positive Spannungen werden als Zugspannungen (tensil) und negative als Druckspannungen (kompressiv) bezeichnet.

Bei metallischen Schichten werden Zugspannungen generell bei Typ 1-Materialien des Strukturzonenmodells von Thornton [89] beobachtet. Filme mit Typ T

(Übergangsbereich)-Morphologie weisen dagegen kompressive Verspannung auf [90]. Im Falle der Typ-1-Materialien wird die Verspannung auf anziehende Kräfte zwischen den Körnern zurückgeführt. Diese Kräfte bewirken eine Ausdehnung der Körner [91]. Bei Typ-T-Materialien wird die Verspannung hingegen durch Zwischengitteratome (Peening-Effekt) und Verunreinigungen verursacht, welche die Kristallite von innen her auseinander drücken.

2.8 Temperaturnachbehandlung

Während die elektrischen Eigenschaften von intrinsischen ZnO-Filmen bei Raumtemperatur- und unter Atmosphärenbedingungen über einen Zeitraum von bis zu zwei Jahren nahezu stabil bleiben [92], verändern sich diese signifikant, sofern die Filme hohen Temperaturen ausgesetzt sind. Minami *et al.* [93] untersuchten das Verhalten von undotierten ZnO-Filmen bei hohen Temperaturen von 400°C im Vakuum, an Luft und in der Umgebung von Inertgasen. Nach der Behandlung unter all diesen Temperbedingungen stellten sie einen Anstieg des Widerstands von einer und bis zu zehn Größenordnungen fest. Takata *et al.* [92] untersuchten dieses Verhalten für Al-dotiertes ZnO. Sie fanden heraus, dass für Filme mit einer Al-Konzentration von mehr als 1 wt.% die elektrischen Eigenschaften eine hohe Stabilität gegenüber hohen Temperaturen von bis zu 400°C im Vakuum und in der Umgebung von Inertgasen aufwiesen. Bei Temperaturen oberhalb von 400°C an Luft, bzw. in Argon-Atmosphärenumgebung oberhalb von 600°C zeigen die Filme hingegen Degradationseffekte [94]. Diese Degradation wird im Wesentlichen auf den in der Temperkammer vorhandenen Sauerstoff zurückgeführt, welcher infolge der Chemisorption an den Korngrenzen zu erhöhtem Streuvermögen für die Ladungsträger führt.

Ähnliches Verhalten wurde durch Berginski *et al.* beobachtet [95]. Ein Anstieg des Schichtwiderstands resultierte, sobald die ZnO:Al-Proben, welche bei hohen Substrattemperaturen deponiert wurden, nach der Deposition unter Vakuumbedingungen einer Temperatur von mehr als 400°C - 500°C ausgesetzt wurden. Zudem zeigte sich in seiner Studie, dass die Ladungsträgerkonzentration bei einer Temperatur von 600°C eine signifikante Abnahme zeigte, während die Beweglichkeit nur marginal abnahm. Als Faustregel hat sich herausgestellt, dass Tempernachbehandlungsprozesse unterhalb der Substrattemperatur die elektro-optischen Eigenschaften der Filme nicht beeinflussen, erst bei höheren Temperaturen sind Änderungen in den Eigenschaften bemerkbar [18]. Zudem zeigte sich, dass der Temperprozess auch einen Einfluss auf die Ätzeigenschaften der Filme besitzt [18], sodass die Ätzdauer von getemperten Filmen entsprechend angepasst werden muss, um eine vergleichbare Morphologie zu erhalten.

2.8.1 Hochtemperaturbehandlung unter einer a-Si:H-Schutzschicht

Um während des Tempervorgangs den Einfluss der umgebenden Atmosphäre auf die behandelnde Schicht zu minimieren, wurde von Ruske *et al.* ein Tempervorgang mit einer Schutzschicht auf der ZnO:Al-Oberfläche entwickelt [20]. Diese Schutzschicht besteht aus amorphem Silizium und besitzt eine Dicke von 40 nm. Mit diesem Verfahren ist es gelungen die Beweglichkeit von $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $67 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zu steigern, ohne dass die Ladungsträgerkonzentration wesentlich verändert wurde. Der Gewinn in der Beweglichkeit wurde im Wesentlichen auf die reduzierte Versetzungs- und Defektdichte nach dem Tempern zurückgeführt, was zu einem verbesserten Elektronentransport führt [20].

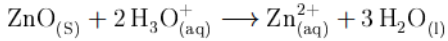
Schichtdickenstudien an ungetemperten ZnO:Al-Proben zeigten, dass die elektrischen Eigenschaften mit steigender Schichtdicke verbessert werden konnten. Ab einer Schichtdicke von 400 nm zeigte sich hingegen eine Sättigung [96, 97]. Das Tempern unter einer Schutzschicht führte zu einer Verschiebung dieser Sättigung zu höheren Beweglichkeitswerten und zu kleineren Widerständen. Die Ladungsträgerkonzentration zeigte keine eindeutige Abhängigkeit hinsichtlich der Temperbehandlung.

Optische Messungen an diesen Schichten förderten zutage, dass die Absorption insbesondere im kurzwelligen Spektralbereich und im NIR merklich abnahm [96], ohne dass die Reflexion sich signifikant änderte. Dies wird einerseits auf eine verringerte Anzahl an Defekten in der Energielücke und andererseits auf die erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit zurückgeführt, welche zu einer Abnahme der Intensität des Absorptionspeaks führt [59].

2.9 Ätzen von ZnO

Um eine verbesserte Lichteinkopplung in der Solarzelle zu ermöglichen, ist es erforderlich den Frontkontakt auf mikroskopischer Ebene zu strukturieren. Ein simpler nass-chemischer Ätzprozess führt für ZnO-Schichten zu einer Aufräumung der Oberfläche, so dass nach dem Ätzen hexagonal geformte Krater verbleiben. Diese haben eine optimale Größe, um das Licht in geeigneter Weise zu streuen. Eine detaillierte Beschreibung des Ätzprozesses für ZnO in Säuren und Basen findet sich in [84].

ZnO ist ein amphoteres Oxid, d. h. es reagiert sowohl mit Laugen als auch mit Säuren. In einer sauren Lösung wie Salzsäure (HCl) findet eine Dissoziation in ein Hydroniumion (H_3O^+) und in ein Chloridion (Cl^-) im Wasser statt. Das Hydroniumion oxidiert das Zinkatom in ZnO und bildet Zinkionen (Zn^{2+}) und Wasser (H_2O). Das Ätzen von ZnO in Salzsäure kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Die entstehenden Chlorkomplexe und das Zn^{2+} -Ion sind hydrolisiert, so dass das Zentralion Zn^{2+} von sechs Liganden (Cl^- und H_2O) umgeben ist. Das Gleichgewicht der Komplexbildung ist stark abhängig von der Temperatur und der Säurekonzentration.

2.10 Solarzellen

Eine Solarzelle ist ein elektrisches Bauelement, welches Licht in elektrische Energie umwandelt. Die gängigsten Solarzellentypen sind monokristalline, polykristalline sowie Dünnschichtsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Material. Das Forschungszentrum Jülich ist spezialisiert auf diese Dünnschichtsolarzellen, welche mittels des PECVD-Verfahrens hergestellt werden. Grundlagen von Solarzellen sind in einschlägiger Fachliteratur ausführlich beschrieben [98–100].

2.10.1 Silizium-Dünnschichtsolarzellen

Eine Dünnschichtsolarzelle kann aus amorphem oder aus mikrokristallinem Siliziummaterial bestehen. Die Deposition dieser Dünnschichtsolarzellen erfolgt durch den PECVD-Prozess. Im Falle von amorphem (griech.: strukturlos) Silizium sind die Atome vierfach gebunden, jedoch besitzen diese keine Nahordnung, da die Bindungslängen und -winkel variieren. Stattdessen existiert eine Fernordnung. Die fehlende Nahordnung erzeugt zusätzliche, mit Elektronen besetzte, Zustände innerhalb der Energielücke. Die unterschiedlichen Bindungslängen und -winkel verursachen Bandausläufer, welche in die verbotene Zone des Energiebänder-Modells hineinragen. Durch diese Unordnung werden die Bloch-Wellen im amorphen Halbleiter gedämpft, und die mittlere freie Weglänge der Elektronen wird herabgesetzt, mit der Konsequenz dass die Erhaltung des Impulses aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation gestört ist. Um einen Band-Band-Übergang zu ermöglichen, findet sich stets ein Phonon, bzw. es wird ein Phonon an das Kristallgitter abgegeben. Amorphes Silizium ist demzufolge ein quasi-direkter Halbleiter mit einer Energielücke von circa 1,7 eV, abhängig vom Wasserstoffgehalt der Schichten [101]. Für die Absorption im kurzwelligen Spektralbereich eignet sich hydrogenisiertes amorphes Silizium (a-Si:H), da es einen hohen Absorptionskoeffizienten in diesem Bereich besitzt. Sehr geringe Schichtdicken von bis zu 400 nm werden somit benötigt, um den wesentlichen Teil des Lichtes zu absorbieren. Die durch den amorphen Kristallzustand bedingten Kristalldefekte werden im Wesentlichen durch H-Atome abgesättigt. Der Wasserstoffgehalt im amorphem Silizium beträgt typischerweise 10 at. %.

2 Physikalische und technologische Grundlagen

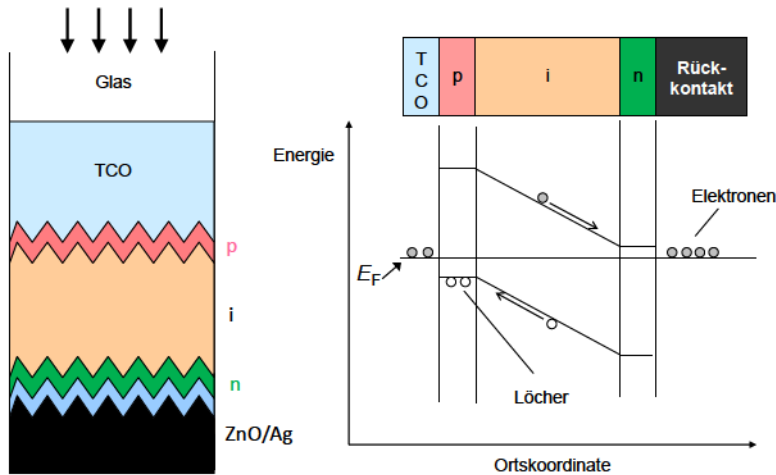


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau und Bandstruktur einer Silizium-Dünnschichtsolarzelle in der pin-Konfiguration. Die auf dem Glassubstrat deponierte Solarzelle besteht aus einem texturierten TCO-Frontkontakt, auf dem eine pin-Siliziumhalbleiterstruktur deponiert wurde. Die Solarzelle schließt ab mit einem Rückreflektor, bestehend aus ZnO und Silber. Das schematische Banddiagramm zeigt die Bandverbiegung in einer pin-Solarzelle sowie die Driftrichtung der erzeugten Ladungsträgerpaare.

Abbildung 2.8 zeigt den schematischen Aufbau sowie das Banddiagramm einer Silizium-Dünnschichtsolarzelle in der pin-Konfiguration.

Wird amorphes Silizium über längere Zeit der Sonnenstrahlung (typischerweise 1000 Stunden) ausgesetzt, so werden die Si-H-Bindungen aufgebrochen und es verbleiben sogenannte "dangling bonds", d. h. lose, ungesättigte Bindungsarme. Dieses als Staebler-Wronski-Effekt [102] bekannte Phänomen kann jedoch bei Temperaturen von 100°C wieder rückgängig gemacht werden [84].

Während amorphes Silizium einen hohen Absorptionskoeffizienten im kurzwelligen Spektralbereich aufweist, absorbiert hydrogenisiertes mikrokristallines Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) verstärkt im langwelligen Bereich. Stapelsolarzellen aus beiden Materialien bieten demzufolge ein ideales Bauelement, um ein breites Sonnenspektrum möglichst effektiv in Strom umzuwandeln [103].

$\mu\text{c-Si:H}$ zeichnet sich dadurch aus, dass es aus einer Mischphase aus kristallinem und amorphem Volumenanteil von Silizium, aus Korngrenzen sowie inneren Hohlräumen besteht. Die Kristallite können einen Durchmesser von wenigen Nanometern bis hin zu mehreren hundert Nanometern besitzen und sind in einer amorphen Siliziummatrix eingebettet [104]. Da das $\mu\text{c-Si:H}$ ein indirekter

Halbleiter mit einer Energielücke, ähnlich dem kristallinen Silizium, von $1,1 \text{ eV}$ ist, benötigt die Anregung eines Elektrons vom Valenz- in das Leitungsband neben einem Photon ein zusätzliches Phonon. Dementsprechend muss die Schicht mit $1,5 \mu\text{m}$ dicker gewählt werden als es bei a-Si:H der Fall ist, um das Sonnenlicht effektiv zu absorbieren.

Nichtsdestotrotz reicht diese Schichtdicke nicht aus um das Licht gänzlich zu absorbieren, weshalb der Frontkontakt zusätzlich aufgeraut werden muss (mit einer Rauigkeit von typischerweise 40 nm bis 150 nm), um dass Licht in der gesamten Absorberschicht zu streuen [105]. Hohe Reflexionsverluste resultieren durch den plasmonischen Effekt zwischen Silizium und dem Silberrückkontakt, aufgrund der hohen Diskrepanz im Brechungsindex von Silizium ($n_{\text{Si}}^* \approx 3,5$) und Silber, weshalb ein ZnO-Rückkontakt mit einem Brechungsindex von $n_{\text{ZnO}}^* \approx 1,8$ zur Brechungsindexanpassung und somit zur Minderung von Reflexionsverlusten eingesetzt wird [106]. Die Reflexion am Silberrückkontakt und die Brechung an der Grenzfläche zwischen Si und ZnO führt zu einer weiteren Streuung, so dass das Licht zwischen Front- und Rückkontakt innerhalb der Absorberschicht hin- und her reflektiert wird und somit den Lichtweg effektiv verlängert. Auch ZnO als Zwischenreflektor zwischen der a-Si:H und $\mu\text{c-Si:H}$ -Absorberzelle kann die effektive Weglänge des Lichtes zusätzlich verlängern [107, 108].

2.10.2 Der PECVD-Prozess

Eine detaillierte Beschreibung des PECVD-Prozesses findet man u. a. in [77] und [78]. Aufgrund der moderaten Substrattemperaturen von unter 250°C erlaubt die PECVD die Deposition von Silizium auf verschiedenartigen Substraten wie Glas oder Plastikfolien. Die Deposition von a-Si:H bzw. $\mu\text{c-Si:H}$ vollzieht sich durch das Aufbrechen der in Form von gasförmigem Silan (SiH_4) vorliegenden Moleküle in einem elektrischen Feld, welches zwischen zwei parallel angeordneten Elektroden anliegt. Für großflächige Depositionen wird üblicherweise eine Anregungsfrequenz von $13,56 \text{ MHz}$ angewandt. Abbildung 2.9 zeigt den schematischen Aufbau einer PECVD-Kammer und die darin ablaufenden Prozesse während der Deposition. Wird SiH_4 in dem Entladungsprozess eingelassen, so entstehen neutrale Moleküle wie SiH , SiH_2 , SiH_3 , Si_2H_6 , H_2 sowie SiH_x -Radikale. Diese können sich danach auf dem Substrat, welches an der Anode angebracht ist, niederlassen und die Schicht formen. Die Eigenschaften der gewachsenen Schichten, insbesondere, ob die Struktur mikrokristallin oder amorph aufwächst, wird durch die Depositionsparameter wie das Silan- zu Wasserstoff-Verhältnis in der Gasphase, die Substrattemperatur, die Entladungsleistung und den Depositionsdruck bestimmt. Einer der wichtigsten Prozessparameter zur Steuerung der Kristallstruktur ist die Silankonzentration (engl.: Silane Concentration) (SC), dies bedeutet das Verhältnis zwischen dem Silangasfluss und dem totalen Gasfluss ($\text{SC} = [\text{SiH}_4]/[\text{SiH}_4 + \text{H}_2]$). Im Allgemeinen führt eine hohe Konzentration an

2 Physikalische und technologische Grundlagen

Wasserstoff im Plasma oder eine hohe Entladungsleistung zu mikrokristallinem Schichtwachstum [109].

Die Dotierung von Si erfolgt durch Hinzugabe von Boron- bzw. Phosphor-haltigen Prozessgasen in die Depositionskammer.

Die Kristallinität der deponierten Silizium-Schichten lässt sich u. a. durch Raman-Messungen feststellen. Hierbei werden Intensitäten der gemessenen Signale zueinander ins Verhältnis gesetzt, welche jeweils einer kristallinen (I_c) bzw. einer amorphen Phase (I_a) zugeordnet werden. Die Raman-Kristallinität X_c^{RS} ergibt sich demnach zu:

$$X_c^{RS} = \frac{I_c}{I_c + I_a}. \quad (2.29)$$

2.10.3 Charakteristische Größen einer Solarzelle

Die Charakterisierung von Solarzellen erfolgt unter Belichtung mit einem Sonnenspektrum nach Durchlaufen von 1,5 Erdatmosphären (AM1,5). Während dieser Beleuchtung wird die durch die Solarzelle fließende, auf die Fläche bezogene, Stromdichte (j) in Abhängigkeit von der Spannung (U) gemessen. Abbildung 2.10 zeigt eine typische Strom-Spannungskennlinie unter Beleuchtung. Einige charakteristische Größen können aus dieser Kennlinie direkt herausgelesen werden. Die Kurzschlussstromdichte (j_{SC}) ist die Stromdichte, wenn keine Spannung an der Solarzelle anliegt ($U=0V$). Diese beschreibt die größte Stromdichte, die eine Solarzelle liefern kann. Die Leerlaufspannung (V_{OC}) drückt das elektrische Poten-

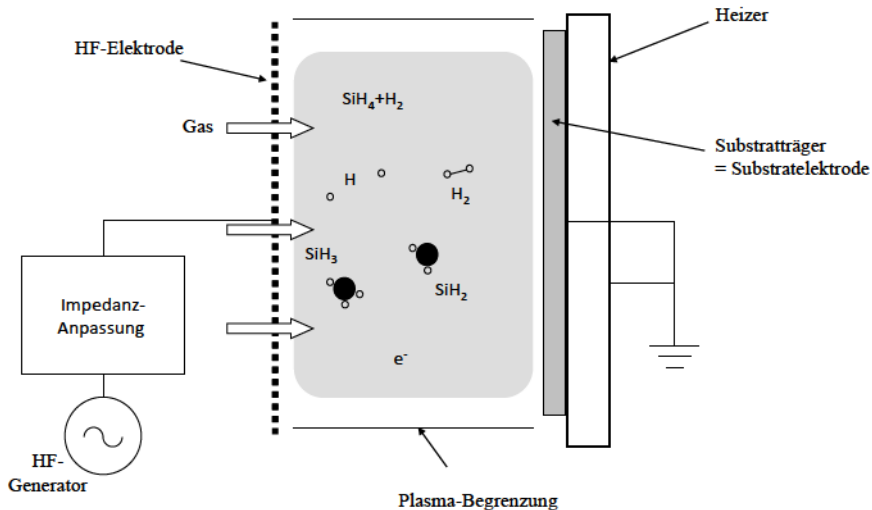


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau und Prozesse beim PECVD-Verfahren.

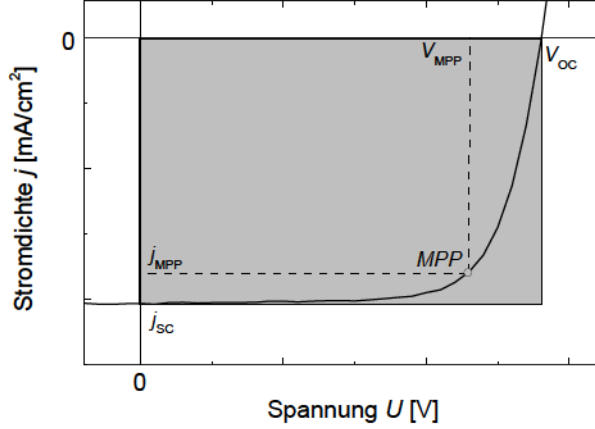


Abbildung 2.10: Typische Kennlinie für die Stromdichte in Abhängigkeit von der Spannung bei AM1,5-Beleuchtung.

tialverhältnis aus, sofern kein Strom durch die Solarzelle fließt. Das Maximum Power Point (*MPP*) ist das Produkt zwischen j_{MPP} und U_{MPP} und gibt den Arbeitspunkt der Solarzelle an, an dem die Leistungsdichte (S) am höchsten ist. Das Verhältnis zwischen der Zelleistungsdichte sowie dem Produkt aus j_{SC} und V_{OC} wird als Füllfaktor (*FF*) bezeichnet. Anschaulich betrachtet gibt dieser das Verhältnis zwischen der Fläche, welche von dem in Abb. 2.10 angedeuteten grauen Rechteck und der Fläche, die von der gestrichelten Linie eingeschlossen wird, an:

$$FF = \frac{j_{MPP} \cdot V_{MPP}}{j_{SC} \cdot V_{OC}}. \quad (2.30)$$

Aus den oben genannten Größen lässt sich der Wirkungsgrad berechnen, welcher das Verhältnis der maximalen aus der Solarzelle gewonnenen elektrischen Leistungsdichte zur eingestrahnten Lichtleistungsdichte wiedergibt:

$$\eta = \frac{S_{MPP}}{S_{Licht}} = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot j_{SC}}{S_{Licht}}. \quad (2.31)$$

Will man die Effizienz wellenlängenabhängig berechnen, bietet sich der spektrale Wirkungsgrad als charakteristische Größe einer Solarzelle an. Die *QE* ist somit das Verhältnis zwischen der Anzahl der für eine gegebene Wellenlänge eingesammelten generierten Elektron-Lochpaare zur Anzahl der eingestrahnten Photonen

$$QE(\lambda) = \frac{N_e(\lambda)}{N_\gamma(\lambda)}. \quad (2.32)$$

2 Physikalische und technologische Grundlagen

Die Kurzschlussstromdichte berechnet sich dann aus dem Produkt zwischen der Elementarladung e , der oben genannten QE und der Photonenflussdichte ($\Phi_\gamma(\lambda)$) des Spektrums, integriert über die Wellenlänge des Spektrums

$$j_{\text{SC}} = e \int QE(\lambda) \Phi_\gamma(\lambda) d\lambda. \quad (2.33)$$

Die Kurzschlussstromdichte kann somit für ein beliebiges Spektrum berechnet werden.

2.10.4 Theoretische Grenzen und Simulationen

Die QE kann auch semi-empirisch berechnet werden. Berginski [18] fasste die Berechnungsmethoden in seiner Arbeit ausführlich zusammen, wobei hier auf die wesentlichen Punkte eingegangen werden soll. Nach Yablonovitch und Cody erhöht sich die Intensität des eingestrahltten Lichtes, wenn es in ein Dielektrikum mit dem Brechungsindex n_1^* eindringt, um den Faktor $2 \cdot (n_1^*)^2$. Folgende vereinfachende Annahmen werden für dieses transparente Medium in Betracht gezogen:

- Der Film mit einer Dicke d wird mit isotroper Schwarzkörperstrahlung aus einem Medium mit Brechungsindex $n_{1,\text{Vakuum}}^* = 1$ heraus bestrahlt
- Die dem Licht zugewandte Seite sei vollständig entspiegelt und die Rückseite ideal reflektierend
- Wellenoptische Effekte werden nicht berücksichtigt, was insbesondere für dicke Filme erfüllt ist

In einem absorbierenden Medium kann die Intensität um einen Faktor 2 erhöht werden, da hier über die Winkelverteilung des Lichtes gemittelt wird. Dies führt letztlich zu einer Absorptions-Steigerung um den Faktor $4 \cdot (n_1^*)^2$ [110, 111].

Dieses Modell wurde von Tiedje *et al.* in der Hinsicht erweitert, dass die Absorption einen geringeren Beitrag liefert ($\alpha \cdot d \ll 1$), als dies durch Yablonovitch und Cody angenommen wurde [112]. Als Lighttrapping-Limit für den Absorptionskoeffizienten α und damit für die Quanteneffizienz ergibt sich nun

$$A_{\text{LT}} = \frac{\alpha}{\alpha + 1/(4(n_1^*)^2 d)}. \quad (2.34)$$

Es gilt $QE_{\text{Tiedje}} = A_{\text{LT}}$ und es wird keinerlei parasitäre Absorption in den verbleibenden Schichten berücksichtigt.

Durch die Erweiterung nach Deckmann *et al.* [113] wurde das idealisierte System abgeschwächt und die in den Annahmen von Yablonovitch und Tiedje vernachlässigte parasitäre Absorption im Frontkontakt (A_F) und die Absorption im Rückkontakt (A_R) mit berücksichtigt. Für pin-Silizium-Dünnschichtsolarzellen

ergibt sich $A_F = A_{F\text{-TCO}} + A_{p\text{-Si}}$ und $A_R = (1 - R_{R\text{-ZnO/Ag}})$, zudem wird lambertsche Lichtstreuung angenommen. Für die theoretische Absorptionswahrscheinlichkeit (F^{enh}) wurde eine unendliche geometrische Reihe für eine Siliziumabsorberschicht mit der Dicke d , dem Brechungsindex n_1^* und dem Absorptionskoeffizienten α angenommen

$$F^{\text{enh}} = \frac{1 - (A_F + A_R) \cdot e^{-2\alpha d} - (1 - A_F - A_R) \cdot e^{-4\alpha d}}{1 - (1 - A_F - A_R) \cdot e^{-4\alpha d} + (1 - A_F - A_R) \cdot (n_1^*)^{-2} \cdot e^{-4\alpha d}}. \quad (2.35)$$

Nur dasjenige Licht, welches in die intrinsische Siliziumschicht gelangt, kann zum Zellstrom beitragen. Auf dem Weg dorthin erleidet es jedoch Verluste, welche durch die Reflektivität des Frontkontakts (R_F) und die Absorption am Frontkontakt (A_F) verursacht werden, so dass sich die Quanteneffizienz nach Deckmann letztendlich zu

$$QE_{\text{Deckmann}} = F^{\text{enh}} \cdot (1 - R_F) \cdot (1 - A_{F\text{-TCO}}) \cdot (1 - A_{p\text{-Si}}) \quad (2.36)$$

berechnet.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Clustertool-Depositionssystem

Im Zusammenhang mit dem Förderkonzept des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit wurde im Forschungszentrum Jülich eine hochkomplexe Cluster-Tool-Plasma-Depositionsanlage installiert¹. Nach erfolgreicher Endabnahme erfolgte die Inbetriebnahme dieses Clustertools am 09. März 2010.

Wie Abb. 3.1 zeigt, besteht das Clustertool-System aus insgesamt neun Kammern, mit der Transferkammer (engl.: Transfer Chamber (TC)) im Zentrum der Anlage. An diese sind, jeweils getrennt durch Vakuumkammerventile, zwei Ladekammern (engl.: Magazine Chamber (MC1 und MC2)) und fünf Depo-

¹Grundlagen und Technologie für die Silizium-Dünnschichtphotovoltaik, Förderkennzeichen: 0327625

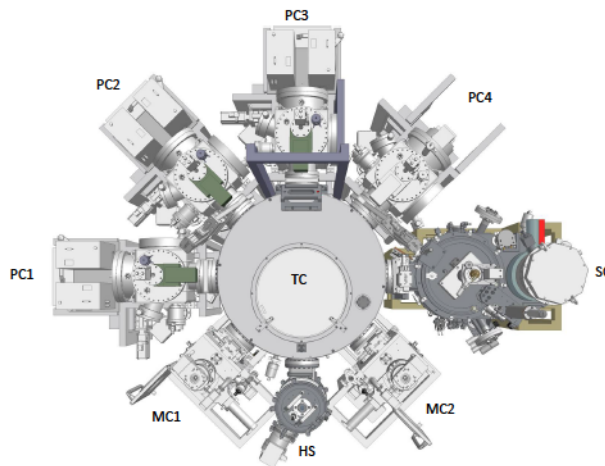


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Cluster-Tool-Depositionssystems (CT II). Für weitere Details, siehe Text (aus: Betriebsanleitung des Clustertool-Depositionssystems *CS 300 PS*, VON ARDENNE Anlagentechnik GmbH).

3 Experimentelle Methoden

sitionskammern angeschlossen. Direkt an die TC, d.h. ohne Separation durch ein Transferventil, ist die Heizerkammer (Heater Station (HS)) angeschlossen, welche im Wesentlichen zum Vorheizen von Substraten dient. Die fünf Depositionskammern bestehen aus drei PECVD-Kammern (engl.: Process Chamber (PC1 bis PC3)), einer Hot-Wire-Kammer (PC4) sowie einer Sputterkammer (engl.: Sputter Chamber (SC)). Der Transfer von einer Kammer zur nächsten wird anhand eines Roboterarmes, welcher sich innerhalb der Transferkammer befindet, vollzogen.

Der wesentliche Vorteil dieser Cluster-Tool-Anlage besteht im Transfer des Substrates von einer Kammer zur Nächsten, ohne dass das Vakuum zwischen zwei Depositionsprozessen unterbrochen werden muss.

Eine detailliertere Beschreibung dieses Depositionssystems ist der Diplomarbeit von Michard zu entnehmen [114].

3.2 Sputterkammer des CT II

Die Sputterkammer ist anhand eines Kammerventils an die Transferkammer angeschlossen. Bild 3.2 zeigt eine schematische Darstellung dieser Kammer im geöffneten Zustand. Gezeigt sind die drei Kathoden (3, 4 und 5), welche jeweils in einem Winkel von 45° zur Substratnormalen im Kammerboden verankert sind.

Während dieser Doktorarbeit wurden verschiedene Targets an den Kathoden montiert, der inverse Sputterrätzer, welcher an der Kathode 3 angebracht ist, wurde dagegen nicht entfernt. Die Targets besitzen einen Durchmesser von **10 cm** und können mit Hilfe eines Schraubengewindes an den Kathoden befestigt werden.

Der wesentliche Vorteil dieser Sputterkammer besteht vor Allem darin, alle Kathoden unabhängig voneinander betreiben zu können. Während Kathode 4 lediglich mit einem DC-Generator betrieben werden kann, ist an der Kathode 5 ein RF-Generator angeschlossen. Mit Hilfe eines Umschalters kann der DC-Generator von Kathode 4 auch auf Kathode 5 angewendet werden. Der inverse Sputterrätzer (*ISE 90*) wird mit einem RF-Generator betrieben.

Alle Kathoden werden durch Targetblenden (2) vor schädlicher Kontamination geschützt, sofern ein weiteres Target in Betrieb ist. Vor jeder Deposition wird ein sogenanntes Vorsputtern ausgeführt. Dies bedeutet, dass die Substratblende (1) auf die Position vor dem Substrat gefahren wird, welcher das Substrat während dieser Zeit abschirmt. Als sinnvoller Erfahrungswert wird für die Vorsputterzeit eine Dauer von **10 min** angesetzt.

In der Mitte dieser drei Kathoden ist die Position des Substrathalters anhand eines blauen Rechtecks illustriert. Dieser Halter kann Substrate bis zu einer Größe von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ aufnehmen. Während der Deposition wird der Substra-

3.2 Sputterkammer des CT II

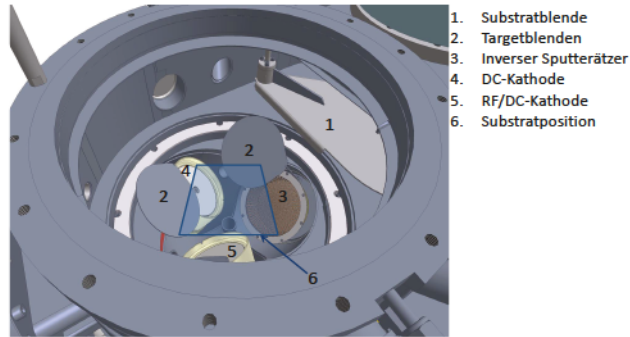


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Sputterkammer des CT II (aus: Betriebsanleitung des Clustertool-Depositionssystems *CS 300 PS*, VON ARDENNE Anlagentechnik GmbH).

thalter mit Hilfe eines Motors in Rotation versetzt, um möglichst homogene Schichteigenschaften zu erhalten. Die niedrigste Rotationsgeschwindigkeit, die diesem Motor aufgebracht werden kann, beträgt 5 U/min.

Oberhalb der Position des Substrates, mit einem Abstand von circa 7 cm zu diesem, ist ein Graphit-Heizer angebracht (hier nicht gezeigt), der eine Substrattemperatur von bis zu 600°C ermöglichen kann.

Diese hohe Substrattemperatur erlaubt es, Dünnschichten nachträglich bei Hochtemperatur unter Vakuumbedingungen zu behandeln. Im Abschnitt 6.5 werden die deponierten Schichten für 17 Stunden bzw. 14 Stunden im Vakuum einer Temperatur von 450°C ausgesetzt, um die Transmission zu verbessern. Der Basisdruck während dieser Behandlung betrug 7×10^{-7} mbar und die Temperbehandlung erfolgte im statischen Modus.

3.2.1 Wachstum von Gallium-dotierten ZnO-Schichten

Die Sputterkammer des CT II bietet die Möglichkeit mindestens zwei Sputtertargets unabhängig voneinander betreiben zu können. Dieses als Ko-Sputtern bezeichnete Verfahren erlaubt es, Gallium-dotiertes ZnO (ZnO:Ga) mit variierender Ga-Konzentration herzustellen. Hierzu wurde ein ZnO-Target mit einer Ga_2O_3 -Konzentration von 2 w/w% und ein intrinsisches Zinkoxid (i-ZnO)-Target der Firma *Kurt J. Lesker* in der Kammer installiert. Die Änderung in der Ga-Konzentration in den Schichten lässt sich demnach durch das gleichzeitige Betreiben beider Sputtertargets und anhand der Variation ihrer jeweiligen Leistung verwirklichen. Abbildung 3.3 zeigt die Abhängigkeit der Depositionsrate für das Wachstum von ZnO- bzw. ZnO:Ga-Filmen bei einer Substrattemperatur

3 Experimentelle Methoden

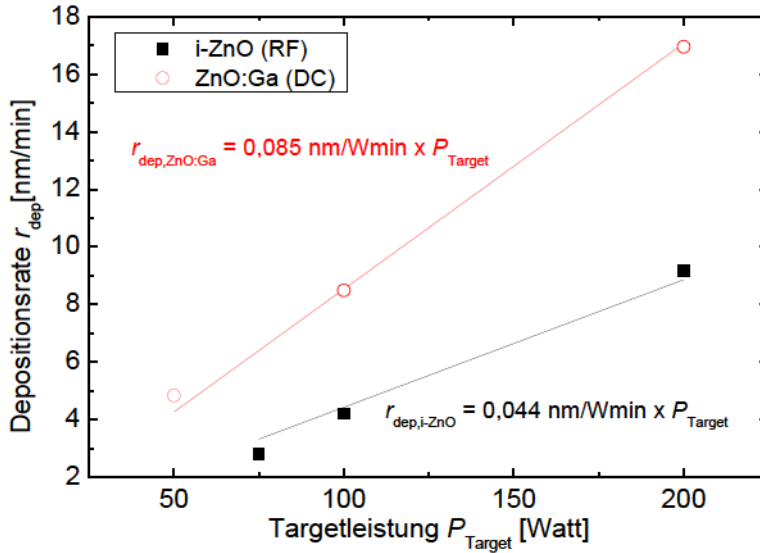


Abbildung 3.3: Depositionsrates in Abhängigkeit von der Targetleistung für das ZnO:Ga- und das i-ZnO-Target. Das ZnO:Ga-Target wurde mit DC-Anregung betrieben, während das i-ZnO-Target mit RF-Anregung betrieben wurde. Die durchgezogenen Linien geben eine lineare Regression an die Daten an.

von jeweils 340°C in Abhängigkeit von der an die jeweiligen Targets angelegten Leistung P_{Target} . Erwartungsgemäß steigt die Depositionsrates mit steigender Targetleistung linear an, weshalb eine lineare Anpassung an die Datenpunkte gewählt wurde. Das Sputtern mit RF-Entladung liefert kleinere Depositionsrates als das Sputtern mit DC-Entladung. Auch ist die durch einen linearen Fit bestimmte Steigung mit 0,085 nm/ W min für das Betreiben mit DC-Anregung ungefähr doppelt so hoch wie für das Betreiben mit RF-Anregung mit 0,044 nm/ W min. Mit Hilfe dieser Steigung lässt sich nun die Depositionsrates für jede Deposition berechnen.

Die Gesamtdositionsrates für das Betreiben beider Targets wurde für jede Deposition auf 10 nm/ min normiert, d. h. um beispielsweise einen Ga-Gehalt von 1,5 w/w% aus der Kombination beider Targets zu erhalten, musste anhand von Abb. 3.3 die Leistung des ZnO:Ga-Targets auf 80 W und die des i-ZnO auf 70 W gesetzt werden. Dieses Verhältnis wurde für jede Substrattemperatur beibehalten. Im Folgenden wird die Targetdotiermenge von Gallium ($C_{\text{Ga,Target}}$) als die aus beiden Targets zusammengesetzte Ga-Konzentration bezeichnet.

Für die Deposition von ZnO:Ga-Filmen wurde die Substrattemperatur zwischen

RT und 500°C variiert. Im Falle von $C_{\text{Ga,Target}} = 1,5 \text{ wt. \%}$ wurde diese zudem auf bis zu 600°C gesetzt. Die Rotationsgeschwindigkeit des Substrates wurde vor und während der Deposition stets bei 5 U/min konstant gehalten.

Die Variation in $C_{\text{Ga,Target}}$ konnte somit auf 0; 0,5; 1; 1,5 und 2 w / w% bestimmt werden. Während der Deposition dieser Schichten wurde der Depositionsdruck bei 3,3 μbar und der Argonfluss stets bei 10 sccm konstant gehalten.

Die Sputterkammer wird mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe auf einen Basisdruck von circa 10^{-7} mbar abgepumpt. Vor jeder eigentlichen Deposition wurde das Substrat mindestens 60 min lang vorgeheizt. In den letzten zehn Minuten während der Vorheizzeit erfolgte ein Vorsputtern der Targets, um eventuelle Kontaminationen auf der Targetoberfläche zu beseitigen. Nach jeder Deposition wurden die Filme in der Ladekammer für mindestens 60 min unter Vakuumbedingungen gehalten, um die Substrate soweit abzukühlen, so dass eine Handhabung ohne Hitzeschutz möglich ist.

3.2.2 Wachstum von Ga-dotierten ZnMgO-Schichten

Analog zur Deposition von ZnO:Ga-Filmen kann Gallium-dotiertes Zinkmagnesiumoxid ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$) durch Ko-Deposition mit Hilfe zweier Sputtertargets in der Sputterkammer realisiert werden. Neben dem oben erwähnten ZnO:Ga-Target wird ein $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Target mit einer 50 w / w% MgO-Konzentration installiert. Die Variation in der Mg-Komposition vollzieht sich, ähnlich wie bei der Ga-Variation, durch Änderung der Depositionsrate. Die Depositionsparameter entsprechen denjenigen aus Abschn. 3.2.1. Verschiedene Substrattemperaturen von 100°C, 250°C, 340°C und 500°C wurden für die jeweiligen Depositionen gewählt. Während für jede Substrattemperatur (T_s) die Leistung des $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Targets konstant bei 100 W gehalten wurde, wurde die Leistung des ZnO:Ga-Targets auf 0 W, 50 W, 100 W bzw. 200 W gesetzt, so dass mindestens 16 Depositionen resultierten. Vereinzelt wurden zu einer ausgewählten Serie Schichten hinzugefügt, bei denen die Leistung des ZnO:Ga-Targets lediglich 50 W betrug, während die Leistung des $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Targets bei 200 W lag, um den Mg-Gehalt weiter zu erhöhen. Um eine $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Schicht mit der höchsten Mg-Konzentration zu erhalten, wurde lediglich vom $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Target gesputtert, wobei $T_s = 340^\circ\text{C}$ betrug.

In Abb. 3.4 ist die mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse (engl.: Electron Probe Micro Analysis) (EPMA)- ermittelte Magnesiumkonzentration in den Schichten (C_{Mg})- und die Galliumkonzentration in den Schichten (C_{Ga}) in Abhängigkeit vom Targetleistungsverhältnis aufgetragen. Anschließend erfolgte für C_{Mg} eine lineare Interpolation. Für diese Darstellung wurde eine hohe Variation in den Eigenschaften von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Proben herangezogen. Neben der Variation im Targetleistungsverhältnis wurden diese Proben auch unter verschiedenen Substrattemperaturen zwischen 100°C und 500°C hergestellt.

3 Experimentelle Methoden

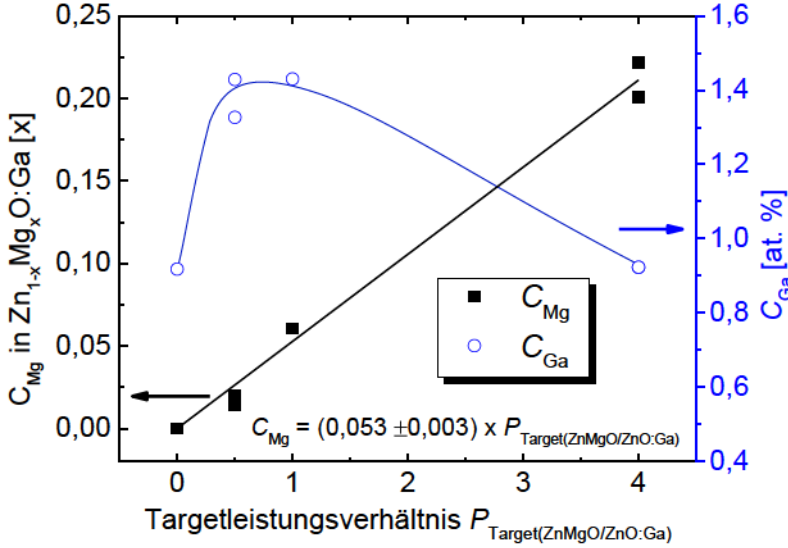


Abbildung 3.4: Mg- und Ga-Gehalt in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Ga}$ -Schichten in Abhängigkeit vom Targetleistungsverhältnis. Die Linien dienen als Führungslinien.

Für die Darstellung dieser Messwerte wurden die Verhältnisse der metallischen Atome (Zn, Mg und Ga) gemäß Formel 3.16 bestimmt.

Im Falle von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ liegen die Messpunkte auf einer Ausgleichsgeraden, obwohl die Substrattemperatur eine hohe Variation erfuhr. Aus der Steigung ergibt sich ein Magnesiumübertrag vom Target in die Schicht für ein gegebenes Targetleistungsverhältnis ($P_{\text{Target(ZnMgO/ZnO:Ga)}}$) zu

$$C_{\text{Mg}} = (0,053 \pm 0,003) \times P_{\text{Target(ZnMgO/ZnO:Ga)}}. \quad (3.1)$$

Beim Ga-Gehalt ist für ein geringes Targetleistungsverhältnis von bis zu 0,5 der Anstieg im Ga-Übertrag zunächst steil, bei einem Leistungsverhältnis von $>0,5$ fällt der Ga-Anteil in den Schichten wiederum kontinuierlich mit steigendem Leistungsverhältnis. Es muss jedoch angemerkt werden, dass bei einem Leistungsverhältnis von 0 lediglich ein Messpunkt zu finden ist, der für den Verlauf der Kurve nicht ausschlaggebend ist. Anhand des Verlaufs dieser Kurve kann man vermuten, dass bei einem geringen Targetleistungsverhältnis, d. h. für geringe Magnesiumkonzentrationen der Anteil der Ga-Atome stetig mit dem Anteil der Mg-Atome in den Schichten ansteigt.

3.2.3 Ionenunterstützte Deposition von ZnO:Ga-Schichten

Abbildung 3.5 veranschaulicht den in der Sputterkammer des CT II realisierten IBAD-Prozess mit einer zur Substratnormalen um 45° geneigten Kathodenanordnung. Der gekrümmte Pfeil verdeutlicht die Rotation des Substrats während der Deposition.

Die Ionenquelle wird als inverser Sputterätzer (*ISE 90*) bezeichnet und wurde von der Firma *VON ARDENNE Anlagentechnik GmbH* angefertigt. Sie hat einen Durchmesser von 10 cm, liefert eine Bias-Spannung am inversen Sputterätzer (U_{Bias}) von bis zu 2 kV, was einen Plasmastrahl mit Ionenenergien von bis zu 100 eV ermöglicht. Der Betrieb dieses Ionenätzers erfolgt im RF-Modus.

Wirkungsweise des inversen Sputteräters

Der inverse Sputterätzer arbeitet nach dem Prinzip der asymmetrischen Hochfrequenzentladung. Das Anlegen eines RF-Wechselfeldes bewirkt eine intensive Plasmaanregung im Innenraum der Hohlelektrode. Diese dient als Kathode, während die Extraktionselektrode (s. Abb. 3.5 gitterförmig gezeichnet) als Anode

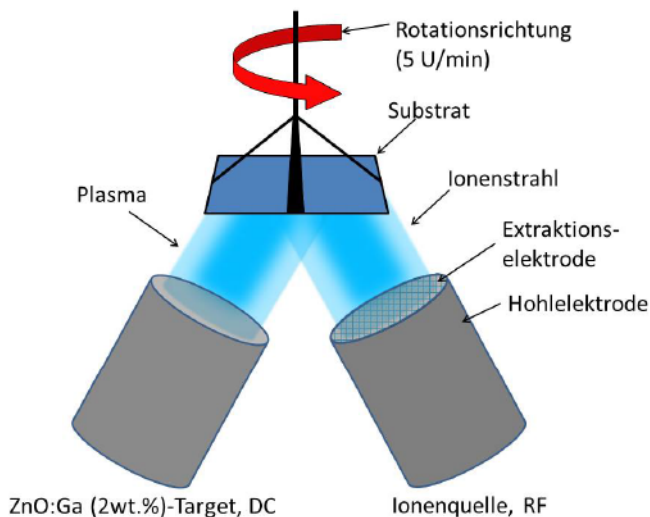


Abbildung 3.5: Anordnung des Sputter-Targets und der Ionenquelle während der ionenunterstützten Deposition von ZnO:Ga-Filmen. Der gekrümmte Pfeil deutet die Rotation des Substrats während der Deposition an.

3 Experimentelle Methoden

fungiert. Aufgrund der höheren Beweglichkeit der Elektronen im Vergleich zu den Ar^+ -Ionen bildet sich eine der RF-Wechselspannung überlagerte Gleichspannung aus, welche als Self-Bias-Spannung U_{Bias} bezeichnet wird. Die flächenmäßig größere Hohlelektrode lädt sich dabei soweit positiv gegenüber dem geerdeten Extraktionsgitter auf, bis die von ihr während der negativen Halbwelle der RF-Wechselspannung aufgenommene Ladungsmenge auf den Wert der von der Extraktionselektrode in der positiven Halbwelle aufgenommenen Ladungsmenge begrenzt wird. Das Plasma besitzt ein geringfügig höheres Potential als die Hohlelektrode und fällt innerhalb eines schmalen Bereichs vor der geerdeten Extraktionselektrode auf Massenpotential ab. Die aus dem Plasmaraum austretenden Ionen werden in Richtung der Extraktionselektrode beschleunigt. Die Ionen treten mit Ionenenergien von 1,5 keV bis 2 keV durch die Öffnungen der Extraktionselektrode heraus und bilden einen Plasmastrahl, der sich in Richtung Substrat ausbreitet.

3.3 Charakterisierung von ZnO

Die deponierten Schichten werden anschließend elektrisch und optisch untersucht. Schichtdickenmessungen zur Ermittlung der Depositions-, und Ätzraten sind ein wesentlicher Bestandteil zur Charakterisierung der Schichten. Röntgenuntersuchungen geben Auskunft über die strukturellen Eigenschaften dieser. Die Morphologie der geätzten Schichten lässt sich sehr anschaulich und hochauflösend anhand von SEM-Messungen und durch die Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy) (AFM) untersuchen.

3.3.1 Schichtdickenmessung

Die Schichtdickenmessung erfolgt unter Zuhilfenahme eines *Dektak 3030* der Firma *Veeco Instruments Inc.* Während der Messung fährt eine Diamantspitze mit einem Radius von 12,5 μm auf der Oberfläche entlang, auf der zuvor eine Stufe durch einen Ätzprozess mit 2%-iger HCl hineingeätzt wurde. Durch Zeichnen eines Kreises mit einem wasserunlöslichem Stift konnte der Säuretropfen in einem lokalen Bereich gehalten werden. Jede Stufe wurde dreimal vermessen um den Messfehler zu bestimmen. Bei glatten Schichten wird ein systematischer Fehler von 10 nm berechnet. Für raue Schichten muss zusätzlich die mittlere Fehlerquadrat-Rauigkeit (engl.: Root Mean Square) (RMS) mit berücksichtigt werden, welche mehr als 100 nm betragen kann.

3.3.2 Bestimmung der elektrischen Eigenschaften

Eine praktikable Methode den Schichtwiderstand unmittelbar nach der Deposition zu bestimmen, bietet die Vier-Punkt-Messmethode. Für die Hall-Messung dagegen muss vor der Messung hingegen eine geeignete Probenpräparation erfolgen.

3.3.2.1 Vier-Punkt-Messmethode

Hierzu wird ein Messkopf mit vier in konstantem Abstand zueinander angeordneten Kontakten auf die Probe gedrückt, so dass alle Kontakte die Probenoberfläche berühren. Über die beiden äußeren Kontakte wird der Probe ein konstanter Strom I aufgeprägt und an den beiden inneren Kontakten fällt, bedingt durch den Flächenwiderstand $R_{\square}$, die Spannung U ab, welche durch ein Spannungsmessgerät bestimmt wird. Der Widerstand ist mit der Spannung und dem Strom durch den Kalibrierungsfaktor k verknüpft

$$R_{\square} = k \cdot \frac{U}{I}. \quad (3.2)$$

Für unendlich ausgedehnte, homogene Schichten, deren Dicke viel kleiner als der äquidistante Abstand zwischen den Messspitzen ist, ergibt sich für k [115]:

$$k = \frac{\pi}{\ln 2} \approx 4,53. \quad (3.3)$$

Der systematische Fehler dieser Messung wird auf $0,1\Omega_{\square}$ geschätzt. Eine genauere Beschreibung dieser Messmethode findet sich in [84, 115].

3.3.2.2 Hall-Effekt-Messungen

Mit Hilfe der Hall-Effekt-Messung lassen sich physikalische Messgrößen wie die Ladungsträgerkonzentration n und die Hall-Beweglichkeit μ_H der Ladungsträger bestimmen. Der spezifische Widerstand ρ berechnet sich demnach zu:

$$\rho = (ne\mu_H)^{-1}, \quad (3.4)$$

wobei e die Elementarladung bezeichnet.

Für die Messung am Hall-Messgerät 926 der Firma *Keithley Instruments Inc.* werden die Proben in $8 \times 8 \text{ mm}$ große Teilstücke zerschnitten. Anschließend werden an den Rändern dieser Proben die punktförmigen Kontakte mit Hilfe von Leitsilber befestigt. Die magnetische Flussdichte beträgt während der Messung $B = 0,347 \text{ T}$. Die Messung erfolgt bei Raumtemperatur mit Hilfe der van-der-Pauw-Messmethode [54], für die die Probengeometrie keine Rolle spielt. Dennoch

3 Experimentelle Methoden

sollten die Kontakte möglichst am Rand der Probe angebracht sein, damit der Messfehler möglichst klein gehalten wird. Die Fehlerbetrachtung führt zu folgenden relativen Fehlern für die zu messenden Größen:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} < 1\% \quad (3.5)$$

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} < 5\% \quad (3.6)$$

$$\frac{\Delta n}{n} < 5\%. \quad (3.7)$$

Der Fehler wird zudem minimiert, wenn die Kontakte möglichst klein gehalten werden. Für die Berechnung der Beweglichkeit und der Ladungsträgerkonzentration muss zusätzlich der Fehler für die Schichtdickenmessung berücksichtigt werden. Die Messung an sich vollzieht sich bei Raumtemperatur und an Luft.

3.3.3 Optische Charakterisierung

3.3.3.1 Das Spektrometer

Die optische Charakterisierung der Schichten wird mit einem Zweistrahl-Spektrometer *LAMBDA 950* der Firma *Perkin Elmer* durchgeführt. Für die hier betrachteten Schichten wird ein vergleichsweise breiter Spektralbereich zwischen **250 nm** und **2500 nm** gewählt, um spektroskopische Informationen vom Kurzwelligen bis in das NIR zu gewinnen. Das Spektrometer beinhaltet eine Deuteriumlampe für den ultravioletten Spektralbereich und eine Wolfram-Halogenlampe für den sichtbaren und den NIR-Spektralbereich. Mit Hilfe eines Doppelmonochromators wird das Licht in seine Bestandteile zerlegt und anschließend mit Hilfe von Spiegeln senkrecht auf die Glasseite der zu messenden Probe gerichtet. Die Probe wird unmittelbar vor eine sogenannte Ulbrichtkugel platziert. Die Ulbrichtkugel ist auf der Innenseite mit einem diffus hochreflektierenden Material beschichtet, welches das einfallende Licht zur Photodiode reflektiert. Auch werden für die verschiedenen Spektralbereiche entsprechende Detektoren verwendet. Bei $\lambda \approx 855 \text{ nm}$ erfolgt ein Umschalten zwischen den beiden Detektoren, was sich in Abb. 2.3 durch eine minimale Diskontinuität bemerkbar macht. Diese Detektoren sind auf dem Boden der Ulbrichtkugel angebracht.

Mit Hilfe des Spektrometers ist es möglich die totale Transmission (T) und die totale Reflexion (R) zu messen, abhängig davon, wie die Probe im Strahlengang der Ulbrichtkugel platziert wird. Bei texturierten ZnO-Schichten ist es zusätzlich möglich die diffuse Transmission (T_{diff}) zu bestimmen. Hierbei wird die Probe, genau wie bei der Messung von T , dicht vor der Ulbrichtkugel platziert. Eine als Weißstandard bezeichnete Abdeckung auf der gegenüberliegenden Seite

wird dabei entfernt, so dass lediglich das diffus und unter einem Winkel von 5° zur Substratnormalen transmittierte Licht von der Ulbrichtkugel reflektiert wird, während das total transmittierte Licht nicht erfasst wird. Die Absorption (A) berechnet sich zu [116]

$$A = 1 - T - R. \quad (3.8)$$

Als Maß für das Streuvermögen einer Schicht ist der spektrale Haze (H) definiert [116]:

$$H = \frac{T_{\text{diff}}}{T}. \quad (3.9)$$

Dieser enthält Informationen über den Anteil des gestreuten Lichts, nicht jedoch über die genaue Winkelverteilung. Informationen über die Winkelverteilung liefert die winkelaufgelöste Streumessung (engl.: Angular-Resolved Scattering) (ARS).

3.3.3.2 Winkelaufgelöste Streumessung (ARS)

Das optische Streuverhalten von geätzten ZnO-Filmen und die Abhängigkeit vom gestreuten Winkel wird durch die winkelaufgelöste Streumessung (engl.: Angular Resolved Scattering (ARS)) gewonnen [116]. Hierbei wird ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge von **550 nm** zunächst durch einen Polarisationsfilter geführt. Durch einen Lock-In-Verstärker werden Effekte parasitärer Lichteinflüsse wie z. B. das Licht im Raum eliminiert. Anschließend passiert das Laserlicht einen Strahlteiler, der eine Aufteilung des Laserstrahls bewirkt. Der eine Strahl dient als Referenzstrahl und wird zur Kalibrierung herangezogen, während der zweite Strahl mit Hilfe einer Sammellinse senkrecht auf die rückseitige Glasfläche der Probe gerichtet ist (Abb. 3.6). Hier wird das einfallende Laserlicht durch den texturierten Frontkontakt in alle Richtungen gestreut. Eine bewegliche Photodiode fährt in einer Ebene um einen Streuwinkel (Θ_s) zwischen -90° und 90° um die Substratnormale herum und detektiert das in diese Richtung gestreute Licht. Von Interesse ist jedoch die Intensität über den gesamten Raum. Um diese zu bestimmen, wird angenommen, dass das Streuverhalten der Schicht isotrop ist, so dass von der Messung aus der Ebene auf den gesamten Raum geschlossen wird. Hierzu erfolgt eine Integration aller Intensitäten des gestreuten Lichtes auf dem durch Θ_s vorgegebenen Ring. Die Intensitätsverteilung des Streulichts (engl.: Angular Intensity Distribution) (AID), definiert als das normierte Messsignal, multipliziert mit einer winkelabhängigen Flächenkorrektur wird für diese Berechnung herangezogen. Jede Messung dauert **20 min** und die Photodiode misst die AID in einer Auflösung von 1° . Das wesentliche Prinzip der ARS kann mit Hilfe der Beugung am Einfachspalt erklärt werden. Hier gilt

$$\sin(\Theta_s) \propto \frac{\lambda}{D}, \quad (3.10)$$

3 Experimentelle Methoden

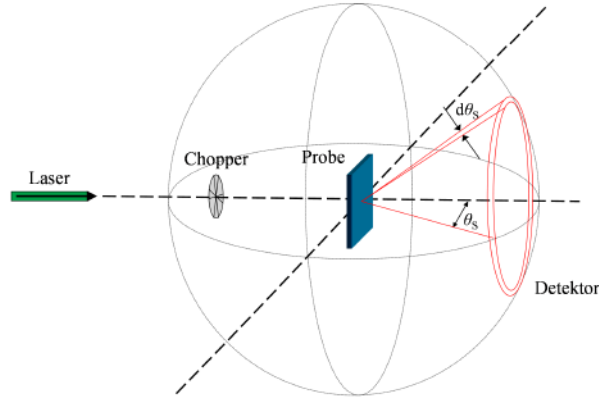


Abbildung 3.6: Messprinzip am ARS-Messplatz, entnommen aus [109].

wobei D die Kratergröße repräsentiert. Somit führen kleine Krater zu größeren Streuwinkeln bzw. größere Krater zu kleineren Streuwinkeln.

3.3.4 Röntgenbeugung

Informationen über die Kristallstruktur können durch Röntgenuntersuchungen gewonnen werden. Eine detaillierte Beschreibung der Röntgenanalyse findet sich in einschlägigen Lehrbüchern [117, 118]. Die Röntgenanalyse in der $\Theta - 2\Theta$ -Geometrie (auch Bragg-Brentano-Geometrie genannt) ist eine oft angewandte Methode die Ausrichtung von Netzebenen in Dünnschichten zu untersuchen. Dabei wird die Probe mit Hilfe eines monochromatischen Röntgenstrahls mit der Wellenlänge $\lambda_{K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ (Kupfer- K_{α} -Linie) bestrahlt. In dieser Geometrie befindet sich der Detektor im Winkel von 2Θ zum Eingangsstrahl (siehe Abb. 3.7). Fällt eine Wellenfront eines Röntgenstrahls auf parallele Netzebenen, welche sich in einem Abstand von d_{hkl} voneinander entfernt befinden, so wird dieser Strahl vom Festkörper in alle Richtungen gestreut. Diese gestreuten Wellen interferieren miteinander. Konstruktive Interferenz findet jedoch nur statt, sobald zwei Wellenberge einen Gangunterschied eines ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls aufweisen. Die Bedingung für konstruktive Interferenz wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben [118]:

$$z \cdot \lambda_{K\alpha} = 2d_{hkl} \cdot \sin(\Theta), \quad (3.11)$$

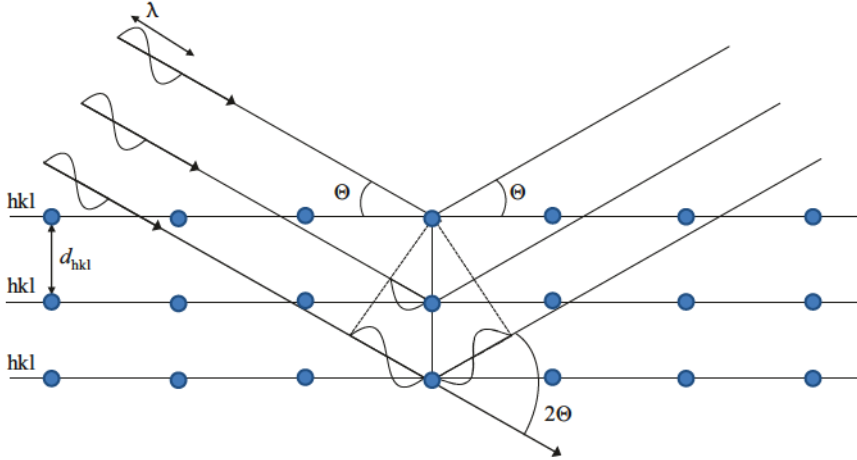


Abbildung 3.7: Röntgenbeugung an Netzebenen eines Kristallgitters in der Bragg-Brentano-Geometrie. Zur Veranschaulichung der Bragg-Bedingung (Gl. 3.11).

wobei die h, k, l als Miller-Indizes einer Netzebenenschar (hkl) bezeichnet werden und z die ganzzahlige Beugungsordnung des Winkels Θ , unter dem der Strahl auf die Probe auftritt, angibt.

Die Halbwertsbreite (engl.: Full Width at Half Maximum) (FWHM) des Röntgenreflexes ist ein Maß für die Größe des kohärent streuenden Bereiches [119], dessen mittlere Größe L mit

$$L = k \frac{\lambda_{K\alpha}}{\cos(\Theta) \cdot \text{FWHM}} \quad (3.12)$$

berechnet werden kann. Mit dieser Methode lässt sich somit eine untere Abschätzung der Korngröße senkrecht zur Beugungsebene bestimmen. Die Konstante k ist von der Geometrie der Kristallite abhängig und wird in dieser Arbeit zu $k = 0,94$ festgesetzt [69].

Nach Shan *et al.* [120] kann der c -Gitterparameter aus dem Gitterabstand (d_{hkl}), unter Betrachtung des Bragg-Reflexes in der (002) -Richtung, folgendermaßen berechnet werden:

$$c = \frac{\lambda_{K\alpha}}{\sin(\Theta_{002})}. \quad (3.13)$$

Die Messungen werden mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers der Firma *Philips (X'Pert Pro)* in der Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommen. Die Cu-K $_{\beta}$ -Linie

3 Experimentelle Methoden

wird durch einen Nickelfilter ausgeblendet. Um die Messzeit zu verkürzen wird ein 128-Kanaldetektor *X-Celerator* der Firma *Philips* verwendet. Der relative Fehler für die Kristallitgröße liegt zwischen -3% und $+20\%$ [84]. Diese Asymmetrie in der Fehlerangabe rührt daher, dass kleine Probenverrückungen zu größeren, jedoch nicht zu kleinen Halbwertsbreiten führen. Für die Reflexposition ergibt sich ein Fehler von $-0,02^\circ / +0,01^\circ$, was in einen relativen Fehler für den Gitterparameter von $-0,1\% / +0,05\%$ resultiert. Die aus Gl. 2.27 berechnete Verspannung ist demnach mit einem Fehler zwischen -200 MPa und 100 MPa behaftet.

3.4 Oberflächencharakterisierung

Die Oberfläche der geätzten ZnO-Filme kann anhand von unterschiedlichen Messmethoden charakterisiert werden. Während bei der Raster-Elektronen-Mikroskopie (engl.: Scanning-Electron-Microscopy (SEM)) die Oberfläche mit hochenergetischen Elektronen bestrahlt wird und ein Detektor die von der Oberfläche emittierten Elektronen aufnimmt, wird bei der Raster-Kraft-Mikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy (AFM)) die Oberfläche durch mechanisches Abtasten mit einer dünnen Spitze analysiert. Letztere bietet eine vergleichsweise zeitaufwendigere Messmethode. Neben der Topographie liefert diese jedoch zusätzliche Informationen wie das mittlere Fehlerquadrat (engl.: Root Mean Square (RMS)), Höhenunterschiede, und im geeigneten Messmodus auch Materialhärteunterschiede.

3.4.1 Raster-Elektronen-Mikroskopie (SEM)

Das Messprinzip beruht auf dem Bestrahlen der Probenoberfläche mit Hilfe eines fokussierten Elektronenstrahls, dem sogenannten Primärelektronenstrahl. Dieser trifft auf die Oberfläche der Probe und wechselwirkt mit den dort befindlichen Atomen. Diese Wechselwirkung vollzieht sich im Wesentlichen in Form von elastischer und inelastischer Streuung, welche sich in einem tröpfchenförmigen Bereich, dem sogenannten Interaktionsbereich, abspielt. Mit einer Spannweite von $\geq 10\text{ nm}$ reicht dieser Bereich tief in das Material hinein, je nachdem wie hoch die Elektronenenergie und die Probendichte ist [121]. In diesem Bereich finden atomare Prozesse statt, bei denen u. a. Sekundärelektronen (SE), rückgestreute Elektronen, Augerelektronen, Röntgenstrahlen, Wärme sowie durch Kothodolumineszenz erzeugtes Licht entstehen. Die SE besitzen die geringste kinetische Energie, was zur Folge hat, dass diejenigen SE, welche aus den tieferen Schichten der Probe stammen auf ihrem Wege zur Oberfläche vom Material absorbiert werden. Die rückgestreuten Elektronen sowie die Auge-

relektronen besitzen höhere Energien und können auch aus tieferen Schichten an die Oberfläche gelangen. Bringt man einen geeigneten Detektor an, der nur empfindlich auf die SE reagiert, kann man Informationen aus der Oberfläche der Schicht gewinnen. Die Menge der von der Probe detektierten Elektronen wird als Helligkeitswert dargestellt, der dem Betrachter ein Bild der Probenoberfläche vermittelt.

Bei der hier verwendeten Messapparatur handelt es sich um das Feldemissions-SEM *GEMINI* der Firma *Carl Zeiss*. Die Elektronen werden mit einer Spannung von **20 kV** unter einem Winkel von 60° zur Oberflächennormalen auf die zu messende Probe beschleunigt. Die Auflösungsgrenze des Systems liegt, abhängig von den Probeneigenschaften, bei **1 nm** bis **10 nm**.

3.4.2 Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM)

Das Abrastern der aufgerauten Probenoberfläche erfolgt mit Hilfe einer dünnen Silizium-Spitze, deren Radius **10 nm** beträgt und an einer Blattfeder (Cantilever) mit bekannter Federkonstante befestigt ist. Ein Laserstrahl, der auf die Rückseite dieses Cantilevers gerichtet ist, wird von diesem reflektiert und anschließend von einer positionssensitiven Photodiode detektiert, so dass jede Bewegung des Cantilevers registriert werden kann. Die Messung erfolgt im Nicht-Kontakt-Modus und an Luft. Bei der auch als *TappingMode*TM bezeichneten Messmethode wird die Spitze in Schwingungen versetzt, so dass der Cantilever nahe an seiner Resonanzfrequenz schwingt. Nähert sich die Spitze der Oberfläche, bewirkt die van-der-Waals-Kraft eine Verringerung der Schwingungsamplitude bis zu einem voreingestellten Setpoint. Ein Piezoelement regelt den Abstand zwischen Probe und Spitze, indem er die Amplitude konstant hält. Aus der Position dieses Piezoelements wird unter Zuhilfenahme eines Softwareprogrammes ein dreidimensionales Oberflächenbild der Probe dargestellt. Ausführliche Untersuchungen zu ZnO:Al-Filmen mit Hilfe der AFM-Messapparatur wurden in den Arbeiten von Owen [96] und Schulte [116] unternommen.

Ein wichtiger Parameter für raue Oberflächen ist die RMS-Rauigkeit. Diese ist ein Maß für die lokalen Höhenunterschiede auf der Schichtoberfläche und kann aus den AFM-Messungen gewonnen werden [116]. Für N Datenpunkte z_i ist diese definiert durch:

$$\text{RMS} = \sqrt{\sum_{i=1}^N z_i^2 - z_{\text{MSL}}^2}. \quad (3.14)$$

Dabei ist

$$z_{\text{MSL}}(i) = \sum_{i=1}^N z_i \quad (3.15)$$

3 Experimentelle Methoden

die mittlere Höhe der Oberfläche. Mit dem hier benutzten AFM-Messgerät *Nano-station 300* der Firma *Surface Imaging Systems* wird eine Fläche von $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ bzw. $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ und einer Auflösung von 1024×1024 Messpunkten aufgenommen.

3.5 Chemische Analyse

Um Informationen über die Zusammensetzung der gesputterten Materialien zu erhalten, insbesondere über den Gehalt von Mg und Ga, bietet sich die Elektronenstrahlmikroanalyse (engl.: Electron Probe Micro Analysis) (EPMA) an. Die wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (engl.: Wavelength Dispersive X-Ray-Spectroscopy (WDX)) und die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: Energy Dispersive X-Ray-Spectroscopy (EDX)) sind zwei Untersuchungsmethoden, welche durch den Oberbegriff EPMA zusammengefasst werden können. Anders als bei der EDX befindet sich bei der WDX zwischen Probe und Detektor ein Kristall, welcher die Strahlung wellenlängendispersiv und damit hochauflösend analysiert. Der Vorteil der WDX gegenüber der EDX ist die höhere Nachweisempfindlichkeit insbesondere für leichtere Elemente. Die WDX zeichnet sich im Wesentlichen dadurch aus, dass in einer evakuierten Umgebung Elektronen aus einer Kathode herausgelöst werden. Eine Potentialdifferenz von typischerweise 0,1 keV bis 5 keV beschleunigt die Elektronen, die durch ein Magnetfeld derart fokussiert werden, dass sie in Form eines Elektronenstrahls auf die Probe auftreffen. Der Elektronenstrahl wechselwirkt mit der Atomhülle beispielsweise eines Zn-Atoms und schlägt dort Elektronen heraus. Das Atom verbleibt solange in einen angeregten Zustand, bis ein Elektron aus einer äußeren Schale diesen freigewordenen Platz einnimmt und für das Material charakteristische Röntgenstrahlung emittiert.

Die hier verwendete WDX-Messanlage *Cameca SX100* bietet eine Nachweisempfindlichkeit von bis zu 0,01 at. %. Die relative Genauigkeit liegt im Falle von geringen Konzentrationen von Fremdelementen im Bereich von 10 % [122].

Die Konzentration der Al- und der Mg-Atome wird über das Verhältnis des gemessenen Signals der metallischen Atome in den Schichten gebildet:

$$C_x = \frac{[x]}{[\text{Zn}] + [x]}. \quad (3.16)$$

Dabei steht x für die gemessene (Mg, Ga bzw. Al)-Konzentration in at. %. Der Sauerstoffgehalt wird dabei vernachlässigt, da die Variation höchstens 1 at. % betragen sollte [84].

3.5.1 Dotiereffizienz

Anhand der EPMA- und der Hall-Effekt-Messungen ist es möglich die Dotiereffizienz von Donatoren in ZnO zu bestimmen. Hierzu ist die Kenntnis der Ladungsträgerkonzentration n und der Dichte ρ des Materials vonnöten. Die Dotiereffizienz (η_{dop}) berechnet sich zu

$$\eta_{\text{dop}} = \frac{n}{\rho_{\text{ZnO}} M_{\text{ZnO}} A}, \quad (3.17)$$

mit der Avogadro-Konstanten A (6,022), der Dichte von ZnO ρ_{ZnO} und der molaren Masse von ZnO M_{ZnO} . Für diese Gleichung wird angenommen, dass jedes Dotieratom, welches am Zinkplatz eingebaut wird, ein Leitungselektron liefert [123].

3.6 Temperaturnachbehandlung unter einer Deckschicht

Vor der Temperbehandlung wurden die in dieser Arbeit untersuchten Filme mit einer **50 nm** dicken Schutzschicht versehen. Diese besteht aus Phosphor (P)-dotiertem a-Si:H. Die Deposition dieser Schicht erfolgte mithilfe des PECVD-Prozesses. Tabelle 3.1 listet die wichtigsten Parameter für die Deposition dieser Deckschicht auf. Nach der Deckschichtdeposition wurden die Schichten in einen Quarzrohrföfen befördert. Dieser besitzt einen Reiter für Probengrößen von bis zu $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$, da die Proben jedoch größtenteils für Hall-Messungen verwendet wurden, wurden Proben mit einer Größe von $8 \times 8 \text{ mm}^2$ getempert. Für den Temperprozess wurde das Quarzrohr auf einen Druck von $3 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ evakuiert. Ausgehend von Temperstudien von Ruske *et al.* wurde die Temperatur in einer Rampe von **45 min** auf 650°C gesetzt, d. h. die Aufheizrate betrug $13,9 \text{ K/min}$ [20]. Diese Plateautemperatur wurde anschließend für eine Heiz-

Tabelle 3.1: Prozessparameter für eine Phosphor-dotierte a-Si:H-Deckschicht.

Parameter	Wert
Heizertemperatur	190°C
Prozessgas	SiH_4 (50 sccm), H_2 (100 sccm)
Depositionsdruck	1,6 mbar
Dotiergas	Phosphin (PH_3) (20 sccm), 5 % in SiH_4
Plasmaanregung	RF (13,56 MHz)
Schichtdicke	50 nm

3 Experimentelle Methoden

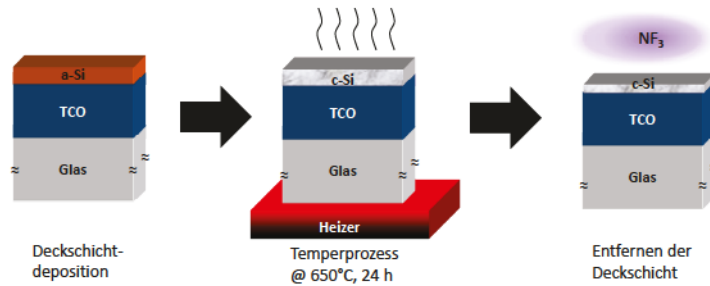


Abbildung 3.8: Veranschaulichung des Temperprozesses und dem anschließenden Entfernen der Si-Schutzschicht.

phase von 24 Stunden gehalten. Die Heiztemperatur ist auf 650°C beschränkt, da diese dicht unterhalb des Erweichungspunktes des Substrates liegt. Danach wurde die Probe innerhalb von acht Stunden, d. h. mit einer Abkühlrate von 1,4 K/min auf RT gekühlt. Um Rissbildungen bzw. eine eventuelle Zerstörung der Silizium-Deckschicht entgegenzuwirken, wurde die Aufheizrate im Laufe der Arbeiten auf 1,4 K/min gesenkt.

Plasmaunterstützter Trockenätzprozess von Silizium

Um insbesondere die Messung der optischen Eigenschaften der mit einer Schutzschicht versehenen Schichten zu ermöglichen, muss diese Si-Deckschicht mit Hilfe eines Ätzprozesses entfernt werden. Hierbei bietet sich der plasmaunterstützte Trockenätzprozess unter Verwendung des Ätzgases Stickstofftrifluorid (NF_3) an, da dieser selektiv das Si angreift, das ZnO:Al dagegen unbehandelt lässt [96]. Das Ätzen erfolgte in einer PECVD-Kammer in einer RF-Plasmaentladung unter RT-Bedingungen, wobei das Plasma auch ein Aufheizen der Probe bewirken kann. Der Kammerdruck während des Ätzens betrug 0,67 mbar, der Gasfluss 40 sccm und die Entladungsleistung 110 W. Um sicherzustellen, dass die a-Si:H-Schicht rückstandslos entfernt wurde, wurde eine Ätzzeit von 45 Sekunden gewählt. Diese ist etwas länger, als die benötigte Zeit, um die 50 nm dicke Schicht zu entfernen.

Abb. 3.8 zeigt den Temperprozess in drei Schritten. In dieser Zeichnung wird in dem zweiten Schritt zudem verdeutlicht, dass das Tempern bei derart hoher Temperatur zu einer Kristallisation der a-Si:H-Schicht führt.

3.7 Effusion

Bei der Effusion wird das zu untersuchende Material unter Vakuumbedingungen auf Temperaturen von bis zu 1050°C geheizt, währenddessen werden die aus

diesem Material herausgelösten Gase mit Hilfe eines Massenspektrometers analysiert. Der Aufbau und die Funktionsweise dieser Messmethode findet sich ausführlich in [124, 125]. Wird nun vor der eigentlichen Spektrometrie-Messung ein Edelgas wie Helium (He) bekannter Konzentration durch die Ionenstrahlimplantation in das Material eingebracht, so kann man während der Messung anhand der gewonnenen Temperaturverteilung Informationen über die Mikrostruktur von Dünnschichten, d.h. über die strukturellen Eigenschaften oder das Vorhandensein und die Art von Leerräumen im Material gewinnen [126].

Aufgrund seiner geringen Größe kann sich das He vorwiegend in Leerräumen wie an Korngrenzen, an Grenzflächen, an Fehlstellen in den Körnern sowie an Zwischengitterplätzen des ZnO anlagern. Da das He keine chemische Reaktion mit dem zu untersuchenden Material eingeht, werden die schwach gebundenen He-Atome bei hohen Temperaturen herausgelöst. Die Temperatur, die benötigt wird, um die He-Atome aus ihren Leerräumen herauszulösen, kann Informationen über die Dichte und die Struktur der untersuchten Materie liefern.

Die im Forschungszentrum Jülich verwendete Effusionsapparatur besteht aus einem Quarzglasrohr mit einem Durchmesser von **16 mm**, welches von einem Rohrfen umgeben ist. Dieses Rohr wird mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe auf einen Basisdruck von 1×10^{-7} mbar evakuiert. Vor und nach jeder Messung erfolgt eine Kalibrierung, d. h. es wird ein Kalibriergas (hier Neon) und das zu messende Gas (hier Helium) mit bekanntem Fluss durch die vor dem Quarzrohr befindliche Kapillare in das Rohr eingelassen. Die Probe wird anschließend mit einer Aufheizrate von typischerweise **20 K/min** auf 1050°C erhitzt. Dieses Kalibriergas wird ebenfalls während jeder Messung eingelassen, so dass mit bekanntem Druck und bekannter Molekülmasse des Kalibriergases die Effusionsrate (dN_{He}/dt) des zu messenden Gases berechnet werden kann [124].

Die aus dem Material herausgelösten Teilchen werden mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers detektiert. Das Einbringen von He-Atomen in das Material erfolgt durch Ionenstrahlimplantation mit einer Ionenenergie von **40 keV** und einer typischen Dosis von $C_{\text{He}} = 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

3.8 Solarzellen

3.8.1 Herstellung von Solarzellen

Die Herstellung der Dünnschichtsolarzellen erfolgte in den drei im Abschn. 3.1 beschriebenen PECVD-Kammern des CT II. Es wurde der aus der Arbeit von Michard [114] entwickelte Standardprozess für die Deposition von a-Si:H- bzw. $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen angewandt. Für die Deposition wurden Si-haltige Prozessgase verwendet, welche zuvor in die PECVD-Kammern eingelassen wurden. Amorphe und mikrokristalline Solarzellen lassen sich durch die Plas-

3 Experimentelle Methoden

Tabelle 3.2: Prozessparameter zur Deposition von pin-Schichten jeweils einer a-Si:H- bzw. einer μ c-Si:H-Solarzelle.

a-Si:H				
Schicht	Druck [mbar]	Frequenz [MHz]	Gasflüsse [sccm]	Leistung [W]
p	1	81,36	H ₂ : 200 SiH ₄ : 1,4 B(CH ₃) ₃ : 1,2	4
i	1	81,36	H ₂ : 200 SiH ₄ : 11	4
n	1,6	13,56	H ₂ : 100 SiH ₄ : 50 PH ₃ : 20	4
μ c-Si:H				
Schicht	Druck [mbar]	Frequenz [MHz]	Gasflüsse [sccm]	Leistung [W]
p	1,6	13,56	H ₂ : 90 SiH ₄ : 9 B(CH ₃) ₃ : 5	30
i	1,6	13,56	H ₂ : 100 SiH ₄ : 20	20
n	1,6	13,56	H ₂ : 100 SiH ₄ : 50 PH ₃ : 20	4

maentladung von SiH₄ und Wasserstoff herstellen. Die Dotierung erfolgt durch Hinzugabe von Trimethylbor (B(CH₃)₃) zum Prozessgemisch für *p*-Dotierung bzw. Phosphin (PH₃) für *n*-Dotierung. Tabelle 3.2 listet die verwendeten Depositionsparameter für die Deposition von a-Si:H- und μ c-Si:H-pin-Solarzellen auf. Die Substrattemperatur während der Deposition betrug maximal 200°C und die Depositionsrate für den a-Si:H-Prozess wurde zu 0,25 nm/s und für den μ c-Si:H-Prozess zu ≥ 1 nm/s bestimmt.

Bei der μ c-Si:H-Solarzelle wurde für die *n*-Schicht eine amorphe Schicht gewählt, da diese aufgrund ihrer geringeren Leitfähigkeit eine Stromansammlung über die definierte Zellfläche hinaus minimiert [114].

Nach der Solarzellendeposition erfolgte das thermische Aufdampfen einer 700 nm dicken Silberschicht unter Zuhilfenahme einer Kontaktmaske. Diese Maske definiert zugleich die Zellgrößen der insgesamt 36 Solarzellen, davon haben 18 Zellen eine Größe von $1 \times 1 \text{ cm}^2$.

Für die Solarzellendeposition in Abschn. 6.7 wird am Forschungszentrum

eine großflächige PECVD-Depositionsanlage genutzt [127], in der bis zu neun Substrate, versehen mit einem Frontkontakt, einem $\mu\text{c-Si:H}$ -Depositionsprozess unterzogen werden können. Diese großflächige Deposition hat den Vorteil, dass mehrere unterschiedliche Frontkontakte gleichzeitig einen Depositionsprozess durchlaufen und somit ein unmittelbarer Vergleich zwischen den TCOs möglich ist.

Nach dem Depositionsprozess werden mit Hilfe eines Lasers Rasterlinien (engl.: grid lines) in das $\mu\text{c-Si:H}$ eingraviert, um eine eventuelle Stromansammlung weitestgehend zu reduzieren. Anschließend wird ein 80 nm dicker ZnO:Al-Rückkontakt und danach eine reflektierende Silberkontaktschicht mit 200 nm Dicke, unter Verwendung einer Maske DC-gesputtert. Um diese Silberschicht vor Umwelteinflüssen zu schützen, wird nochmals eine 80 nm dicke ZnO:Al-Schicht obenauf gesputtert. Mit Hilfe eines Lasers werden anschließend die einzelnen $1 \times 1 \text{ cm}^2$ großen Zellen definiert.

Vor der Charakterisierung werden die Solarzellen für eine Dauer von 30 min in einen Ofen bei einer Temperatur von 160°C gelegt.

3.8.2 Charakterisierung von Solarzellen

Die Charakterisierung von Solarzellen erfolgt anhand der in Abschn. 2.10.3 beschriebenen Kenngrößen. Ihre Bestimmung erfolgte mittels eines Sonnensimulators und der Messung der spektralen Empfindlichkeit.

3.8.2.1 Der Sonnensimulator

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen wurden unter Zuhilfenahme eines Sonnensimulators *WXS-140S-Super* der Firma *Wacom Electric Co., Ltd.* aufgenommen. Eine detaillierte Beschreibung dieser Messmethode findet sich in [124]. Kernstück dieses Sonnensimulators sind eine Halogen- und eine Xenon-Lampe. Das Licht dieser beiden Lampen wird derart überlagert, dass das resultierende Spektrum möglichst dem AM1,5-Sonnenspektrum mit einer Leistungsdichte von 1000 W/m^2 entspricht. Die Abweichung in der Bestrahlungsleistung über die Zeit beträgt ca. $\pm 2\%$. Das Licht fällt senkrecht auf eine Fläche von $14 \times 14 \text{ cm}^2$. Mit einer Ansaugpumpe kann eine bis zu $10 \times 10 \text{ cm}^2$ große Probe auf dieser Fläche, bestehend aus einem Kupferblock, gehalten werden. Dieser Kupferblock wird zusätzlich mit einer integrierten Heizung und einer Wasserkühlung auf einer konstanten Temperatur von $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ gehalten. Die Kontaktierung der 18 Solarzellen mit einer jeweiligen Größe $1 \times 1 \text{ cm}^2$ erfolgt durch vergoldete Kontaktstifte, welche eine computergesteuerte Kennlinienmessung jeder Solarzelle ermöglicht. Die Ungenauigkeit für die Messung der Stromdichte und den Wirkungsgrad der Solarzellen liegt aufgrund der leicht

3 Experimentelle Methoden

variierenden Flächeninhalte der jeweiligen Proben bei weniger als 2%.

Um genauere Aussagen über die Eigenschaften einer Solarzelle im kurz- und langwelligen Spektralbereich zu treffen, wurden die Messungen nicht nur mit AM1,5, sondern auch durch Zuhilfenahme eines Rot- (OG 590) und eines Blaufilters (BG 7) durchgeführt.

3.8.2.2 Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit

Eine spektral aufgelöste Abhängigkeit des generierten Stromes einer Solarzelle wird durch die QE gegeben. Diese gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein auf die Solarzelle treffendes Photon ein zum Photostrom beitragendes Ladungsträgerpaar erzeugt [128].

Zur Bestimmung der QE wurde die Spektrale Empfindlichkeit (engl.: Spectral Response) (SR) mit der Differential Spectral Response (DSR)-Technik bestimmt. Dazu wird die Solarzelle mit monochromatischem Licht beleuchtet und der durch die Beleuchtung generierte Strom gemessen. Um die SR zu erhalten, wird das Verhältnis zwischen generierter Photonenstromdichte (j_γ) zur eingestrahnten Leistungsdichte gebildet. Letztere bildet das Produkt zwischen der Photonenenergie (E_{Ph}) und der Photonenflussdichte ($\Phi_\gamma(\lambda)$), so dass für die spektrale Empfindlichkeit als Funktion der Wellenlänge (λ) gilt [96]:

$$\text{SR}(\lambda) = \frac{j_\gamma(\lambda)}{E_{\text{Ph}}(\lambda)\Phi_\gamma(\lambda)}. \quad (3.18)$$

Aus dieser Messgröße und unter Verwendung von Gl. 2.31 wird die Quanteneffizienz berechnet:

$$QE(\lambda) = \text{SR}(\lambda) \frac{hc}{e\lambda}. \quad (3.19)$$

Im Gegensatz zur internen Quanteneffizienz, werden bei der externen Quanteneffizienz (EQE) optische Verluste, die die Reflexion des Lichtes aus der Solarzelle heraus betreffen, mit berücksichtigt. In dieser Arbeit wurde ein DSR-Messgerät mit einem Filtrerrad bestehend aus 21 Filtern im Strahlengang einer Halogen- und einer Wolframlampe benutzt. Das Spektrum wird in einem Wellenlängenbereich zwischen 350 nm und 1100 nm, in einer Auflösung von 25 nm aufgenommen. Der genaue Messaufbau und das Messverfahren sind der Literatur zu entnehmen [124].

4 Wachstum und Eigenschaften von ZnO:Ga-Schichten

Auf der Suche nach alternativen Materialien zu herkömmlichem ZnO:Al sticht das Material ZnO:Ga besonders hervor. Die kovalente Bindungslänge für die Ga-O-Bindung ist mit 1,92 Å sehr nahe an derjenigen von Zn und O mit 1,97 Å. Dagegen hat Al-O eine weit höhere kovalente Bindungslänge von 2,7 Å. Hiernach ist eine geringere Gitterverspannung durch den Einbau des Ga anstelle von Al in das ZnO-Gitter auch für hohe Ga-Konzentrationen zu erwarten [10]. Diese reduzierte Verspannung hat zur Folge, dass weniger Streuzentren im Material vorhanden sein sollten und die Ladungsträger somit an Beweglichkeit gewinnen. Ein weiterer Vorteil von Ga ist die höhere Standard-Bildungsenthalpie von -1091 kJ/mol für $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [129] im Vergleich zu -1676 kJ/mol für Al_2O_3 [62]. Hierdurch ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Mischphasen innerhalb des Kristallgefüges von ZnO:Ga reduziert. Letztendlich erhofft man sich durch die Dotierung mit Ga eine höhere Dotiereffizienz im Vergleich zur Dotierung mit Aluminium.

Nach mehreren intensiven Studien zu Magnetron-gesputtertem ZnO:Al durch Berginski *et al.* [55, 95], Kluth *et al.* [32, 73] sowie Hüpkens *et al.* [130] wird nun das ZnO:Ga für den Einsatz als Frontkontakt in Dünnschichtsolarzellen umfassend erforscht. In diesem Kapitel werden für diesen Zweck Substrattemperatur- sowie Dotierserien erprobt, um den Einfluss des Ga auf die elektro-optischen Eigenschaften und auf das Ätzverhalten zu studieren. Der Abschnitt 4.1 beschäftigt sich mit den Wachstumseigenschaften von ZnO:Ga-Filmen. Hier wird zusätzlich der Einfluss eines zusätzlichen Sauerstoffflusses während der Deposition erläutert. Während Abschnitt 4.2 einen Vergleich in den elektrischen Eigenschaften von ZnO:Ga- und ZnO:Al-Dünnschichten liefert, werden im Abschnitt 4.3 die optischen Eigenschaften dieser Filme untersucht. Aufgrund der zu erwartenden reduzierten Verspannung könnten Unterschiede in den Ätzeigenschaften im Vergleich zu ZnO:Al zu erwarten sein, weshalb im Abschnitt 4.4 auf das Ätzverhalten eingegangen wird. Der Abschnitt 4.5 untersucht abschließend, inwiefern sich das ZnO:Ga als Frontkontakt für amorphe bzw. mikrokristalline Silizium-Dünnschichtsolarzellen eignet.

Im Abschnitt 4.6 wird eine zusammenfassende Diskussion der gewonnenen Ergebnisse dargeboten.

4.1 Einfluss der Depositionstemperatur auf das Wachstum von ZnO:Ga

Bekanntlich ist der Dampfdruck von Zn zumindest für reaktives Sputtern temperaturabhängig [84]. Dies bedeutet, dass mit steigender Substrattemperatur während der Deposition das Zn von der Substratoberfläche abdampft und damit die Wachstumsrate reduziert [76]. Nach Ruske [122] ist für die Deposition mit Hilfe eines keramischen Targets ein Abdampfen nicht zu erwarten, weshalb in Abb. 4.1 die Depositionsrate in Abhängigkeit von T_s für Ga-dotierte ZnO-Dünnschichten mit variierender $C_{\text{Ga,Target}}$ zwischen 0,4 at. % und 1,7 at. % gezeigt wird. In der Legende sind zusätzlich die während der Deposition eingestellten Targetleistungen für das Sputtern mit einem ZnO- bzw. einem ZnO:Ga-Target eingetragen. Die an die Messpunkte anliegenden Geraden sind Ausgleichsgeraden. Um einen direkten Vergleich zwischen den Schichten zu ermöglichen, wurden hier vorwiegend Filme aufgetragen, deren Schichtdicke möglichst nahe an 800 nm heranreicht. Filme, die bei Raumtemperaturbedingungen und mit vergleichsweise hohen Targetdotiermengen zwischen $C_{\text{Ga,Target}} = 0,9$ at. % und $C_{\text{Ga,Target}} = 1,7$ at. % angefer-

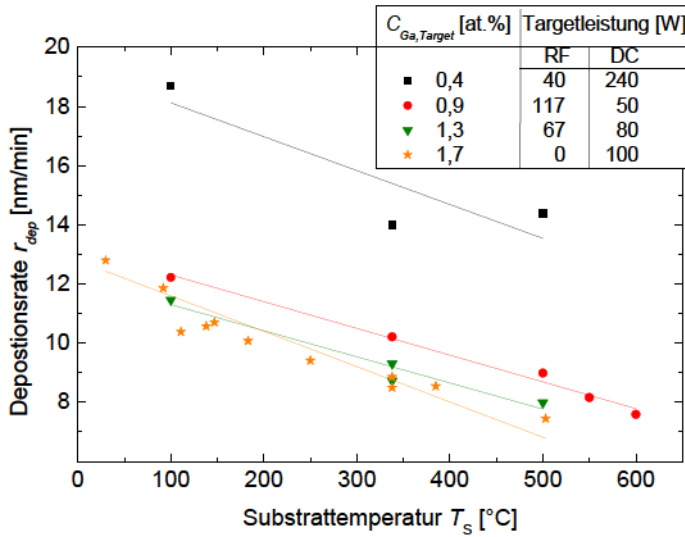


Abbildung 4.1: Depositionsrate in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für verschiedene Targetdotiermengen ($C_{\text{Ga,Target}}$). In der Tabelle ist die zu jedem Target während der Deposition gehörende Leistung in Watt angegeben. Die durchgezogenen Linien sind Ausgleichsgeraden.

4.1 Einfluss der Depositionstemperatur auf das Wachstum von ZnO:Ga

Tabelle 4.1: Galliumkonzentration in den Targets (C_{Ga}) in wt. % und in at. % sowie die Geradengleichung für die Depositionsrate, ermittelt aus den Ausgleichsgeraden in Abb. 4.1.

$C_{\text{Ga,Target}}$ [wt. %]	$C_{\text{Ga,Target}}$ [at. %]	r_{dep} [nm/min]
0,5	0,4	$19,271 - 0,011 \times T_{\text{S}}$
1,0	0,9	$13,210 - 0,010 \times T_{\text{S}}$
1,5	1,3	$12,160 - 0,009 \times T_{\text{S}}$
2,0	1,7	$12,790 - 0,012 \times T_{\text{S}}$

tigt wurden, zeigen hohe Depositionsraten zwischen **12 nm/min** und **13 nm/min**. Mit steigender Substrattemperatur fällt die Depositionsrate für alle Serien linear auf einen Wert zwischen **8 nm/min** und **9 nm/min**. Aufgrund der vergleichsweise hohen DC-Leistung von **240 W** ist die Depositionsrate für $C_{\text{Ga,Target}} = 0,4$ at. % über den gesamten Substrattemperaturbereich um einen Faktor von 1,5 gegenüber der Depositionsrate der restlichen Serien erhöht, jedoch zeigt auch diese Serie einen linearen Abfall mit steigender Substrattemperatur. Es konnte somit gezeigt werden, dass der Anstieg in T_{S} ein Abdampfen des Zn von der Substratoberfläche bedingt.

Tabelle 4.1 listet die Targetdotiermenge sowohl in wt. % als auch in at. % auf. Daneben ist die aus den Anpassungsgeraden in Abb. 4.1 resultierende Depositionsrate (r_{dep}) aufgetragen, so dass bei gegebener T_{S} die Depositionsrate ermittelt werden kann.

4.1.1 Chemische Zusammensetzung von ZnO:Ga-Filmen

Mit Hilfe der EPMA wurde die chemische Zusammensetzung der gesputterten ZnO:Ga-Schichten ermittelt. Abb. 4.2 zeigt hierzu den in den Schichten gemessenen Ga-Gehalt in Abhängigkeit von der durch die Depositionsrate der verwendeten Targets kalkulierten Ga-Konzentration. Jeder Messpunkt ist hier mit einem Wert versehen, der die Substrattemperatur repräsentiert. Die durchgezogene Linie beschreibt den Verlauf eines idealen Transfers, d. h. den Fall, wenn der Galliumgehalt in den Schichten exakt den gleichen Gehalt aufweisen würde, wie es durch die Targetsdotiermenge vorgegeben ist.

Eine breite Verteilung an Schichten wurde für diese Messung ausgewählt, um im Nachhinein eine Vorhersage über die Ga-Konzentration aller nachfolgenden Schichten treffen zu können. Beispielsweise erhält man bei der $T_{\text{S}} = 340^{\circ}\text{C}$ einen Ga-Übertrag vom Target in die Schicht mit einem Faktor von 1,58 (gestrichelte Linie), was wiederum bedeutet, dass der Ga-Gehalt in den Schichten gegenüber der Targetdotiermenge um den Faktor 1,58 erhöht ist. Auch eine Schicht, welche unter zusätzlichem Sauerstofffluss während der Deposition und bei vergleichswei-

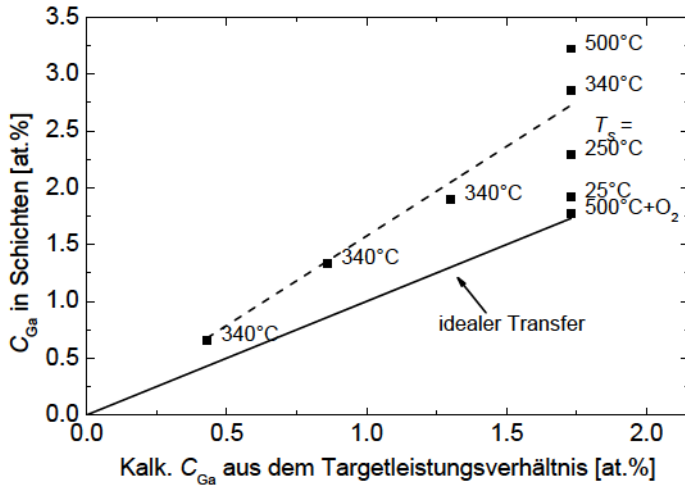
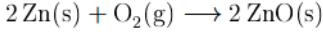


Abbildung 4.2: Ga-Konzentration der ZnO:Ga-Filme in Abhängigkeit von der Ga-Konzentration der verwendeten Targets, berechnet aus der Depositionsrate. Die durchgezogene Linie beschreibt den idealen Ga-Transfer (1:1) vom Target zum Substrat, die gestrichelte Linie den Transfer bei $T_s = 340^\circ\text{C}$. Für weitere Details, siehe Text.

se hoher Temperatur von 500°C angefertigt wurde, ist hier mit der Beschriftung $500^\circ\text{C} + \text{O}_2$ aufgeführt.

Diese Graphik zeigt, dass der Ga-Anteil in den Schichten, verglichen mit der vorgegebenen Targetdotiermenge stets höher ist. Dies steht im Zusammenhang mit der Depositionsrate aus Abb. 4.1, welche mit steigender Substrattemperatur einen Abfall zeigt.

Bei einer konstanten Targetdotiermenge von 1,7 at. % ist der Effekt der Substrattemperatur auf die Targetdotiermenge sehr deutlich zu erkennen: Mit steigender Substrattemperatur steigt der Ga-Gehalt in den Schichten kontinuierlich an, bis dieser bei einer Substrattemperatur von 500°C mit $C_{\text{Ga}} = 3,2$ at. % im Vergleich zur RT-Probe den doppelten Wert erreicht. Dagegen führt die Deposition bei 500°C und zusätzlicher Sauerstoffzufuhr zu einer verringerten Ga-Konzentration in den Schichten von 1,8 at. % und ist damit vergleichbar mit der RT-Probe. Dies ist erneut ein Hinweis darauf, dass bei höheren Substrattemperaturen das Zn während der Deposition von der Substratoberfläche abdampft. Bei zusätzlicher Sauerstoffzufuhr wird augenscheinlich das Abdampfen des Zinks unterdrückt. Sofern genügend Sauerstoff an der Substratoberfläche zur Verfügung steht, kann das abdampfende Zink eingefangen werden und gemäß folgender chemischer Gleichung ZnO bilden und zum Schichtwachstum beitragen:



4.2 Elektrische Eigenschaften von ZnO:Ga

Studien zu Al-dotiertem ZnO zeigten, dass die elektrischen Eigenschaften eine starke Abhängigkeit zur Substrattemperatur und zur Al-Konzentration aufweisen [18]. In diesem Kapitel wird der Einfluss des Ga auf die Depositionsbedingungen untersucht. Um das hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften optimale ZnO:Ga zu erhalten, wurde für jede Targetdotiermenge jeweils die Substrattemperatur variiert. In Abb. 4.3 sind die elektrischen Eigenschaften wie (a) die Hall-Beweglichkeit, (b) die Ladungsträgerkonzentration sowie (c) der spezifische Widerstand gegen die Substrattemperatur aufgetragen, wobei, der Übersichtlichkeit halber, die Messpunkte anhand von Führungslinien miteinander verbunden wurden. Als blaue nach oben gerichtete Dreiecke sind auch Referenzwerte von Std. ZnO:Al mit eingetragen.

Für alle Serien ist zunächst ein Anstieg in der Beweglichkeit mit steigender Substrattemperatur zu verzeichnen. Die Serie mit der Targetdotiermenge von 0,4 at. % erreicht ihr Maximum mit $29 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Substrattemperatur von 500°C . Auch die Serie mit der Targetdotiermenge von 0,9 at. % zeigt bei einer Substrattemperatur von 500°C ein Maximum in der Beweglichkeit von $42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Bei dieser Serie wurde das Maximum in der Beweglichkeit oberhalb von 500°C vermutet, weshalb die Substrattemperatur weiter auf bis zu 600°C erhöht wurde. Die Beweglichkeit zeigte jedoch einen Abfall.

Für höhere Targetdotiermengen verschiebt sich das Maximum hingegen zu kleineren Substrattemperaturen, so dass bei einer Targetdotiermenge von 1,3 at. % ein Maximum von $39 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Substrattemperatur von 340°C resultiert. Für die Serie mit der höchsten Targetdotiermenge von 1,7 at. % ist das Maximum von $37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Substrattemperatur von 250°C zu finden. Damit verschiebt sich das Maximum in der Beweglichkeit mit steigender Targetdotiermenge kontinuierlich zu kleineren Substrattemperaturen. Es wäre zu vermuten, dass für $C_{\text{Ga,Target}} = 0,4 \text{ at. \%}$ die Beweglichkeit mit weiter steigender Substrattemperatur ansteigen sollte, sodass das Maximum oberhalb von 500°C zu vermuten wäre.

Die Ladungsträgerkonzentration zeigt eine ähnliche Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Alle Dotierserien zeigen einen Anstieg mit steigender Substrattemperatur an und erreichen jeweils ein Maximum bei mittleren Temperaturen. Eine Verschiebung der Maxima zu kleineren Substrattemperaturen mit steigender Targetdotiermenge ist hier lediglich für die höchste Ga-Konzentration zu verzeichnen. Für höhere Substrattemperaturen fällt die Ladungsträgerkonzentration wieder auf die ursprünglichen Werte zurück. Die höchste Ladungsträgerkonzentration von $5,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ wurde für 1,7 at. % und bei einer Substrattemperatur von 250°C erreicht. Ähnlich wie das Maximum

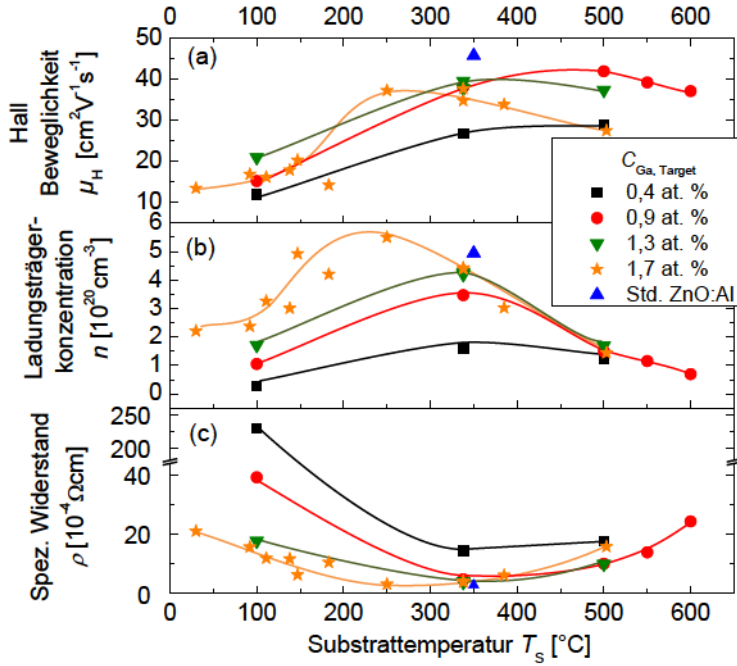


Abbildung 4.3: Elektrische Eigenschaften von ZnO:Ga-Filmen für verschiedene Targetdotiermengen $C_{\text{Ga, Target}}$. (a) zeigt die Beweglichkeit, (b) die Ladungsträgerkonzentration und (c) den spezifischen Widerstand als Funktion der Substrattemperatur. Die durchgezogenen Linien sind Führungslinien.

bei der Ladungsträgerkonzentration ist das Minimum für den spezifischen Widerstand bei mittleren Substrattemperaturen zu finden. Bei der Targetdotiermenge von 1,7 at. % verschiebt sich das Minimum zu kleineren Substrattemperaturen, so dass im Endeffekt der niedrigste spezifische Widerstand von $3,1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ bei einer Substrattemperatur von 250°C und bei einer Targetdotiermenge von 1,7 at. % zu finden ist.

Im Vergleich zu Std. ZnO:Al mit einer Beweglichkeit von $46 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ konnte keine der Serien an diesen hohen Wert heranreichen. Die Serie mit $C_{\text{Ga, Target}} = 1,7 \text{ at. \%}$ übertraf das Std. ZnO:Al in der Ladungsträgerkonzentration mit $5,5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ im Vergleich zu $4,9 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ geringfügig. Ein spez. Widerstand von $3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ ist sowohl für ZnO:Ga mit $C_{\text{Ga, Target}} = 1,7 \text{ at. \%}$ als auch für das Std. ZnO:Al zu verzeichnen.

4.2.1 Vergleich zwischen ZnO:Ga und ZnO:Al

Da die Beweglichkeit der ZnO:Ga-Filme nicht an diejenige des Std. ZnO:Al heranreichen konnte, wurden nun in der Sputterkammer des CT II ebenfalls ZnO:Al-Filme unter identischen Bedingungen deponiert. Aus dieser Untersuchung können zusätzliche Aussagen über den Einfluss der Deposition unter einem Winkel von 45° zur Substratnormalen getroffen werden.

In Abb. 4.2.1 sind hierzu die elektrischen Eigenschaften wie (a) die Beweglichkeit, (b) die Ladungsträgerkonzentration und (c) der spez. Widerstand als Funktion der durch EPMA-Messungen gewonnenen und der daraus interpolierten Galliumkonzentration (C_{Ga}) bzw. Aluminiumkonzentration in den Schichten (C_{Al}) aufgetragen.

Für diese Darstellung wurde im Falle von ZnO:Ga diejenige Serie ausgesucht, welche in Abb. 4.3 bei moderaten Substrattemperaturen zu den höchsten Beweglichkeiten führte. Dies entspricht der Serie mit $C_{\text{Ga,Target}} = 1,7 \text{ at.}\%$. Um dies direkt mit ZnO:Al vergleichen zu können, wurde ein ZnO:Al mit vergleichbarer Targetdotiermenge von Aluminium ($C_{\text{Al,Target}} = 1,6 \text{ at.}\%$) verwendet. Die ZnO:Al-Serie besteht aus fünf Messpunkten, welche zu denjenigen Schichten gehören, die bei Substrattemperaturen von 100°C , 250°C , 300°C , 340°C sowie 500°C angefertigt wurden, und damit zum großen Teil den Depositionsparametern der ZnO:Ga-Serie entsprechen. Während der Deposition beider Serien wurden die jeweiligen Targets mit Hilfe eines DC-Generators betrieben.

Auch hier ist Std. ZnO:Al zu Vergleichszwecken (blaue Dreiecke) aufgetragen.

Die Abbildung zeigt, dass die Messergebnisse in zwei Teilserien aufgespalten werden können, nämlich in Serien, die bei vergleichsweise geringen ($< 250^\circ\text{C}$) und bei vergleichsweise hohen Substrattemperaturen ($> 250^\circ\text{C}$) angefertigt wurden. Die Hochtemperaturdeposition ergibt zumindest für die ZnO:Ga-Serie eine parabelförmige Abhängigkeit der drei Hall-Parameter zur Galliumkonzentration in den Schichten.

Bei den ZnO:Ga-Filmen zeigt sich, dass mit steigender C_{Ga} die Beweglichkeit ansteigt und bei $C_{\text{Ga}} = 1,9 \text{ at.}\%$ ein Maximum von $39 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht wird. Die Ladungsträgerkonzentration zeigt bei $2,1 \text{ at.}\%$ ein Maximum von $5,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und der spezifische Widerstand zeigt ebenfalls bei $2,1 \text{ at.}\%$ ein Minimum von $3,1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (vergleiche Abb. 4.3). Somit kann die Vermutung aufgestellt werden, dass bei einer Galliumkonzentration von ungefähr $2 \text{ at.}\%$ in den ZnO:Ga-Schichten das Optimum in den elektrischen Eigenschaften liegt.

Bei der ZnO:Al-Serie ist der maximale Beweglichkeitswert mit $49 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Aluminiumkonzentration von $2,1 \text{ at.}\%$ zu finden. Verglichen mit ZnO:Ga ist die maximale Ladungsträgerkonzentration mit $4,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ebenfalls bei $2,1 \text{ at.}\%$ zu sehen, jedoch ist diese geringfügig niedriger. Der geringste spez. Widerstand für diese Serie ist mit $2,8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ dagegen bei $1,8 \text{ at.}\%$ zu finden.

Der Vergleich mit Std. ZnO:Al liefert zutage, dass die in der Sputterkammer

4 Wachstum und Eigenschaften von ZnO:Ga-Schichten

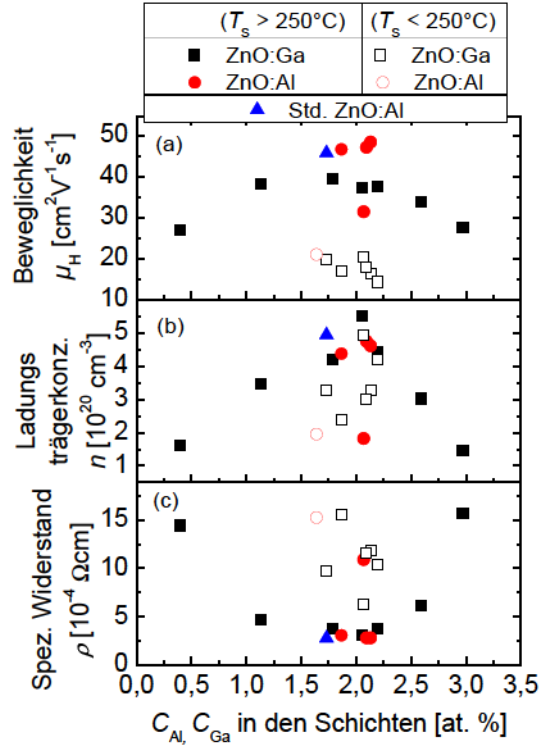


Abbildung 4.4: Elektrische Eigenschaften wie (a) Hall-Beweglichkeit, (b) Ladungsträgerkonzentration und (c) spez. Widerstand als Funktion von der Al- bzw. Ga-Konzentration in den Schichten von ZnO:Ga- und ZnO:Al-Filmen, welche am CT II deponiert wurden. Std. ZnO:Al dient hier als Vergleich.

des CT II deponierten ZnO:Al-Schichten vergleichbare elektrische Eigenschaften liefern. ZnO:Ga erreicht dagegen nicht die hohen Beweglichkeiten von ZnO:Al. Hiermit kann also geschlossen werden, dass die Deposition von ZnO unter einem Winkel von 45° keinen erkennbaren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten hat. Unabhängig davon, in welcher Anlage das ZnO:Al deponiert wurde, sind die elektrischen Eigenschaften reproduzierbar.

4.3 Optische Eigenschaften

Transmissions- und Reflexionsmessungen von ZnO:Ga-Dünnschichten sind Bestandteil dieses Abschnitts. Zunächst wird im Unterabschnitt 4.3.1 auf die optischen Eigenschaften der ZnO:Ga-Filme eingegangen, wobei die Targetdotiermenge bei 1,7 at. % konstant gehalten und die Substrattemperatur zwischen 100°C und 500°C variiert wurde. Hier wurde ebenfalls der Unterschied zwischen ZnO:Ga und ZnO:Al untersucht. Im nächsten Unterabschnitt (4.3.2) erfolgt eine Veränderung der Galliumkonzentration für jede Substrattemperaturserie.

4.3.1 Substrattemperaturserie

Einen Vergleich in den optischen Eigenschaften wie der Transmission und der Reflexion von ZnO:Ga sowie ZnO:Al-Filmen, welche allesamt am CT II bei verschiedenen Substrattemperaturen zwischen 100°C und 500°C angefertigt wurden, liefert Abb. 4.5 (a). Die blaue, punkt-gestrichelte Kurve gehört zu den Transmissions- und Reflexionswerten von Std. ZnO:Al.

Die Variation in der Substrattemperatur für ZnO:Ga führt zu einer vergleichsweise hohen Variation in der Transmission im Vergleich zu ZnO:Al insbesondere im nahen Infrarot. Dies bedeutet, dass die optischen Daten für ZnO:Al über den gesamten Substrattemperaturbereich relativ stabil sind. Bei einer Substrattemperatur sowohl von 250°C als auch von 340°C zeigt sich, dass die Transmissions- und Reflexionskurven von ZnO:Al vom CT II sehr nahe an die Kurven von Std. ZnO:Al heranreichen. Bei ZnO:Ga ist dies lediglich bei $T_s = 250^\circ\text{C}$ der Fall.

Abbildung 4.5 (b) zeigt die Änderung in der Energielücke von ZnO:Al- und ZnO:Ga-Filmen, welche aus Absorptionsmessungen der Abb. 4.5 (a) mit Hilfe der Gl. 2.18 berechnet wurden. Ähnlich wie bei den Messungen der elektrischen Eigenschaften erhöht sich die Energielücke von ZnO:Ga-Filmen zunächst mit steigender Substrattemperatur von 3,44 eV auf 3,69 eV bei $T_s = 250^\circ\text{C}$ und fällt anschließend auf 3,45 eV für $T_s = 500^\circ\text{C}$.

Im Vergleich zu Std. ZnO:Al mit einer Energielücke von 3,64 eV führt die Ga-Dotierung somit zu einer leicht erhöhten Energielücke von 3,69 eV, wobei die Werte innerhalb der Fehlerbalken liegen. Bei ZnO:Al, welches in der Sputterkammer des CT II deponiert wurde, ist ebenfalls ein Anstieg in der Energielücke mit steigender Substrattemperatur zu verzeichnen. Dieser Anstieg ist dagegen flacher und bei einer Substrattemperatur von 340°C ist vielmehr eine Sättigung zu vernehmen, sodass die Energielücke der ZnO:Al-Filme vergleichbare Werte wie das Std. ZnO:Al hervorbringt.

Die Deposition unter einem Winkel von 45° hat demzufolge ebenfalls keinen messbaren Einfluss auf die optischen Eigenschaften.

4 Wachstum und Eigenschaften von ZnO:Ga-Schichten

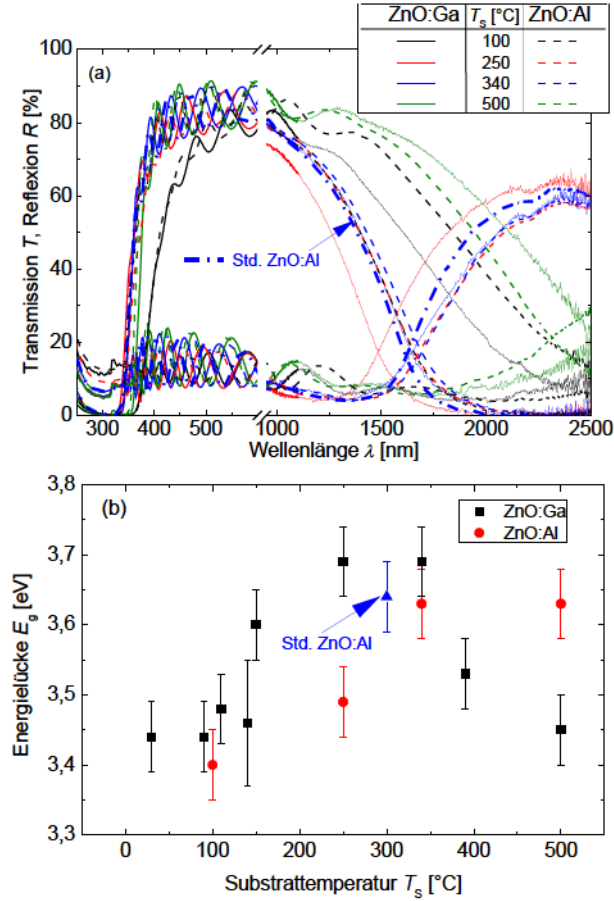


Abbildung 4.5: Optische Eigenschaften von ZnO:Al- und ZnO:Ga-Filmen: (a) Reflexions- und Transmissionsmessungen von ZnO:Ga und ZnO:Al, deponiert unter verschiedenen Substrattemperaturen und (b): Abhängigkeit der Energielücke von der Substrattemperatur für ZnO:Al und ZnO:Ga.

4.3.2 Dotierserie

Neben der Variation in der Substrattemperatur, wurde des weiteren eine Studie über die Dotierkonzentration von Ga im ZnO durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde der Galliumgehalt im Target zwischen 0at. % und 1,7at. % variiert.

4.3 Optische Eigenschaften

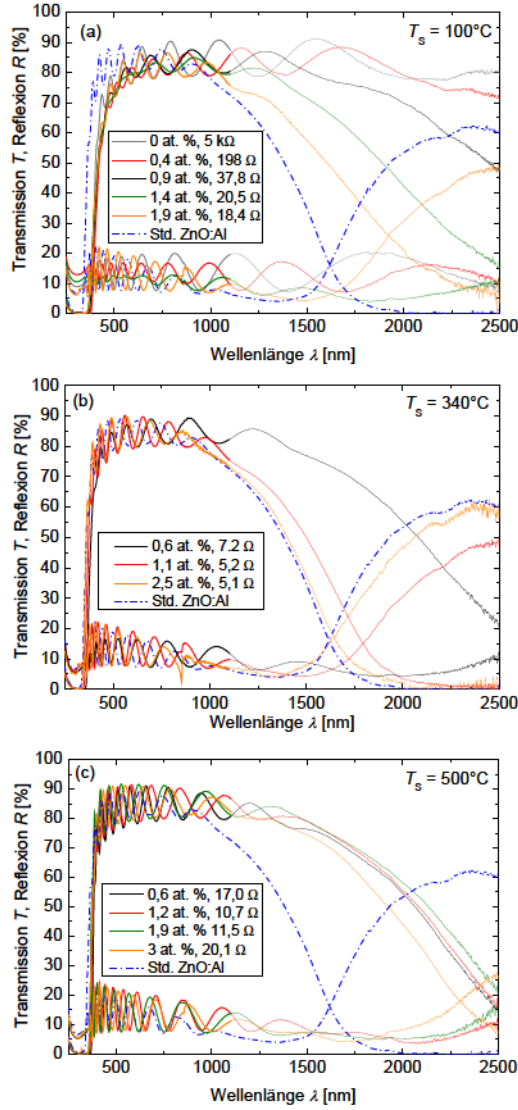


Abbildung 4.6: Optische Eigenschaften von ZnO:Ga-Filmen unter variierendem Ga-Gehalt in den Schichten. Reflexions- und Transmissionsmessungen von ZnO:Ga, deponiert bei Substrattemperaturen von (a) 100°C , (b) 340°C und (c) 500°C .

4 Wachstum und Eigenschaften von ZnO:Ga-Schichten

Die optischen Eigenschaften dieser so gewachsenen ZnO:Ga-Filme sind für unterschiedliche Substrattemperaturen und variierende Galliumkonzentrationen in den Schichten in Abb. 4.6 dargestellt. Bild 4.6 zeigt T - und R -Messungen von ZnO:Ga-Dünnschichten, deponiert bei (a) 100°C, (b) bei 340°C und (c) bei 500°C. Als blaue punkt-gestrichelte Kurven sind zusätzlich in jedem Graphen jeweils die optische Messungen vom Std. ZnO:Al-Film aufgetragen.

Wie Abb. 4.6 (a) zeigt, verändert sich die Transmission der Schichten, welche bei 100°C angefertigt wurden, signifikant, wenn der Ga-Gehalt in den Schichten variiert wird. Während die Transmission bei intrinsischem ZnO bis 2500 nm auf einem hohen konstanten Wert verbleibt, ist bei der höchsten Ga-Konzentration von 1,9 at. % die Transmission für Wellenlängen > 1100 nm deutlich reduziert. Die Reflexion dagegen bleibt bis zu einer Ga-Konzentration von 1,4 at. % relativ konstant und zeigt erst für eine Ga-Konzentration von 1,9 at. % einen Anstieg im Infraroten. Im kurzwelligen Bereich dagegen ist jedoch keinerlei Verschiebung in der Bandkante zu erkennen. Im Vergleich zu Std. ZnO:Al ist dagegen eine Verschiebung in der Bandkante für alle ZnO:Ga-Filme zu vernehmen, diese ist jedoch auf den Burstein-Moss-Effekt zurückzuführen [26, 27], welcher durch die erhöhte Ladungsträgerkonzentration zum Tragen kommt (vgl. Abb. 4.3 (b))

Bei einer Substrattemperatur von 340°C (Abb. 4.6 (b)) liegen die Transmissions- und Reflexionskurven vergleichsweise eng beieinander, abgesehen von der Probe mit dem geringsten $C_{\text{Ga,Target}}$ von 0,6 at. %. Auch sind diese drei Transmissionskurven sehr dicht an der Transmissionskurve von Std. ZnO:Al gelegen.

In Abb. 4.6 (c), d. h. bei einer Substrattemperatur von 500°C, führt die Variation in der Ga-Konzentration zu keiner signifikanten Änderung in den optischen Eigenschaften. Sowohl die Transmissions- als auch die Reflexionskurven liegen bei dieser Serie recht nahe beieinander. Im Vergleich zu Std. ZnO:Al weist die Transmissionskante im Kurzwelligen eine leichte Verschiebung zu kleineren Wellenlängen auf.

4.4 Ätzverhalten von ZnO:Ga

Um dieses Ga-dotierte ZnO als Frontkontakt in Dünnschicht-Solarzellen einsetzen zu können, wird im Folgenden das Ätzverhalten dieser Schichten erläutert. Dazu wurden diese in verdünnter Salzsäure (0,5 %) gehalten, und ein Schichtabtrag von möglichst 150 nm wurde angestrebt. In diesem Abschnitt werden nun die Eigenschaften dieses Materials nach dem Ätzprozess grundlegend untersucht. Eigenschaften wie die Ätzrate, die Widerstandsveränderung nach dem Ätzen sowie die Morphologie der Schichten sind die wesentlichen Themengebiete dieses Kapitels.

4.4.1 Ätzrate und spezifischer Widerstand vor und nach dem Ätzen von ZnO:Ga

Nach umfassenden Ätzstudien zu ZnO:Al [73] wird nun der Einfluss des Dotiermaterials Ga für ZnO hinsichtlich der Ätzeigenschaften untersucht. Abbildung 4.7 zeigt die Ätzrate (blau) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für unterschiedliche Ga-Gehalte in den Targets. Diese Punkte wurden der Übersichtlichkeit halber mit Führungslinien verbunden.

Der spezifische Widerstand, gemessen mit Hilfe der Vier-Punkt-Messmethode vor und nach dem Ätzen, ist ebenfalls in diesem Graphen in logarithmischer Darstellung für die Serien zwischen $C_{\text{Ga,Target}} = 0,4 \text{ at. \%}$ und $C_{\text{Ga,Target}} = 1,3 \text{ at. \%}$ aufgetragen. Bei $C_{\text{Ga,Target}} = 1,7 \text{ at. \%}$ ist dieser aufgrund der geringen Variation dagegen in linearer Darstellung aufgetragen.

Die Ätzraten aller hier gezeigten Serien sind vergleichsweise hoch und liegen zwischen 6 nm/s und 13 nm/s für Substrattemperaturen unterhalb von 250°C . In Analogie zu den elektrischen und optischen Messungen von ZnO:Ga aus den Abschnitten 4.2 und 4.3 zeigen die Ätzraten Minima, welche sich mit steigender Ga-Konzentration in den Targets zu kleineren Substrattemperaturen hin verschieben.

Für höhere Galliumkonzentrationen zwischen $1,3 \text{ at. \%}$ und $1,7 \text{ at. \%}$ im Target durchläuft die Ätzrate ein Minimum bei 340°C und steigt dann wieder mit steigender Substrattemperatur geringfügig an. Sinkt die Galliumkonzentration in den Schichten auf $0,9 \text{ at. \%}$ wird dieses Minimum bei einer höheren Substrattemperatur von 550°C erreicht. Bei $C_{\text{Ga,Target}} = 0,4 \text{ at. \%}$ ist das Maximum von 9 nm/sec in der Ätzrate bei einer Substrattemperatur von 340°C zu finden. Da sich offensichtlich das Minimum mit geringerer Ga-Konzentration zu höheren Substrattemperaturen verschiebt, wäre bei der Serie mit $C_{\text{Ga,Target}} = 0,4 \text{ at. \%}$ ein Minimum in der Ätzrate demzufolge bei einer Substrattemperatur von $> 600^\circ\text{C}$ zu vermuten.

Auffällig ist, dass die Ätzrate größtenteils dem Verlauf des spezifischen Widerstands vor und nach dem Ätzen folgt, wenn man von der Serie mit $C_{\text{Ga,Target}} = 0,4 \text{ at. \%}$ in den Targets absieht. Hier zeigt sich bei einer Temperatur von 340°C ein Anstieg in der Ätzrate, während der Widerstand absinkt. Für höhere Substrattemperaturen dagegen ist die Analogie wieder vorhanden. Bei diesem Datenpunkt könnte es sich eventuell um einen Ausreißer handeln.

Für den spezifischen Widerstand lässt sich allgemein sagen, dass sich dieser lediglich für Substrattemperaturen von unter 350°C ändert, wenn man einen Vergleich vor und nach dem Ätzen zieht. Sobald die Substrattemperatur 350°C übersteigt, sind kaum Veränderungen im Widerstand vor und nach dem Ätzen zu erkennen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Schichten mit steigender Substrattemperatur zunehmend kompakter werden [32]. Diese Kompaktheit führt dazu, dass die angreifende Säure nur an vereinzelten Stellen auf der Ober-

fläche des ZnO die Schicht abzutragen vermag. Die Filme sind mit steigender Substrattemperatur resistenter gegen einen Ätzangriff.

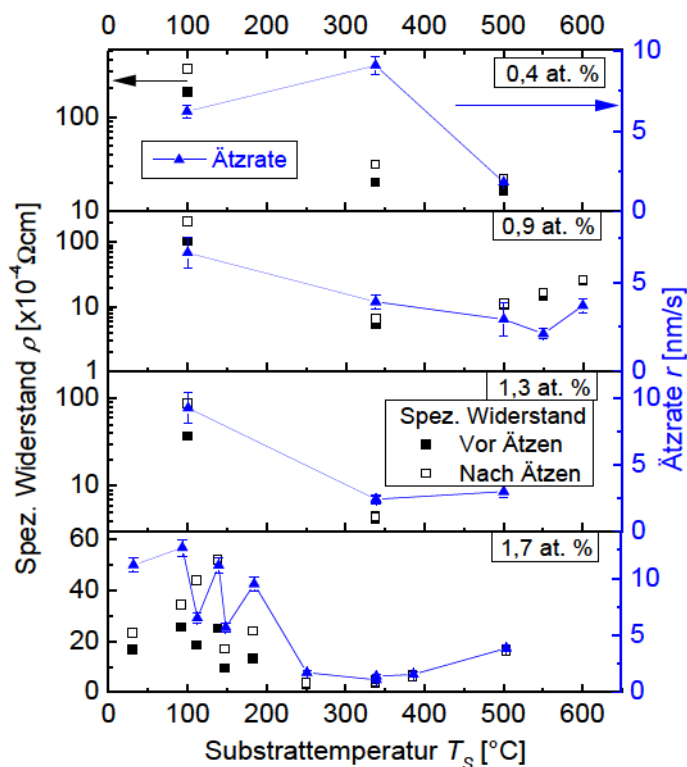


Abbildung 4.7: Spezifischer Widerstand vor und nach dem Ätzen sowie die Ätzrate von ZnO:Ga-Filmen für verschiedene Ga-Konzentrationen in den Targets. Die Linien dienen als Führungslinien.

4.4.2 Oberflächentopographie von ZnO:Ga nach dem Ätzen

4.4.2.1 SEM-Aufnahmen

Analog zum Ätzverhalten von ZnO:Al-Filmen führt das Ätzen von ZnO:Ga zu kraterartigen Strukturen [131, 132], welche für das Lighttrapping von Bedeutung sind. Abbildung 4.8 zeigt SEM-Oberflächenaufnahmen in 200-facher Vergrößerung von ZnO:Ga-Filmen, welche bei unterschiedlichen Substrattemperaturen

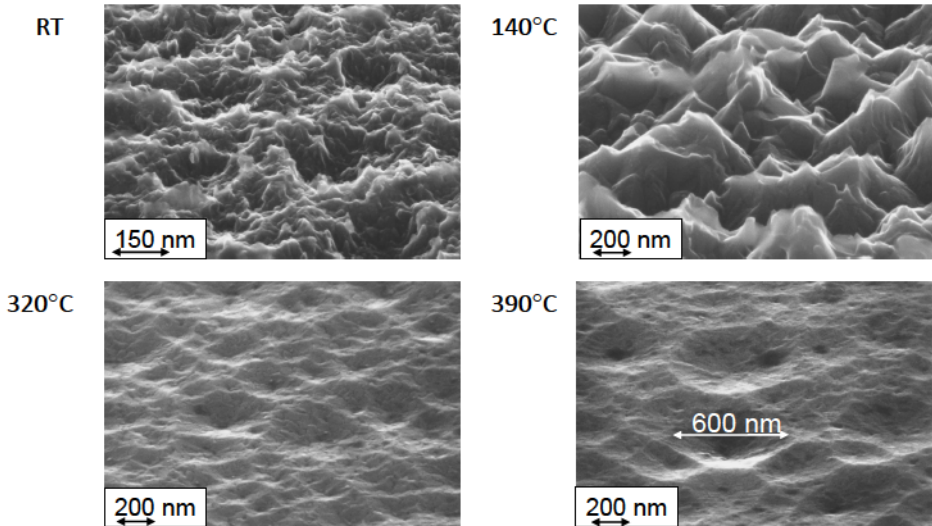


Abbildung 4.8: SEM-Aufnahmen nach dem Ätzprozess von ZnO:Ga-Filmen, deponiert unter variierender Substrattemperatur zwischen RT und 390°C sowie konstanter Targetdotiermeng 1,7 at. %.

von $T_s = \text{RT}$, 140°C, 320°C sowie 390°C deponiert und anschließend in verdünnter Salzsäure geätzt wurden. Die Ga-Konzentration in den Targets wurde während der Deposition dieser Filme mit $C_{\text{Ga,Target}} = 1,7 \text{ at. \%}$ konstant gehalten.

Für geringe Substrattemperaturen von bis zu 140°C besteht die Oberfläche aus vergleichsweise porösem Material. Dieses zeichnet sich durch kleine, steile und hügelartige Strukturen, mit einer lateralen Größe von bis zu 150 nm, aus. Diese Strukturen sind wahllos über der Schichtoberfläche verteilt. Der Vergleich zwischen der RT-Probe und der unter 140°C angefertigten Probe zeigt, dass die laterale Größe dieser Strukturen mit steigender Substrattemperatur zunimmt. Ebenfalls wird mit steigender Substrattemperatur das Material zunehmend kompakter und ätzresistenter, d. h. die Säure vermag nicht mehr derart tief in das Material einzudringen und die einzelnen Körner zu trennen, wie es bei der RT-Probe der Fall ist. Dies wurde ebenfalls im Abschnitt 4.4.1 anhand der geringeren Ätzrate für höhere Substrattemperaturen beobachtet.

Für Substrattemperaturen oberhalb von 320°C wird die Oberfläche zunehmend glatter; Anstatt einer hügelartigen Oberfläche, zeigen sich nun vereinzelt kraterartige Strukturen, welche eine homogene Verteilung aufweisen und bis zu einer Substrattemperatur von 390°C an lateraler Größe zunehmen. Krater mit einer lateralen Größe von bis zu 600 nm konnten durch den Ätzprozess erzeugt werden.

4 Wachstum und Eigenschaften von ZnO:Ga-Schichten

Diese eignen sich ideal zur Streuung des einfallenden Lichtes, so dass dieses Material im Abschnitt 4.5 Einsatz als Frontkontakt für Dünnschichtsolarzellen finden wird.

4.4.2.2 AFM-Aufnahmen

Abbildung 4.9 zeigt eine Matrix von AFM-Aufnahmen von ZnO:Ga-Filmen für verschiedene Substrattemperaturen und verschiedene Gallium-Konzentrationen in den Targets. An jeder Aufnahme ist rechts unten jeweils die RMS-Rauigkeit angegeben.

Wie die SEM-Aufnahmen schon zeigten, resultiert nach dem Ätzen von unter Raumtemperaturbedingungen deponierten Schichten eine eher poröse Morphologie für alle hier betrachteten Filme. Diese zeichnen sich durch steile Hügel aus, welche eine raue Oberfläche erzeugen (RMS-Rauigkeit zwischen 100 nm und 140 nm).

Ein Anstieg in der Substrattemperatur hat zur Folge, dass die Kratergröße zunimmt. Krater mit einer lateralen Größe von bis zu 2 µm können mit Hilfe des Ätzens von ZnO:Ga hervorgebracht werden. Der grüne diagonale Streifen in der Matrix markiert den Bereich, in welchem Krater mit einer für die Lichtstreuung optimalen Größe von 400 nm bis 600 nm erzeugt wurden. Diese können dem Typ-B bzw. Typ-C-Material, bzw. dazwischenliegenden Übergangsbereichen dieser beiden Typen des Strukturzonenmodells von Kluth zugeordnet werden [32]. Aufgrund der sehr hohen lateralen Größe dieser Krater mit einer relativ flachen Oberfläche dazwischen ist zu vermuten, dass es sich hier vorwiegend um das Typ-C-Material handelt. Diese Art von Morphologie tritt größtenteils bei Substrattemperaturen in der Nähe von 270°C und bei einem Depositionsdruck von 0,4 mTorr auf [79].

Typ-B-Morphologie sollte demzufolge vorwiegend auf der linken Seite des grünen Streifens, d. h. bei geringeren Substrattemperaturen vermutet werden.

Die sich hier ergebende Schräglage des grünen Bereichs sagt zudem aus, dass, sobald die Gallium-Konzentration verringert wird, die Substrattemperatur entsprechend erhöht werden muss, um eine vergleichbare Morphologie zu erhalten. Dies steht wiederum in Analogie zu der beobachteten Abhängigkeit der elektrischen und optischen Eigenschaften sowie der Ätzrate von der Substrattemperatur. Eine ähnliche Abhängigkeit wurde bereits von Berginski *et al.* für Aluminium-dotiertes und texturiertes ZnO gefunden [55].

Auffällig ist, dass für sehr hohe Substrattemperaturen von über 500°C als auch für eine hohe Targetdotiermenge von über 1,3 at. %, d. h. jenseits des grünen Streifens, sich eine zunehmend glattere Oberfläche mit einer RMS-Rauigkeit von unter 30 nm offenbart. Diese zeigt zudem Ähnlichkeiten zur Morphologie der Schichten, welche wiederum bei geringen Substrattemperaturen deponiert wurden. Körner mit einer lateralen Größe von bis zu 200 nm treten nach dem

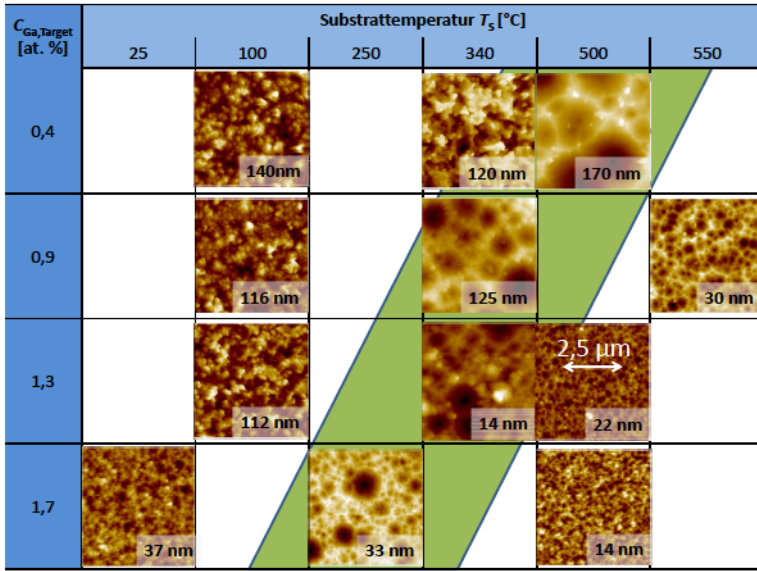


Abbildung 4.9: AFM-Aufnahmen nach dem Ätzprozess von ZnO:Ga-Filmen, deponiert unter variierender Substrattemperatur und variierender Targetdotiermenge. Die Zahlenangaben am unteren Rand jedes Bildes geben die RMS-Rauigkeit an.

Ätzprozess hervor, jedoch weist diese Oberfläche keine kraterartigen Strukturen mehr auf. Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei dieser Art von Morphologie vermutlich um das Typ D-Material des modifizierten Strukturzonenmodells handelt [79]. Diese Art von Morphologie tritt laut Kluth bei $T_s = 270^\circ\text{C}$ sowie einem Depositionsdruck von 10 mTorr ($\approx 13,3 \mu\text{bar}$) auf.

Andererseits kann durch einen Vergleich mit der Arbeit von Berginski *et al.* [18] vermutet werden, dass durch hohe Targetdotiermengen und hohe Substrattemperaturen vielmehr flache und große Krater zu erwarten wären. Aufgrund der sehr kleinen Scangröße von $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ ist zu vermuten, dass derart große Krater durch eine Messung nicht mehr aufgelöst werden können, bzw. die Messung auf einer glatten Fläche zwischen zwei benachbarten Kratern durchgeführt wurde.

4.5 ZnO:Ga als Frontkontakt für Dünnschichtsolarzellen

Sowohl die SEM- als auch die AFM-Aufnahmen der geätzten Oberflächen der ZnO:Ga-Filme zeigten, dass das ZnO:Ga als brauchbares Material für den Einsatz als Frontkontakt in Dünnschichtsolarzellen verwendet werden kann. Schichten, welche eine vielversprechende Textur aufweisen, werden nun für den Einsatz als Frontkontakt für a-Si:H-Dünnschichtsolarzellen Verwendung finden. Hierbei handelt es sich um insgesamt vier Solarzellendepositionen, deren Ergebnisse in Tabelle 4.2 aufgelistet sind. Neben den Depositionsparametern wie $C_{\text{Ga,Target}}$ und der Substrattemperatur sind auch die Solarzellenkenngrößen wie der Wirkungsgrad (η), FF , j_{sc} und V_{OC} der a-Si:H-Solarzellen angegeben. Für diese Tabelle wurden jeweils zwei Zellen mit den höchsten Wirkungsgraden einer Zelldeposition ausgewählt, anschließend wurde daraus der Mittelwert gebildet. Es soll hier angemerkt werden, dass es sich lediglich um erste Solarzellen-Depositionsversuche auf diesem innovativen Frontkontakt handelt, d. h. es wurde keinerlei Zelloptimierung durchgeführt.

Als Referenz wird hier Std. ZnO:Al als Frontkontakt herangeführt. All diese Zellen besitzen kein ZnO als Rückkontakt. Die auf dem Frontkontakt deponierten Solarzellen wurden zwar am CT II angefertigt, gehören jedoch nicht zwangsläufig zu derselben Deposition. Der Prozess am CT II ist jedoch zumindest für die Deposition von a-Si:H-Solarzellen auf Substraten des Herstellers "Asahi" des "Typs U" über mehrere Monate hinweg stabil [114], sodass die Referenz einer zeitlich entfernten Deposition herangezogen werden kann.

ZnO:Ga als Frontkontakt für a-Si:H-Solarzellen

Vergleicht man nun das ZnO:Ga als Frontkontakt mit Std. ZnO:Al in Tabelle 4.2, so ist zu erkennen, dass das ZnO:Ga mit einer Effizienz von 7,7% sehr nahe an den Standard herankommt, obwohl es sich hierbei lediglich um erste Solarzellenergebnisse handelt und der ZnO:Ga-Frontkontakt bisher für a-Si:H-Solarzellen nicht optimiert wurde. Auch die übrigen Zellparameter weisen eine bemerkenswerte Vergleichbarkeit zum Std. ZnO:Al als Frontkontakt auf. Somit kann geschlussfolgert werden, dass der Einsatz von ZnO:Ga als Frontkontakt in a-Si:H-Dünnschichtsolarzellen zu einem vergleichbaren Resultat führt wie für Std. ZnO:Al.

ZnO:Ga als Frontkontakt für $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen

Der oben gezeigte ZnO:Ga-Frontkontakt, welcher bei den a-Si:H-Solarzellen den höchsten Wirkungsgrad aufwies, wird nun für die Deposition von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen verwendet. Hierzu wurde die TCO-Deposition wiederholt. Tabelle 4.2 listet in der vorletzten Zeile die zwei wichtigsten Depositionsparameter für diesen Frontkontakt sowie die nach der Zelldeposition ermittelten Kenngrößen

Tabelle 4.2: Depositionsparameter der ZnO:Ga-Frontkontakte und Kenngrößen der darauf deponierten a-Si:H- bzw. μ c-Si:H-Solarzellen.

a-Si:H					
$C_{\text{Ga,Target}}$ [at. %]	T_s [°C]	η [%]	FF [%]	V_{OC} [mV]	j_{SC} [mA/cm ²]
0,4	500	6,5	57,8	877	12,9
0,9	550	6,0	59,4	862	11,7
1,3	340	6,1	63,2	859	11,2
1,7	250	7,7	64,6	908	13,1
Std. ZnO:Al		8,3	65,3	921	13,8
μ c-Si:H					
1,7	250	5,8	69,0	520	16,2
Std. ZnO:Al		8,2	72,3	561	20,4

der zwei besten Zellen auf.

Zusätzlich sind als Vergleichswerte die Zellkenngrößen von Std. ZnO:Al als Frontkontakt in der letzten Zeile mit angegeben.

Das ZnO:Ga als Frontkontakt für μ c-Si:H-Solarzellen liefert mit $\eta = 5,8\%$ nun eine höhere Diskrepanz von ca. 41% in der Effizienz im Vergleich zu Std. ZnO:Al, als es bei den a-Si:H-Solarzellen der Fall war. Diese Diskrepanz ist im Wesentlichen auf die verringerte Kurzschlussstromdichte zurückzuführen, welche mit $16,2 \text{ mA/cm}^2$ um 26% unterhalb der Referenzprobe liegt.

Die Erklärung für diese Diskrepanz ist eventuell auf das verminderte Streuevermögen des ZnO:Ga-Frontkontakts im Vergleich zu ZnO:Al zurückzuführen. Der Abfall im V_{OC} ist vermutlich auf das für diese Art von Textur nicht angepassten Wachstumsprozess der μ c-Si:H-Schicht zurückzuführen. Wie in Abb. 4.9 zu sehen, besteht die Oberfläche dieses Frontkontakts aus vergleichsweise großen und unregelmäßig verteilten Ätzkratern von bis zu $1 \mu\text{m}$ Breite. Diese sind größtenteils von einer sehr flachen Oberfläche oder vielmehr von einer Oberfläche mit vergleichsweise sehr kleinen Kratern umgeben, was schließen lässt, dass es sich hierbei eher um den Typ C des Strukturzonenmodells von Kluth handelt [32].

4.6 Diskussion

Die Deposition und Untersuchung von ZnO:Ga als Frontkontakt für Dünnschichtsolarzellen lieferte im Wesentlichen die Erkenntnis, dass das Dotieren von ZnO mit Ga viele Analogien zu den Eigenschaften von Al-dotiertem ZnO aufweist. Transmissions- und Reflexionsmessungen zeigten, dass das ZnO:Ga viele Ähnlichkeiten zum ZnO:Al aufweist. Nichtsdestotrotz wurde ZnO:Ga dagegen zumindest in der Beweglichkeit über den gesamten hier betrachteten Deposi-

4 Wachstum und Eigenschaften von ZnO:Ga-Schichten

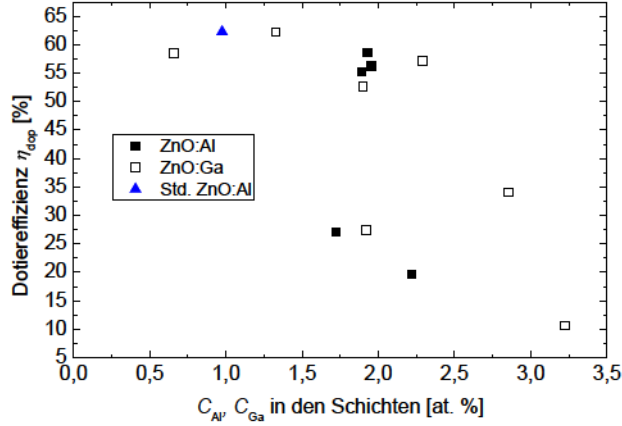


Abbildung 4.10: Dotiereffizienz von ZnO:Ga- und ZnO:Al-Filmen als Funktion der Ga- bzw. Al-Konzentration in den Schichten.

onsparameterbereich von ZnO:Al stets übertroffen. Der spezifische Widerstand beider TCOs ist dagegen vergleichbar. Da die Beweglichkeit der Ladungsträger wesentlich von der Kristallqualität abhängt, ist zu vermuten, dass das ZnO:Ga-Material defektreicher und verspannter aufwächst als dies beim ZnO:Al der Fall ist. Erwartet wurde jedoch der gegenteilige Effekt, da die kovalente Bindungslänge von Ga mit $1,92 \text{ \AA}$ sehr nahe an derjenigen des Zn mit $1,97 \text{ \AA}$ liegt, wenn man dies mit $2,7 \text{ \AA}$ für Al vergleicht [10]. Hierdurch sollte eine Verringerung in der Verspannung resultieren und dadurch die Defektdichte reduziert werden. In dieser Studie konnte dies jedoch nicht gezeigt werden. Nichtsdestotrotz sind hohe Beweglichkeiten von bis zu 42 m A / cm^2 erreicht worden.

Aufgrund der geringeren Standard-Bildungsenthalpie von -1091 kJ / mol für $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ im Vergleich zu -1676 kJ / mol für Al_2O_3 ist zu erwarten, dass die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Ga_2O_3 -Phasen innerhalb des Kristallgefüges, verglichen mit der Bildung von Al_2O_3 -Phasen vermindert wird. Hierdurch können die Zn-Atome effektiver durch die Ga-Atome substituiert werden, ohne dass sich Ga-Suboxide für hohe Dotierkonzentrationen bilden. Jedes effektiv eingebaute Ga-Atom kann somit ein zusätzliches Elektron für den Ladungstransport bereitstellen. Wie Abb. 4.4 zeigt, konnte im Falle von ZnO:Ga die Ladungsträgerkonzentration erhöht werden, wenn man dies mit ZnO:Al vergleicht. Demnach sollte die Dotiereffizienz Aussagen geben, ob diese zusätzlich generierten Ladungsträger effektiv zum Ladungsträgertransport beitragen.

Abbildung 4.10 zeigt hierzu den Vergleich in der Dotiereffizienz von Al- und Gadotierten ZnO-Filmen, berechnet aus Gl. 3.17. Diese Graphik zeigt, dass die in der Sputterkammer deponierten ZnO:Al-Filme Dotiereffizienzen von bis zu 60 %

liefern. Geringfügig höhere Dotiereffizienzen (bis zu 62 %) sind für Ga-Dotierung zu beobachten, jedoch auch der Referenzwert für das Std. ZnO:Al liefert einen identischen Wert von 62 %. Insofern ist das Dotieren mit Ga nicht zwangsläufig effektiver im Vergleich zum Dotieren mit Al. Die geringere Bildungsenthalpie von Ga_2O_3 im Vergleich zu Al_2O_3 ist damit zumindest in der hier gezeigten Studie für die Dotiereffizienz nicht ausschlaggebend.

Der Ionenradius ist mit $0,47 \text{ \AA}$ für Ga sehr nahe am Ionenradius von Zn mit $0,60 \text{ \AA}$. Im Vergleich zum Ionenradius von Al mit $0,39 \text{ \AA}$ sollte das Dotieren mit Ga ebenfalls zu einer geringeren Verspannung im ZnO-Kristall führen. Betrachtet man jedoch den Sputterprozess an sich, könnte der größere Ionenradius und die höhere Masse von Ga mit $M_{\text{Ga}} = 60,9 \text{ g/mol}$ im Vergleich zu Al mit $M_{\text{Al}} = 26,98 \text{ g/mol}$ hinderlich für den Diffusionsprozess für die Ga-Atome auf der Substratoberfläche sein. Anders als die kleinen und leichteren Al-Ionen, sollten die größeren und schwereren Ga-Ionen somit nach dem Abtragen vom Target auf der Substratoberfläche landen und lokal im Kristall eingebaut werden. Hier können sich diese lediglich durch Volumendiffusion im ZnO-Gitter fortbewegen, wobei der größere Ionenradius von Ga auch diesen Prozess erschwert. Demzufolge können sich Ga- bzw. Ga_2O_3 -Akkumulationen an energetisch günstigen Plätzen bilden, während das Al eine homogenere Verteilung über den gesamten Kristall aufweisen sollte.

Gonçalves *et al.* [133] haben anhand von Röntgenmessungen von ZnO:Ga-Pulverdiffraktogrammen schon bei einer Ga-Konzentration von 1 at. % eine sich herausbildende ZnGa_2O_4 -Phase entdeckt. Dieses Material formt die Spinel-Struktur, sammelt sich vorwiegend an Korngrenzen an und verringert damit die Leitfähigkeit der Filme [134]. Röntgenuntersuchungen wären für eine weitergehende Erforschung dieser Phasensegregation aufschlussreich.

Zusätzlich könnte der größere Ionenradius von Ga im Vergleich zu Al schon während des Sputterprozesses für den Einbau von Nachteil sein, da die Wahrscheinlichkeit steigt, dass die größeren Ga^{3+} -Ionen schon auf dem Weg vom Target zum Substrat durch Stoßkaskaden mit dem Plasma an kinetischer Energie verlieren und letztendlich mit einer geringeren Energie die Substratoberfläche erreichen.

Eine Verringerung im Prozessdruck führt zu einer Erhöhung in der mittleren freien Weglänge der Ga-Ionen während des Sputterprozesses, sodass hierdurch die kinetische Energie der Partikel erhöht werden könnte.

Aus dieser Überlegung sollte geschlussfolgert werden, dass das Optimum für die elektrischen Eigenschaften von Ga-dotierten ZnO-Filmen eventuell bei anderen Depositionsparametern zu suchen ist, als dies bei Al-Dotierung der Fall ist. Eventuell könnte bei einer höheren Substrattemperatur die Oberflächendiffusion der Ga-Atome erhöht werden und eine Verringerung des Depositionsdrucks könnte die freie Weglänge der Ga-Atome erhöhen.

Das Ziel dieser Arbeit ist jedoch die Beweglichkeit des Frontkontakts zu erhöhen, weshalb das ZnO:Ga im Kapitel 7 einem Hochtemperaturprozess unter einer amorphen Silizium-Deckschicht unterzogen wird.

4 Wachstum und Eigenschaften von ZnO:Ga-Schichten

Beweglichkeiten oberhalb von $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wurden durch Magnetron-Sputtern unter Verwendung eines 4 wt. %-ZnO:Ga-Targets ZnO:Ga-Filmen von Miyazaki *et al.* beobachtet [135]. Choi *et al.* [136] beobachteten eine kontinuierliche Abnahme der Beweglichkeit von $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mit steigender Ga-Konzentration im Target. Insgesamt betrachtet werden in der Literatur für die Deposition von ZnO:Ga-Schichten Targets mit einem Ga-Gehalt von mehr als 2 wt.% verwendet, um hohe Beweglichkeiten zu erhalten [136–140].

Nach Ruske [122] wird kein Abdampfen des Zn durch das Sputtern eines keramischen Targets erwartet. In Abschnitt 4.1 konnte gezeigt werden, dass die Depositionsrate mit steigender Substrattemperatur einen linearen Abfall zeigte. Zudem ergaben die EPMA-Messungen in Abschnitt 4.1.1, dass der Ga-Anteil in den Schichten mit steigender Substrattemperatur überproportional zunahm, was zu der Annahme führt, dass das Zink bei hohen Substrattemperaturen zunehmend von der Substratoberfläche abdampft. Die Deposition unter zusätzlichem Sauerstofffluss liefert dagegen ein Zn-Ga-Verhältnis, welches auch durch die Targetdotierung vorgegeben ist. Es lässt sich somit vermuten, dass der Sauerstoff während der Deposition ein Abdampfen des Zn verhindert, indem es mit diesem eine Bindung eingeht und zur Schichtbildung beiträgt. Die Verschiebung des Maximums in der Beweglichkeit und der Ladungsträgerkonzentration bzw. des Minimums im spezifischen Widerstand zu geringeren Substrattemperaturen mit steigender Targetdotiermenge in Abschn. 4.2 könnte auf das Abdampfen des Zn von der Substratoberfläche zurückzuführen sein.

4.7 Zusammenfassung

ZnO:Ga- und ZnO:Al-Filme mit variierender Dotierkonzentration konnten erfolgreich in der Sputterkammer des CT II deponiert werden. Die Deposition von ZnO:Al unter einem Winkel von 45° zur Substratnormalen lieferte zutage, dass die elektrischen und optischen Eigenschaften dieser Filme vergleichbar mit Std. ZnO:Al sind. Während ZnO:Al-Filme eine maximale Beweglichkeit von $49 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aufwiesen, konnte im Falle von ZnO:Ga eine maximale Beweglichkeit von $42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht werden.

EPMA-Messungen und die Tatsache, dass die Depositionsrate mit steigender Substrattemperatur abnimmt, lieferten einen Hinweis darauf, dass das Zn während des Sputterns eines keramischen Targets von der Substratoberfläche abdampft. Als Erklärung dient der geringere Dampfdruck von Aluminium im Vergleich zum Dampfdruck von Zink.

Ätzstudien zeigten, dass das ZnO:Ga ähnliche Ätzeigenschaften zu Al-dotiertem ZnO zeigt und ebenfalls in die charakteristischen Oberflächentypen des Strukturzonenmodells von Kluth eingeteilt werden konnte.

Erste Solarzellenergebnisse mit geätztem ZnO:Ga als Frontkontakt ergaben einen Wirkungsgrad von 7,7% und eine Kurzschlussstromdichte von $13,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$

4.7 Zusammenfassung

im Falle einer a-Si:H-Solarzelle bzw. einen Wirkungsgrad von 5,8% und eine Kurzschlussstromdichte von $16,2 \text{ mA/cm}^2$ im Falle einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle.

5 Ga-dotiertes ZnMgO

Obwohl zahlreiche Studien zu Ga bzw. Al-dotierten $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Filmen existieren [13, 14, 141, 142], fand dieses Material bisher keinen Einsatz als Frontkontakt in Silizium-Dünnschichtsolarzellen. Einsatz als Zwischenschicht fand $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ insbesondere in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen. Hierdurch ist es gelungen das umweltschädliche und zudem gesundheitsgefährdende Cadmiumsulfid (CdS) als Bufferschicht zu ersetzen [143]. Aufgrund der hohen Transparenz des $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ist es darüber hinaus gelungen die Quanteneffizienz im Spektralbereich zwischen 350 nm und 550 nm auf bis zu 90 % zu erhöhen [144]. In diesem Kapitel erfolgt eine Materialuntersuchung von Ga-dotiertem $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ist vor allem dadurch bekannt, dass durch Variation des Mg-Gehalts die Energielücke auf bis zu 4 eV vergrößert werden kann [11]. Durch Ko-Deposition unter gleichzeitiger Verwendung eines keramischen ($\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3$)-Targets und eines ($\text{ZnO}:\text{MgO}$)-Targets wird die Mg-Komposition innerhalb der Schichten verändert. Zu Beginn wird im Abschnitt 5.1 eine Berechnung durchgeführt, wie hoch der theoretisch mögliche Gewinn in der Kurzschlussstromdichte von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen durch eine Erhöhung der Bandlücke ist. Hierzu werden Absorptionsmessungen aus Abschnitt 5.3 herangezogen, um die theoretische Quanteneffizienz zu berechnen. Inwiefern das Mg in den Schichten eingebaut werden konnte, wird im Abschnitt 3.2.2 anhand von EPMA-Messungen untersucht. Der Einfluss des Mg auf die elektrischen Eigenschaften von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Ga}$ -Filmen wird im Abschnitt 5.2 ergründet. Eine zusätzliche Herausforderung ist die Ätzeigenschaft dieses Materials, welche in Abschn. 5.4 behandelt wird. Neben der hohen Transparenz im kurzwelligen Spektralbereich soll dieses Material das einfallende Licht möglichst effektiv streuen können um den Lichteinfang in der Solarzelle zu erhöhen, weshalb im Abschnitt 5.5 erste Solarzellenergebnisse mit $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Ga}$ als Frontkontakt vorgestellt werden. Die Diskussion der gewonnenen Ergebnisse erfolgt im Abschnitt 5.6. Eine kurze Zusammenfassung bietet Abschnitt 5.7.

5.1 Theoretischer Stromgewinn

Für die Berechnung der Kurzschlussstromdichte wurde das Modell von Deckmann *et al.* [113] (Abschn. 2.10.4) herangezogen. Abbildung 5.1 zeigt drei Quanteneffizienzkurven, welche mit Hilfe von Gl. 2.35 und 2.36 berechnet wurden. Für diese Berechnung wurden Absorptionsmessungen aus Abschn. 5.3 verwendet.

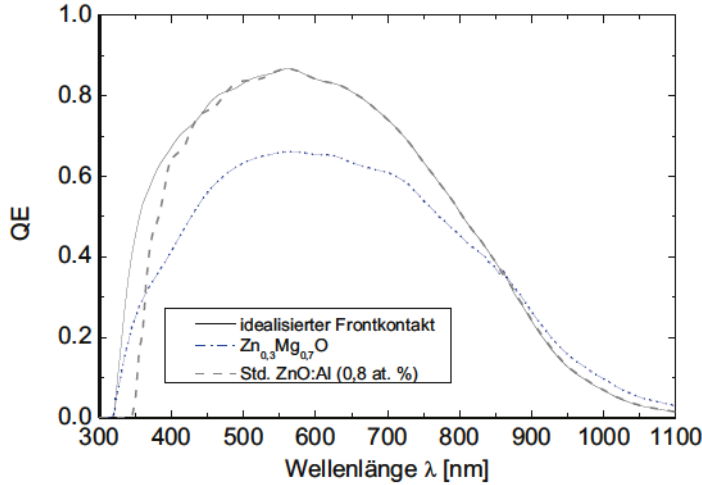


Abbildung 5.1: Die durch Absorptionsmessungen bestimmte QE von μc -Si:H-Solarzellen für einen idealisierten ZnMgO-Frontkontakt und einen Zn_{0.3}Mg_{0.7}O-Frontkontakt.

Die punkt-gestrichelte Kurve zeigt die zu erwartende Quanteneffizienz, sofern Zn_{0.3}Mg_{0.7}O als Frontkontakt für eine μc -Si:H-Solarzelle verwendet wird. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf für Std. ZnO:Al als Frontkontakt und dient hier als Referenzkurve. Die durchgezogene Linie beschreibt den idealisierten Zn_{1-x}Mg_xO-Frontkontakt, für welchen angenommen wurde, dass die Energielücke derjenigen des Zn_{0.3}Mg_{0.7}O-Frontkontakts entspricht und welcher zusätzlich eine sehr hohe, dem Std. ZnO:Al entsprechende Transparenz im sichtbaren Spektralbereich aufweist. Die idealisierte Kurve ist somit eine Überlagerung zumindest im Spektralbereich zwischen 325 nm bis 860 nm von Std. ZnO:Al und Zn_{0.3}Mg_{0.7}O. Der tatsächliche Verlauf wird dagegen bei derart hoher Mg-Konzentration durch die punkt-gestrichelte Linie repräsentiert, welche besagt, dass erhebliche Absorptionsverluste im Spektralbereich zwischen 300 nm und 850 nm durch den Einbau von Mg in den ZnO-Frontkontakt in unserer Studie resultieren. Im infraroten Spektralbereich, d. h. oberhalb von 860 nm hingegen, beobachtet man einen leichten Anstieg in der QE . Auf die Unterschiede in der Absorption soll später eingegangen werden.

Diese Berechnung soll somit verdeutlichen, welches Potenzial durch die Verschiebung in der Energielücke, hervorgerufen durch das Legieren von ZnO mit Mg für die Solarzelle gewonnen werden kann. Es soll jedoch bedacht werden, dass dieser Frontkontakt aufgrund der hohen Magnesiumkonzentration einen sehr hohen Schichtwiderstand ($> 4 \text{ k}\Omega$) aufweist, d. h. es handelt sich hierbei lediglich um

5.2 Elektrische Eigenschaften von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

Tabelle 5.1: Veränderung im j_{SC} für einen idealisierten $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ - und einen $\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.7}\text{O}$ -Frontkontakt in $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen im Vergleich zu Std. ZnO:Al .

	j_{SC} [mA/cm ²]	Veränderung gegenüber Std. ZnO:Al [mA/cm ²]
idealisierter Frontkontakt	19,6	+0,5
$\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.7}\text{O}$	16,5	-2,6
Std. ZnO:Al	19,1	

eine theoretische Annahme.

Im sichtbaren Spektralbereich zeigen die Kurven einige Interferenzerscheinungen, was darauf zurückzuführen ist, dass die Transmissions- und Reflexionsmessung nicht exakt an der gleichen Stelle durchgeführt wurde.

Eine detailliertere Untersuchung dieser Absorptionsmessungen wird im Abschnitt 5.3 vollzogen. Hier wird zunächst auf die Stromveränderung im Vergleich zu Std. ZnO:Al eingegangen, welcher in Tabelle 5.1 aufgelistet ist. Mit einer Kurzschlussstromdichte von **19,6 mA/cm²** liefert der idealisierte Frontkontakt einen Gewinn von **0,5 mA/cm²** gegenüber Std. ZnO:Al , wenn man lediglich den Spektralbereich zwischen **325 nm** bis **860 nm** betrachtet. Dies entspricht einer relativen Änderung von 2,6 %. Dies hat einen steigernden Effekt auf den FF und demnach ist zu erwarten, dass die Effizienz der Solarzelle durch den Einsatz von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ als Frontkontakt gesteigert werden kann.

$\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.7}\text{O}$ als Frontkontakt liefert aufgrund der hohen Absorption im sichtbaren Spektralbereich eine geringere Kurzschlussstromdichte von **16,5 mA/cm²**, was einen Verlust von **2,6 mA/cm²** gegenüber der Verwendung von Std. ZnO:Al bedeutet. Da die Messungen in Abschn. 5.3 für $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ höhere Transmissionseigenschaften aufweisen, ist zu erwarten, dass letztendlich ein Gewinn von bis zu **0,5 mA/cm²** erreicht werden kann.

Im Folgenden werden nun Studien durchgeführt, um den optimalen $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Frontkontakt für Dünnschichtsolarzellen zu finden. Die Variationen in der Substrattemperatur und in der Mg-Konzentration werden hier als Parameter herangezogen.

5.2 Elektrische Eigenschaften von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

Dieser Abschnitt untersucht den Einfluss des Mg-Gehalts auf die elektrischen Eigenschaften von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Filmen. Da die Schichten für die ZnO:Ga -Serie mit 1,7 at. % in Abschnitt 4.2 bei einer Substrattemperatur von 340 °C zu den höchsten Beweglichkeiten führten, wird in diesem Abschnitt bei dieser Substrattemperatur der Einfluss des Einbaus von Magnesium auf die elektrischen

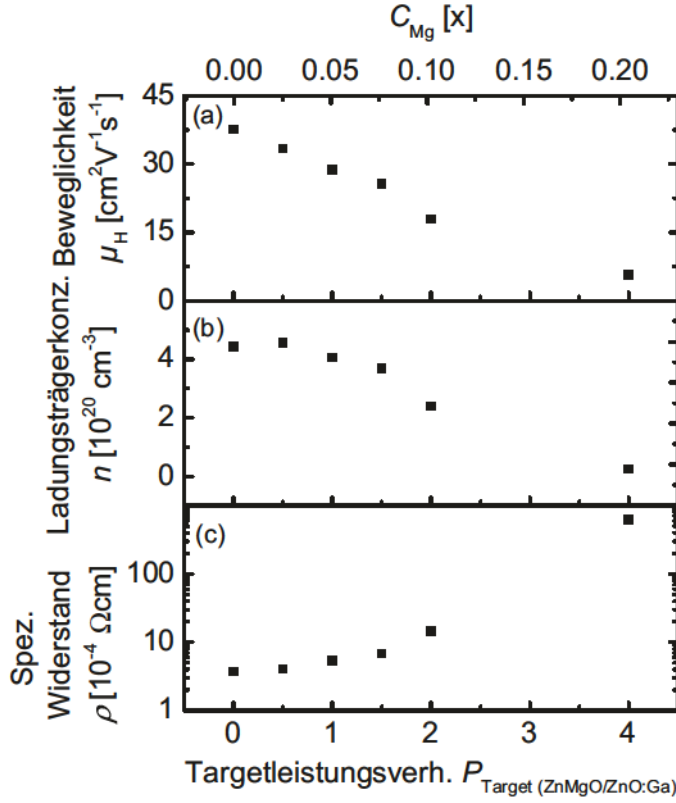


Abbildung 5.2: Elektrische Eigenschaften wie (a) Hall-Beweglichkeit, (b) Ladungsträgerkonzentration und (c) spez. Widerstand von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Ga}$ -Filmen in Abhängigkeit vom Leistungsverhältnis zwischen dem $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ - und dem $\text{ZnO}:\text{Ga}$ -Target.

Eigenschaften untersucht. Der Depositionsdruck wurde für diese Untersuchung bei $3,3 \mu\text{bar}$ gehalten. In Abb. 5.2 sind die Hall-Beweglichkeit, die Ladungsträgerkonzentration sowie der spez. Widerstand von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Ga}$ -Filmen in Abhängigkeit vom Leistungsverhältnis zwischen dem $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ - und dem $\text{ZnO}:\text{Ga}$ -Target aufgetragen. Die obere x-Achse trägt zusätzlich den kalkulierten Mg-Gehalt mit Hilfe von Gl. 3.1 in den Schichten auf. Die Mg-Konzentration wurde zu x bestimmt, d. h. es gilt: $C_{\text{Mg}} = x$. Die Veränderung im spez. Widerstand ist aufgrund der hohen Dynamik in einer logarithmischen Skala aufgetragen. Sehr deutlich ist ein nahezu linearer Abfall in der Beweglichkeit von $38 \text{cm}^2/\text{Vs}$ auf $6 \text{cm}^2/\text{Vs}$ mit steigendem Targetleistungsverhältnis, d. h. mit steigendem

5.3 Optische Eigenschaften von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

Mg-Gehalt in den Schichten zu verzeichnen. Für geringe Magnesiumkonzentrationen ist kaum eine Änderung in der Ladungsträgerkonzentration zu vermerken (von $4,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf $4,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), für $C_{\text{Mg}} > 0,03$ fällt diese auf bis zu $2,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ herab. Der Abfall in der Ladungsträgerkonzentration ist vermutlich dadurch zu erklären, dass das Mg im Gegensatz zu Ga keine zusätzlichen Ladungsträger für den Stromtransport liefert. Der spezifische Widerstand steigt infolgedessen um mehr als zwei Größenordnungen von $3,7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ auf $6,2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$.

5.3 Optische Eigenschaften von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

Abbildung 5.3 zeigt die optischen Daten wie die (a) Transmissions-, (b) Reflexions- sowie (c) Absorptionsspektren für unterschiedliche Mg-Konzentrationen von $x=0$ bis $x=0,7$ in den ZnMgO:Ga -Schichten. All diese Proben wurden bei einer Substrattemperatur von 340°C präpariert. Anders als im Abschnitt 5.2 wurde hier noch zusätzlich eine Probe mit dem hier höchsten Mg-Gehalt von $x=0,7$ hinzugefügt. Diese Probe wurde lediglich mit dem MgO-Target angefertigt und ist folglich nicht mit Ga-dotiert. Aufgrund des sehr hohen Widerstands von über $4 \text{ k}\Omega$ konnte die Beweglichkeit und die Ladungsträgerkonzentration dieser Probe mittels Hall-Messungen nicht vermessen werden. Mit einer Schichtdicke von lediglich 220 nm ist diese Probe zudem nicht direkt vergleichbar mit den restlichen Schichten, welche Schichtdicken zwischen 800 nm und 950 nm aufweisen, jedoch kann hiermit gezeigt werden, welchen Einfluss undotiertes $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ auf die optischen Eigenschaften hat. Anbei wurden die Absorptionsdaten dieser Probe im Abschnitt 5.1 für die Berechnung der Quanteneffizienz genutzt.

Ähnlich zum Verhalten in der Ladungsträgerkonzentration aus Abb. 5.2 führt der Einbau von geringen Mengen an Mg ($x < 0,05$) zu einer Verringerung in der Transparenz im infraroten Spektralbereich, verglichen mit der Referenzprobe. Für $x > 0,05$ steigt die Transmission dagegen kontinuierlich an, bis diese für eine Mg-Konzentration von $x=0,7$ ein Maximum in der Transmission im infraroten Spektralbereich zeigt.

Im kurzwelligen Spektralbereich dagegen zeigen die $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Filme, trotz des Anstiegs in der Mg-Konzentration, keine merkliche Verschiebung in der Transmissionskante. Lediglich für die undotierte $\text{Zn}_{0,30}\text{Mg}_{0,70}\text{O}$ -Probe ist eine signifikante Verschiebung dieser zu kleineren Wellenlängen zu verzeichnen. Gleichzeitig ist im sichtbaren Spektralbereich ein reduzierter Transmissionsgrad auf unterhalb von 70% zu erkennen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich hierbei um ein sehr defektreiches Material handelt. Diese Defekte bilden Energieniveaus innerhalb der Bandlücke und tragen somit zur Lichtabsorption bei. Bei derart hoher Mg-Konzentration ist zudem zu erwarten, dass neben der

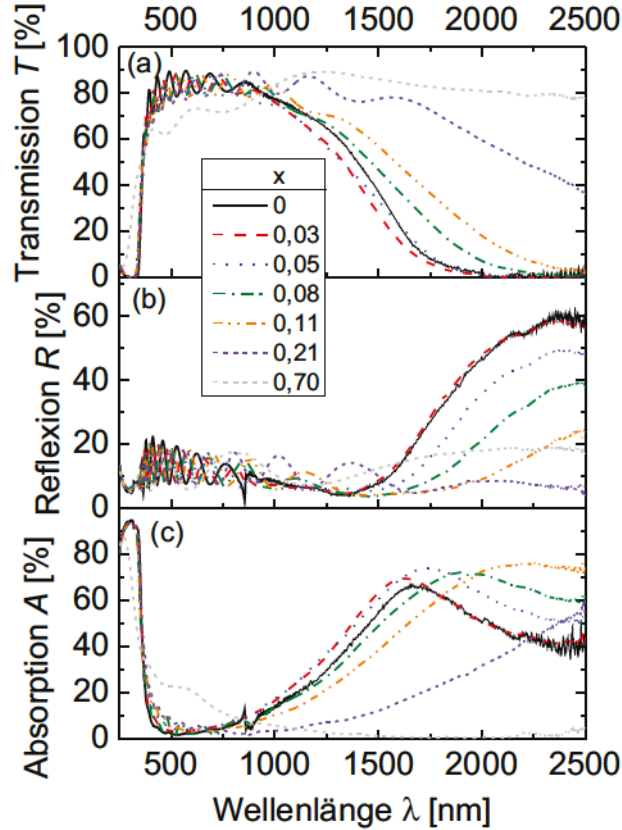


Abbildung 5.3: (a) Transmissions-, (b) Reflexions- und (c) Absorptionsmessungen von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Ga}$ -Filmen für unterschiedlich kalkulierte Mg-Konzentrationen in den Schichten.

hexagonalen auch kubische Kristallphasen herausgebildet werden können [145]. Die aus den Absorptionsmessungen berechnete Änderung in der Energielücke unter Zuhilfenahme von Gl. 2.18 ist in Abhängigkeit von der Magnesiumkonzentration in Abb. 5.4 aufgetragen. Diese Graphik trägt alle in der Sputterkammer angefertigten Schichten auf. Hierfür wurden verschiedene Substrattemperaturserien angefertigt, wobei für jede Serie das Targetleistungsverhältnis konstant gehalten wurde. All diese Schichten wurden bei einem Depositionsdruck von $3,3 \mu\text{bar}$ hergestellt. Als Referenzwert mit $E_g = 3,63 \text{ eV}$ dient hier die Energielücke von Std. $\text{ZnO}:\text{Al}$ und ist als waagerechte Linie in Abb. 5.4 eingezeichnet.

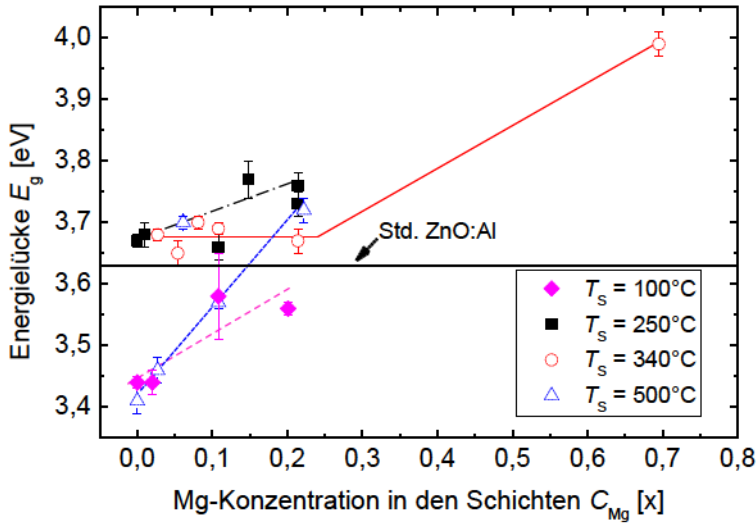


Abbildung 5.4: Energielücken von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Schichten in Abhängigkeit von der Mg-Konzentration in den Schichten für verschiedene Substrattemperaturen. Trends sind mit Hilfe von Führungslinien angedeutet.

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Ga}$ -Filme, die bei Substrattemperaturen von 250°C und 340°C deponiert wurden, zeigen deutlich erhöhte Energielücken im Vergleich zu Std. $\text{ZnO}:\text{Al}$. Ein Anstieg in der Energielücke mit steigendem Mg-Gehalt ist für die Serien mit $T_s = 100^\circ\text{C}$, 250°C und 500°C zu verzeichnen. Bei $T_s = 340^\circ\text{C}$ ist dagegen der Verlauf nahezu waagrecht in Abhängigkeit zur Magnesiumkonzentration. Erst die undotierte $\text{Zn}_{0.30}\text{Mg}_{0.70}\text{O}$ -Probe zeigt einen Anstieg auf bis zu $4,00\text{ eV}$ für eine Magnesiumkonzentration von $x = 0,7$. Für die Ga-dotierten Proben ist die höchste Energielücke von $3,77\text{ eV}$ bei einer Magnesiumkonzentration von $x = 0,15$ und einer Substrattemperatur von $T_s = 250^\circ\text{C}$ erreicht worden. Demnach konnte die Energielücke im Vergleich zu Std. $\text{ZnO}:\text{Al}$ um $0,14\text{ eV}$ vergrößert werden.

5.4 Ätzen von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

Analog zur Ätzstudie von $\text{ZnO}:\text{Ga}$ -Filmen wird hier das Ätzverhalten der $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Ga}$ -Schichten studiert. Die Abb. 5.5 zeigt eine Matrix mit SEM-Aufnahmen von durch HCl geätzten $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Ga}$ -Schichten in Abhängigkeit

5 Ga-dotiertes ZnMgO

von der Substrattemperatur und der Magnesiumkonzentration. In Analogie

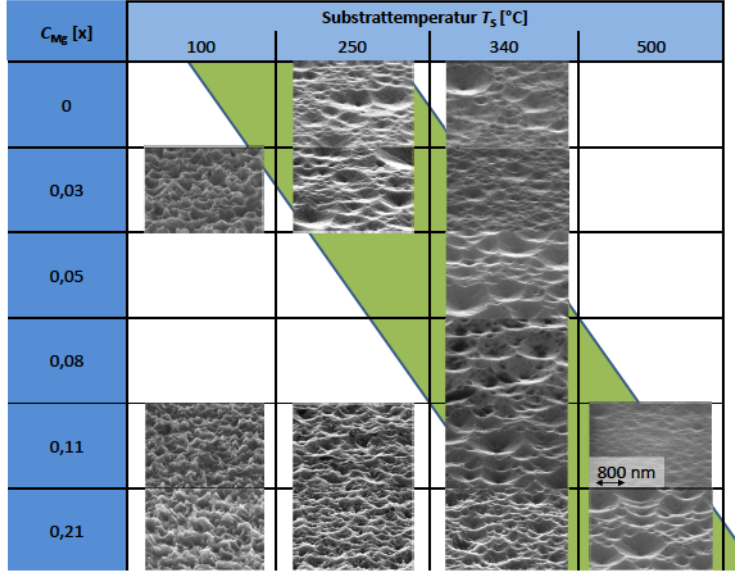


Abbildung 5.5: SEM-Aufnahmen von geätzten $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Ga}$ -Schichten in Abhängigkeit von der Mg-Konzentration und der Substrattemperatur.

zu Aufnahmen der $\text{ZnO}:\text{Ga}$ -Oberflächen aus Abschnitt 4.4.2.2 und zu Ätzstudien von Aluminium-dotierten ZnO -Schichten [32, 55] bildet sich auch hier, zumindest für geringe Substrattemperaturen nach dem Ätzen der Proben eine Oberflächentopografie aus, die sich durch hügelartige und steile Strukturen auszeichnet. Eine erhöhte Substrattemperatur zeigt auch hier das Auftreten von zunehmend breiteren und flacheren Kratern mit einer lateralen Größe von bis zu 800 nm. Diese Art der Oberfläche zeigt Ähnlichkeiten zum Typ-B des modifizierten Strukturzonenmodells von Kluth [32]. Die Morphologie, welche für die Lichtstreuung eine relevante Kraterstruktur zeigt, ist hier analog zu Abb. 4.9 durch einen grünen diagonalen Streifen markiert. Zumindest für die Serie mit der höchsten Mg-Konzentration von $x=0,21$ ist zu erkennen, dass die laterale Kratergröße mit zunehmender Substrattemperatur zunimmt.

Auf der rechten Seite vom grünen Streifen zeigt sich eine Morphologie mit zunehmend breiteren Strukturen. Diese Morphologie kann dem Typ-C Material des Strukturzonenmodells zugeordnet werden.

5.5 Solarzellen mit $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ als Frontkontakt

Die Deposition und das nachträgliche Ätzen von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Filmen führte insbesondere für eine Substrattemperatur von 340°C zu einem für den Einsatz als Frontkontakt in $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen vielversprechendem Material. Wie Abb. 5.2 und Abb. 5.5 zeigten, sind die Topographien und die elektrischen Eigenschaften bei einer Substrattemperatur von 340°C und einer Mg-Konzentration von $x=0,05$ und $x=0,08$ aussichtsreich und werden demzufolge in diesem Kapitel als Frontkontakt in $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen verwendet. Ähnlich wie in Kap. 4.5 handelt es sich hier um erste Solarzellenergebnisse auf einem derartigem Substrat, ohne jegliche Optimierung.

Tabelle 5.2 listet in den beiden ersten Spalten die Substrattemperatur während der Deposition und den Magnesiumgehalt des jeweiligen $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Frontkontakts auf. Daneben sind die Solarzellenkenngrößen wie der Wirkungsgrad, der Füllfaktor, die offene Klemmspannung und die Kurzschlussstromdichte der auf diesen Frontkontakten deponierten $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen aufgeführt. Als Vergleich dient hier ebenfalls ZnO:Ga , welches bei $T_s = 250^\circ\text{C}$ deponiert wurde. Die Werte sind der Tabelle 4.2 entnommen. Analog zu Abschnitt 4.5 besitzen diese Zellen kein ZnO als Rückkontakt.

Vergleicht man die beiden $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Frontkontakte mit ZnO:Ga , so ließ sich der Großteil der Solarzellenparameter durch den Mg-Einbau verbessern. Der Wirkungsgrad konnte von 5,8% auf 6,3% bei einer Mg-Konzentration von $x=0,08$ erhöht werden. Der Füllfaktor fällt mit steigendem Mg-Gehalt von 69,0% auf 64,6%. Dagegen steigen sowohl V_{OC} als auch j_{SC} von 520 mV auf 542,0 mV, bzw. von $16,2 \text{ mA/cm}^2$ auf $17,9 \text{ mA/cm}^2$, was einer Änderung von $1,7 \text{ mA/cm}^2$ bzw. einer relativen Änderung von 10% entspricht. Damit fällt die Änderung höher aus als es in Abschn. 5.1 vorhergesagt wurde.

Im Vergleich zu Std. ZnO:Al ist dagegen noch Optimierungspotential vorhanden.

Tabelle 5.2: Abhängigkeit der Kenngrößen für $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen vom Mg-Gehalt in Ga-dotierten ZnO -Schichten.

$C_{\text{Mg}} [x]$	$T_s [^\circ\text{C}]$	$\eta [\%]$	$FF [\%]$	$V_{\text{OC}} [\text{mV}]$	$j_{\text{SC}} [\text{mA/cm}^2]$
0	250	5,8	69,0	520,0	16,2
0,05	340	5,9	68,5	531,1	16,2
0,08	340	6,3	64,6	542,0	17,9
Std. ZnO:Al		8,2	72,3	561,0	20,4

5.6 Diskussion

Dieser Abschnitt gab einen kurzen Einblick darüber, welchen Einfluss das Legieren mit Mg von ZnO:Ga auf die elektrischen, optischen und auf die Ätzeigenschaften dieser Dünnschichten zur Folge hat. Die EPMA-Messungen zeigten, dass der Magnetron-Ko-Sputterprozess durch Verwendung zweier Targets, welche eine Neigung von jeweils 45° zur Substratnormalen besaßen, erfolgreich für die Deposition von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Schichten angewendet werden konnte. Auch konnte mit der Variation im Leistungsverhältnis beider Targets die Mg-Schichtkomposition systematisch variiert werden.

Abbildung 5.2 zeigte, dass der Einbau des Mg zu einer signifikanten Degradation der elektrischen Eigenschaften führte. Diese Eigenschaft des Mg wurde bereits durch mehrere Studien sowohl für die Dotierung mit Ga als auch mit Al bestätigt [13, 56, 141]. Als Erklärung wird hierfür vorwiegend die Verschlechterung der Kristallqualität durch den Einbau von Mg herangeführt, da dieses zu einer Verformung der Kristallstruktur führt. Da jedoch der Ionenradius mit $0,57 \text{ \AA}$ für Mg^{2+} sehr nahe an den Ionenradius von $0,60 \text{ \AA}$ für Zn^{2+} herankommt [11], sollten zumindest für geringe Mg-Konzentrationen von bis zu $x = 0,03$ keine signifikanten Kristallverspannungen zu erwarten sein [146]. Erst für hohe Magnesiumkonzentrationen erwartet man aufgrund der beginnenden Phasentrennung Verspannungen, welche einen nachteiligen Effekt auf die elektrischen Eigenschaften haben. Abbildung 5.2 zeigt dagegen, dass der Abfall in der Beweglichkeit kontinuierlich verläuft, was vermuten lässt, dass die Degradation nicht in erster Linie durch Verspannungen verursacht wurde.

In Korrelation zu den EPMA-Messungen aus Abb. 3.4, wo gezeigt wurde, dass für geringe Mg-Konzentrationen von bis zu $x = 0,03$ eine effektive Substitution der Zn-Atome erfolgte, zeigt die Ladungsträgerkonzentration in Abb. 5.2 kaum Änderungen, verbleibt also oberhalb von $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, was darauf schließen lässt, dass die Zn- durch die Mg-Atome effektiv substituiert werden konnten. Mit weiter steigender Magnesiumkonzentration in den Schichten reduziert sich hingegen die Ladungsträgerkonzentration, wodurch man schlussfolgern kann, dass neben der Substitution von Zn-Atomen auch die Ga-Atome verstärkt durch Mg-Atome ersetzt werden.

Matsubara *et al.* [56] und Cohen *et al.* [12] nehmen als Erklärung für die Degradation in den elektrischen Eigenschaften die höhere effektive Masse des $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ an, welche durch das Vergrößern der Energielücke entsteht. Gemäß Gl. 2.19 kann die effektive Masse von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ berechnet werden [12]. Hierzu ist in Abb. 5.6 die optische Energielücke über $n^{2/3}$ aufgetragen, und anhand einer Geraden werden die Werte interpoliert. Aus der Steigung dieser Geraden ergibt sich für die effektive Masse $m_e^* = 0,717 m_e$ für $\text{Zn}_{0.79}\text{Mg}_{0.21}\text{O}$:Ga und die fundamentale Energielücke, welche aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse herausgelesen werden kann, ergibt sich zu $E_{g0}(\text{Zn}_{0.79}\text{Mg}_{0.21}\text{O}) = 3,61 \text{ eV}$. Gegenüber der effektiven

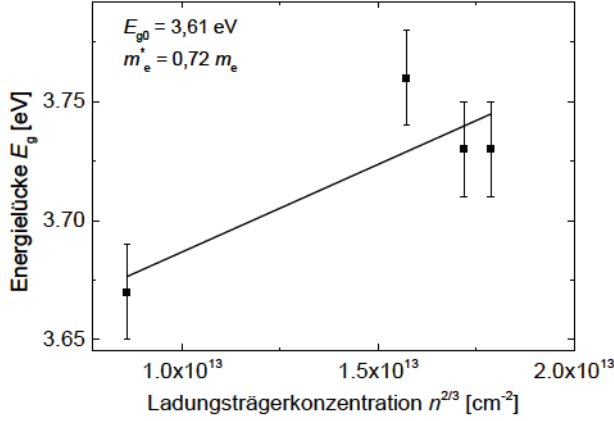


Abbildung 5.6: Optische Energielücke in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration für $\text{Zn}_{0.79}\text{Mg}_{0.21}\text{O}:\text{Ga}$ -Filme. Die durchgezogene Linie gibt eine lineare Interpolation an die Daten an.

Masse von ZnO mit $m_e^* = 0,24 m_e$ [61] ergibt dies eine Änderung um fast das Dreifache.

Cohen *et al.* haben mit dieser Methode eine effektive Masse für $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ zu $m_e^* = 1,5586 m_e$ bestimmt, die fundamentale Energielücke ergab sich zu $E_{g0}(\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}) = 3,73$ eV. Damit ist der Wert für die effektive Masse ungefähr doppelt so groß wie der in dieser Arbeit ermittelte.

Anders als es anfangs durch die *QE*-Vorhersage in Abschn. 5.1 erwartet war, hat das Mg nicht zu einer Verschiebung in der Transmissionskante in Abb. 5.3 für die Ga-dotierten $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Filme geführt. Die Energielücke von Std. $\text{ZnO}:\text{Al}$ mit 3,63 eV ist aufgrund der Burstein-Moss-Verschiebung, hervorgerufen durch den Dotiermechanismus, vergleichsweise hoch. Der Einbau von Mg konnte die Energielücke geringfügig um 0,14 eV auf 3,77 eV erhöhen. Um den Effekt der Vergrößerung der Energielücke, welche durch den Einbau des Mg verursacht wird, zu ergründen, wird in Abb. 5.7 mit Hilfe von Gl. 2.19 die Verschiebung der Energielücke, welche durch die Dotierung hervorgerufen wird (elektronische Energielücke), von der durch Absorptionsmessungen gemessenen Energielücke (optische Energielücke), für die $T_s = 340^\circ\text{C}$ -Serie subtrahiert.

Diese Graphik zeigt die Änderung der optischen und der elektronischen Energielücke in Abhängigkeit von der Magnesiumkonzentration in den Schichten. Hierdurch kann gezeigt werden, welchen Effekt die Burstein-Moss-Verschiebung auf die Energielücke hat. Sofern man lediglich die optische Energielücke betrachtet, führt der Einbau des Mg zunächst zu einem leichten Anstieg, jedoch zunehmend zu einer Sättigung in der Energielücke zwischen 3,7 eV und 3,8 eV mit steigen-

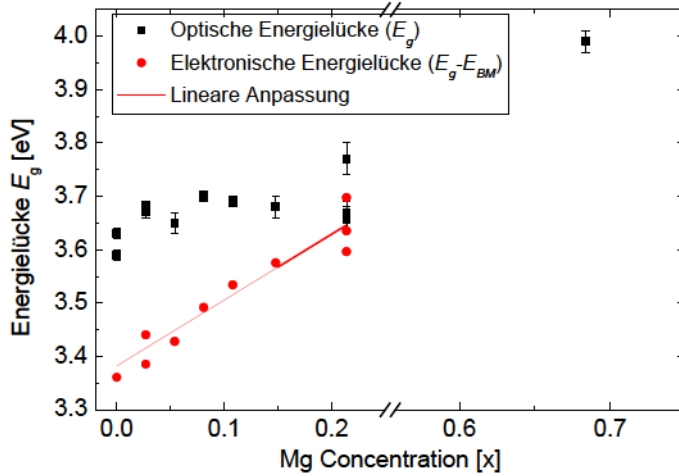


Abbildung 5.7: Elektronische und optische Energielücke in Abhängigkeit von der Mg-Konzentration in den Schichten. Die durchgezogene Linie gibt eine lineare Anpassung an die Daten an.

der Magnesiumkonzentration. Das Herausrechnen dieser Verschiebung ($E_g - E_g^{BM}$) bringt einen annähernd linearen Anstieg mit steigender Mg-Konzentration hervor. Die optische Energielücke lässt sich, bei gegebener Mg-Konzentration x somit anhand folgender linearen Anpassung berechnen:

$$E_g(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}) = 1,40 \text{ eV} \times x + E_{g0}^{\text{ZnO}}, \quad (5.1)$$

mit $E_{g0}^{\text{ZnO}} = 3,38 \text{ eV}$, der fundamentalen Energielücke von ZnO.

Angesichts der Degradation in den elektrischen Eigenschaften und der vergleichsweise unveränderten Energielücke trotz des Legierens von ZnO mit Mg wird im Kapitel 7 eine Temperaturnachbehandlung unter einer Schutzschicht einiger hier gewachsener $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Ga}$ -Schichten vollzogen. Kristalldefekte, welche unter anderem durch den zusätzlichen Mg-Einbau entstanden sind, könnten durch diesen Prozess reduziert werden, was wiederum eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften zur Folge hätte. Mit Hilfe dieser beiden Optimierungsmethoden für den Frontkontakt ist es möglich sowohl die optischen, (Verbesserung in der Transparenz im infraroten Spektralbereich bei gleichzeitiger Beibehaltung der Energielücke) als auch die elektrischen Eigenschaften (höhere Beweglichkeit nach dem Temperprozess) zu verbessern.

Die Solarzellenergebnisse lieferten eine eindeutige Verbesserung in der Effizienz und in der Kurzschlussstromdichte für einen $\text{Zn}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{O}:\text{Ga}$ Frontkontakt,

verglichen mit ZnO:Ga. Der Vergleich erfolgte jedoch für Frontkontakte, welche bei unterschiedlichen Substrattemperaturen angefertigt wurden. Ein Vergleich mit ZnO:Ga, welches bei $T_s = 340^\circ\text{C}$ hergestellt wurde, sollte mehr Aufschluss bringen. Betrachtet man jedoch Abb. 5.5, liegt das ZnO:Ga mit $T_s = 250^\circ\text{C}$ auf dem grünen Balken, besitzt demnach eine vergleichbare Morphologie mit $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$, welches bei höherer T_s angefertigt wurde, so dass es trotzdem als Referenz verwendet werden kann. Ein Frontkontakt, welcher bei $T_s = 340^\circ\text{C}$ deponiert wurde, könnte wiederum zu einer Verschlechterung in den Streueigenschaften führen.

5.7 Zusammenfassung

Die Deposition von Ga-dotierten $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Filmen konnte mit Hilfe der Sputteranlage des CT II erfolgreich realisiert werden. Eine Variation in der Mg-Konzentration konnte anhand der Variation in der Depositionsrate erreicht werden. Der Einbau des Mg in das ZnO:Ga-Gitter führte bis zu einer Mg-Konzentration von $x = 0,21$ zu einem Anstieg im Widerstand um mehr als zwei Größenordnungen. Bei geringen Mg-Konzentrationen zeigte die Ladungsträgerkonzentration keine Änderung, was vermuten lässt, dass das Mg die Zn-Atome effektiv substituieren konnte. Die Degradation in den elektrischen Eigenschaften wurde durch die erhöhte effektive Masse von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ erklärt. SEM-Aufnahmen von geätzten Schichten zeigten, dass die Morphologie stark abhängig ist von der Substrattemperatur und der Mg-Konzentration. Aufgrund der schon vorhandenen Burstein-Moss-Verschiebung konnte die Energielücke der $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Proben durch das Mg um maximal $0,14\text{ eV}$ gegenüber von Std. ZnO:Al vergrößert werden; $\text{Zn}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{O}$ wies eine Energielücke von 4 eV auf. Erste Solarzellenergebnisse mit $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ als Frontkontakt führten zu einer merklichen Verbesserung in der Effizienz von $5,8\%$ auf $6,3\%$ und der Kurzschlussstromdichte von $16,2\text{ mA/cm}^2$ auf $17,9\text{ mA/cm}^2$ gegenüber ZnO:Ga.

6 Ionenunterstütztes Sputtern von ZnO:Ga-Filmen

Sputterdeposition unter Raumtemperaturbedingungen führt in der Regel zu erhöhtem Widerstand und verringerter Transparenz. Der Grund hierfür ist der fehlende zusätzliche Energieeintrag, der für die Oberflächendiffusion der gesputterten Partikel erforderlich ist und in der Regel durch das Heizen des Substrats geliefert wird. Wird nun dieser Energieeintrag in Form einer zusätzlichen Ionenquelle angeboten, so kann die Deposition ohne zusätzliches Heizen, d. h. bei Raumtemperatur erfolgen. Dieses sogenannte ionenunterstützte Sputtern (engl. Ion Beam Assisted Deposition (IBAD)) von Al-dotierten ZnO-Schichten führte kürzlich zu einer signifikanten Verbesserung in der Kristallqualität, wie Röntgenuntersuchungen ergaben [15]. In diesem Kapitel wird das ionenunterstützte Sputtern auf Ga-dotierte ZnO-Schichten angewandt. Dabei wird die Leistung der Ionenquelle des CT II kontinuierlich zwischen 0 W und 200 W variiert, wobei die Bias-Spannung U_{Bias} als Parameter herangezogen wird. Die Leistung des ZnO:Ga-Targets wird hingegen bei 100 W konstant gehalten. Dieses Kapitel untersucht den Einfluss des zusätzlichen Ionenbeschusses auf das Wachstum von ZnO:Ga-Schichten. Das erste Unterkapitel 6.1 geht auf die Röntgenmessungen dieser Filme ein und zeigt, wie der Ionenbeschuss auf die Kristallstruktur einwirkt. Im Unterkapitel 6.2 wird auf die elektrischen Eigenschaften der IBAD-ZnO:Ga-Schichten in Abhängigkeit von U_{Bias} eingegangen. Das darauf folgende Unterkapitel 6.3 behandelt die optischen Eigenschaften von IBAD-ZnO:Ga-Filmen. In diesem Kapitel wird zudem untersucht, welchen Einfluss ein zusätzlicher Sauerstofffluss während der Deposition von IBAD-ZnO:Ga auf die optischen Eigenschaften hat. Die Eigenschaften während und nach dem Ätzen dieser Filme in verdünnter Salzsäure werden im Abschnitt 6.4 beschrieben. Hierzu zählen Eigenschaften wie die Ätzrate und die Morphologie der Schichten, welche nach dem Ätzen mit Hilfe von AFM-Aufnahmen charakterisiert wird. Nach dem Ätzen wurde eine ausgewählte IBAD-Probe einer nachträglichen Hochtemperaturbehandlung unter Vakuumbedingungen unterzogen, mit dem Ziel die Transparenz zu erhöhen. Dies findet Erwähnung in Abschnitt 6.5. Das Streuverhalten des Lichtes der geätzten Schichten wird im Unterkapitel 6.6 ergründet. Zu guter Letzt wird im Abschnitt 6.7 der Einsatz dieses alternativen Frontkontakts in $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen erprobt. In der Diskussion im Abschnitt 6.8 wird der Einfluss der zusätzlichen Ionenquelle auf das Wachstum von ZnO-Filmen abschließend und zusammenfassend analysiert. Abschnitt 6.9 fasst

die Ergebnisse nochmals zusammen.

6.1 Strukturelle Eigenschaften von IBAD-ZnO:Ga-Schichten

Um den Einfluss des zusätzlichen Ionenbeschusses auf die Kristallstruktur von ZnO:Ga zu studieren, werden im Folgenden Röntgenuntersuchungen an IBAD-ZnO:Ga-Schichten durchgeführt. Hierzu zeigt Abb. 6.1 das $\theta - 2\theta$ -Röntgendiffraktogramm des (002)-Reflexes von IBAD-ZnO:Ga-Filmen mit variierender Bias-Spannung zwischen 0 V und 640 V. Diese Abbildung zeigt, dass die durch das Magnetron-Sputtern hergestellten Filme bevorzugt c-Achsen orientiert wachsen, da die Intensität des (002)-Peaks deutlich ausgeprägt ist. Die schwarze, gestrichelte Linie beschreibt den (002)-Referenz-Peak von ZnO:Ga, dessen Peakposition bei $34,30^\circ$ zu finden ist. Diese ist ebenfalls anhand einer vertikalen Linie angedeutet. Als blaue Linie ist in diesem Graphen die $\theta - 2\theta$ -Messung einer Probe eingezeichnet, welche bei einer Substrattemperatur von $T_s = 250^\circ\text{C}$ angefertigt wurde, während die restlichen Proben bei RT-Bedingungen hergestellt wurden.

Zunächst wird das Verhalten der IBAD-Proben betrachtet, welche bei RT-Bedingungen gewachsen wurden. In Abb. 6.1 ist zu erkennen, dass das gleichzeitige Betreiben sowohl der Ionenquelle als auch des Sputtertargets zu einer Erhöhung der Intensität des (002)-Röntgenreflexes führt, bis diese bei einer Bias-Spannung von 270 V ein Maximum erreicht. Weiteres Erhöhen der Bias-Spannung des inversen Sputterätzers führt jedoch zu einer Verringerung in der Peakintensität, so dass bei $U_{\text{Bias}} = 560\text{ V}$ und 640 V die Peakintensität unterhalb derjenigen der Referenzprobe sinkt. Dies bedeutet, dass bei derart hohem Ionenbeschuss die Kristallstruktur größtenteils zerstört wurde.

Neben der Erhöhung der Peakintensität ist auch eine Verschiebung der (002)-Peakposition mit steigender Bias-Spannung zu beobachten. Diese Verschiebung ist in Abb. 6.2 nochmals verdeutlicht, welche anzeigt, dass der Ionenbeschuss zu einer Verspannung in den Schichten führt. Bei einer Bias-Spannung von 570 V tritt ein zusätzlicher Peak bei $34,25^\circ$ auf, der eine Aufspaltung in zwei Kristallphasen andeutet. Diese zweiphasige Kristallstruktur bedeutet eine Relaxation einiger Kristallite zum entspannten Kristallgitter, während verbleibende Kristallite weiter erhöhte Verspannung mit steigender Bias-Spannung von bis zu 640 V zeigen. In Abb. 6.1 (b) sind die Diffraktogramme dieser beiden Proben nochmals vergrößert dargestellt. Mit Hilfe einer Gauss-Fitfunktion an diese wurden die aufgespaltenen Peaks separiert, um die exakten Peakpositionen zu erhalten. Hier wurde der Gauss-Fit verwendet, da dieser die Kurven relativ genau beschreibt.

6.1 Strukturelle Eigenschaften von IBAD-ZnO:Ga-Schichten

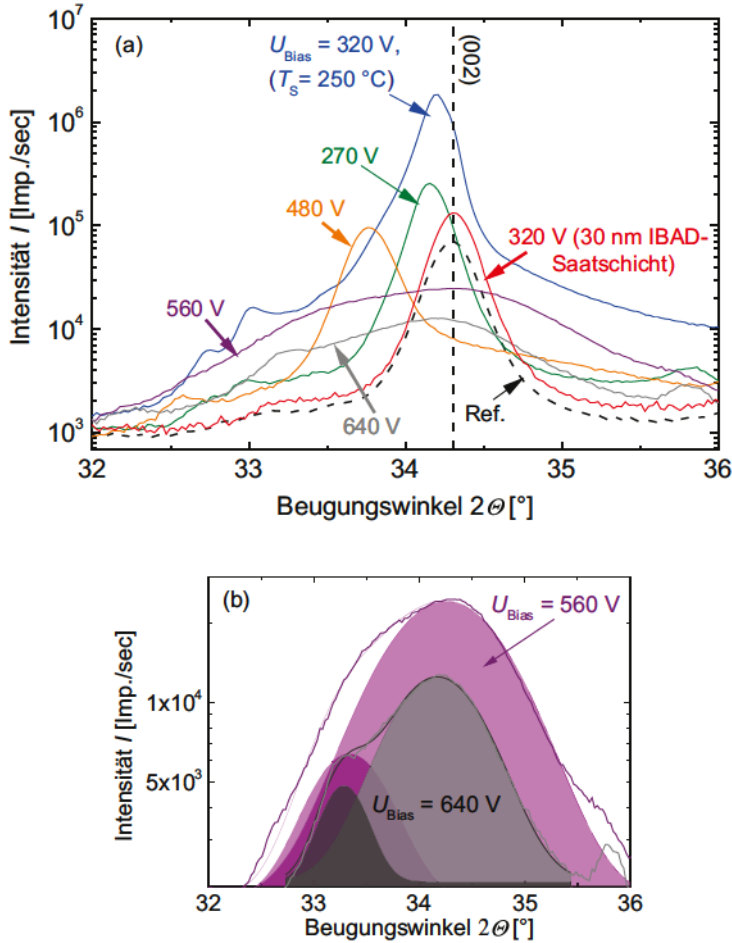


Abbildung 6.1: (a) Röntgendiffraktogramme der IBAD-ZnO:Ga-Schichten für unterschiedliche U_{Bias} des inversen Sputteräters. (b) Verdeutlichung der Peakaufspaltung anhand von Fitkurven an die jeweiligen Peaks der beiden IBAD-Proben, welche jeweils bei einer $U_{\text{Bias}} = 560$ V und bei $U_{\text{Bias}} = 640$ V deponiert wurden.

Abbildung 6.2 verdeutlicht noch einmal die aus Abb. 6.1 gewonnenen Peakpositionen bzw. die mit Hilfe von Gl. 3.13 gewonnenen c-Gitterparameter in Abhängigkeit von der Bias-Spannung. Aufgeführt ist hier ebenfalls die verspannte und die unverspannte Phase bei einer Bias-Spannung von 560 V und 640 V. Aufgrund des Auftretens zweier, dicht beieinander liegender Peaks, ist

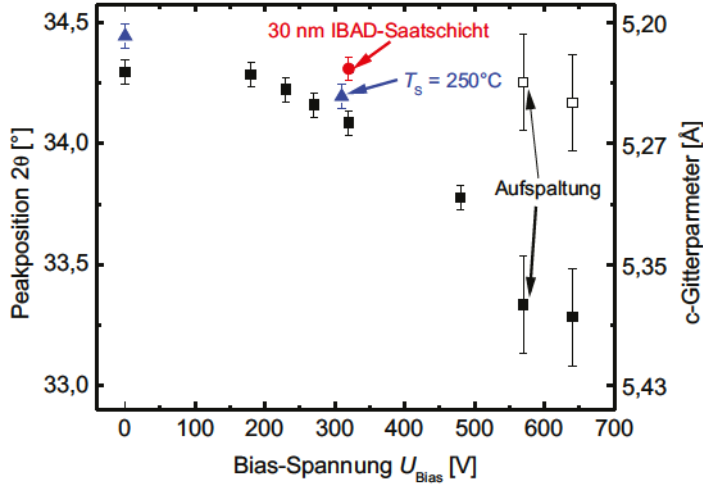


Abbildung 6.2: Peakpositionen und Änderung des c-Gitterparameters in Abhängigkeit von der Bias-Spannung von IBAD-ZnO:Ga-Schichten. "30 nm IBAD-Saatschicht" bedeutet, dass nach 30 nm dicken IBAD-Saatschicht-Deposition die Ionenquelle abgeschaltet und die verbleibende Schicht ohne Ionenunterstützung deponiert wurde.

die Bestimmung sowohl der Peakposition als auch der Peakbreite in diesem Fall mit einem größerem Messfehler behaftet, als dies bei den restlichen Proben der Fall ist. Dieser Sachverhalt ist anhand von vergleichsweise großen Fehlerbalken in Abb. 6.2 verdeutlicht.

Diese Abbildung zeigt ebenfalls deutlich, dass geringe Bias-Spannungen von bis zu 180 V keine messbare Verspannung in den Filmen induzieren. Oberhalb von $U_{\text{Bias}} = 180 \text{ V}$ ist eine kontinuierliche Verschiebung zu geringeren Peakpositionen zu erkennen, mit dem Resultat, dass das ionenunterstützte Sputtern eine Verschiebung von bis zu 1° bei einer Bias-Spannung von 640 V induziert, was einer relativen Veränderung von 3% entspricht.

Andererseits zeigt die Probe mit einer 30 nm dicken IBAD-Saatschicht in der Abbildung 6.1 eine um einen Faktor 2 erhöhte Peakintensität. In Abb. 6.2 ist dagegen eine vergleichsweise geringe Verschiebung zu beobachten, welche zudem, im Vergleich zur Referenzprobe, innerhalb der Messtoleranz von $0,05^\circ$ liegt.

Die dunkelblaue Kurve in Abb. 6.1 zeigt zu Vergleichszwecken ein Diffraktogramm einer Probe, die unter 250°C und einem zusätzlichen Ionenbeschuss mit einer Bias-Spannung von 320 V angefertigt wurde. Somit ist die Intensität dieses Peaks um mehr als eine Größenordnung gegenüber der Intensität des Referenz-

6.1 Strukturelle Eigenschaften von IBAD-ZnO:Ga-Schichten

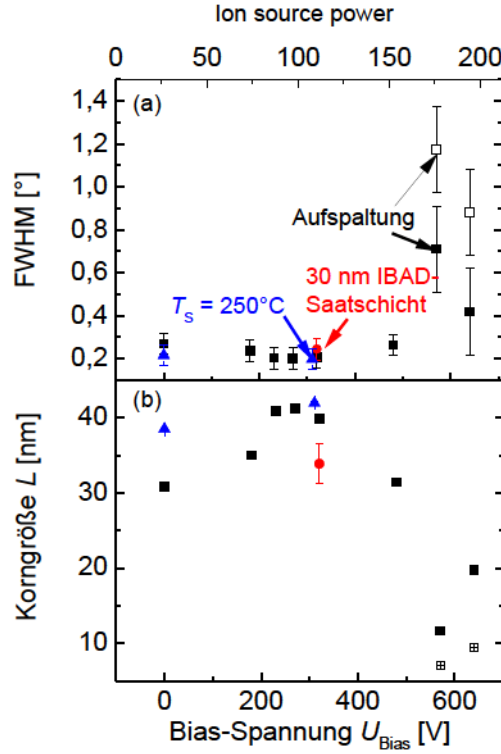


Abbildung 6.3: a) Halbwertsbreite (FWHM) und b) die daraus berechnete mittlere Korngröße L von IBAD-ZnO:Ga-Schichten in Abhängigkeit von der Bias-Spannung an der Ionenquelle.

peaks erhöht. Im Vergleich zum Referenzpeak zeigt diese Probe zusätzlich eine leichte Verspannung, da die Peakmitte bei ungefähr $34,20^{\circ}$ zu finden ist.

Die aus der Position des (002)-Peaks mit Hilfe von Gl. 3.13 berechnete c-Gitterkonstante ist in Graph 6.2 auf der rechten Skala gegen die Bias-Spannung aufgetragen. Analog zur Verschiebung in der 2θ -Peakposition vergrößert sich der Gitterparameter mit steigender Ionenleistung von $(5,229 \pm 0,008) \text{ \AA}$ auf $(5,384 \pm 0,008) \text{ \AA}$. Die Probe mit der 30 nm dicken IBAD-Saatschicht liefert einen Gitterparameter von $(5,227 \pm 0,008) \text{ \AA}$ und gibt somit den Wert der Referenzprobe wieder. Dagegen zeigt die unter Hochtemperaturbedingungen deponierte Probe mit $(5,244 \pm 0,008) \text{ \AA}$ eine leichte Streckung im c-Gitterparameter gegenüber der Referenzprobe.

Da die Halbwertsbreite (FWHM) zusätzliche Informationen über die Größe der kohärent streuenden Bereiche liefert [147], wird diese in Abb. 6.3 (a) als Funktion

der Bias-Spannung aufgetragen. Umgekehrt zur Peakintensität verringert sich die FWHM von $0,27^\circ$ auf $0,20^\circ$ bei einer Bias-Spannung von **270 V**. Mit weiter steigender Bias-Spannung auf **640 V** zeigt die FWHM einen Anstieg auf bis zu $0,71^\circ$. Die entspannte Phase hat dagegen eine Halbwertsbreite von $1,17^\circ$ bei einer Bias-Spannung von **570 V** bzw. von $0,88^\circ$ bei einer Bias-Spannung von **640 V**. Die anhand von Gl. 3.12 berechnete mittlere Korngröße L ist in Abhängigkeit von der Bias-Spannung in Abb. 6.3 (b) aufgetragen. Die Korngröße kann jedoch durch Mikroverspannung zusätzlich begrenzt sein. Diese Graphik verdeutlicht, dass ein geringer Anstieg in der Ionenenergie, welche mit der Bias-Spannung gekoppelt ist, eine Zunahme in der Korngröße bedeutet. Diese vergrößert sich von **30,7 nm** ohne zusätzliches Ionenbombardement auf **41,3 nm** bei $U_{\text{Bias}} = 270 \text{ V}$. In Korrelation mit der FWHM erreicht die mittlere Korngröße bei $U_{\text{Bias}} = 270 \text{ V}$ ihr Maximum und fällt auf **11,7 nm** bei $U_{\text{Bias}} = 570 \text{ V}$ bzw. auf **19,8 nm** bei $U_{\text{Bias}} = 640 \text{ V}$ und liegt damit unterhalb des Referenzwertes.

6.2 Elektrische Eigenschaften von IBAD-ZnO:Ga-Schichten

Eine Verbesserung in der kristallinen Qualität von ZnO-Filmen hat in der Regel eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften zur Folge, da eine verringerte Anzahl an Streuzentren im Material zu einer Erhöhung der Beweglichkeit der Ladungsträger und der Dotiereffizienz führt [147]. In Abb. 6.4 sind die elektrischen Eigenschaften wie (a) Beweglichkeit, (b) Ladungsträgerkonzentration und (c) spezifischer Widerstand, gewonnen aus Hall-Messungen, gegen die Bias-Spannung aufgetragen.

Die schwarzen Quadrate liefern die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von IBAD-ZnO:Ga-Filmen von U_{Bias} . Bei dieser Serie wurde die Leistung der Ionenquelle und des Sputtertargets während der gesamten Deposition jeweils konstant gehalten. Bei der **30 nm** dicken IBAD-Saatschicht (roter Punkt) wurde dagegen die Ionenquelle nach **30 nm** IBAD-Deposition deaktiviert und die verbleibende Schicht lediglich mit dem ZnO:Ga-Target deponiert, bis eine Schichtdicke von ungefähr **800 nm** erreicht wurde. Die U_{Bias} dieser Probe betrug **320 V** und ist somit vergleichbar mit derjenigen Probe, die bei $U_{\text{Bias}} = 320 \text{ V}$ am inversen Sputterätzer deponiert wurde, wo jedoch die Ionenquelle während der gesamten Deposition aktiv war. Zusätzlich stellt Abb. 6.4 zu Vergleichszwecken eine Probe dar, welche unter Hochtemperaturbedingungen, d. h. bei $T_{\text{S}} = 250^\circ\text{C}$ hergestellt wurde. Auch bei dieser Probe erfolgte der zusätzliche Ionenbeschuss bei $U_{\text{Bias}} = 320 \text{ V}$, hierbei war jedoch die Ionenquelle während der gesamten Deposition aktiv.

Bei der RT-Serie ist deutlich ein Abfall der Beweglichkeit von **$19 \text{ cm}^2/\text{Vs}$**

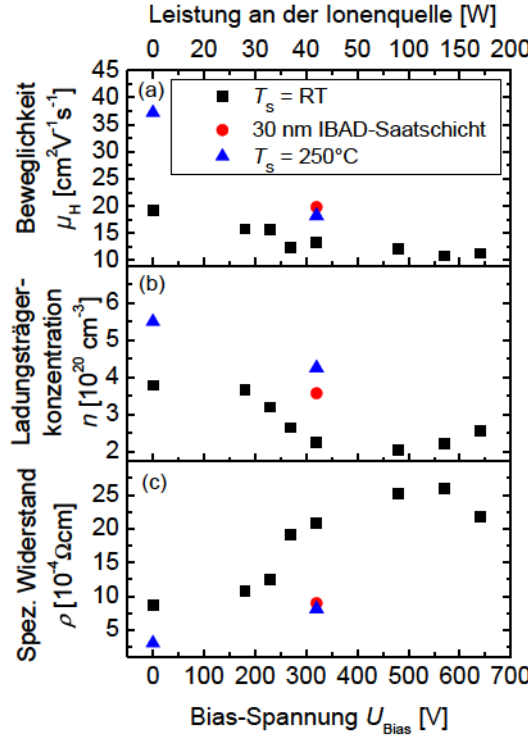


Abbildung 6.4: Elektrische Eigenschaften wie (a) Hall-Beweglichkeit, (b) Ladungsträgerkonzentration und (c) spezifischer Widerstand von ionenunterstützt gesputterten ZnO:Ga-Filmen in Abhängigkeit von der Bias-Spannung (U_{Bias}) an der Ionenquelle. "30 nm IBAD-Saatschicht" bedeutet, dass nach 30 nm IBAD-Saatschicht-Deposition die Ionenquelle abgeschaltet und die verbleibende Schicht ohne Ionenunterstützung deponiert wurde.

auf $11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mit steigender Bias-Spannung zu erkennen. Die Ladungsträgerkonzentration zeigt einen kontinuierlichen Abfall von $3,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf $2,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bis zu einer Bias-Spannung von 480 V. Mit weiterer Erhöhung der Bias-Spannung bis auf den höchsten Wert von 640 V steigt die Ladungsträgerkonzentration wiederum leicht an und erreicht letztlich einen Wert von $2,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Der spezifische Widerstand zeigt dementsprechend einen Anstieg von $9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ für die bei RT gesputterte ZnO:Ga-Referenzprobe auf $2,6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ für die bei einer Bias-Spannung von 570 V deponierte Probe. Damit wird eine nahezu Verdreifachung des spezifischen Widerstands erreicht.

Analog zu dem Verhalten der Ladungsträgerkonzentration ist bei $U_{\text{Bias}} = 640 \text{ V}$ wiederum ein Abfall auf $2,2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ zu verzeichnen.

Diejenige Probe, welche unter Hochtemperaturbedingungen, d. h. bei 250°C hergestellt wurde und einem zusätzlichem Ionenbombardement mit $U_{\text{Bias}} = 320 \text{ V}$ ausgesetzt wurde, zeigt ebenfalls einen Abfall in der Beweglichkeit von $37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dieser degradierte Beweglichkeitswert ist somit vergleichbar mit der RT-Probe, die jedoch kein zusätzliches Ionenbombardement erfahren hat. Die Ladungsträgerkonzentration dieser unter Hochtemperaturbedingungen deponierten Probe zeigt ebenfalls einen Abfall von $5,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$ auf $4,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$. Dementsprechend erhöht sich der spezifische Widerstand von $3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ auf $8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$.

Die Probe, welche mit einer 30 nm dicken IBAD-Saatschicht bei einer Bias-Spannung von 320 V versehen wurde (roter Punkt in Graph 6.4), zeigt mit $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ keinen wesentlichen Unterschied in der Beweglichkeit, verglichen mit der Referenzprobe, deponiert ohne Ionenbeschuss. Gegenüber der Vergleichsprobe, welche ebenfalls bei einer Bias-Spannung von 320 V deponiert wurde, bedeutet dies eine Erhöhung um $7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Ladungsträgerkonzentration liegt mit $3,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ zwischen dem Wert der Referenzprobe ohne Ionenunterstütztes Sputtern und der Probe, die bei einer Bias-Spannung von 320 V hergestellt wurde. Der spezifische Widerstand verbleibt darüber hinaus bei $9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$ und ist vergleichbar mit dem Wert, den die Referenzprobe liefert.

6.3 Optische Eigenschaften von IBAD-ZnO:Ga-Schichten

Die zu den IBAD-ZnO:Ga-Proben gehörenden optischen Eigenschaften wie Transmissions-, Reflexions- und Absorptionsspektren sind in Abb. 6.5 (a) und (b) dargestellt. Um die Übersicht zu erhalten, sind lediglich fünf der insgesamt acht zu der RT-Serie gehörenden IBAD-Spektren in dieser Abbildung aufgetragen. Zusätzlich sind die Hochtemperatur- sowie die RT-IBAD-Saatschichtproben dargestellt und in der Legende entsprechend separiert.

Aufgrund der Deposition bei Raumtemperatur zeigt die Referenzprobe vergleichsweise geringe Transmissionswerte von unter 80% im sichtbaren Spektralbereich. Ähnlich wie aus den elektrischen Messungen sowie aus den strukturellen Untersuchungen ersichtlich, gleicht das Spektrum der 30 nm dicken IBAD-Saatschicht-Probe sowohl in der Transmission als auch in der Reflexion und folglich auch in der Absorption dem Spektrum der Referenzprobe. Folglich hat die 30 nm dicke IBAD-Saatschicht keinen merklichen Einfluss sowohl auf die elektrischen als auch auf die optischen Eigenschaften des ZnO.

Auf der anderen Seite führt das Hinzuschalten der Ionenquelle während der

6.3 Optische Eigenschaften von IBAD-ZnO:Ga-Schichten

gesamten Deposition zu einer kontinuierlichen Erhöhung in der Transmission mit steigender Bias-Spannung. Hier wird gezeigt, dass die Transmission bis $U_{\text{Bias}} = 570 \text{ V}$ kontinuierlich ansteigt, bei $U_{\text{Bias}} = 640 \text{ V}$ verringert sich die Transmission dagegen (graue Linie). Der gekrümmte Pfeil in der Abbildung verdeutlicht diesen Anstieg und den anschließenden Abfall.

Abbildung 6.6 verdeutlicht diese Abhängigkeit nochmals anhand der mittleren Transmission in einem Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 800 nm sowie zwischen 800 nm und 1100 nm für alle IBAD-ZnO:Ga-Proben, welche gegen die Bias-Spannung aufgetragen ist. Ein Anstieg in der mittleren Transmission sowohl zwischen 400 nm und 800 nm (sichtbarer Spektralbereich) als auch zwischen 800 nm und 1100 nm (nahes Infrarot) ist mit steigender U_{Bias} für die RT-Serie ersichtlich. Somit konnte die mittlere Transmission im sichtbaren Bereich von 64% auf bis zu 77% bei $U_{\text{Bias}} = 570 \text{ V}$ gesteigert werden. Auch im nahen

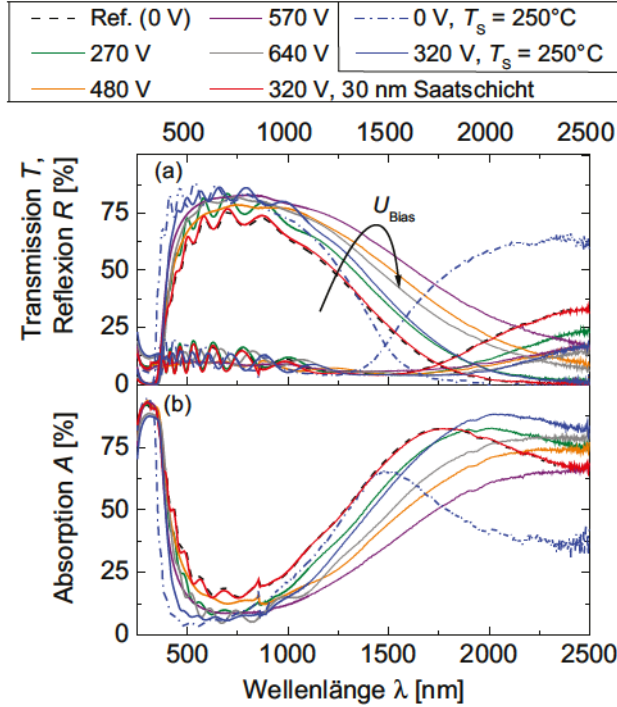


Abbildung 6.5: (a) Transmissions-, Reflexions- und (b) Absorptionsmessungen von IBAD-ZnO:Ga-Filmen für unterschiedliche U_{Bias} an der Ionenquelle. Der eingezeichnete Pfeil beschreibt den allgemeinen Verlauf der Kurven im langwelligen Spektralbereich.

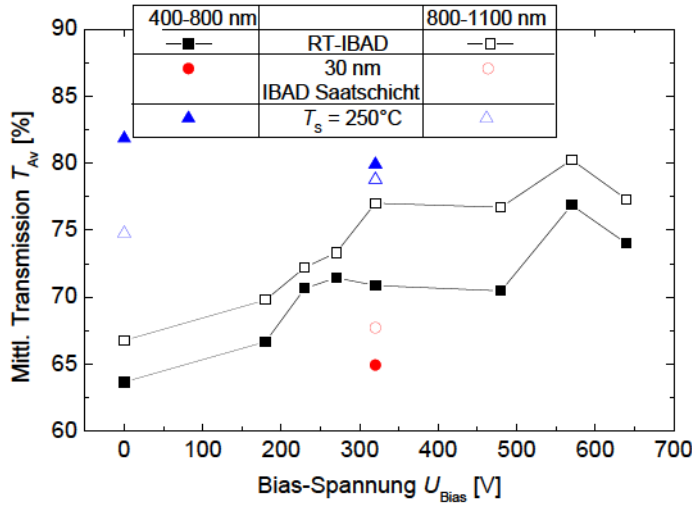


Abbildung 6.6: Mittlere Transmission von IBAD-ZnO:Ga-Filmen in Abhängigkeit von U_{Bias} an der inversen Sputterquelle.

Infrarot ließ sich die mittlere Transmission von 67% auf 80% erhöhen. Analog zu Abb. 6.5 fällt die mittlere Transmission im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 1100 nm (T_{Av}) bei $U_{Bias} = 640$ V wieder herab.

Hochtemperaturdeposition bei $T_s = 250^\circ\text{C}$ von ZnO:Ga (blaue punkt-gestrichelte Linie) in Abb. 6.5 liefert Transmissionswerte oberhalb von 80% im sichtbaren Spektralbereich mit einer steilen Bandkante. Das ionenunterstützte Sputtern bei hohen Temperaturen (blaue durchgezogene Linie) führt hingegen zu einer Verschiebung der Bandkante zu höheren Wellenlängen und zu einer geringfügigen Abflachung dieser. Offensichtlich hat der Ionenbeschuss einen Einfluss auf die Burstein-Moss-Verschiebung, was wiederum mit der verringerten Ladungsträgerkonzentration aus Abb. 6.4 korreliert.

Die mittlere Transmission bleibt mit 82% für die IBAD-Probe und 80% für die Referenzprobe nahezu unverändert. Im nahen Infrarot ist dagegen ein leichter Anstieg von 75% auf 79% zu beobachten. Die IBAD-Saatschicht-Probe ist in der mittl. Transmission im sichtbaren Spektralbereich erwartungsgemäß deckungsgleich mit der RT-Probe.

Deposition von IBAD-ZnO:Ga unter Sauerstofffluss

Mit dem Ziel die Transmission der IBAD-ZnO:Ga-Filme im sichtbaren Spektralbereich und im nahen Infrarot zu verbessern, wurden IBAD-ZnO:Ga-Filme unter zusätzlichem Sauerstofffluss deponiert. Zu diesem Zweck wurde eine Serie von IBAD-ZnO:Ga-Filmen mit zusätzlichem Ionenbombardement von

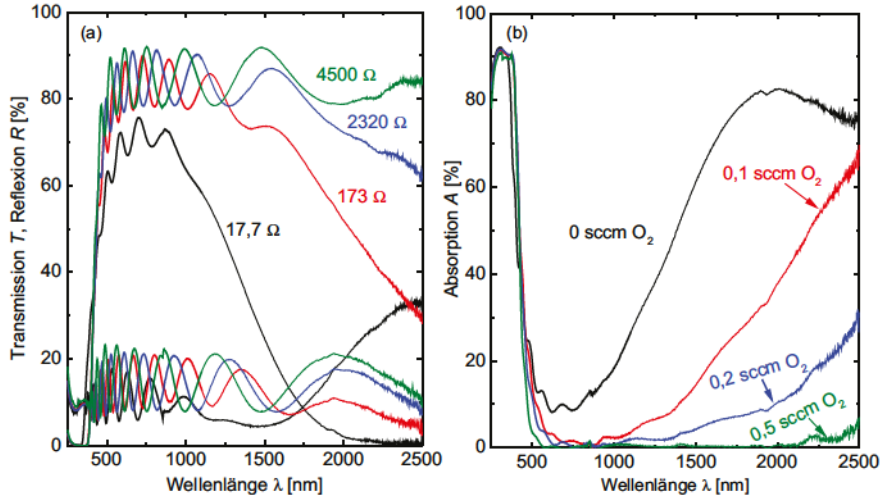


Abbildung 6.7: (a) Transmissions-, Reflexions- und (b) Absorptionsspektren von IBAD-ZnO:Ga-Filmen, hergestellt unter variierendem Sauerstofffluss bei einem zusätzlichen Ionenbombardement mit $U_{\text{Bias}} = 270 \text{ V}$.

$U_{\text{Bias}} = 270 \text{ V}$ ausgewählt, da diese in Abb. 6.1 zur höchsten Intensität in den Röntgenbeugungsspektren geführt hat. Der Sauerstofffluss dieser Serie wurde zwischen 0,1 sccm und 0,5 sccm variiert und der Ar-Fluss um den entsprechenden Betrag reduziert, so dass ein Gesamtfluss von 10 sccm während der Deposition resultierte. Nach der Deposition wurden der Schichtwiderstand sowie die Transmission und Reflexion gemessen. In Abb. 6.7 a) sind diese Daten, zusammen mit der Absorption in b) aufgetragen. An den Transmissionskurven ist für jede Probe jeweils der Schichtwiderstand angefügt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigendem Sauerstofffluss die Transmission sowohl im sichtbaren als auch im langwelligen Spektralbereich erhöht ist, mit dem Nebeneffekt, dass sich der Schichtwiderstand bei der Deposition mit dem höchsten Sauerstofffluss um mehr als zwei Größenordnungen erhöht. Andererseits resultiert eine merklich erhöhte Transmission bis auf über 80 % im sichtbaren Spektralbereich schon bei einem Sauerstofffluss von lediglich 0,1 sccm, jedoch ist davon auszugehen, dass dieser hohe Widerstand nachteilig für den Einsatz in Solarzellen ist.

6.4 Ätzverhalten von IBAD-ZnO:Ga-Schichten

Für den Einsatz des IBAD-ZnO:Ga als Frontkontakt in Dünnschicht-Solarzellen ist es erforderlich, die TCOs in verdünnter Salzsäure zu ätzen. Die Ätzdauer wurde hierfür so angepasst, dass ein Schichtabtrag von ungefähr 150 nm erfolgte. Auf die Ätzrate der IBAD-ZnO:Ga-Proben wird im Unterabschnitt 6.4.1 eingegangen. Der darauf folgende Abschnitt (6.4.2) beschäftigt sich mit der Morphologie dieser geätzten Schichten anhand von AFM-Messungen.

6.4.1 Ätzrate

Um die Abhängigkeit der Ätzrate von der zusätzlichen Ionenbombardierung zu studieren, wird diese in Abb. 6.8 in Abhängigkeit von der Bias-Spannung des inversen Sputterätzers aufgetragen. Die in dieser Abbildung eingezeichnete Linie soll den Trend der Messpunkte verdeutlichen. Der grau hinterlegte Bereich zeigt die Ätzraten, welche der Substrattemperaturserie aus Abb. 4.7 mit der höchsten Ga-Konzentration von 1,7 at. % entnommen wurde. Diese Daten dienen als

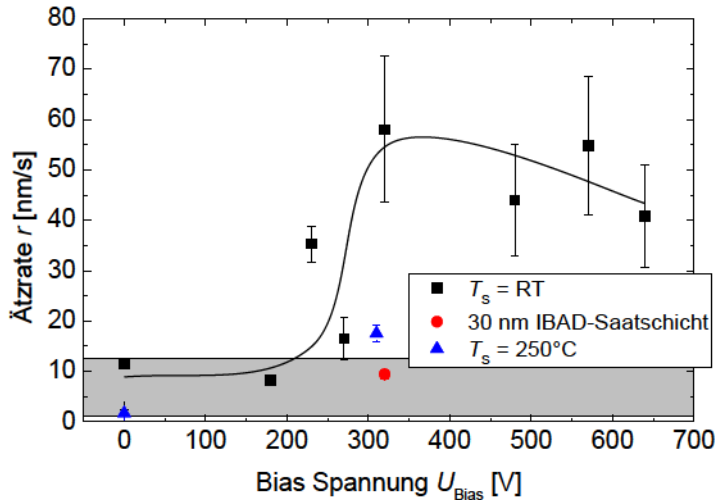


Abbildung 6.8: Ätzrate von IBAD-ZnO:Ga-Filmen in Abhängigkeit von der Bias-Spannung des inversen Sputterätzers. Die durchgezogene Linie dient als Führungslinie und der graue Balken symbolisiert den Bereich für Ätzraten, welche bei einer Hochtemperaturdeposition anhand von Abb. 4.7 zu erwarten sind.

Vergleichswerte.

Für vergleichsweise geringe Bias-Spannungen von bis zu **180 V** führt das ionen-unterstützte Sputtern zu keiner wesentlichen Änderung in der Ätzrate, welche im Wesentlichen bei Werten unterhalb von **20 nm/s** verbleibt. Ein sprunghafter Anstieg auf bis zu **58 nm/s** ist dagegen für mittlere Bias-Spannungen von über **300 V** zu verzeichnen. Für höhere Bias-Spannungen verbleibt die Ätzrate auf vergleichsweise hohen Werten von über **40 nm/s**. Insgesamt betrachtet, bedeutet dies somit einen Anstieg in der Ätzrate um den Faktor 6, wenn man den höchsten Wert mit dem niedrigsten vergleicht.

Die **30 nm** dicke IBAD-Saatschicht hat keinerlei Einfluss auf die Ätzrate, wenn man diese mit der Referenzprobe vergleicht.

Im Vergleich zu den ZnO:Ga-Schichten, welche bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt wurden (grauer Bereich), hat das zusätzliche Ionenbombardement einen sehr großen Einfluss auf die Ätzrate der IBAD-Schichten. Auch die bei $T_s = 250^\circ\text{C}$ hergestellte Probe zeigt einen Anstieg in der Ätzrate um einen Faktor von mehr als zehn, sofern diese während der Deposition zusätzlichem Ionenbombardement ausgesetzt wird.

6.4.2 Oberflächencharakterisierung

Bilder von AFM-Messungen von IBAD-ZnO:Ga-Filmen nach dem Ätzen in verdünnter Salzsäure sind für unterschiedliche Bias-Spannungen in Abb. 6.9 dargestellt. Für kleine U_{Bias} zwischen **0 V** bis unterhalb von **480 V** bilden sich Oberflächenstrukturen, die sich im Wesentlichen durch kleine (laterale Größe von bis zu **300 nm**) und steile Hügel auszeichnen. Diese Strukturen treten typischerweise nach einer Deposition bei vergleichsweise niedriger Substrattemperatur auf und werden als Typ-A-Material des Strukturzonenmodells von Kluth bezeichnet [32]. Bei Bias-Spannungen von **480 V** und **570 V** ist dagegen eine Zunahme in der mittleren Kratergröße zu verzeichnen. Krater mit einer lateralen Größe von bis zu **600 nm** insbesondere bei $U_{\text{Bias}} = 570 \text{ V}$ sind durch den zusätzlichen Ionenbeschuss nach dem Ätzprozess entstanden. Diese Kraterstruktur repräsentiert somit das Oberflächenprofil eines Typ-B-Materials des Strukturzonenmodells von Kluth, welche ideal für die Lichtstreuung geeignet ist und im Folgenden für den Einsatz als Frontkontakt in $\mu\text{c-Si:H}$ -Dünnschichtsolarzellen herangeführt wird.

Ebenso zeigt die Probe mit $U_{\text{Bias}} = 480 \text{ V}$ ein Oberflächenprofil mit teilweise breiten Kratern, welche eventuell als ein Übergangsmaterial zwischen Typ-A und Typ-B des modifizierten Strukturzonenmodells angesehen werden kann.

Wie die letzte Aufnahme in Abb. 6.9 dagegen zeigt, führt ein zusätzliches Erhöhen der Bias-Spannung auf **640 V** zu einer Oberfläche mit steilen und kleinen Kratern, welche ebenfalls bei der Probe mit geringen bzw. ohne zusätzlichem

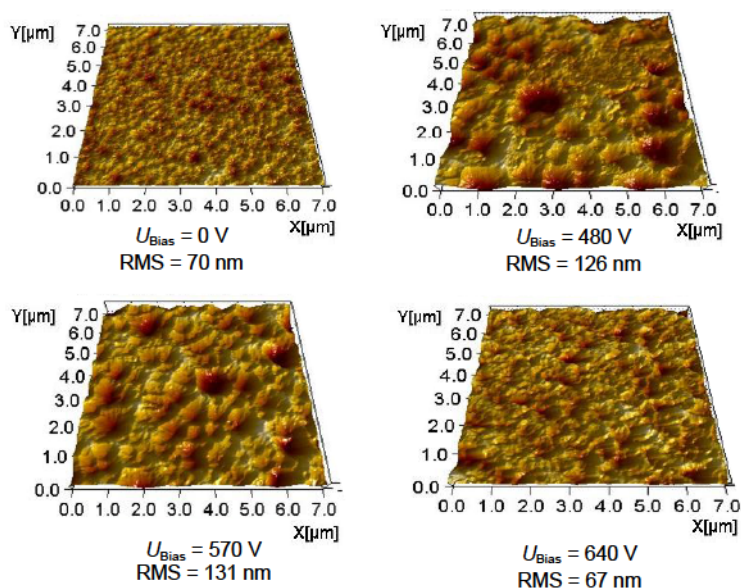


Abbildung 6.9: AFM-Aufnahmen von IBAD-ZnO:Ga-Filmen nach dem Ätzprozess, hergestellt unter variierender U_{Bias} . Zusätzlich sind unter jedem Bild jeweils die RMS-Rauigkeiten angegeben.

Ionenbeschuss zu sehen war.

Die RMS-Rauigkeit steigt von 70 nm für die unbombardierte Schicht auf 126 nm bzw. 131 nm für die Schichten, deren Oberflächen Typ-B-Morphologie zeigen. Die Oberfläche mit der höchsten Bias-Spannung während der ionenunterstützten Deposition liefert wieder eine RMS-Rauigkeit von 67 nm.

6.5 Temperaturnachbehandlung von IBAD-ZnO:Ga-Schichten

Wie in Abschnitt 6.3 gezeigt, führt das ionenunterstützte Sputtern von ZnO:Ga bei Raumtemperatur zu Schichten mit vergleichbar geringer Transparenz. Das Hinzufügen von Sauerstoff mit geringem Fluss während der Deposition, erhöht den mittleren Transmissionsgrad zwar, der Widerstand zeigt jedoch einen erheblichen Anstieg, was erwartungsgemäß zu einem erhöhten Serienwiderstand in der Solarzelle führt und damit den Füllfaktor begrenzt [148]. Andererseits

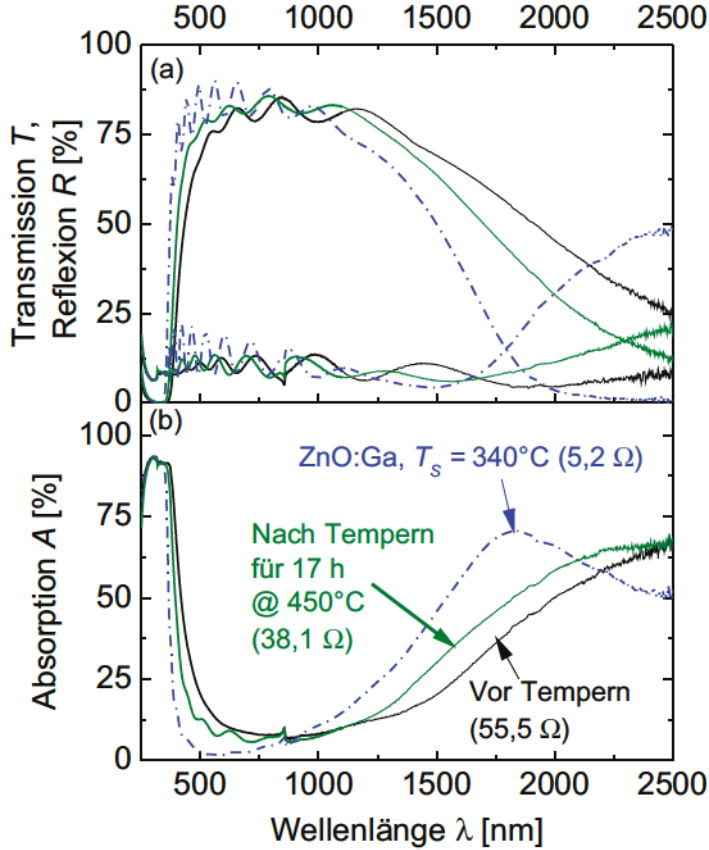


Abbildung 6.10: (a) Transmissions-, Reflexions- und (b) Absorptionskurven von IBAD-ZnO:Ga-Schichten vor und nach dem Vakuum-Temperprozess.

zeigt die Morphologie vielversprechende Strukturen, welche den Einsatz dieses Materials als Frontkontakt in Dünnschichtsolarzellen rechtfertigen. Insbesondere die Probe mit zusätzlichem Ionenbeschuss bei $U_{\text{Bias}} = 570 \text{ V}$ zeigte eine vielversprechende Morphologie nach dem Ätzen. Diesbezüglich wurde diese Schicht einem nachträglichen Temperprozess unterzogen. Abbildung 6.10 zeigt, welchen Einfluss das nachträgliche Tempern unter Vakuum-Bedingungen von IBAD-ZnO:Ga-Schichten auf (a) die Transmissions- und Reflexions- sowie die daraus berechneten Absorptionskurven in (b) hat. Als Referenzkurve zeigt die

schwarze Linie die optischen Daten eines unter RT-Bedingungen gewachsenen IBAD-ZnO:Ga-Films vor dem Tempern. Die grüne Kurve beschreibt das Verhalten der Transmission, der Reflexion und der Absorption nach dem Tempern im Vakuum für 17 Stunden bei einer Temperatur von 450°C. All diese Schichten sind jedoch nicht in Salzsäure geätzt worden.

Zusätzlich sind zu Vergleichszwecken als blaue, punkt-gestrichelte Linien die optischen Daten einer Probe angezeigt, welche unter Hochtemperaturbedingungen, d. h. bei $T_S = 340^\circ\text{C}$ deponiert wurde, jedoch keinen zusätzlichen Ionenbeschuss erfahren hat.

Sehr deutlich hat die Bandkante einen steileren Verlauf infolge des Tempervorgangs angenommen, mit dem Resultat, dass die Transmission im Spektralbereich zwischen 380 nm und 790 nm erhöht werden konnte. Im Vergleich zu derjenigen Probe, welche bei $T_S = 340^\circ\text{C}$ deponiert wurde, ist noch Optimierungsbedarf vorhanden. Gleichzeitig ist eine Verringerung in der Transmission im langwelligen Spektralbereich zu sehen, dagegen ist der Transmissionsgrad, verglichen mit der Hochtemperaturprobe, in diesem Bereich weiterhin deutlich erhöht.

Der Flächenwiderstand dieser Probe konnte mit Hilfe des Temperprozesses von $55,5 \Omega_{\square}$ auf $38,1 \Omega_{\square}$ verringert werden und wird somit im Abschn. 6.7 als Frontkontakt für $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen verwendet.

6.6 Streueigenschaften der geätzten Schichten

Die bisher aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass Raumtemperatur-Deposition mit zusätzlichem Ionenbeschuss zu technisch relevantem Material für den Einsatz als Frontkontakt in Dünnschichtsolarzellen führen kann. Diejenigen Schichten, die während der Ionenunterstützten Deposition mit einer Bias-Spannung von 480 V und 570 V hergestellt wurden, zeigten Kraterstrukturen, die zu einer effektiven Lichtstreuung in Dünnschichtsolarzellen führen sollten. Zusätzlich konnte die Transmission einer dieser Schichten durch nachträgliches Tempern verbessert werden. Infolgedessen wurden diese drei erwähnten Materialien reproduziert, um im Abschnitt 6.7 Einsatz als Frontkontakt in $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen zu finden. Vor der $\mu\text{c-Si:H}$ -Deposition und vor dem Tempern der Probe, welche bei $U_{\text{Bias}} = 570 \text{ V}$ hergestellt wurde, wurden diese Schichten in verdünnter Salzsäure geätzt, mit dem Ziel, die bisher erhaltene Morphologie zu reproduzieren. Laut Berginski *et al.* hat das Tempern unter Vakuum-Bedingungen keinen Einfluss auf die Topographie der Oberfläche [95].

Optische Messungen wie T - und H -Bestimmung nach dem Ätzprozess geben Aussagen, wie effizient das eingestrahlte Licht durch das texturierte TCO gestreut wird. Aussagen über die Winkelverteilung des vom TCO gestreuten Lichts können mit Hilfe der ARS getroffen werden. Abbildung 6.11 (a) zeigt hierzu den spektralen Verlauf von T und den berechneten Haze sowie (b) die

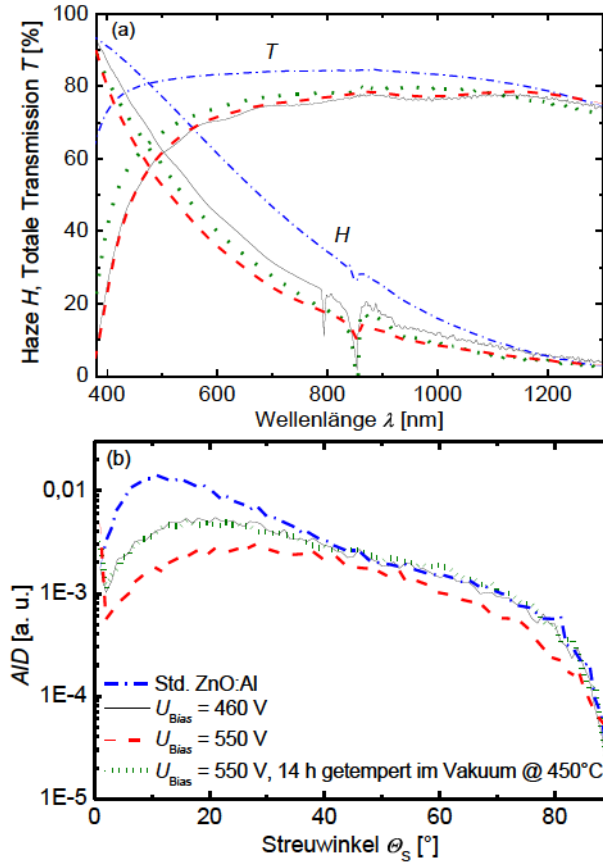


Abbildung 6.11: (a) Totale Transmission T , Haze H und (b) winkelaufgelöste Streumessung ARS von IBAD-ZnO:Ga-Filmen nach dem Ätzprozess.

entsprechenden ARS-Messungen der IBAD-ZnO:Ga-Schichten. An dieser Stelle wird vorab auf Fotos der fertig deponierten Zellen in Abb. 6.12 verwiesen. Diese geben anhand der Ziffern an, an welcher Stelle die ARS-Messung durchgeführt wurde. Dies sind die Zelle Nr. 3 in Abb. 6.12 (a), Zelle Nr. 15 in Abb. 6.12 (b) sowie ebenfalls Zelle Nr. 15 in Abb. 6.12 (c). Im Falle der Probe mit $U_{\text{Bias}} = 460$ V wurde aufgrund der Inhomogenität der Oberfläche vier Mal an einem Punkt gemessen und anschließend ein Mittelwert gebildet. Die Messung der Totalen Transmission erfolgte hier ohne Diiodmethan (CH_2I_2), d. h. die Transmission ist aufgrund der, durch das geätzte TCO verursachten Streuung, unterbestimmt [149].

Die Legende in Abb. 6.11 (b) bezieht sich auf beide Abbildungen. Obwohl nominell gleiche Depositionsbedingungen gewählt wurden, zeigt die Bias-Spannung leichte Abweichungen im Vergleich zum Vorexperiment. Als Referenzspektrum dient hier zusätzlich Std. ZnO:Al als Frontkontakt, welcher ebenfalls im $\mu\text{c-Si:H}$ -Prozess Verwendung findet.

In der totalen Transmission zeigt Std. ZnO:Al als Frontkontakt im gesamten Spektralbereich hohe Werte von bis zu, bzw. über 80%. Die unter RT-Bedingungen deponierten IBAD-ZnO:Ga-Proben zeigen ebenfalls hohe Werte von über 70%. Die beiden IBAD-Proben mit $U_{\text{Bias}} = 460 \text{ V}$ und $U_{\text{Bias}} = 550 \text{ V}$ gleichen sich weitestgehend in der totalen Transmission im gesamten gemessenen Spektralbereich. Andererseits ist der Haze der Probe mit geringerer Bias-Spannung gegenüber der Probe mit $U_{\text{Bias}} = 550 \text{ V}$ über den gesamten gemessenen Spektralbereich leicht erhöht.

Das Tempern für 14 Stunden bei einer Temperatur von 450°C unter Vakuumbedingungen erhöht die totale Transmission insbesondere im kurzwelligen Spektralbereich und führt nebenher zu erhöhten Haze-Werten im Spektralbereich zwischen 400 nm und 1000 nm .

Das ARS-Signal von Std. ZnO:Al in Abb. 6.11 (b) zeigt erhöhte Streuintensität größtenteils im kleineren Streuwinkelbereich zwischen 0° und 40° gegenüber den IBAD-ZnO:Ga-Proben. Gemäß Gl. 3.10 sind kleine Streuwinkel ein Indiz für große Streukrater. Folglich muss die Oberfläche des IBAD-ZnO:Ga vorwiegend aus Ätzkratern mit kleinerer lateraler Größe, verglichen mit Std. ZnO:Al bestehen. Die in dieser IBAD-Serie höchste Streuintensität liefert die Probe, welche bei $U_{\text{Bias}} = 460 \text{ V}$ hergestellt wurde. Die Probe, welche bei $U_{\text{Bias}} = 550 \text{ V}$ angefertigt wurde, weist eine sehr geringe Streuintensität über den gesamten Streuwinkelbereich auf. Das nachträgliche Tempern führt hingegen zu einer höheren Intensität im gesamten Winkelbereich, so dass diese im Winkelbereich $>40^\circ$ das Signal des Std. ZnO:Al übertrifft. Diese erhöhte Intensität kann mit der verbesserten Transparenz des Frontkontakts nach dem Tempern erklärt werden.

6.7 Solarzellen mit IBAD-ZnO:Ga als Frontkontakt

In diesem Abschnitt werden erste Versuche durchgeführt, das IBAD-ZnO:Ga als Frontkontakt in Dünnschichtsolarzellen einzusetzen. Für diese Deposition auf dem neuartigen Frontkontakt wurde hydrogenisiertes mikrokristallines Silizium gewählt. Im Vergleich zu a-Si:H absorbiert $\mu\text{c-Si:H}$ vermehrt im infraroten Spektralbereich. Da insbesondere das langwellige Licht durch die Oberflächen-texturierung des TCO gestreut wird und zusätzlich eine Reflexion zwischen Front- und Rückkontakt erfährt, ist der durch die $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle gewonnene

6.7 Solarzellen mit IBAD-ZnO:Ga als Frontkontakt

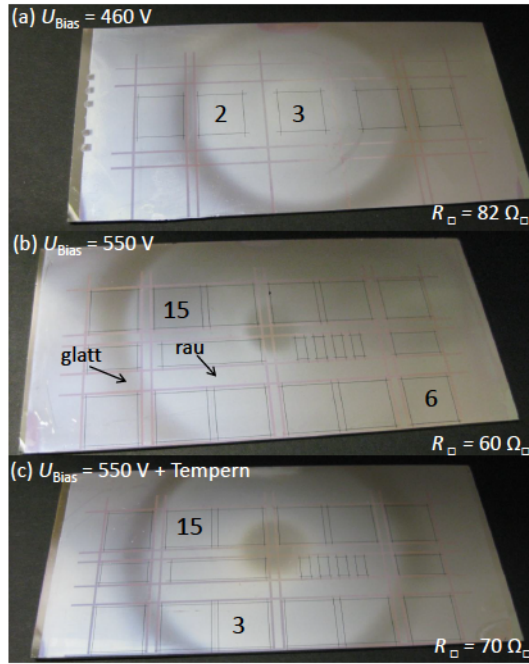


Abbildung 6.12: Fotografische Aufnahmen von Solarzellen auf IBAD-ZnO:Ga-Frontkontakten. (a) IBAD-ZnO:Ga deponiert mit einer Bias-Spannung an der Ionenquelle von 460 V, (b) 550 V und (c) 550 V mit nachträglichem Tempern unter Vakuumbedingungen. Die Ziffern geben die Zellnummern an, welche den höchsten Wirkungsgrad lieferten, bzw. welche für die ARS-Messung herangezogen wurden. Rechts unten ist jeweils der Flächenwiderstand angegeben.

Kurzschlussstrom ein Maß dafür, wie gut der Frontkontakt zum sogenannten Lighttrapping beiträgt [105]. Im Falle des IBAD-ZnO:Ga ist die Transparenz der meisten TCOs im kurzwelligen Spektralbereich verringert, im infraroten Bereich besitzen die Schichten erhöhte Transmission (vgl. Abb. 6.7). Auch aus diesem Grund eignet sich $\mu\text{c-Si:H}$ besser für diesen Frontkontakt.

Abbildung 6.12 zeigt die mit einer Digitalkamera vom Rückkontakt her aufgenommenen Fotos der auf jeweils $5 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Glassubstraten angefertigten Solarzellen. Das Bild in Abbildung 6.12 (a) gehört zu demjenigen Frontkontakt, welcher mit einer Bias-Spannung an der Ionenquelle von 460 V, (b) von 550 V und (c) von 550 V sowie zusätzlichem Tempern im Vakuum bei 450°C für 14 Stunden hergestellt wurde. Sehr deutlich ist die durch den IBAD-

Depositionsprozess entstandene Inhomogenität des Frontkontakts zu erkennen. Diese Inhomogenität entsteht aufgrund der Überschneidung des Ionenätzstrahls mit der Plasmawolke der ZnO:Ga-Kathode in der Mitte des Glassubstrats. Aufgrund der gleichzeitigen Rotation des Substrats während der Deposition sind kreisförmige Strukturen nach dem Ätzen verblieben. Diese Inhomogenität der Frontkontakte ist erst nach dem Ätzprozess sichtbar, da die unterschiedliche Einwirkung der Ionenquelle zu unterschiedlichen Materialeigenschaften mit unterschiedlichen Ätzeigenschaften führt. In diesem Bild (6.12 (b)) ist der als weiß erscheinende Ring als raue Oberfläche mit einem Pfeil markiert. Der weiter außen liegende, und als transparent erscheinende Ring ist hier als glatt bezeichnet.

Die in den Bildern zu sehenden Ziffern geben die Zellen an, welche den höchsten Wirkungsgrad, bzw. die mit dem bloßen Auge optimale Lichtstreuung aufwiesen und demzufolge vor der Solarzellendeposition für die ARS-Messung und Haze-Bestimmung in Abb. 6.11 ausgewählt wurden.

Im Falle der Probe in Abb. 6.12 (a) wurden die Zellen nach der Deposition möglichst so gewählt, dass der mit bloßem Auge zu sehende raueste Bereich in der Mitte komplett mit einer Zelle bedeckt wurde. Bei den Solarzellen aus Abb. 6.12 (b) und (c) wurden die Zellen so strukturiert, dass möglichst viele Zellen um den mittleren Punkt herum angeordnet sind.

Für jede Schicht ist unten rechts zusätzlich $R_{\square}$, gemessen nach dem Ätzen, hinzugefügt. Bei dem TCO in Abbildung 6.12 (a) wurde der Flächenwiderstand exakt in der Mitte gemessen. Bei den restlichen TCOs wurde der Flächenwiderstand innerhalb des weiß erscheinenden Ringes vermessen. All diese drei Frontkontakte liefern vergleichsweise hohe Flächenwiderstände von über $60 \Omega_{\square}$. Anders als in Abb. 6.10, führte hier das nachträgliche Tempern zu einem Anstieg im Flächenwiderstand von $60 \Omega_{\square}$ auf $70 \Omega_{\square}$.

Tabelle 6.1 listet die Bias-Spannung während des Wachstums der Frontkontakte, die Flächenwiderstände nach dem Ätzen sowie die Solarzellenkenngrößen wie η , FF , V_{OC} , j_{SC} und die Raman-Kristallinität (X_C^{RS}) der in Abb. 6.12 aufgeführten Solarzellen auf. Im Falle von $U_{Bias} = 460 \text{ V}$ wurde die Raman-Kristallinität an vier verschiedenen Stellen innerhalb einer Zelle gemessen, um die Homogenität des $\mu\text{c-Si:H}$ -Wachstumsprozesses zu bestimmen. Der Vergleich der Tabelle mit den Fotos in Abb. 6.12 (a) offenbart, dass die Zelle 3, welche den rauesten Bereich des TCOs bedeckte, nicht zwangsläufig den höchsten Kurzschlussstrom liefert. Stattdessen liefert die dicht daneben liegende Zelle mit der Nummer 2 den höchsten Kurzschlussstrom von $17,3 \text{ mA/cm}^2$ und den höchsten Wirkungsgrad von 4,1 %. Der Vergleich der beiden Zellen zeigt, dass Zelle 2 in allen aufgelisteten Kenngrößen höhere Werte aufweist.

Bei der IBAD-ZnO:Ga-Probe mit $U_{Bias} = 550 \text{ V}$ und ohne Tempern in Abb. 6.12 (b) zeigt nicht diejenige Zelle den höchsten Wirkungsgrad, welche innerhalb des rauen Ringes liegt und die mit bloßem Auge eine gute Lichtstreuung aufweist (Zelle 15), sondern die Zelle 6, welche größtenteils durch eine glatte

6.7 Solarzellen mit IBAD-ZnO:Ga als Frontkontakt

Tabelle 6.1: Flächenwiderstände von geätzten IBAD-ZnO:Ga Frontkontakten und Kenngrößen der darauf deponierten $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen. Im Falle von $U_{\text{Bias}} = 460 \text{ V}$ wurde die Raman-Kristallinität X_{C}^{RS} an vier verschiedenen Stellen innerhalb einer Zelle vermessen.

Frontkontakt	$R_{\square}$ [$\Omega_{\square}$]	Solar- zellennr.	η [%]	FF [%]	V_{OC} [mV]	j_{SC} [mA/cm ²]	X_{C}^{RS} %	
$U_{\text{Bias}} = 460 \text{ V}$	85	2	4,1	49,8	474	17,3		
		3	3,4	47,3	437	16,3	38,6 45,8	39,6 46,6
$U_{\text{Bias}} = 550 \text{ V}$	60	6	6,1	66,0	518	17,7	45,0	
		15	5,9	61,5	521	18,6		
$U_{\text{Bias}} = 550 \text{ V}$ (getempert)	70	3	5,9	59,0	480	20,7	49,8	
		15	5,1	52,0	469	21,1		
Std. ZnO:Al	8		8,5	71,0	507	23,7	63,0	

TCO-Oberfläche bedeckt ist.

In Tab. 6.1 zeigen beide Zellen (Zelle 6 und 15) der Probe mit $U_{\text{Bias}} = 550 \text{ V}$ erhöhte Wirkungsgrade von 6,1 % bzw. von 5,9 % im Vergleich zu den Proben mit $U_{\text{Bias}} = 460 \text{ V}$. Die Leerlaufspannung kann deutlich auf 518 mV bzw. 521 mV erhöht werden. Der j_{SC} zeigt eine leichte Verbesserung auf 17,7 mA/cm² bzw. 18,6 mA/cm². Auch der Füllfaktor kann hier auf bis zu 66,0 % deutlich verbessert werden.

Das zusätzliche Tempern unter Vakuumbedingungen reduziert den Wirkungsgrad zumindest für Zelle 15 von 5,9 % auf 5,1 %. Auch der V_{OC} wird durch den Temperprozess nachteilig beeinflusst, dagegen zeigt die j_{SC} eine Verbesserung von 18,6 mA/cm² auf 21,1 mA/cm². Der FF verringert sich für Zelle 15 deutlich von 61,5 % auf 52,0 %.

Ein genereller Trend für die einzelnen Parameter lässt sich aus dieser Tabelle jedoch nicht herauslesen. Lediglich der Flächenwiderstand zeigt eine Abhängigkeit vom Füllfaktor. Das heißt, mit steigendem $R_{\square}$ verringert sich der FF und begrenzt damit auch den Wirkungsgrad.

Keine der hier aufgeführten Solarzellenparameter der IBAD-ZnO:Ga-Solarzellen kann an diejenigen des Std. ZnO:Al heranreichen. Lediglich die Leerlaufspannung der $U_{\text{Bias}} = 550 \text{ V}$ -Probe zeigt einen höheren Wert von 518 mV, verglichen mit 507 mV für Std. ZnO:Al als Frontkontakt.

Abbildung 6.13 (a) zeigt die U - I -Kennlinien dieser $\mu\text{c-Si:H}$ -Dünnschichtsolarzellen auf IBAD-ZnO:Ga-Frontkontakten und auf Std. ZnO:Al, welche nochmals den Einbruch des Füllfaktors im Vergleich zu Std. ZnO:Al verdeutlichen. Abbildung 6.13 (b) zeigt die externe Quanteneffizienz (engl.: External Quantum Efficiency) (EQE) dieser Solarzellen und die aus diesen Kurven errechnete Zellstromdichte j_{SC} . Im Vergleich zu Std. ZnO:Al ist aufgrund

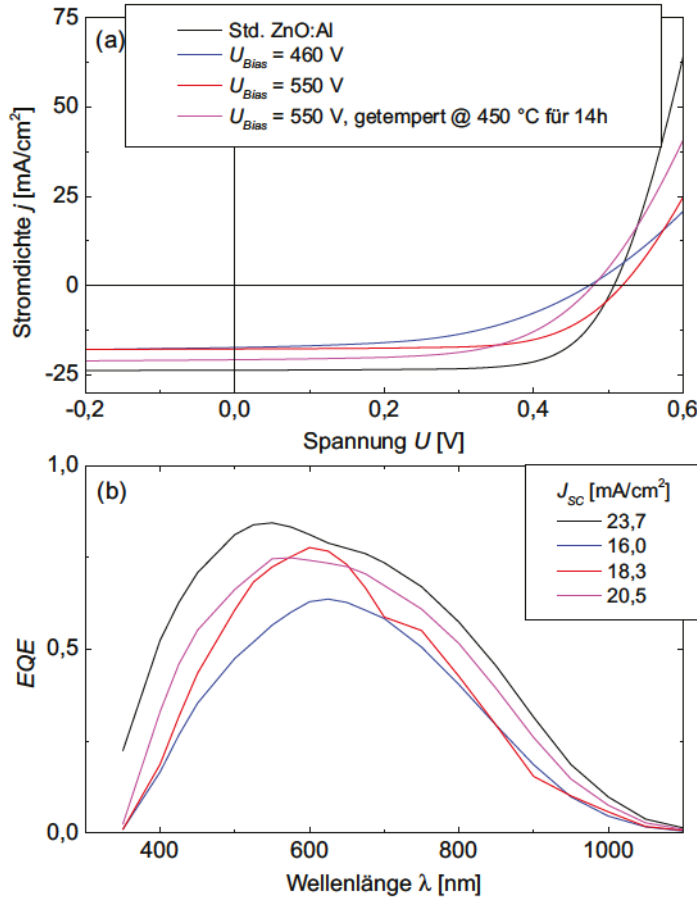


Abbildung 6.13: (a) U - I -Kennlinien und (b) externe Quanteneffizienz der $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf unterschiedlichen IBAD-ZnO:Ga-Frontkontakten. In der Legende sind ebenfalls die errechneten Stromdichten j_{sc} angegeben.

der hohen Absorption der IBAD-Frontkontakte (siehe Abb. 6.5 (b)) die EQE vorwiegend im kurzwelligen und sichtbaren Spektralbereich stark reduziert. Auch im Infraroten ist die Stromausbeute reduziert, jedoch ist der Effekt hier nicht so stark ausgeprägt.

Vergleicht man die IBAD-Schichten untereinander, verbessert das ionenunterstützte Sputtern bei $U_{\text{Bias}} = 550 \text{ V}$ die EQE im gesamten hier betrachteten Spektralbereich, wenn man dies mit dem IBAD-Prozess bei $U_{\text{Bias}} = 460 \text{ V}$

vergleicht. Nachträgliches Tempern hat insbesondere Einfluss auf die EQE im kurzwelligen und im langwelligen Spektralbereich. Hier erhöht sich die Stromausbeute, dagegen bleibt sie im Bereich zwischen **550 nm** und **650 nm** nahezu unverändert. Im Vergleich zu Std. ZnO:Al ist dagegen noch Optimierungsbedarf vorhanden.

6.8 Diskussion

Das ionenunterstützte Sputtern mit Hilfe von Ar^+ -Ionen unter Raumtemperaturbedingungen führt in Abb. 6.2 zu einer deutlichen Veränderung in der Kristallstruktur von ZnO:Ga-Filmen. Ein signifikanter Anstieg in der Reflexionsintensität des (002)-Peaks wird vernommen, welche bei einer Bias-Spannung von **270 V** ein Maximum erreicht und für höhere U_{Bias} wieder abschwächt. Gleichzeitig zeigen diese Filme in derselben Abbildung, dass diese Verbesserung in der kristallinen Qualität mit einer kompressiven Verspannung der Schichten einhergeht, was sich aus der Verschiebung der Bragg-Peakposition herauslesen lässt. Eine Verbesserung in der kristallinen Qualität durch ionenunterstütztes Sputtern wurde ebenfalls bei der Arbeitsgruppe von Köhl *et al.* [16] beobachtet. In dieser Arbeit wurden ZnO:Al-Schichten durch reaktives Sputtern mit zusätzlicher Ionenbombardierung anhand von Xenon (Xe^+)-Ionen angefertigt. Es wurde ebenfalls eine Verbesserung in der kristallinen Qualität, einhergehend mit einer kompressiven Verspannung beobachtet. Damit ist gezeigt, dass das ionenunterstützte Sputtern auch auf ZnO:Ga-Filme anwendbar ist und zu demselben Resultat führt.

Da die Xe^+ -Ionen eine größere Masse ($m_{\text{Xe}} = 131$) als die Ar^+ -Ionen besitzen ($m_{\text{Ar}} = 16$), muss die Bias-Spannung entsprechend höher gewählt werden, um einen ähnlichen Effekt zu beobachten.

Die Verspannung in den ZnO-Schichten wurde durch den Einbau von Atomen an Zwischengitterplätzen während der Deposition von ZnO erklärt (sogenannter Peening-Effect) [150, 151]. Auch wurde in dieser Arbeit beobachtet, dass das ionenunterstützte Sputtern nur während der ersten Minuten der Deposition zu einer deutlichen Verbesserung der strukturellen Eigenschaften führte. Entsprechendes gilt auch für die **30 nm**-dicke IBAD-ZnO:Ga-Saatschicht, welche strukturell eine Verbesserung aufweist, in den elektrischen und optischen Eigenschaften jedoch keinen Unterschied zur unbehandelten Probe zeigt.

Eine Verbesserung in der Kristallqualität hat üblicherweise eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften zur Folge, da die Defektdichte an den Korngrenzen und damit die Streuwahrscheinlichkeit der Ladungsträger reduziert ist. In Abb. 4.3 ist hingegen eine Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften zu vernehmen, d. h. der spez. Widerstand erhöht sich mit steigender Bias-Spannung an der Ionenquelle [87]. Der Grund für diese Degradation könnte in der induzierten

Verspannung zu suchen sein, welche im Folgenden näher betrachtet wird.

6.8.1 Einfluss der Verspannung

Die biaxiale Verspannung in den Schichten (σ_i) könnte ein wesentlicher Grund für die Degradation in den elektrischen Eigenschaften sein. Eine Verschiebung in der Peakposition um 1° bedeutet anhand von Gleichung 2.28 eine Dehnung senkrecht zur Substratebene von $\epsilon_\perp = 0,034$. Unter der Annahme, dass die Gitterkonstante von Ga-dotiertem ZnO, mit einem Ga-Gehalt von 2 wt.%, $c_0 = 5,207 \text{ \AA}$ beträgt, ergibt sich eine Verspannung mit Hilfe der Gl. 2.27 von insgesamt $\sigma \approx 7,9 \text{ GPa}$.

Um die Auswirkung der Verspannung auf die elektrischen Eigenschaften näher zu untersuchen, zeigt Abb. 6.14 die Verspannung in den Schichten σ_i , berechnet mit Hilfe von Gl. 2.27 in Abhängigkeit von U_{Bias} an der Ionenquelle. Das

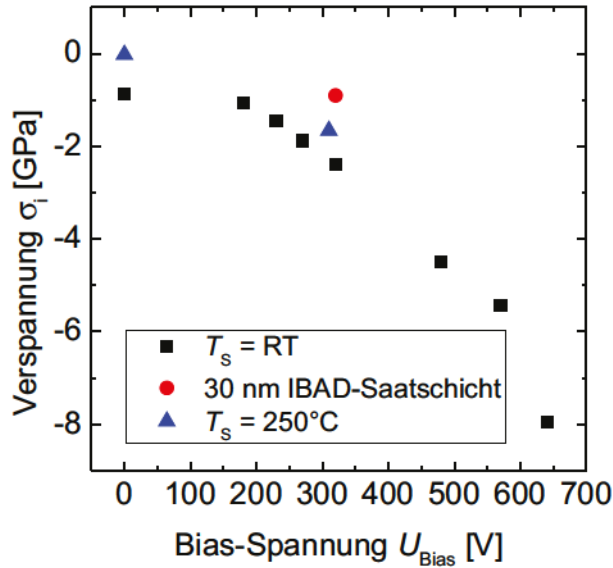


Abbildung 6.14: Abhängigkeit der Verspannung in den Schichten von der Bias-Spannung an der Ionenquelle für IBAD-ZnO:Ga-Dünnschichten.

negative Vorzeichen deutet darauf hin, dass es sich hierbei um eine kompressive Verspannung handelt. Im Folgenden werden jedoch nur die Beträge der berechneten Verspannungen betrachtet. Laut Windischmann *et al.* [90] resultiert eine kompressive Verspannung durch an Zwischengitterplätzen angelagerte Atome,

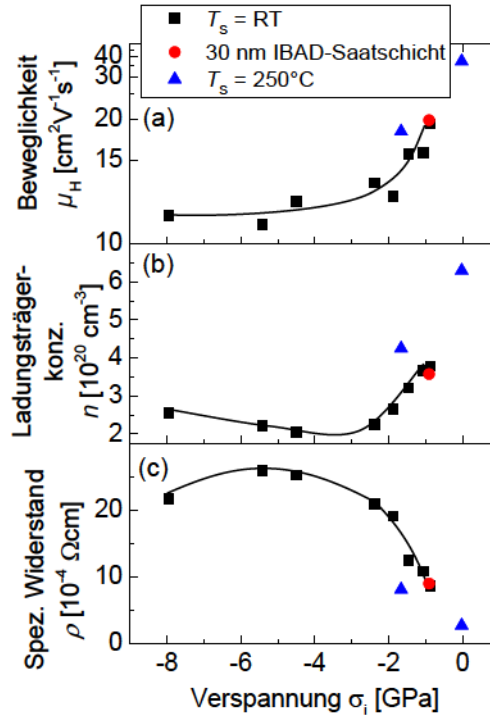


Abbildung 6.15: Elektrische Eigenschaften wie (a) Hall-Beweglichkeit, (b) Ladungsträgerkonzentration und (c) spez. Widerstand von IBAD-ZnO:Ga-Filmen in Abhängigkeit von der Verspannung in den Schichten. Die Linien dienen als Führungslinien.

welche die Kristallite von innen her auseinander drücken. Analog zur Änderung in der Peakposition in Abb. 6.2 zeigt das ionenunterstützte Sputtern in Abb. 6.14 für vergleichsweise geringe Bias-Spannungen bis 180 V keinen signifikanten Einfluss auf die Verspannung. Mit steigender Bias Spannung erhöht sich die Verspannung linear, lediglich der Messwert bei $U_{\text{Bias}} = 640$ V weicht vom linearen Verlauf ab. Anhand dieses Graphen lässt sich zu jeder Bias-Spannung die Verspannung in den Schichten zuordnen.

Die elektrischen Eigenschaften wie (a) die Beweglichkeit, (b) die Ladungsträgerkonzentration und (c) der spez. Widerstand in Abhängigkeit von der in den Schichten induzierten Verspannung ist in Abb. 6.15 dargestellt. Die Hall-Beweglichkeit ist in reziproker Skala dargestellt, da zusätzliche Streumechanismen, welche die Beweglichkeit der Ladungsträger begrenzen, aufgrund der Matthiesen-Regel (Gl. 2.1) eine reziproke Abhängigkeit liefern. Eine eindeutige

Abhängigkeit der Beweglichkeit von der induzierten Verspannung ist aus diesem Graphen deutlich herauszulesen. Eine Verspannung von bis zu **2,4 GPa** hat drastische Auswirkungen auf alle hier betrachteten Parameter. Beispielsweise zeigt die Beweglichkeit zunächst eine kontinuierliche Abnahme mit steigender Verspannung und danach eine Sättigung bei ungefähr $13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ oberhalb von $\sigma_i = 2,4 \text{ GPa}$. Die durch den Ionenbeschuss induzierte Verspannung führt zur Bildung von zusätzlichen Defekten an Korngrenzen, welche die Beweglichkeit der Ladungsträger limitieren [42].

Desgreniers beobachtete eine Phasenseparation von der hexagonalen in die kubische Kristallphase bei einem Druck von $P_T \approx 9 \text{ GPa}$ in den Schichten [152]. Die in der hier vorliegenden Arbeit auftretende Phasensegregation vollzog sich oberhalb von $U_{\text{Bias}} = 560 \text{ V}$, was anhand von Abb. 6.15 (b) einem Druck von **5,4 GPa** entspricht. Die Phasensegregation vollzieht sich somit weit unterhalb der Literaturangabe. Allerdings haben auch Decremps *et al.* [153] eine Phasensegregation bei niedrigeren Verspannungen von 7,5 GPa beobachtet. In dieser Arbeit wurde zudem angefügt, dass eine Phasentrennung für Schichten, die bei hohen Depositionstemperaturen angefertigt wurden, schon bei niedrigen Verspannungen erfolgen kann.

Die bei $T_s = 250^\circ\text{C}$ deponierte Probe zeigt einen Einbruch in der Beweglichkeit von $37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer kalkulierten Verspannung von **3,2 GPa**, was einem relativen Abfall von **51 %** entspricht und damit drastischer ausfällt als bei der RT-Serie. Andererseits liegt die Beweglichkeit dieser verspannten Probe sehr nahe an der Beweglichkeit der RT-Serie, was zeigt, dass die Beweglichkeit im Wesentlichen durch die Verspannung begrenzt wird.

Das Auftreten von Kratern mit einer lateralen Größe von **600 nm** in Abb. 6.9 liefert den Hinweis, dass das ionenunterstützte Sputtern die Wachstumseigenschaften wesentlich ändert. Während bei Raumtemperatur und ohne Ionenunterstützung eher poröses Material entsteht, ist für höhere Ionenenergien die Kompaktheit der Schichten erhöht, was zu erhöhter Ätzresistenz führen sollte. Die Säure vermag die Oberfläche lediglich punktuell, das heißt insbesondere an Korngrenzen anzugreifen, so dass an diesen Stellen größere Ätzkrater resultieren. Abbildung 6.8 zeigte, dass die Ätzrate stark mit der Bias-Spannung und somit mit der Verspannung in den Schichten interagiert. Hierzu wird nun die Änderung der Ätzrate in Abhängigkeit von der anhand von Gl. 2.27 berechneten induzierten Verspannung in Abb. 6.16 aufgetragen. Analog zur Abb. 6.15 (a) führt eine vergleichsweise geringe Verspannung von bis zu **2,4 GPa** zu einem signifikanten Anstieg der Ätzrate auf 58 nm/s . Zusätzlich induzierte Verspannung oberhalb von **2,4 GPa** zeigt auch hier einen sättigenden Effekt.

Auch die bei $T_s = 250^\circ\text{C}$ deponierte Probe folgt diesem Trend, mit dem Resultat, dass in dieser Darstellung die Depositionstemperatur keinen signifikanten Einfluss auf die Ätzrate hat.

Der Anstieg in der Ätzrate könnte folgendermaßen erklärt werden: Die durch den Einbau von Atomen an Zwischengitterplätzen induzierte Ausdehnung des

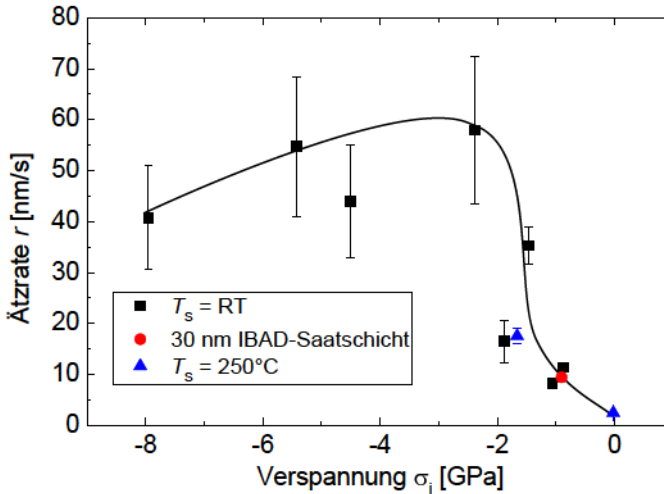


Abbildung 6.16: Ätzrate von IBAD-ZnO:Ga-Filmen in Abhängigkeit von der Verspannung in den Schichten. Die durchgezogene Linie dient als Führungslinie.

Kristallgitters hat zur Folge, dass zusätzliche Defekte bzw. freie und verspannte Bindungen entstehen. Diese wirken anziehend auf die angreifenden Säure-Ionen, so dass die Wahrscheinlichkeit für einen Angriff der Säure mit zunehmender Defektdichte steigt und folglich zu einer Erhöhung der Ätzrate führen kann.

6.8.2 Solarzellen auf IBAD-ZnO:Ga-Frontkontakten

Wie Abb. 6.12 bereits zeigte, sind die deponierten ZnO:Ga-Schichten aufgrund der Kathodenkonfiguration sehr inhomogen, so dass die darauf deponierten $\mu\text{c-Si:H}$ -Zellen unterschiedlich geformte Oberflächen vorfinden. Dies sollte dementsprechend in unterschiedlichen Wachstumsbedingungen für das $\mu\text{c-Si:H}$ resultieren. Tabelle 6.1 zeigt, dass die Raman-Kristallinität eine Variation von bis zu 8% innerhalb einer 1 cm^2 großen Zelle aufweist. Auch weist der hohe Widerstand von bis zu $85\ \Omega_{\square}$ einen hohen limitierenden Faktor für den Stromtransport auf.

Aufgrund der Raumtemperaturdeposition ist ein Vergleich mit Std. ZnO, welcher unter Hochtemperaturbedingungen hergestellt wurde, an dieser Stelle eventuell zu hoch angesetzt. Der Vergleich einer Verbesserung in den Solarzeleigenschaften sollte vielmehr mit einem ZnO-Frontkontakt, welcher ebenfalls Ga-dotiert

ist und bei Raumtemperatur angefertigt wurde, erfolgen.

6.9 Zusammenfassung

Das ionenunterstützte Sputtern bei Raumtemperaturbedingungen unter Verwendung eines keramischen ZnO:Ga-Targets und einer inversen Sputterquelle konnte in der Sputterkammer des CT II erfolgreich realisiert werden. Eine signifikante Verbesserung der kristallinen Eigenschaften aufgrund einer Erhöhung in der Peakintensität des (002)-Reflexes wurde durch das ionenunterstützte Sputtern mit einer Bias-Spannung von **270 V** vernommen. Die deponierten Filme zeigten eine kompressive Verspannung aufgrund der Verschiebung des Röntgenreflexes von bis zu 1° . Die Messung der Hall-Eigenschaften zeigte, dass diese Verspannung die wesentliche Ursache für die Degradation in den elektrischen Eigenschaften ist. Zusätzlich zeigte die Verspannung einen signifikanten Anstieg in der Ätzrate auf **58 nm/s**. Ätzstudien zeigten, dass das unter RT-Bedingungen deponierte IBAD-ZnO:Ga eine Oberflächenmorphologie hervorbringt, die dem Typ-B-Material des modifizierten Strukturzonenmodells von Kluth stark ähnelt. Krater mit einer lateralen Größe von bis zu **600 nm**, welche eine vielversprechende Streuung des Lichtes aufweisen, sind nach dem Ätzen entstanden.

Mikrokristalline Dünnschicht-Solarzellen mit IBAD-ZnO:Ga als Frontkontakt lieferten einen Wirkungsgrad von bis zu 6,1 %. Das Tempern dieses Frontkontakts führte zu einem Anstieg in der Stromdichte auf bis zu **21,1 mA/cm²**.

Die Deposition einer **30 nm** dicken IBAD-Saatschicht genügte, um die Intensität des (002)-Röntgenreflexes zu erhöhen, führte jedoch zu keiner Änderung in den elektrischen, optischen und den Ätzeigenschaften, verglichen mit der Referenzprobe.

7 Thermische Nachbehandlung von TCOs unter einer a-Si-Deckschicht

Hochtemperaturnachbehandlung von ZnO führt in den meisten Fällen zur Degradation der elektrischen Eigenschaften, mit dem Resultat, dass der Widerstand der Schichten ansteigt. Gleichzeitig erhöht sich der Transmissionsgrad insbesondere im infraroten Spektralbereich [95, 154]. Als Erklärung für diesen Degradationseffekt wird ein möglicher Sauerstoffaustausch zwischen ZnO und der Umgebung während des Temperprozesses angeführt [92, 155]. Um diesen Austausch zu verhindern, wurden die TCO-Schichten vor dem Temperprozess mittels des PECVD-Verfahrens mit einer ca. 50 nm dicken a-Si:H-Deckschicht bedeckt. Dieses Kapitel beschreibt die Temperaturnachbehandlung von verschiedenen, mit einer Deckschicht versehenen, transparent-leitfähigen Oxiden. Erste Temperexperimente sowie die Schutzschichtdeposition werden im Abschnitt 7.1 beschrieben. Der darauf folgende Abschnitt 7.2 fasst die elektrischen Eigenschaften verschiedener Al-dotierter ZnO-Filme vor und nach dem Temperprozess zusammen. Im Abschnitt 7.3 wird der Effekt der Temperaturnachbehandlung für Ga-dotierte ZnO- und $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Schichten ergründet. In diesem Abschnitt wird auch der Temperprozess auf ionenunterstützt und unter Raumtemperaturbedingungen gesputterte ZnO:Ga-Filme untersucht. Das Verhalten von ITO-Dünnschichten hinsichtlich einer Temperaturnachbehandlung, hergestellt unter verschiedenen Wachstumsbedingungen, findet Erwähnung im Abschnitt 7.4. Im Abschnitt 7.5 wird der Effekt der thermischen Nachbehandlung unter einer Schutzschicht abschließend zusammenfassend diskutiert.

7.1 Etablierung der Tempermethode

Hochtemperaturnachbehandlung von Al-dotiertem ZnO unter einer a-Si:H-Deckschicht wurde bereits von Ruske *et al.* am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH (HZB) durchgeführt [20]. Dieser Prozess soll ebenfalls in Jülich Anwendung finden, weshalb eine Schutzschichtdeposition, der darauf folgende eigentliche Temperprozess und schließlich das Entfernen der Schutzschicht im Jülicher Institut etabliert wurden. Die Deposition der

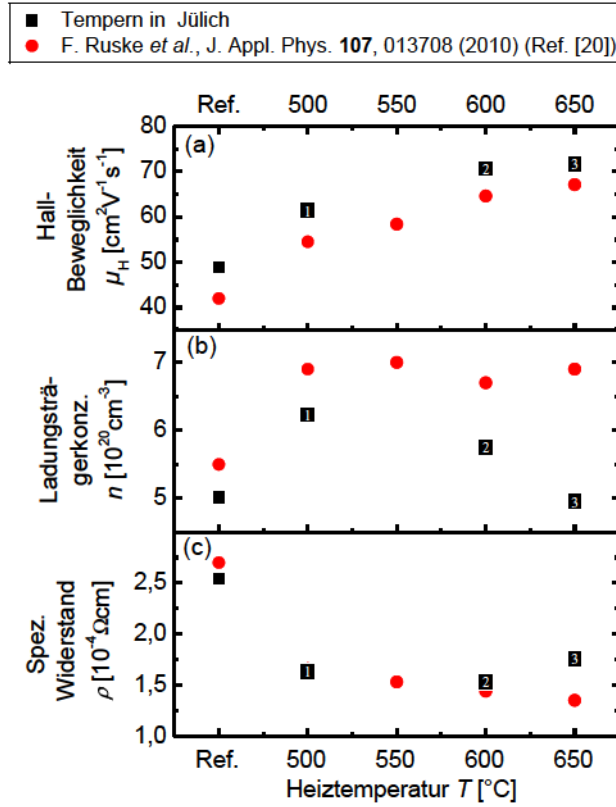


Abbildung 7.1: Transfer des Temperaturnachbehandlungsprozesses nach Jülich. Temperaturabhängigkeiten für die elektrischen Eigenschaften getemperter ZnO:Al-Filme. (a) Hall-Beweglichkeit, (b) Ladungsträgerkonzentration und (c) spezifischer Widerstand nach 24 Stunden Temperzeit als Funktion der Temperatur im Nachbehandlungsprozess. Die Ziffern innerhalb der Messwerte sind für die Zuordnung der Datenpunkte in Abb. 7.2 vorgesehen.

Schutzschicht erfolgte in einer der drei PECVD-Kammern des CT II. Aufgrund des direkten Anschlusses sowohl der PECVD-Kammer als auch der Sputterkammer an die Transferkammer kann die Schutzschichtdeposition direkt nach der Deposition des TCOs, d. h. ohne Vakuumbruch, erfolgen. Der Einfluss eines Vakuumbruchs wurde in dieser Arbeit jedoch nicht untersucht. Alle Proben, die getempert wurden, sind nach der Deposition des Zinkoxids der Luft ausgesetzt gewesen.

Für die Deposition der a-Si:H-Deckschicht wurde ein Rezept für eine p-dotierte a-Si:H-Schicht genutzt, welches ebenfalls für die Deposition von a-Si:H-Solarzellen Anwendung findet (siehe Tabelle 3.1). Nach 50 nm Dicke wurde diese Deposition abgebrochen. Da die PECVD-Kammer lediglich Substrate mit einer Größe von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ aufnehmen kann, wurden die $8 \times 8 \text{ cm}^2$ großen Proben mit Hilfe von Leitsilber rückseitig auf ein $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großes Glas-Substrat festgeklebt. Nach der Deposition des Capping-Films wurden die Proben in einem Quarzrohrföfen gelegt, welcher anschließend auf einen Basisdruck von $3 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ abgepumpt wurde. Für weitere Details, siehe Abschn. 3.6.

Abbildung 7.1 (a) zeigt die Hall-Beweglichkeit, (b) die Ladungsträgerkonzentration und (c) den spezifischen Widerstand dieser Filme nach dem Tempern unter einer a-Si:H-Schutzschicht für 24 Stunden bei Temperaturen zwischen 500°C und 650°C. Die Literaturergebnisse von Ruske *et al.* [20] sind in Abb. 7.1 als rote Punkte aufgetragen. Schwarze Quadrate zeigen den Transfer des Temperprozesses in das Jülicher Institut nach einer erfolgten a-Si:H-Schutzschichtdeposition für ZnO:Al-Filme, die unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt wurden. Ein kritischer Punkt bei der Übertragung dieses Prozesses ist die Stabilität der Deckschicht während des Temperprozesses, da eventuelle Rissbildungen oder ein lokales Abplatzen dieser Deckschicht zu einem Kontakt des TCOs mit der Umgebung und letztlich zur oben genannten Degradation der Filme führen können.

Der Referenzwert in Abbildung 7.1 zeigt die elektrischen Eigenschaften der ungetemperten Probe, und die Ziffern innerhalb der Messpunkte sind eingefügt, um eine Zuordnung der Datenpunkte in Abb. 7.2 zu ermöglichen. Beide Temperstudien weisen einen deutlichen und kontinuierlichen Anstieg in der Beweglichkeit nach dem Tempern auf. Mit einem Startwert von $42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für die unbehandelte Probe der Temperserie von Ruske *et al.* [20] konnte die Beweglichkeit auf bis zu $67 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Temperatur von 650°C gesteigert werden, was einen relativen Anstieg von 60 % bedeutet. Dagegen hat der Temperprozess in Jülich zu einem Anstieg in der Beweglichkeit von $49 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $72 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ geführt, was einen relativen Anstieg von 47 % bedeutet. Wie in Abb. 7.1(b) zu sehen, zeigt die Ladungsträgerkonzentration nach dem Tempern einen leichten Anstieg von $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bei einer Temperatur von 500°C. Im Gegensatz zu den Literaturergebnissen, wo die Ladungsträgerkonzentration bei einem Wert von $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ mit steigender Temperatur verbleibt, fällt sie bei den in Jülich getemperten Proben und erreicht den ursprünglichen Wert der Referenzprobe von $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bei einer Temperatur von 650°C. Der spezifische Widerstand dagegen deckt sich mit den Ergebnissen von Ruske *et al.*, lediglich bei einer Annealingtemperatur von 650°C ist eine Abweichung zu erkennen.

Zusammenfassend betrachtet ist der Hochtemperaturprozess unter einer a-Si:H-Deckschicht erfolgreich in Jülich etabliert worden, d. h. der Temperprozess in Jülich führte zu vergleichbaren Ergebnissen wie in Berlin. Leichte Unterschiede

in den Ergebnissen könnten auf die unterschiedlichen Messapparaturen zurückzuführen sein.

7.2 Thermische Nachbehandlung von ZnO:Al-Schichten

Um ein besseres Verständnis des Temperprozesses zu erlangen, wird im Folgenden die Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration aufgetragen, da anhand dieser Darstellung Aussagen über Korngrenzenstreuung bzw. ionisierte Störstellenstreuung (siehe Abschnitt 2.3.2) getroffen werden können [50, 156].

Abbildung 7.2 zeigt die Hall-Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration von Al-dotiertem ZnO vor und nach dem Temperprozess. Das schwarze volle Quadrat repräsentiert den ungetemperten Referenzwert aus Abb. 7.1. Die drei getemperten Proben aus Abb. 7.1 sind als rote Quadrate mit der entsprechenden Nummer in Abb. 7.2 aufgetragen. Schwarze ausgefüllte Dreiecke stellen eine Kollektion von ZnO:Al-Daten aus der Arbeit von Berginski *et al.* [95] dar, welche hier ebenfalls dem Temperprozess unterzogen wurden. Die Ergebnisse der getemperten Proben sind als offene rote Dreiecke dargestellt. Diese wurden hinzugefügt, um einen Vergleich zwischen den Proben zu ermöglichen. Lediglich die schwarzen Messwerte aus Abb. 7.2 stammen aus einem Temperprozess in Jülich, die Proben von Berginski *et al.* wurden in Berlin getempert.

Die durchgezogenen und gestrichelten Linien geben die Streumechanismen wieder, welche in einem polykristallinem ZnO-Material zur Limitierung der Beweglichkeit führen (siehe Abschnitt 2.3.2). Während die durchgezogenen Linien den Streumechanismus durch ionisierte Störstellenstreuung $(\text{IIS})_{\text{Ellm}}$ nach Ellmer *et al.* beschreiben [35, 50], repräsentieren die gestrichelten Linien den Ansatz der ionisierten Störstellenstreuung $(\text{IIS})_{\text{Pis}}$ nach Pisarkiewicz *et al.* [48]. In beiden Fällen wurde nach Gl. 2.2 zusätzlich die Korngrenzenstreuung (GB) nach Seto [45] mit berücksichtigt. Im Falle des Fit-Ansatzes nach Pisarkiewicz *et al.* wurde zusätzlich noch die Gitterstreuung (LS) nach Bardeen und Shockley [157] einbezogen. Diese wurde bei der Streubetrachtung von Ellmer *et al.* außer Acht gelassen, da dieser Ansatz ohnehin zu einer vergleichsweise geringen Begrenzung führt und die Addition der Gitterstreuung (LS) diesen Streumechanismus noch weiter begrenzen würde. Mit Hilfe der Matthiesen-Regel (Gl. 2.1) wurden diese einzelnen Streumechanismen zu einem zusammenhängenden Streumechanismus addiert.

Während die schwarze Linie jeweils zur Beschreibung der Filme vor dem Tempern dient, soll die rote Linie die Beweglichkeiten nach dem Tempern repräsentieren. Verschiedene Defektdichten n_t wurden für diese Kurven angenommen, damit

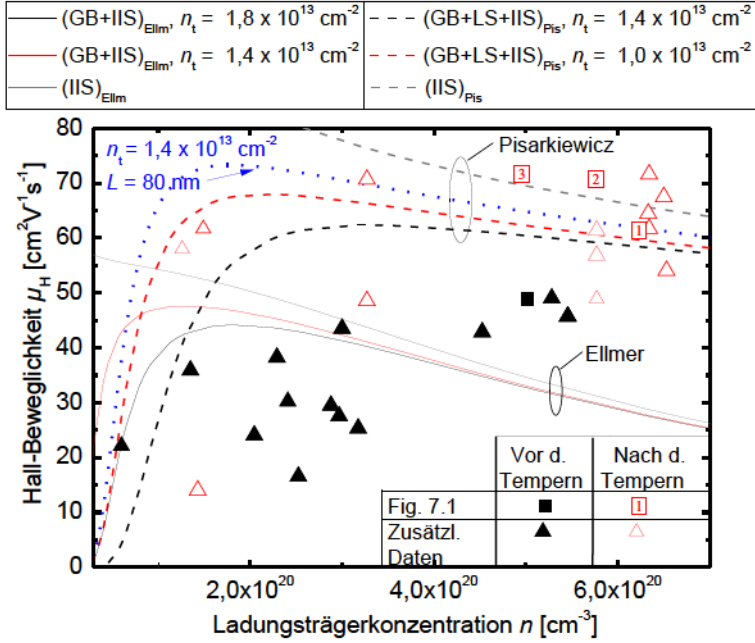


Abbildung 7.2: Hall-Beweglichkeit als Funktion der Ladungsträgerdichte verschiedener ZnO:Al-Serien vor und nach dem Temperprozess. *Schwarze Quadrate*: Temperdaten aus Abb. 7.1. *Rote Dreiecke*: Gesammelte elektrische Eigenschaften von ZnO:Al-Schichten aus Berginski *et. al* [95]. Die gestrichelten bzw. durchgezogenen Linien zeigen die aufsummierten Streumechanismen nach Pisarkiewicz [48] bzw. nach Ellmer [35, 50], unter Berücksichtigung von Korngrenzenstreuung (GB) nach Seto sowie Streuung an ionisierten Störstellen und an Phononen (IIS+LS) für unterschiedliche Defektdichten n_t . Zusätzlich ist die Auswirkung einer erhöhten Korngröße von 80 nm bei gleicher Defektdichte auf den Streumechanismus von Pisarkiewicz als blaue, gepunktete Linie eingezeichnet.

der Großteil der Messwerte unterhalb der jeweiligen Limitierung liegt. Eine wesentliche Annahme für diese Streumechanismen ist, dass die Korngröße 50 nm beträgt. Jedoch wird in dieser Abbildung im Falle von Pisarkiewicz *et al.* auch der Effekt einer Korngröße von 80 nm betrachtet (gepunktete Linie). Auf die einzelnen Streumechanismen wird jedoch weiter unten, im Abschnitt 7.5.1, eingegangen.

Betrachtet man jedoch zunächst lediglich die Messwerte in Abb. 7.2 an sich, so kann ein genereller Trend für die Beweglichkeit nach dem Temperprozess herausgelesen werden: Fast alle Proben zeigen erhöhte Beweglichkeitswerte nach dem Temperprozess auf. Eine leichte Erhöhung in der Ladungsträgerkonzentration, wie in Abb. 7.1 (b) nach dem Tempern festgestellt wurde, ist ebenfalls für fast alle Proben zu verzeichnen. Eine der Schichten der Temperserie von Berginski *et al.* in Abb. 7.2 weist jedoch eine Abweichung vom generellen Trend auf und zeigt einen Wert sowohl in der Beweglichkeit als auch in der Ladungsträgerdichte, welcher sogar unter den ungetemperten Referenzproben liegt. Es muss jedoch an dieser Stelle angemerkt werden, dass die Proben der Temperserie von Berginski *et al.* vor und nach dem Tempern nicht identisch sind, d. h. eine ausgewählte Anzahl an Proben vor dem Tempern sowie eine separat ausgewählte Anzahl an Proben danach, die jedoch nicht zwangsläufig die gleichen Depositionsbedingungen aufweisen müssen, sind in diesem Graphen aufgeführt. Nichtsdestotrotz zeigen fast alle diese Proben den Trend zu höheren Beweglichkeiten sowie eine Erhöhung in der Ladungsträgerkonzentration.

7.2.1 Effusionsmessung an getempertem ZnO:Al

Um den Einfluss des Temperprozesses auf die Mikrostruktur der ZnO:Al-Filme näher zu studieren, werden in diesem Abschnitt Effusionsmessungen gezeigt. Die Proben wurden für diese Messung durch den plasmaunterstützten Trockenätzprozess (Abschnitt 3.6) von der a-Si:H-Deckschicht befreit. Vor der eigentlichen Messung wird das Edelgas He mit einer Dosis von $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ in das Material mittels Ionenstrahlimplantation eingebaut. Aufgrund seiner geringen Größe sammelt sich das He vorwiegend in Leerräumen und an Zwischengitterplätzen des Materials an [124]. Durch Erhöhen der Umgebungstemperatur kann das He aus diesen Hohlräumen bis an die Oberfläche der Schicht herausdiffundieren und am Quadrupol-Massenspektrometer detektiert werden.

Abbildung 7.3 zeigt die Effusionsrate dN_{He}/dt von He für Std. ZnO:Al sowie für ZnO:Al, welches bei einer Temperatur von 650°C getempert wurde, in Abhängigkeit von der Heiztemperatur während der Effusionsmessung. Die Abbildung veranschaulicht, dass der Peak bei einer Temperatur von ungefähr 500°C infolge des Temperprozesses schmaler wird, die Peakposition verschiebt sich leicht zu höheren Temperaturen von 502°C auf 514°C. Dies bedeutet, dass das He beim getemperten ZnO:Al erst bei höheren Temperaturen aus dem Material herausdiffundiert. Für geringe Heiztemperaturen (bis 350°C) sind die Effusionsraten nahezu gleich. Für Heiztemperaturen oberhalb von 580°C ist die Effusionsrate für das Std. ZnO:Al leicht erhöht. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich die Mikrostruktur des Materials nach dem Tempern verändert hat und das Material kompakter geworden ist [158].

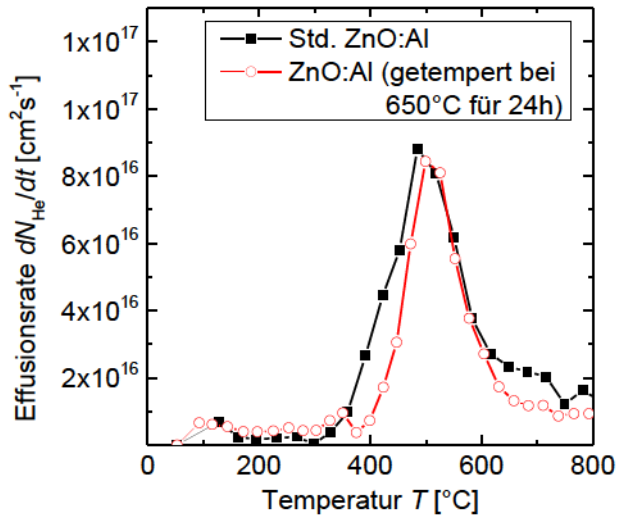


Abbildung 7.3: Effusionsmessung an ungetempertem und unter einer Schutzschicht getempertem ZnO:Al. Vor der Messung wurde die a-Si:H-Deckschicht durch einen plasmaunterstützten Trockenätzprozess entfernt und das Edelgas He durch Ionenstrahlimplantation in das Material injiziert.

7.3 Thermische Nachbehandlung von auf Ga-Dotierung basierenden ZnO-Schichten

In diesem Abschnitt wird der Temperprozess unter einer a-Si:H-Deckschicht auf weitere TCOs ausgeweitet. Hierbei handelt es sich um auf Ga-Dotierung basierende ZnO-Schichten. Darunter fallen ZnO:Ga-Schichten aus Kapitel 4, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ aus Kapitel 5 sowie durch ionenunterstütztes Sputtern hergestellte ZnO:Ga-Dünnschichten aus Kapitel 6. Der Abschnitt 7.3.1 beschäftigt sich mit den elektrischen Eigenschaften dieser Schichten vor und nach dem Temperprozess. Im darauffolgenden Abschnitt 7.3.2 wird ergründet, inwiefern der Temperprozess die Transmissionsspektren diverser IBAD-ZnO:Ga- und $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Filme beeinflusst.

7.3.1 Elektrische Eigenschaften

Tabelle 7.1 listet die zu diesen drei Messreihen gehörenden Depositionsparameter für ZnO:Ga, den Mg-Gehalt der $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Filme sowie das Leistungsver-

7 Thermische Nachbehandlung von TCOs unter einer *a*-Si-Deckschicht

hältnis zwischen dem ZnO:Ga-Target und der Ionenquelle auf.

Die erste Gruppe in dieser Tabelle, bestehend aus drei Spalten, überschrieben mit ZnO:Ga verzeichnet die Depositionsparameter wie den Ga-Gehalt, die Depositionstemperatur T_S sowie den Depositionsdruck für das Wachstum von ZnO:Ga-Filmen. Für das Tempern wurden diverse Filme mit variierendem Ga-Gehalt sowie diversen Depositionsbedingungen ausgewählt, um den Einfluss der Ga-Dotierung und der Sputterbedingungen auf das Tempern zu untersuchen. Die zweite Gruppe mit der Überschrift IBAD-ZnO:Ga besteht aus zwei Spalten und listet die Bias-Spannung am inversen Sputterätzter auf, daneben die Depositionstemperatur beim Sputtern von IBAD-ZnO:Ga-Filmen. Auch hier wurden diverse Proben ausgesucht, die unter verschiedenen Depositionsbedingungen hergestellt wurden. Bis auf Probe 3, welche bei 250°C deponiert wurde, wurden alle restlichen IBAD-ZnO:Ga-Proben unter Raumtemperaturbedingungen gewachsen. Probe 4 in dieser Tabelle ist mit einer "Saatschicht" versehen worden, d. h. die ersten 30 nm wurden mit Ionenunterstützung deponiert, danach wurde die Ionenquelle deaktiviert und das ZnO:Ga-Target operierte allein, bis eine Gesamtschichtdicke von ca. 800 nm erreicht wurde. Die beiden Proben 5 und 6 hatten identische Depositionsbedingungen, jedoch zeigen diese nach der Deposition unterschiedliche Schichtdicken von 1060 nm für Probe 5 und 700 nm für Probe 6.

Die dritte Gruppe fasst den berechneten Mg-Gehalt und die jeweilige Substrat-

Tabelle 7.1: Depositionsparameter der drei zur Abb. 7.4 gehörenden Messreihen. *Erste Spalte*: Ga-Gehalt, Substrattemperatur T_S sowie Depositionsdruck während des Wachstums von ZnO:Ga-Dünnsfilmen. *Zweite Spalte*: Bias-Spannung U_{Bias} der inversen Sputterquelle und Substrattemperatur beim Wachstum von IBAD-ZnO:Ga-Filmen. *Dritte Spalte*: Mg-Gehalt und Substrattemperatur während des Wachstums von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Filmen. Für weitere Details, siehe Text.

Messwert-ziffer	ZnO:Ga			IBAD-ZnO:Ga		$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$	
	Ga-Gehalt [wt. %]	T_S [°C]	Depositionsdruck [mbar]	U_{Bias} [V]	T_S [°C]	Mg-Gehalt x	T_S [°C]
1	1	350	1,0	0	RT	0,03	340
2	1	350	20,0	270	RT	0,05	340
3	1	550	3,3	320	250	0,08	340
4	1,5	340	3,3	320 (Saatschicht)	RT	0,11	340
5	2	RT	3,0	560 (1060 nm)	RT	0,11	250
6	2	250	3,0	560 (700 nm)	RT		
7	2	340	3,0				
8	2	500	3,0				

7.3 Thermische Nachbehandlung von auf Ga-Dotierung basierenden ZnO-Schichten

temperatur während der Deposition der fünf $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Filme zusammen. Die beiden Schichten mit demselben Mg-Gehalt von $x = 0,11$ unterscheiden sich lediglich dadurch, dass sie unter unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden wurden; Während die eine $\text{Zn}_{0,89}\text{Mg}_{0,11}\text{O:Ga}$ -Schicht bei 340°C deponiert wurde, betrug die Substrattemperatur der Schicht mit identischer Mg-Konzentration 250°C . Die restlichen $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Filme wurden bei einer Temperatur von 340°C hergestellt.

Die Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration der drei oben erwähnten Serien vor und nach dem Tempern ist in Abb. 7.4 (a) für ZnO:Ga-, (b) für IBAD-ZnO:Ga- und (c) für $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Filme dargestellt. Analog zu den vorhergehenden Abbildungen sind die Messwerte vor dem Tempern durch ausgefüllte schwarze Quadrate und nach dem Tempern durch offene rote Quadrate dargestellt. Jede Ziffer innerhalb der Messquadrate symbolisiert die gleiche Probe vor und nach dem Tempern. Auch in diesem Graphen sind die Streumechanismen nach Seto, Ellmer und Pisarkiewicz mit Hilfe von durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien aufgeführt.

Alle Proben zeigen einen eindeutigen Trend hin zu höheren Beweglichkeiten nach dem Temperprozess auf. Den höchsten Beweglichkeitswert von $59\text{ cm}^2/\text{Vs}$ nach dem Tempern im Falle des ZnO:Ga aus Abb. 7.4(a) zeigt die Probe mit der Ziffer 1. Verglichen mit der ungetemperten Referenzprobe, welche einen Wert von $39\text{ cm}^2/\text{Vs}$ aufweist, bedeutet dies eine Erhöhung um 50 %. Den höchsten Anstieg mit einem Faktor von 3,5 in der Beweglichkeit zeigt dagegen Probe 5, welche unter Raumtemperaturbedingungen deponiert wurde. Diese Probe weist einen Beweglichkeitswert von $14\text{ cm}^2/\text{Vs}$ direkt nach der Deposition auf, nach dem Tempern steigt die Beweglichkeit auf $49\text{ cm}^2/\text{Vs}$. Damit erreicht sie sogar einen höheren Wert als diejenigen ZnO:Ga-Proben, die unter Hochtemperaturbedingungen hergestellt wurden (vgl. Abbildung 7.4(a)).

Neben der erhöhten Beweglichkeit zeigen alle Proben zusätzlich eine Erhöhung in der Ladungsträgerkonzentration, wie es ebenfalls bei den Al-dotierten ZnO-Proben beobachtet wurde. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das Tempern unter einer Schutzschicht generell zu demselben Resultat führt, unabhängig vom Dotiermaterial und von den Wachstumsbedingungen.

Im Falle der IBAD-Schichten und der $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Schichten ist dies jedoch nicht für alle Proben gegeben. So weisen bei der IBAD-ZnO:Ga-Serie die Proben mit den Ziffern 3, 5 und 6 eine Verringerung in der Ladungsträgerkonzentration nach dem Tempern von bis zu 159 % auf. Die Bias-Spannung während der Deposition dieser drei Proben ist mit bis zu 560 V vergleichsweise hoch. Probe 4 hingegen verzeichnet keine Veränderung hinsichtlich der Ladungsträgerdichte nach dem Temperprozess. Wie in Tabelle 7.1 vermerkt, wurde diese Probe mit einer 30 nm IBAD-Saatschicht versehen. Ebenso weisen Proben mit den Ziffern 2 und 3 der $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Serie in Abb. 7.4 (c) eine Verringerung in der Ladungsträgerkonzentration auf. Diese beiden Proben weisen einen vergleichsweise geringen Mg-Gehalt nach der Deposition auf. Ein Vergleich mit Tabelle 7.1

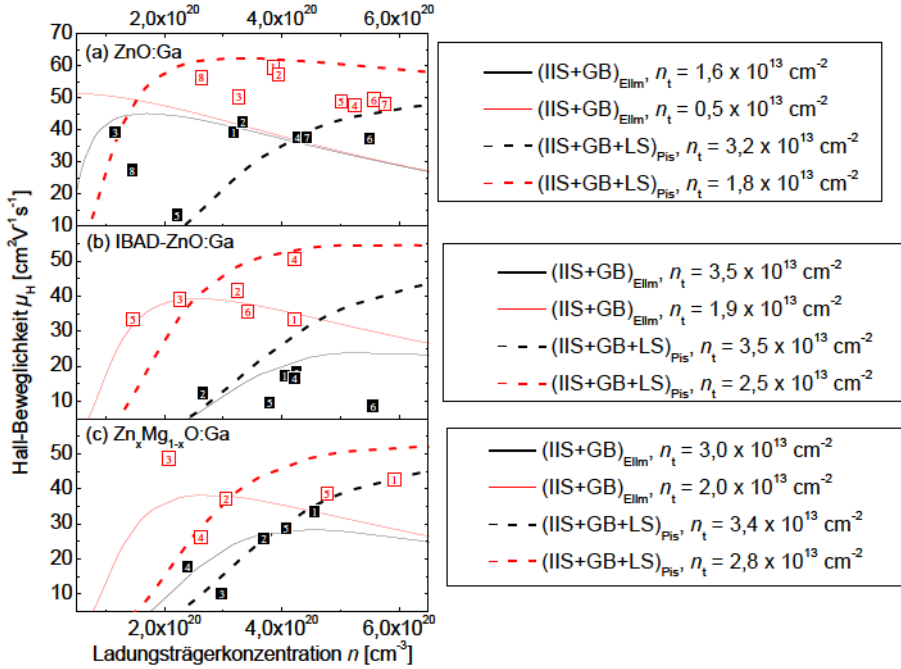


Abbildung 7.4: Hall-Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration für (a) Ga-dotierte ZnO-Filme, (b) durch IBAD und bei Raumtemperatur gewachsene ZnO:Ga-Filme sowie (c) Zn_{1-x}Mg_xO:Ga-Filme vor und nach dem Temperprozess unter einer a-Si:H-Deckschicht. Die gestrichelten bzw. durchgezogenen Linien zeigen die aufsummierten Streumechanismen nach Pisarkiewicz [48] bzw. Ellmer unter Berücksichtigung von Korngrenzstreuung (GB) nach Seto sowie Streuung an ionisierten Störstellen und am Gitter (IIS+LS) für unterschiedliche Defektdichten n_t .

liefert keine Korrelation mit dem Mg-Gehalt.

Wie in Abschn. 6.1 gezeigt, weisen zumindest die IBAD-ZnO:Ga-Filme hohe Verspannungen auf, da der zusätzliche Ionenbeschuss zu einer Ausdehnung des Kristallgitters führt. Die Effusionsmessungen in Abschn. 7.2.1 zeigten, dass das Material nach dem Tempern kompakter geworden ist. Im Material vorhandene Verspannungen könnten durch den Temperprozess rückgängig gemacht worden sein.

7.3.2 Transmissionsmessungen

Transmissionsmessungen vor und nach dem Temperprozess unter einer Schutzschicht für diverse IBAD-ZnO:Ga-Dünnschichten sind in Abb. 7.5 (a) gezeigt. Abbildung 7.5 (b) zeigt die Transmissionsspektren von drei $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Filmen vor und nach dem Tempern.

Für diese Untersuchungen wurden die a-Si:H-Deckschichten vor der Messung mittels des plasmaunterstützten Trockenätzprozesses unter Zuhilfenahme von NF_3 entfernt (Abschn. 3.6). Aufgrund der Probengröße von lediglich $8 \times 8 \text{ mm}^2$ wurde, anders als vor dem Temperprozess, eine Linse zur Fokussierung des Strahls auf die Probe verwendet. Auch ist die Position der Messung vor und nach dem Temperprozess nicht zwangsläufig identisch. Aufgrund der Ähnlichkeit in den Interferenzmustern vor und nach dem Tempern ist hingegen davon auszugehen, dass zumindest die Schichtdicke über den gesamten Probenbereich homogen ist.

In Analogie zu Abb. 6.5 zeigen die IBAD-ZnO:Ga-Filme direkt nach der Deposition in Abb. 7.5 (a) vergleichsweise geringe Transmissionswerte insbesondere

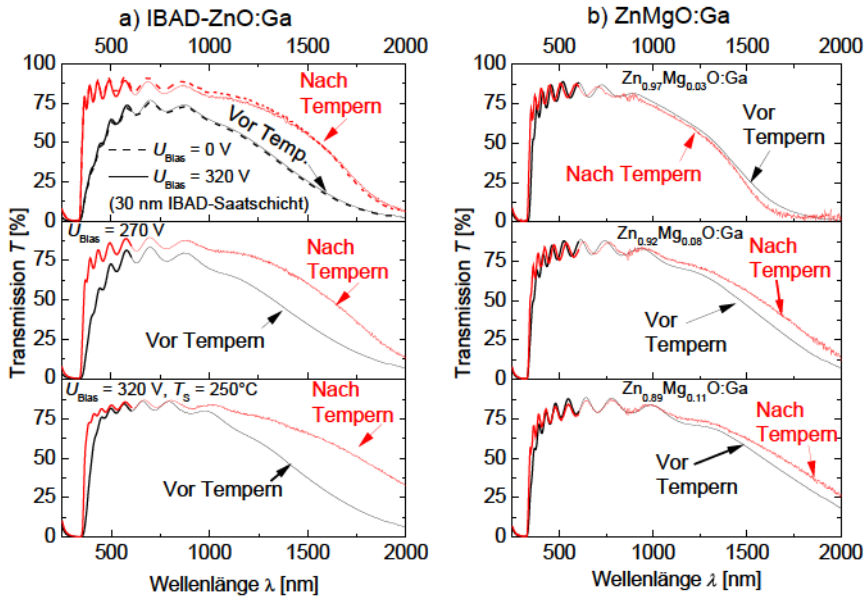


Abbildung 7.5: Transmissionsspektren vor und nach dem Temperprozess und nach Entfernen der Schutzschicht für (a) IBAD-ZnO:Ga-Schichten, deponiert bei verschiedenen Bias-Spannungen und (b) für $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Schichten mit variierendem Mg-Gehalt.

im sichtbaren bzw. im gesamten Spektralbereich. Nach dem Tempern ist für alle IBAD-Filme eine deutlich erkennbare Erhöhung des Transmissionsgrades im nahezu gesamten Spektralbereich zu verzeichnen. Die Probe mit einer 30 nm dicken IBAD-Saatschicht gleicht in der Transmission sowohl vor als auch nach dem Tempern weitestgehend der Referenzprobe. Diese Saatschicht hat demzufolge keinen erkennbaren Einfluss auf den Temperprozess.

Die IBAD-ZnO:Ga-Probe, welche bei $T_S = 250^\circ\text{C}$ hergestellt wurde, zeigt bereits direkt nach der Deposition hohe Transmissionswerte von über 80 % im sichtbaren Spektralbereich. Der Temperprozess führt zu einem zusätzlichen Anstieg in der Transmission vor allem im kurzwelligen und infraroten Spektralbereich. Alle Filme weisen eine steilere Transmissionskante nach dem Tempern auf.

Im Falle der $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Schichten in Abb. 7.5 (b) ist ebenfalls eine steilere Transmissionskante für alle drei Proben nach dem Tempern zu verzeichnen. Im sichtbaren Bereich, d. h. zwischen 400 nm und 800 nm, ist keine Änderung in der Transmission zu erkennen. Im langwelligen Bereich zeigen lediglich die Proben mit einem Mg-Gehalt von $x=0,08$ und $x=0,11$ einen vergleichsweise geringen Anstieg in der Transmission, dagegen ist bei $x=0,03$ die Transmission nach dem Temperprozess geringfügig verringert.

7.4 Thermische Nachbehandlung von ITO-Filmen

In diesem Abschnitt wird das Verhalten von ITO-Filmen hinsichtlich der Hochtemperaturnachbehandlung untersucht. Hierzu zeigt Abb. 7.6 den entsprechenden Graphen, der die Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration vor und nach dem Tempern von ITO-Filmen unter einer a-Si:H-Schutzschicht aufträgt. Proben mit unterschiedlichen Wachstumsbedingungen wurden hier herangezogen, um eine breite Verteilung der Messwerte vor und nach der Temperaturbehandlung zu erhalten und den Einfluss der Depositionsbedingungen zu studieren.

Zu Jeder Ziffer in Abb. 7.6 werden in Tab. 7.2 anhand der aufgelisteten Probennummer die Depositionsbedingungen wie die DC-Leistung, die Substrattemperatur T_S , der Argonfluss- sowie der Sauerstofffluss während der Deposition, daneben die nach der Deposition gemessene Schichtdicke der ITO-Filme angegeben.

Neben einer vergleichsweise hohen Beweglichkeit zwischen $25\text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $50\text{ cm}^2/\text{Vs}$ unmittelbar nach der Deposition in Abb. 7.6 zeigen diese Schichten hohe Ladungsträgerdichten zwischen $2 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ und $9 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$. In Analogie zu den ZnO-Filmen zeigen die ITO-Filme einen generellen Trend hin zu höheren Beweglichkeiten und höheren Ladungsträgerdichten nach dem Temperprozess auf. Lediglich eine Probe, welche den höchsten Beweglichkeitswert von $50\text{ cm}^2/\text{Vs}$ un-

7.4 Thermische Nachbehandlung von ITO-Filmen

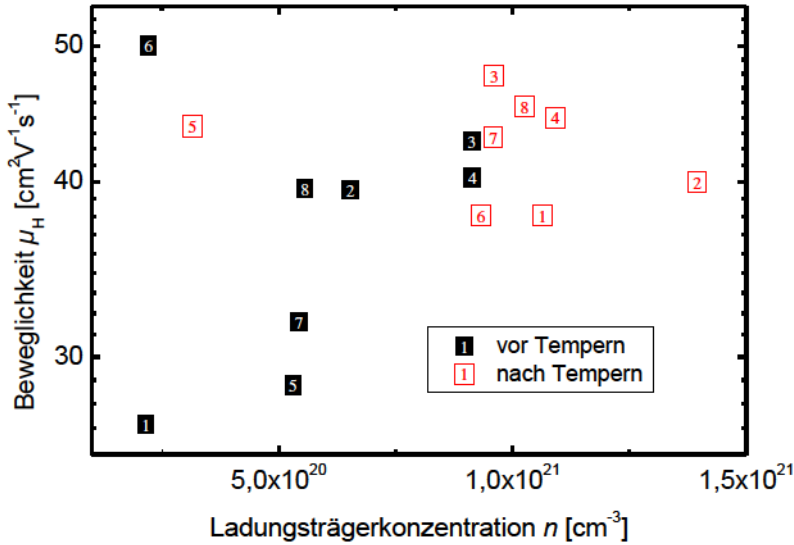


Abbildung 7.6: Hall-Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration von ITO-Filmen vor und nach dem Tempern.

mittelbar nach der Deposition aufweist, zeigt eine Verringerung auf $38 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ infolge der Temperaturnachbehandlung. Die ohnehin hohe Ladungsträgerdichte erreicht nach dem Tempern Werte oberhalb von 10^{21} cm^{-3} , abgesehen von Probe 5, welche nach dem Temperprozess eine Verringerung der Ladungsträgerdichte von $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ aufweist.

Tabelle 7.2: Depositionsparameter der zur Abb. 7.6 gehörenden ITO-Filme.

Proben-nummer	DC-Leistung [W]	T_s [°C]	Ar-Fluss [sccm]	O-Fluss [sccm]	Schichtdicke [nm]
1	250	250	90	10	400
2	180	200	99,2	0,8	415
3	250	400	99,5	0,5	490
4	250	400	99,2	0,8	450
5	250	250	100	0	730
6	180	200	95	5	420
7	250	25	95	5	440
8	250	400	95	5	437

7.4.1 Einfluss des Sauerstoffs während der Deposition von ITO-Filmen

Die Deposition von ITO-Filmen unter Sauerstoffpartialdruck beeinflusst insbesondere deren Schichtwiderstand [159]. Wie Tabelle 7.2 zeigt, wurde der Sauerstofffluss während der Deposition einiger ITO-Schichten variiert, weshalb hier die Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen dem Argon- und dem Sauerstofffluss vor und nach dem Tempern auf die Ladungsträgerkonzentration betrachtet wird.

Abbildung 7.7 zeigt, dass vor dem Temperprozess die Ladungsträgerdichte mit steigendem Sauerstoffpartialdruck abnimmt, was anhand der durchgezogenen Führungslinie verdeutlicht ist. Dies ist im Wesentlichen auf eine verringerte Anzahl an Sauerstoffvakanten zurückzuführen, welche während der Deposition durch den zusätzlich bereitgestellten Sauerstoff aufgefüllt werden [160]. Der Temperprozess hat zur Folge, dass ein Anstieg und eine Sättigung in der Ladungsträgerkonzentration für alle Proben, welche mit zusätzlichem Sauerstoffpartialdruck deponiert wurden, resultiert. Dies ist anhand der gepunkteten Führungslinie in Abb. 7.7 verdeutlicht. Die Probe ohne zusätzlichen Sauerstofffluss zeigt dagegen den umgekehrten Fall, hier verringert sich die Ladungsträgerkonzentration nach dem Tempern.

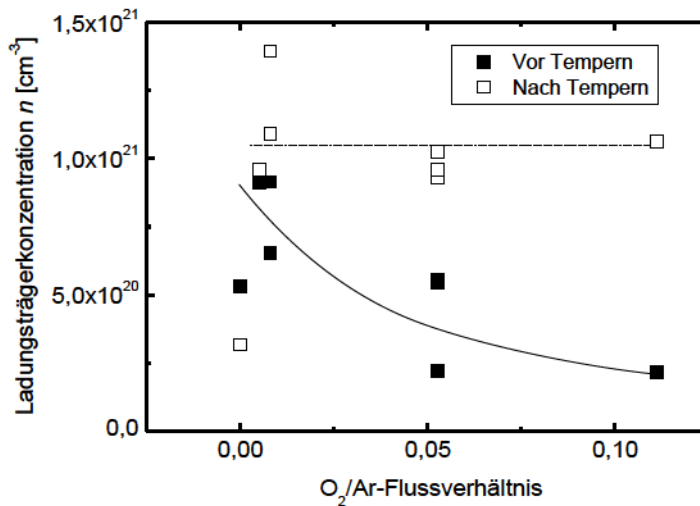


Abbildung 7.7: Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration vom Sauerstoff- zu Argonflussverhältnis vor und nach dem Tempern von ITO-Filmen. Die eingezeichneten Linien dienen als Führungslinien.

7.5 Diskussion der Ergebnisse

Das Tempern unter einer a-Si:H-Schutzschicht von verschiedenen TCOs führte in dieser Studie generell zu einer Verringerung des Widerstands für fast alle hier betrachteten Schichten. Ein Anstieg in der Beweglichkeit ist die wesentliche Ursache dieser Reduktion [97]. Als wesentlicher Grund für die Verbesserung in den elektrischen Eigenschaften wird die Verringerung der Defektdichte an den Korngrenzen genannt [20]. Die Transmissionsmessungen aus Abb. 7.3.2 (a) bestätigen diese Vermutung, da eine Verbesserung der Transmission im kurzwelligen und im sichtbaren Spektralbereich durch den Temperprozess resultierte. Dies bedeutet, dass die Dichte der Defekte, welche Energielevel innerhalb der Bandlücke verursachen, bzw. Bandausläufer dicht an der Leitungsbandkante, durch den Temperprozess reduziert werden konnten.

Die Effusionsmessungen an getemperten ZnO:Al-Proben ergaben, dass sich die Mikrostruktur während des Temperprozesses verändert hat. Die Peakverschiebung zu höheren Temperaturen und die höhere Effusionsrate bei höheren Temperaturen nach dem Tempern deuten darauf hin, dass das Material dichter geworden ist [158]. Nach Beyer *et al.* sind höhere Effusionstemperaturen ein Indiz für ein dichteres Material mit isolierten Hohlräumen. Diese sind stabiler gegen eine He-Diffusion, so dass das He erst bei höheren Temperaturen aus diesen Hohlräumen herausdiffundieren kann.

Das polykristalline Material besteht aus säulenförmig zueinander angeordneten Kristalliten, welche durch Korngrenzen voneinander getrennt sind. Diese Korngrenzen stellen die offenen Hohlräume dar. Aus diesen Hohlräumen diffundiert das implantierte He schon bei vergleichsweise geringen Temperaturen heraus. An bestimmten Stellen könnte der Temperprozess zu einer lokalen Verbindung der Körner führen. Als Erklärung hierfür könnte herangezogen werden, dass schwach gebundene Sauerstoff- bzw. Zinkatome, welche sich vor dem Tempern an Korngrenzen und an Zwischengitterplätzen anlagern (Zwischengitteratome) bei hohen Temperaturen aus diesen Haftstellen herausdiffundieren können. Die Migration von Zinkzwischengittern ist sogar bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur möglich [161]. Auch eine Migration von Sauerstoffvakanzten ist bei Temperaturen oberhalb von 650 K möglich [161]. Ist das ZnO jedoch durch eine Deckschicht von der Umgebung abgetrennt, so können diese nativen Defekte nicht aus dem Material herausdiffundieren. Stattdessen können sie sich an Korngrenzen anlagern und dort eine Bindung eingehen, d. h. die Korngrenzen passivieren. Zum Anderen können diese Zwischengitteratome eine Bindung mit Zinkatomen aus zwei benachbarten Kristalliten eingehen und so eine Verbindung der beiden Kristallite, über die Korngrenze hinweg, ermöglichen. Die Folge sind isolierte Hohlräume zwischen den Körnern, welche das He stärker binden und

eine Diffusion erst bei höheren Temperaturen aus diesen kleineren Hohlräumen erlauben. Diese so verbundenen Kristallite können eine Ursache für den hier beobachteten Anstieg in der Beweglichkeit sein.

Auch können sich Zwischengitteratome an der Grenzfläche zwischen der Siliziumdeckschicht und der ZnO-Schicht anlagern. Beispielsweise wurde gezeigt, dass Sauerstoffatome zu einer thermischen Oxidation der Siliziumdeckschicht an der ZnO/Si-Grenzfläche führt [162].

7.5.1 Streumechanismen in ZnO

Im Folgenden werden die Datenpunkte anhand von den oben bereits erwähnten simulierten Kurven in den Abbildungen 7.2, 7.4 und 7.6 näher untersucht. Diese Kurven beschreiben den Verlauf der ionisierten Störstellenstreuung nach Ellmer *et al.* [35, 50] bzw. nach Pisarkiewicz *et al.* [48]. Zusätzlich zu der Streuung an ionisierten Störstellen, wird hier die Streuung an Korngrenzen nach Seto *et al.* [45] betrachtet. Mit Hilfe der Matthiesen-Regel (Gl. 2.1) werden diese Streumechanismen anschließend aufsummiert.

Soweit nicht anders erwähnt, wurde für all diese simulierten Kurven in den Abbildungen eine Korngröße von **50 nm** angenommen. Um die simulierten Kurven an die Datenpunkte anzupassen, wurde die Defektdichte so gewählt, dass der Großteil der Punkte an bzw. unterhalb der Simulationskurven verbleibt. Es muss jedoch an dieser Stelle festgehalten werden, dass diese simulierten Kurven nicht ohne weiteres auf alle Datenpunkte angewendet werden können, da leichte Unterschiede in der Schichtdicke bzw. in der Depositionstemperatur zu unterschiedlichen Ladungsträgerdichten, Beweglichkeiten und Defektdichten führen können. Es können jedoch beispielsweise generelle Trends, insbesondere die Änderung der Defektdichte betreffend, aus diesen Kurven herausgelesen werden.

Für Ladungsträgerkonzentrationen von bis zu $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dominiert die Streuung an Korngrenzen, wohingegen bei Ladungsträgerkonzentrationen von über $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ die Streuung an ionisierten Störstellen den limitierenden Faktor darstellt [147]. Demzufolge ist, unabhängig davon, welche Streutheorie hier betrachtet wird, deutlich zu erkennen, dass die Verringerung in der Defektdichte vorwiegend für Ladungsträgerkonzentrationen unterhalb von $4,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ von Bedeutung ist. Eine Verringerung in der Defektdichte verschiebt die Flanke der simulierten Kurve in Richtung zu kleineren Ladungsträgerkonzentrationen. Andererseits hat die Änderung der Defektdichte keinen wesentlichen Einfluss auf die simulierten Kurven im Bereich von Ladungsträgerkonzentrationen $> 4,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Folglich ist der Verlauf dieser Kurve in diesem Bereich durch ionisierte Störstellenstreuung bestimmt.

Raumtemperaturdeposition von ZnO-Dünnschichten führt generell zu defektreichem Material, mit dem Resultat, dass die Beweglichkeit durch Streuung z. B. an

Defekten und Versetzungen verringert ist [74]. Wie Abb. 7.5 a) zeigt, konnten Defekte durch den Temperprozess ausgeheilt werden.

Abbildung 7.2 zeigt neben den Messwerten die simulierten Kurven von Pisarkiewicz und Ellmer. Während bei Pisarkiewicz neben der ionisierten Störstellen- und der Korngrenzenstreuung auch Gitterstreuung betrachtet wird, wird diese bei der Streubetrachtung von Ellmer nicht berücksichtigt, da der Streuansatz von Ellmer bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen ohnehin zu vergleichsweise geringen Werten führt. Eine weitere Reduktion der Streubegrenzung durch zusätzliche Streueffekte würde die simulierten Kurven noch weiter absenken und die ohnehin zum Teil recht hohen, hier erreichten Messwerte, unterschätzen.

Bei der Hochtemperaturdeposition von ZnO:Al in Abb. 7.2 ist ein Trend sowohl zu höheren Beweglichkeiten als auch zu leicht erhöhten Ladungsträgerkonzentrationen zu beobachten. In diesem Fall wird durch den Fitansatz von Ellmer mit $n_t = 1,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ schon vor dem Tempern die Beweglichkeit für einige Schichten unterschätzt, d. h. Datenpunkte befinden sich auch oberhalb dieser Simulationskurve, aber auch oberhalb der Kurve, welche die Begrenzung durch ionisierte Störstellenstreuung $(\text{IIS})_{\text{Ellm}}$ beschreibt. Eine Reduktion der Defektdichte auf $1,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ führt zu keiner sinnvollen Beschreibung der Messpunkte.

Betrachtet man dagegen den Simulationskurvenansatz von Pisarkiewicz mit $n_t = 1,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ kann dieser den wesentlichen Teil der Datenpunkte eingrenzen. Eine Reduktion der Defektdichte auf $1,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ kann bei diesem Streumechanismus den wesentlichen Teil der Datenpunkte nach dem Tempern dagegen nicht eingrenzen.

Die blaue, gepunktete Kurve in Abb. 7.2 zeigt, welchen Einfluss eine vergrößerte Korngröße L , bei unveränderter Defektdichte von $n_t = 1,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ auf den Verlauf der Korngrenzen- und der ionisierten Störstellenstreuung im Falle des Ansatzes von Pisarkiewicz hat. Nichtsdestotrotz kann auch diese Simulationskurve die Datenpunkte nicht beschreiben. Eine Vergrößerung der Korngröße nach dem Temperprozess kann jedoch aufgrund von Studien durch Wimmer *et al.* ausgeschlossen werden, da nach dem Temperprozess anhand von Röntgenuntersuchungen keine Rekristallisation festgestellt werden konnte [163]. Nebenher liegen auch Messpunkte oberhalb der Limitierung, welche durch ionisierte Störstellenstreuung und Gitterstreuung $(\text{IIS} + \text{LS})_{\text{Pis}}$ verursacht wird. Somit lässt sich vermuten, dass die Verringerung in der Defektdichte durch das Tempern unter einer Schutzschicht nicht als einziger Grund für die Verbesserung der Beweglichkeit herangezogen werden kann.

Eine Erhöhung in der Ladungsträgerkonzentration nach dem Tempern kann vielerlei Ursachen haben. Zum einen ist eine Aktivierung von unbeteiligten Dotanden bei derart hohen Temperaturen möglich [162]. Die Bildung von Sauerstoffvakanzan auf Grund des Herausdiffundierens des Sauerstoffs aus dem ZnO-Material kann ebenfalls als mögliche Ursache genannt werden.

Das Tempern von ZnO:Ga unter einer Schutzschicht ergab einen identischen Effekt auf die Beweglichkeit und die Ladungsträgerkonzentration wie im Falle von ZnO:Al. Die Simulationskurve von Ellmer (IIS+GB)_{Ellm} in Abb. 7.4 (a) beschreibt mit einer angenommenen Defektdichte von $1,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ den wesentlichen Teil der Punkte vor dem Tempern, nach dem Temperprozess ist dagegen die Simulationskurve von Pisarkiewicz (IIS+GB+LS)_{Pis} mit $n_t = 1,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ repräsentativ für den Großteil der Messpunkte. Bei Ellmer sind die Messpunkte weitestgehend oberhalb der Simulationskurven zu finden. Dies steht in Analogie zu ZnO:Al.

Abbildung 7.4 (b) zeigt, dass die simulierte Kurve von Ellmer mit einer angenommenen Defektdichte von $3,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ die Datenpunkte der IBAD-ZnO:Ga-Proben vor dem Tempern sehr gut repräsentiert. Eine Reduktion der Defektdichte auf $1,9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ für den Ellmer-Ansatz deckt wiederum den wesentlichen Teil der Punkte nach dem Tempern ab. Die Simulationskurve von Pisarkiewicz mit einer Defektdichte von $2,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ kann diese Punkte dagegen nicht repräsentieren, da der Kurvenverlauf zu höheren Werten verschoben ist. Auch nach dem Tempern ist der Ansatz von Ellmer besser an die Datenpunkte angepasst, als dies im Falle von Pisarkiewicz beispielsweise mit einer Defektdichte von $3,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ der Fall ist. Auch andere Defektdichten konnten beim Fitansatz von Pisarkiewicz die Datenpunkte nicht sinnvoll repräsentieren, ebenso wie es beim Ansatz von Ellmer der Fall ist.

Eine Ausnahme bildet hier Probe 4, welche mit einer 30 nm dicken IBAD-Saatschicht versehen wurde. Analog zum Verhalten der ZnO:Ga-Proben bei einer Hochtemperaturdeposition aus Abb. 7.4 (a) wird diese Probe nach dem Tempern durch den Fitansatz von Pisarkiewicz mit $n_t = 2,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ sehr gut beschrieben. Offensichtlich hat die Saatschicht einen wesentlichen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der Schicht. Aufgrund der Raumtemperaturdeposition ist dieses Material sehr defektreich, die Kristallinität ist dagegen, wie in Abb. 6.3 gezeigt, deutlich verbessert, da die Bildung einer Nukleationszone unterdrückt wird. Das Tempern reduziert die Defektdichte und gemäß Gl. 2.26 erhöht sich die Beweglichkeit. Lediglich die in Abb. 6.15 festgestellte Kristallverspannung sollte hier den wesentlichen limitierenden Faktor für die Beweglichkeit darstellen.

Im Falle von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ in Abb. 7.4 (c) ist die Aussage schwer zu treffen, welche Simulationskurve die Daten am sinnvollsten repräsentiert. Vor dem Tempern ist der Fitansatz von Pisarkiewicz mit einer Defektdichte von $3,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ repräsentativ für die Messwerte, nach dem Tempern ist die Streuung in den Datenpunkten vergleichsweise hoch, jedoch befindet sich der Großteil der Daten innerhalb der Simulationskurve von Pisarkiewicz mit $n_t = 2,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, dagegen kann die Simulationskurve von Ellmer mit $n_t = 2,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ diese Daten nicht eingrenzen. Der Temperatureffekt im Falle

von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ hat hinsichtlich der Beweglichkeit den selben Effekt wie im Falle von ZnO:Al und ZnO:Ga , hinsichtlich der Ladungsträgerkonzentration ist kein einheitliches Verhalten zu beobachten. Einige Schichten zeigen eine Erhöhung, bei anderen verringert sich die Ladungsträgerkonzentration nach dem Tempern.

Beachtet man jedoch die Tatsache, dass der Einbau von Mg in das ZnO-Kristallgitter zu zusätzlichen Verspannungen führt, ist hier der Effekt des Temperns mit demjenigen der IBAD-ZnO:Ga-Schichten vergleichbar. Hier zeigten ebenfalls Proben mit einer hohen Verspannung in den Schichten eine Abnahme in der Ladungsträgerkonzentration nach dem Tempern.

Im Falle von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ ist diese Verspannung für geringe Mg-Konzentrationen aufgrund der Ähnlichkeit in den tetrahedrischen Ionenradien zwischen Zn und Mg von jeweils 0,60 Å bzw. 0,57 Å [11] vergleichsweise gering [146]. Für Mg-Konzentrationen $x > 0,03$ sollte die Verspannung deutlich zunehmen, da das ZnO und das MgO unterschiedliche Kristallphasen bevorzugen. Während das ZnO in der hexagonalen Wurtzitphase aufwächst, formt das MgO bevorzugt die kubische Phase [11]. Für hohe Mg-Konzentrationen ($> 4 \text{ mol}\%$) beginnt also eine Phasenseparation von der hexagonalen in die kubische Phase [63]. Im Abschnitt 7.5.3 wird weiter auf den Einfluss des Mg hinsichtlich der Temperaturbehandlung eingegangen.

Die Transmissionsdaten der $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Schichten zeigen, dass vorwiegend im kurzwelligen Spektralbereich eine Verbesserung der Transparenz erfolgte, was vermuten lässt, dass wiederum Defekte dicht an der Leitungsbandkante reduziert werden konnten. Diese Defekte tragen gewöhnlich dazu bei, dass Licht im kurzwelligen Spektralbereich absorbiert wird. Im langwelligen Spektralbereich dagegen ist keine eindeutige Aussage hinsichtlich der Temperbehandlung zu treffen. Der wesentliche Effekt sollte aufgrund einer Änderung in der Ladungsträgerkonzentration bzw. der Erhöhung in der Beweglichkeit zu vermuten sein. Ein Anstieg in der Ladungsträgerkonzentration hat zur Folge, dass der Absorptionspeak sich anhand der Gl. 2.25 zu kleineren Wellenlängen verschiebt und gleichzeitig in der Höhe abnimmt [59].

Die Erhöhung in der Beweglichkeit hat zur Folge, dass die mittlere Streuzeit (τ) aus 2.26 ansteigt und die Intensität des Absorptionspeaks im langwelligen Spektralbereich abnimmt [59].

Zusammenfassend betrachtet, führt das Tempern unter einer Schutzschicht zu einer Verringerung des Widerstands und einem Anstieg in der Beweglichkeit für nahezu alle Schichten. Verschiedene Simulationsansätze führten zu der Aussage, dass vor dem Tempern generell der Ansatz von Ellmer alle Datenpunkte beschreiben konnte, nach dem Temperprozess lieferte dagegen der Simulationsansatz von Pisarkiewicz eine sinnvolle Approximation an die Datenpunkte. Eine Ausnahme bildet hier die Deposition bei RT-Bedingungen, hier hat der Ansatz von Ellmer eine gute Approximation sowohl vor als auch nach dem Tempern geliefert.

7.5.2 Einfluss der Verspannung auf das Tempern unter einer Schutzschicht

Wie in Kapitel 5 gezeigt wurde, führt das ionenunterstützte Sputtern zu einer signifikanten Verbesserung der kristallinen Qualität, gleichzeitig aber zu einer Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften. Diesbezüglich wird im Folgenden der Einfluss der Kristallverspannung auf die Beweglichkeit vor und nach dem Tempern studiert. Abbildung 7.8 (a) zeigt die Hall-Beweglichkeit als Funktion der Peakposition des (002)-Röntgenreflexes vor dem Tempern. Hier wird lediglich die vor dem Tempern gemessene Peakposition betrachtet, es wird jedoch keine wesentliche Veränderung der Kristallstruktur nach dem Tempern erwartet [162]. Die Probe Nr. 6 wurde nicht mittels Röntgenmessungen untersucht, sodass lediglich die Peakpositionen der restlichen fünf Proben in diesem Graphen zu finden sind. Dagegen wurden auch Proben hinzugefügt, die dem Temperprozess nicht unterzogen wurden, um nochmals den Stresseffekt, der durch das ionenunterstützte Sputtern hervorgerufen wird, zu verdeutlichen.

Wie bereits in Abb. 6.15 gezeigt, führt die zunehmende Verspannung im Falle der RT-Deposition zu einer Abnahme der Beweglichkeit von $17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf unter $13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für $\sigma_i = -2,4 \text{ GPa}$. Weiteres Erhöhen der Verspannung führte zu einer Sättigung der Beweglichkeit bei $13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Hochtemperaturprobe ($T_s = 250^\circ\text{C}$) weicht von dieser Sättigung ab und zeigt einen höheren Wert von $18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Diese Sättigung kann wiederum anhand der Phasenseparation, d. h. dem gleichzeitigen Auftreten der verspannten und der unverspannten Phase erklärt werden (vgl. Abschn. 6.8.1).

Die getemperten Proben zeigen dagegen keine eindeutige Abhängigkeit von der induzierten Verspannung. Verglichen mit der ungetemperten Referenzprobe steigt die Beweglichkeit von $34 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $41 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, die getemperte und verspannte Probe zeigt dagegen wieder den Referenzwert von $34 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Hiermit lässt sich aussagen, dass die Verspannung keinen Einfluss auf die Beweglichkeit nach dem Tempern hat. Es muss jedoch nochmal verdeutlicht werden, dass diese Röntgenanalyse lediglich vor dem Tempern erfolgte. Eine Messung der Peakposition für die getemperten Proben sollte mehr Aufschluss geben.

Die Referenzprobe und die Probe mit einer 30 nm dicken IBAD-Saatschicht unterscheiden sich deutlich in der Beweglichkeit nach dem Temperprozess. Die vergleichsweise hohe Beweglichkeit der Saatschichtprobe nach dem Tempern kann höchstwahrscheinlich mit der verringerten Verspannung durch die eingefügte IBAD-Saatschicht erklärt werden. Wie Köhl *et al.* [16] kürzlich zeigten, ist ein zusätzliches Bombardement während des Wachstums von ZnO-Filmen lediglich während der Bildung der Nukleationsphase ausreichend, um eine Verbesserung in der Kristallstruktur zu erlangen. Die Nukleationsphase von ZnO zeichnet sich

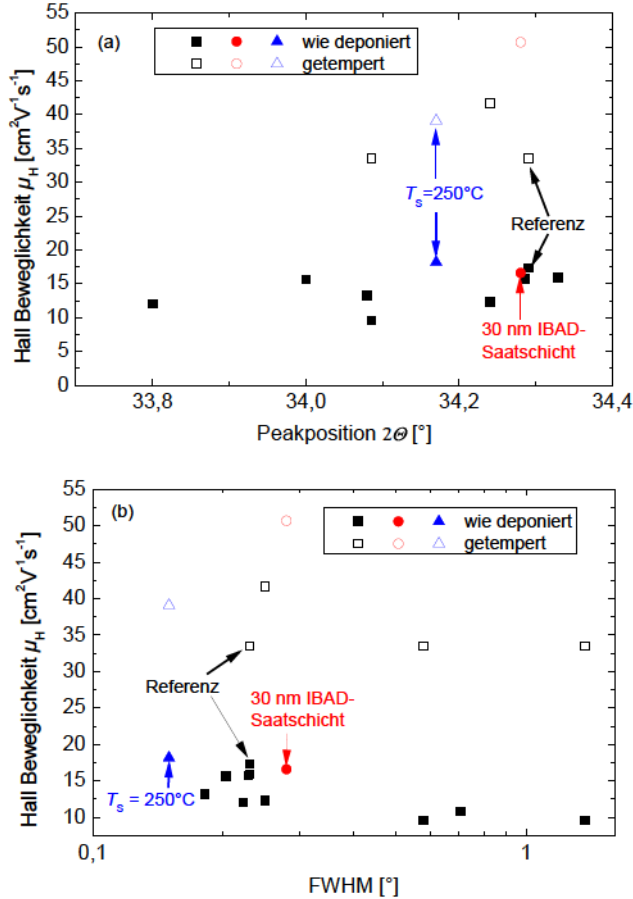


Abbildung 7.8: (a) Hall-Beweglichkeit als Funktion der Position des (002)-Röntgenreflexes und (b) als Funktion der Halbwertsbreite des (002)-Röntgenreflexes vor und nach dem Tempern von ZnO:Ga-Filmen.

dadurch aus, dass Kristallphasen mit wahlloser Orientierung das Kristallgefüge dominieren. Diese Kristallite besitzen unterschiedliche Wachstumsraten, wobei Kristallite, die in die (002)-Richtung wachsen, die höchste Wachstumsrate aufweisen [164]. Die am schnellsten wachsenden Kristallite überragen demnach die langsameren und dominieren mit steigender Schichtdicke, sodass im thermodynamischen Gleichgewicht eine c-Achsenorientierung des ZnO senkrecht zur Substratoberfläche resultiert ("survival of the fastest"-Modell) [165, 166].

Das zusätzliche Ionenbombardement, bereits zu Beginn des Wachstums von ZnO, führt dazu, dass die Bildung einer Nukleationsphase unterdrückt wird und stattdessen das säulenartige Wachstum schon von der Substratoberfläche an beginnt, mit dem Resultat, dass die Kristallite verstärkt c-Achsen-orientiert sind.

Wird jedoch das zusätzliche Ionenbombardement über diese Saatschicht hinaus angewandt, können durch den erhöhten Impulsübertrag wiederum Zwischengitteratome im ZnO eingebaut werden, welche eine vermehrte Verspannung in den Schichten erzeugen. Da es sich bei der IBAD-Saatschicht lediglich um einen einzelnen Messpunkt handelt, sollte die Reproduzierbarkeit durch eine erneute Deposition und anschließendes Tempern unter einer Schutzschicht geprüft werden, um eine genaue Aussage treffen zu können.

Da die Halbwertsbreite (FWHM) des Röntgenreflexes Aussagen über die Kristallinität gibt [167], wird hier die Abhängigkeit der Verspannung auf die FWHM untersucht. Abbildung 7.8 (b) zeigt die Beweglichkeit in Abhängigkeit von der FWHM für die IBAD-ZnO:Ga-Filme vor und nach dem Tempern unter einer Schutzschicht. Die FWHM kann durch strukturelle Defekte und Gitterverspannungen in den Schichten begrenzt sein, sagt aber nichts über die laterale Korngröße aus, die für den elektrischen Transport von Bedeutung ist (Gl. 3.12).

Eine leichte Abhängigkeit der Beweglichkeit von der FWHM ist in dieser Abbildung erkennbar. Sobald die Halbwertsbreite sich erhöht, bzw. verringert, d. h. sobald man sich vom Referenzwert entfernt, verringert sich die Beweglichkeit kontinuierlich. Lediglich die Hochtemperaturprobe weicht von diesem Trend ab. Die erhöhte Beweglichkeit muss bei dieser Probe demnach auf den Heizprozess während der Deposition zurückgeführt werden. Diese führt zu einer erhöhten Oberflächendiffusion der vom Targetmaterial abgetragenen Partikel.

7.5.3 Einfluss des Magnesiums auf das Tempern unter einer Schutzschicht

Um den Einfluss des Mg im ZnO hinsichtlich des Temperprozesses weiter zu studieren, wird in Abb. 7.9 die Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Mg-Konzentration in den Schichten vor und nach dem Tempern unter einer Schutzschicht dargestellt. Die blaue Linie zeigt die Änderung der optischen Energielücke (E_g) und der elektronischen Energielücke ($E_g - E_g^{BM}$). Der Einbau des Mg führt zu einer Reduktion in der Ladungsträgerdichte (Siehe Abschnitt 5.2). Gleichzeitig vollzieht sich eine Verschiebung des Leitungsbandes nach Burstein-Moss [26, 27], aufgrund der Dotierung durch Ga. Hier wird die Änderung der elektronischen und der optischen Energielücke betrachtet. Die

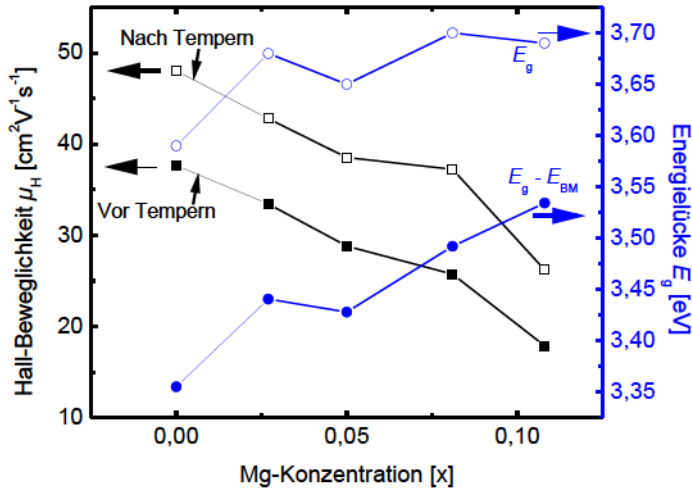


Abbildung 7.9: Hall-Beweglichkeit sowie Änderung in der optischen (E_g) und elektronischen Energielücke ($E_g - E_g^{BM}$) in Abhängigkeit vom Mg-Gehalt in den $Zn_{1-x}Mg_xO:Ga$ -Schichten vor und nach dem Tempern.

elektronische Energielücke zeichnet sich dadurch aus, dass der Burstein-Moss-Effekt herausgerechnet wurde.

Die schwarzen Linien zeigen die Änderung der Beweglichkeit vor und nach dem Tempern in Abhängigkeit von der Mg-Konzentration. Probe Nr. 5 wurde nicht in diesen Graphen eingefügt, da die Substrattemperatur während der Deposition dieser Probe von den restlichen Proben abweicht.

Ein eindeutiger Anstieg der Bandlücke von 3,36 eV auf 3,53 eV mit steigendem Mg-Gehalt ist zu verzeichnen. Das Tempern führt zu einer Erhöhung der Beweglichkeit für alle Proben, aber der Abfall in Abhängigkeit vom Mg-Gehalt bleibt erhalten. Die Zugabe von Mg zum ZnO führt zu einer Vergrößerung der Bandlücke. Die Erhöhung des Widerstandes kann durch den Temperprozess zumindest teilweise kompensiert werden.

7.5.4 Einfluss des Temperns auf ITO-Filme

Im Falle von ITO wurde eine drastische Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration auf über 10^{21} cm^{-3} nach dem Tempern festgestellt. Dies wird generell durch das Herausdiffundieren von Sauerstoffatomen während des Tempervorgangs erklärt [160, 168]. Da in unserem Fall jedoch die ITO-Filme durch

eine Schutzschicht bedeckt waren, ist eine Diffusion der Sauerstoffatome eher unwahrscheinlich. Wie Minami *et al.* gezeigt haben, führt das Wachstum von ITO-Filmen zum Material mit zum Teil amorphen Phasen. Hohe Temperaturen führen bekanntlich zu einer Kristallisation dieser Phasen [169, 170], was zu einem Anstieg in der Ladungsträgerkonzentration führen kann. Die Aktivierung von Dotanden bei hohen Temperaturen kann ein Grund für diesen Anstieg in der Ladungsträgerkonzentration sein [171].

7.6 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel aufgeführten Ergebnisse zeigten, dass die Hochtemperaturbehandlung von TCOs und die Deposition einer Schutzschicht erfolgreich adaptiert werden kann. Auch ein nachträgliches Entfernen der Schutzschicht ist erfolgreich durchführbar.

Diese Hochtemperaturbehandlung zeigte, dass diverse TCOs eine Reduktion im Widerstand nach dem Temperprozess zeigen. Die höchste Beweglichkeit von $72 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ lieferte ZnO:Al nach dem Tempern, was einer Änderung von 46 % entspricht. Der Effekt des Beweglichkeitsanstiegs ist auch für ZnO:Ga- und $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Ga}$ -Filme nachgewiesen worden. Damit konnte gezeigt werden, dass der Anstieg in der Beweglichkeit nicht vom eingebauten Fremdmaterial wie beispielsweise Ga oder Mg abhängig ist. Im Falle von ZnO:Ga konnte die Beweglichkeit auf $59 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gesteigert werden, was einer relativen Änderung von 51 % entspricht, wobei hier von einem geringeren Startwert ausgegangen wurde.

Eine 30 nm dicke IBAD-Saatschicht führte nach dem Tempervorgang zu einem Anstieg in der Beweglichkeit von $17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $51 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und ist damit vergleichbar mit den Beweglichkeitswerten von ZnO:Ga-Dünnschichten, welche bei hohen Temperaturen gewachsen wurden.

Das Tempern von unter RT-Bedingungen hergestellten IBAD-ZnO:Ga-Schichten konnte die Beweglichkeit um mehr als das Vierfache erhöhen. Ebenfalls gelang eine deutliche Erhöhung der Transparenz auf oberhalb von 80 %.

Eine Vielzahl von ITO-Dünnschichten zeigte ebenfalls eine Erhöhung in der Beweglichkeit, ein Anstieg in der Ladungsträgerkonzentration oberhalb von 10^{21} cm^{-3} wurde für fast all diese Filme notiert.

Die Effusionsmessung an einer getemperten ZnO:Al-Schicht ergab, dass diese kompakter geworden ist.

Die Betrachtung der Ergebnisse vor und nach dem Tempern anhand von Streumechanismen von Ellmer und Pisarkiewicz ergab, dass vor dem Temperprozess die Datenpunkte im Wesentlichen durch den Ansatz von Ellmer sehr gut repräsentiert werden konnten. Nach dem Temperprozess gibt dagegen vorwiegend der Ansatz von Pisarkiewicz eine sinnvolle Approximation.

7.6 Zusammenfassung

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Inbetriebnahme der Sputterkammer des Cluster-Tool Depositionssystems II vor der eigentlichen wissenschaftlichen Arbeit konnte anhand der Spezifikationen des Herstellers erfolgreich abgeschlossen werden. So sind sehr gute Schichtdicken- und Widerstandshomogenitäten von bis zu 6% auf bis zu $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Substraten erreicht worden. Die Substrattemperatur ist reproduzierbar und kann über mehrere Stunden hinweg, auch bei Temperaturen von bis zu 600°C , stabil gehalten werden.

Durch das gleichzeitige Betreiben zweier Sputtertargets gelang es, die Ga-Konzentration bzw. die Mg-Konzentration in den ZnO-Schichten systematisch zu verändern. Das Zusammenspiel von Dotierkonzentration im Target und der Substrattemperatur konnte systematisch untersucht werden. Es konnte nachgewiesen werden, dass das Zink während der Deposition aufgrund seines hohen Dampfdrucks von der Substratoberfläche abdampft, und somit ein Ga-Anreicherung in den Schichten resultiert. Die Erhöhung in der Targetdotiermenge erforderte eine Verringerung der Substrattemperatur, um optimierte elektrische Eigenschaften zu erhalten. Die höchste Beweglichkeit von $42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wurde für ZnO:Ga bei einer Targetdotiermenge von 0,9 at. % und einer Substrattemperatur von 500°C erreicht. Ätzstudien sowohl von ZnO:Ga- als auch von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$:Ga-Filmen zeigten eine hohe Analogie in der Morphologie zu geätzten ZnO:Al-Dünnschichten. Ähnlich zu den elektrischen Eigenschaften zeigte sich, dass die Morphologien dieser geätzten Filme eine Abhängigkeit von der Depositionstemperatur und dem Ga- bzw. Mg-Gehalt aufwies. Die resultierenden Oberflächen konnten demzufolge den Typen A, B bzw. C des Strukturzonenmodells von Kluth zugeordnet werden. Ätzkrater mit einer lateralen und für die Lichtstreuung relevanten Größe zwischen 400 nm und 600 nm wurden mit Hilfe von SEM-Messungen nach dem Ätzen beobachtet. Der Einsatz des ZnO:Ga-Frontkontakts für amorphe Si-Dünnschichtsolarzellen lieferte einen Wirkungsgrad von 7,7% und eine Kurzschlussstromdichte von $13,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Mikrokristalline Silizium-Dünnschichtsolarzellen lieferten für den gleichen Frontkontakt eine Effizienz von 5,8% und eine Kurzschlussstromdichte von $16,2 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Insgesamt betrachtet konnte das Ga-dotierte ZnO erfolgreich als Frontkontakt für Dünnschichtsolarzellen eingesetzt werden.

Al-dotierte ZnO-Filme, angefertigt in der Sputterkammer des CT II, glichen in den elektrischen und optischen Eigenschaften denen des Std. ZnO:Al, was zur

8 Zusammenfassung und Ausblick

Schlussfolgerung führte, dass der schräge Partikeleinfall während der Deposition zu vergleichbarem Material führt. Das Wachstum von ZnO:Al-Filmen unter identischen Bedingungen wie im Falle von ZnO:Ga ergab eine maximale Beweglichkeit von 49 m A/cm^2 . Es stellte sich heraus, dass Ga-Dotierung zu einer leicht höheren Dotiereffizienz von 62 % führte als im Falle der Al-Dotierung. Andererseits konnten für ZnO:Al höhere Beweglichkeiten erzielt werden. Grundsätzlich wurden für die Anwendung keine gravierenden Unterschiede zwischen ZnO:Ga und ZnO:Al beobachtet, so dass beide als Frontkontakt in Dünnschichtsolarzellen geeignet sind. Aufgrund der langjährigen Optimierung für ZnO:Al und der dazugehörigen Solarzellenprozesse konnten für das Standardmaterial höhere Wirkungsgrade in den Solarzellen erzielt werden.

Für ZnMgO-Schichten ergab eine semi-empirische Abschätzung für die Quanteneffizienz einer Dünnschichtsolarzelle einen möglichen Gewinn in der Kurzschlussstromdichte von bis zu $0,5 \text{ m A/cm}^2$, hervorgerufen durch eine Bandlückenaufweitung mit Hilfe von Mg im ZnO. Experimentelle Ergebnisse zeigten, dass der Anstieg in der Mg-Konzentration zu einer Erhöhung des Widerstands von zwei bis drei Größenordnungen führte, einerseits aufgrund einer reduzierten Beweglichkeit, und für höhere Mg-Konzentrationen, oberhalb von $x = 0,03$, auch aufgrund einer geringeren Ladungsträgerkonzentration. Die Messung der optischen Eigenschaften von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Dünnschichten zeigte, dass die Transmission im langwelligen Spektralbereich aufgrund der Reduktion in der Ladungsträgerkonzentration deutlich zunahm. Im kurzwelligen Spektralbereich dagegen wurde keine erkennbare Verschiebung der Bandkante für die $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$:Ga-Filme festgestellt. Das Mg führte somit zu einer Kompensation der Burstein-Moss-Verschiebung (E_g^{BM}), welche bei entarteten Halbleitern eine Verschiebung der Energielücke (E_g) bewirkt. Die Energielücke dieser Dünnschichten zeigte somit nur einen leichten Anstieg mit steigender Mg-Konzentration, so dass eine Änderung gegenüber Std. ZnO:Al von bis zu $0,14 \text{ eV}$ erzielt werden konnte. Bei der Serie mit $T_s = 340^\circ\text{C}$ blieb die optische Energielücke sogar auf einem relativ konstanten Wert, wohingegen die elektronische Bandlücke einen annähernd linearen Verlauf mit der Mg-Konzentration lieferte.

Das gleichzeitige Betreiben eines inversen Sputterätzers und eines ZnO:Ga-Targets ermöglichte die ionenunterstützte Deposition (IBAD) von ZnO:Ga-Filmen unter Raumtemperatur-Bedingungen. Durch die Variation in der Bias-Spannung U_{Bias} konnte die Energie der auf das Substrat auftreffenden Ionen variiert werden. Röntgenuntersuchungen dieser Filme ergaben, dass die kristalline Qualität durch den zusätzlichen Ionenbeschuss verbessert werden konnte. Andererseits bedingte der zusätzliche Ionenbeschuss eine signifikante Gitterverspannung von bis zu 8 GPa . Infolge dieser Verspannung stieg der elektrische Widerstand der IBAD-Schichten um mehrere Größenordnungen. Optische Messungen an IBAD-ZnO:Ga-Filmen zeigten eine leichte Erhöhung in der Transparenz im gesamten Spektralbereich mit zunehmendem Ionenbombardement. Das Ätzen dieser unter Raumtemperatur angefertigten Filme

offenbarte eine zunehmende Kompaktheit der Schichten für Bias-Spannung am inversen Sputterätzter zwischen 480 V und 570 V. Laterale Kratergrößen von bis zu 600 nm wurden nachgewiesen, was eine effektive Lichtstreuung zur Folge hatte. Mikrokristalline Dünnschichtsolarzellen wurden auf verschiedenen IBAD-ZnO:Ga-Dünnschichten deponiert und ein Wirkungsgrad von bis zu 6,1 % konnte erreicht werden. Das Tempern dieses Frontkontakts unter Vakuumbedingungen führte zu einer Erhöhung der Transmission im sichtbaren Spektralbereich. Dadurch konnte die Kurzschlussstromdichte von $17,7 \text{ mA/cm}^2$ auf $21,1 \text{ mA/cm}^2$ erhöht werden. Der IBAD-Prozess eignet sich somit hervorragend für die Beschichtung von temperatursensiblen Substraten oder unterliegenden Schichten. Eine, zusammen mit dem HZB, zur Erhöhung der Beweglichkeit von Zinkoxid-Schichten entwickelte Tempermethode unter einer Schutzschicht konnte erfolgreich nach Jülich transferiert werden. Verschiedene TCOs wurden diesem Temperprozess für 24 Stunden bei einer Temperatur von 650 °C unterzogen. Unabhängig von der Dotierung von ZnO nahm die Beweglichkeit durch den Temperprozess zu. Auch das Tempern von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$:Ga-Filmen hatte eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit zur Folge. Im Falle von ZnO:Al konnte die Beweglichkeit auf bis zu $72 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gesteigert werden, getemperte ZnO:Ga-Filme zeigten eine Beweglichkeit von bis zu $59 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Eine bei Raumtemperatur gesputterte ZnO:Ga-Schicht auf einer 30 nm dicken IBAD-Saatschicht erzielte einen Anstieg in der Beweglichkeit von $17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $51 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, so dass dieses Material in den elektrischen Eigenschaften vergleichbar mit bei hoher Temperatur deponierten ZnO:Ga-Filmen ist. Effusionsmessungen an getemperten und ungetemperten ZnO:Al-Filmen zeigten, dass das Material nach dem Tempern dichter geworden ist. Dies bedeutet, dass Diffusion entlang von verbundenen Hohlräumen wie Korngrenzen, stark eingeschränkt ist. Zusammen mit den elektrischen Eigenschaften legt diese Tatsache nahe, dass die Kornstruktur zwar erhalten bleibt, Körner durch Diffusion von Atomen im ZnO verbunden worden sind. Optische Messungen an getemperten TCO-Schichten zeigten eine generelle Erhöhung der Transparenz. Die Transparenz der IBAD-ZnO:Ga-Dünnschichten konnte im gesamten Spektralbereich verbessert werden, während Hochtemperaturdeposition zu einer Erhöhung der Transmission insbesondere im kurzwelligen und im langwelligen Spektralbereich zur Folge hatte. Die Verbesserung in den elektrischen und optischen Eigenschaften ist im Wesentlichen auf die Reduktion der Defektdichte an den Korngrenzen zurückzuführen. Bei den optischen Eigenschaften spielt zusätzlich die Abnahme der Intensität des Absorptionspeaks im infraroten Spektralbereich eine Rolle. Verschiedene ITO-Dünnschichten wurden ebenfalls diesem Temperprozess unterzogen. Diese zeigten größtenteils eine Erhöhung in der Beweglichkeit, jedoch war ein Anstieg in der Ladungsträgerkonzentration auf oberhalb von 10^{21} cm^{-3} für ITO der herausstechendste Effekt. Trotz der gewonnenen Erkenntnisse sind die physikalischen Prozesse beim Tempern noch nicht vollständig bekannt. Ein tieferes Verständnis dieser Prozesse, welche zu einer Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit führten, stellt die

8 Zusammenfassung und Ausblick

derzeitige Forschung über ZnO-Dünnschichten weiterhin vor eine Herausforderung. Die genauere Kenntnis der speziellen Eigenschaften der ZnO-Schichten mit hoher Beweglichkeit sollte ermöglichen, diese Eigenschaften in einer einfachen Präparation zu erzielen, ohne dass aufwendige Nachbehandlungsprozesse erforderlich sind.

Diese Arbeit zeigte, dass das Tempern unter einer Schutzschicht ein hohes Potential besitzt, die Effizienz von Si-Dünnschichtsolarzellen zu erhöhen. Die Anwendung des Temperprozesses unter einer Schutzschicht auf Al-dotierte $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Filme könnte aufgrund der durch den Tempervorgang erreichten zusätzlichen Optimierung sowohl in der Transparenz als auch in den elektrischen Eigenschaften zu einer weiteren merklichen Verbesserung in den Solarzeleigenschaften führen. Der IBAD-Prozess führte bereits bei Raumtemperatur zu speziellen Materialeigenschaften des ZnO und könnte zusammen mit der Magnesiumlegierung und dem Tempern zu idealen TCO-Eigenschaften kombiniert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] "10 Jahre Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) - 20 Jahre Stromspeisungsgesetz - Erfolgsgeschichte der erneuerbaren Stromversorgung," pp. 1–12, Mar. 2010.
- [2] "Anhang zur BDEW-Pressemeldung "Erneuerbare Energien liefern mehr als ein Viertel des Stroms"," tech. rep., BDEW Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e. V., Berlin, 2012.
- [3] "Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung," tech. rep., Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2010.
- [4] C. S. Solanki, *Solar Photovoltaics: Fundamentals, Technologies And Applications*. Prentice-Hall of India Pvt.Ltd, 2009.
- [5] R. G. Gordon, J. Proscia, F. B. Ellis, and A. E. Delahoy, "Textured tin oxide films produced by atmospheric pressure chemical vapor deposition from tetramethyltin and their usefulness in producing light trapping in thin film amorphous silicon solar cells," *Solar Energy Materials*, vol. 18, pp. 263–281, 1989.
- [6] M. Girtan, A. Bouteville, G. G. Rusu, and M. Rusu, "Preparation and properties of SnO₂:F thin films," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 8, no. 1, pp. 27–30, 2006.
- [7] J. Löffler, R. Groenen, J. L. Linden, M. C. M. van de Sanden, and R. E. Schropp, "Amorphous silicon solar cells on natively textured ZnO grown by PECVD," *Thin Solid Films*, vol. 392, pp. 315–319, 2001.
- [8] W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Handbook of Chemistry and Physics, Taylor & Francis, 2011.
- [9] T. Nakada, Y. Ohkubo, N. Murakami, and A. Kunioka, "Transparent Conducting Boron-Doped Zinc Oxide Films Deposited by DC-Magnetron Sputtering in B₂H₆-Ar Mixtures," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, pp. 3623–3627, 1995.

- [10] Z. Yang, D. C. Look, and J. L. Liu, "Ga-related photoluminescence lines in Ga-doped ZnO grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 7, p. 072101, 2009.
- [11] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, and H. Koinuma, " $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ as a II-VI widegap semiconductor alloy," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 19, pp. 2466–2468, 1998.
- [12] D. J. Cohen, K. C. Ruthe, and S. A. Barnett, "Transparent conducting $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:(\text{Al},\text{In})$ thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 1, p. 459, 2004.
- [13] J. G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, and T. Ohshima, "Carrier concentration induced band-gap shift in Al-doped $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 26, p. 262107, 2006.
- [14] K. Maejima, H. Shibata, H. Tampo, K. Matsubara, and S. Niki, "Characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ transparent conducting thin films fabricated by multi-cathode RF-magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 2949–2952, Mar. 2010.
- [15] D. Köhl, M. Luysberg, and M. Wuttig, "Highly textured zinc oxide films by room temperature ion beam assisted deposition," *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters (RRL)*, vol. 3, pp. 236–238, Oct. 2009.
- [16] D. Köhl, M. Luysberg, and M. Wuttig, "Structural improvement of zinc oxide films produced by ion beam assisted reactive sputtering," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, p. 205301, May 2010.
- [17] S. Bang, S. Lee, J. Park, S. Park, Y. Ko, C. Choi, H. Chang, H. Park, and H. Jeon, "The effects of post-annealing on the performance of ZnO thin film transistors," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 8109–8113, Sept. 2011.
- [18] M. Berginski, *Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2008.
- [19] K. Y. Lee, C. Becker, M. Muske, F. Ruske, S. Gall, B. Rech, M. Berginski, and J. Hüpkes, "Temperature stability of ZnO:Al film properties for poly-Si thin-film devices," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 24, p. 241911, 2007.
- [20] F. Ruske, M. Roczen, K. Lee, M. Wimmer, S. Gall, J. Hüpkes, D. Hrunski, and B. Rech, "Improved electrical transport in Al-doped zinc oxide by thermal treatment," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 1, p. 013708, 2010.

- [21] B. Rech, J. Müller, T. Repmann, O. Kluth, T. Roschek, J. Hüpkens, H. Stiebig, and W. Appenzeller, “Amorphous and Microcrystalline Silicon Based Solar Cells and Modules on Textured Zinc Oxide Coated Glass Substrates,” *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 762, pp. 285–295, 2003.
- [22] T. Yang, D. Zhang, J. Ma, H. Ma, and Y. Chen, “Transparent conducting ZnO:Al films deposited on organic substrates deposited by r.f. magnetron-sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 326, pp. 60–62, Aug. 1998.
- [23] J. P. Zheng and H. S. Kwok, “Low resistivity indium tin oxide films by pulsed laser deposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 63, no. 1, p. 1, 1993.
- [24] K. Sok Won, K. Manil, K. Inkoo, C. Minwoo, and R. Ji-Wook, “Optical Properties of Sputtered Indium Tin Oxide Thin Films,” *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 59, p. 3280, Nov. 2011.
- [25] H. Kim, J. Horwitz, W. Kim, and Z. Kafafi, “Doped ZnO thin films as anode materials for organic light-emitting diodes,” *Thin Solid Films*, vol. 421, pp. 539–543, 2002.
- [26] E. Burstein, “Anomalous Optical Absorption Limit in InSb,” *Physical Review*, vol. 93, pp. 632–633, 1954.
- [27] T. S. Moss, “The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide,” *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 67, pp. 775–782, Oct. 1954.
- [28] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Douğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005.
- [29] Z. L. Wang and J. Song, “Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 312, pp. 242–246, Apr. 2006.
- [30] G. Heiland and P. Kunstmann, “Polar surfaces of zinc oxide crystals,” *Surface Science*, vol. 13, pp. 72–84, 1969.
- [31] V. A. Coleman and C. Jagadish, “Basic Properties and Applications of ZnO,” in *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications* (C. Jagadish and S. Pearton, eds.), ch. 1, pp. 1–20, Elsevier Science, 1 ed., 2006.

- [32] O. Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkens, C. Agashe, J. Müller, and B. Rech, “Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour,” *Thin Solid Films*, vol. 442, pp. 80–85, Oct. 2003.
- [33] B. Utsch and A. Hausmann, “Halleffekt und Leitfähigkeitsmessungen an Zinkoxid-Einkristallen mit Sauerstofflücken als Donatoren,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 1, pp. 27–31, 1975.
- [34] B. K. Meyer, J. Sann, D. M. Hofmann, C. Neumann, and A. Zeuner, “Shallow donors and acceptors in ZnO,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, pp. S62–S66, Apr. 2005.
- [35] K. Ellmer, “Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34, pp. 3097–3108, 2001.
- [36] T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, “Highly conductive and transparent aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 23, pp. L280–L282, 1984.
- [37] S. B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, “A phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in II-VI and I-III-VI₂ compounds,” *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 6, p. 3192, 1998.
- [38] C. H. Park, S. B. Zhang, and S.-H. Wei, “Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective,” *Physical Review B*, vol. 66, pp. 1–3, Aug. 2002.
- [39] A. Janotti and C. G. Van de Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, p. 126501, Dec. 2009.
- [40] A. Kohan, G. Ceder, and D. Morgan, “First-principles study of native point defects in ZnO,” *Physical Review B*, vol. 61, no. 22, pp. 19–27, 2000.
- [41] K. Ellmer and A. Klein, “ZnO and its Applications,” in *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells* (K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech, eds.), ch. 1, pp. 1–33, Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [42] K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech, “Electrical Properties,” in *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells* (K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech, eds.), ch. 2, pp. 35–78, Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [43] T. Minami, H. Sato, and H. Nanto, “Highly Conductive and Transparent Silicon Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 25, pp. L776–L779, 1986.

- [44] S. Fay and A. Shah, “Zinc Oxide Grown by CVD Process as Transparent Contact for Thin Film Solar Cell Applications,” in *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells* (K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech, eds.), ch. 6, pp. 235–302, Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [45] J. Y. W. Seto, “The electrical properties of polycrystalline silicon films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 12, pp. 5247–5254, 1975.
- [46] H. Brooks, “Theory of the electrical properties of germanium and silicon,” *Advances in Electronics and Electron Physics*, vol. 7, p. 85, 1955.
- [47] R. Dingle, “XCIV. Scattering of electrons and holes by charged donors and acceptors in semiconductors,” *Philosophical Magazine*, vol. 7, p. 831, 1955.
- [48] T. Pisarkiewicz, K. Zakrzewska, and E. Leja, “Scattering of charge carriers in transparent and conducting thin oxide films with a non-parabolic conduction band,” *Thin Solid Films*, vol. 174, pp. 217–223, 1989.
- [49] G. Masetti, M. Severi, and S. Solmi, “Modeling of carrier mobility against carrier concentration in arsenic-, phosphorus-, and boron-doped silicon,” *Electron Devices, IEEE*, vol. 30, pp. 764–769, 1983.
- [50] K. Ellmer and R. Mientus, “Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide,” *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 4620–4627, May 2008.
- [51] W. Hirschwald, “Current Topics in Material Science,” in *Current Topics in Materials Science* (E. Kaldis, ed.), ch. 3, pp. 148–482, Amsterdam: North-Holland Publishing, 7 ed., 1981.
- [52] M. Grundmann, “Transport,” in *The Physics of Semiconductors*, Graduate Texts in Physics, ch. 8, pp. 235–263, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [53] S. G. Sze and K. N. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Interscience, 3rd ed., 2006.
- [54] L. V. der Pauw, “A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape,” *Philips Technical Review*, vol. 20, pp. 220–224, 1958.
- [55] M. Berginski, J. Hüpkes, M. Schulte, G. Schöpe, H. Stiebig, B. Rech, and M. Wuttig, “The effect of front ZnO:Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 7, p. 074903, 2007.

- [56] K. Matsubara, H. Tampo, H. Shibata, A. Yamada, P. Fons, K. Iwata, and S. Niki, "Band-gap modified Al-doped $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ transparent conducting films deposited by pulsed laser deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 8, p. 1374, 2004.
- [57] B. E. Sernelius, K.-F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, "Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping," *Physical review. B, Condensed matter*, vol. 37, pp. 10244–10248, June 1988.
- [58] H. Ibach and H. Lüth, "Dielektrische Eigenschaften der Materie," in *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*, ch. 11, pp. 361–401, Ibach, Harald; Lüth, Hans, 7 ed., 2009.
- [59] T. J. Coutts and D. L. Young, "Characterization of Transparent Conducting Oxides," *Renewable Energy*, no. August, pp. 58–65, 2000.
- [60] D. Ku, I. Kim, I. Lee, K. Lee, T. Lee, J.-h. Jeong, B. Cheong, Y.-J. Baik, and W. Kim, "Structural and electrical properties of sputtered indium-zinc oxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 1364–1369, Dec. 2006.
- [61] S. Pearton, D. Norton, K. Ip, Y. Heo, and T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of ZnO," *Superlattices and Microstructures*, vol. 34, pp. 3–32, July 2003.
- [62] P. W. Atkins and J. de Paula, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 4th ed., 2008.
- [63] J. Sarver, F. Katnack, and F. A. Hummel, "Phase Equilibria and Manganese-Activated Fluorescence in the System $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 106, pp. 960–963, 1959.
- [64] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, and H. Koinuma, "Band gap engineering based on $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ and $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ternary alloy films," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 9, p. 1237, 2001.
- [65] T. Minemoto, Y. Hashimoto, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura, and Y. Hamakawa, "Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with controlled conduction band offset of window/Cu(In,Ga)Se₂ layers," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 12, p. 8327, 2001.
- [66] A. Ohtomo and A. Tsukazaki, "Pulsed laser deposition of thin films and superlattices based on ZnO," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, pp. S1–S12, Apr. 2005.

- [67] K. Koike, K. Hama, I. Nakashima, S. Sasa, M. Inoue, and M. Yano, "Molecular Beam Epitaxial Growth of Al-doped ZnMgO Alloy Films for Modulation-doped ZnO/ZnMgO Heterostructures," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. 3822–3827, June 2005.
- [68] C. Gümüş, O. M. Ozkendir, H. Kavak, and Y. Ufuktepe, "Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 8, no. 1, pp. 299–303, 2006.
- [69] A. Moustaghfir, E. Tomasella, S. B. Amor, M. Jacquet, J. Cellier, and T. Sauvage, "Structural and optical studies of ZnO thin films deposited by r.f. magnetron sputtering: influence of annealing," *Surface and Coatings Technology*, vol. 175, pp. 193–196, 2003.
- [70] V. Craciun, S. Amirhaghi, D. Craciun, and J. Elders, "Effects of laser wavelength and fluence on the growth of ZnO thin films by pulsed laser deposition," *Applied surface*, vol. 86, pp. 99–106, Feb. 1995.
- [71] M. Ohyama, H. Kosuka, and Y. Toshinobu, "Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution," *Thin Solid Films*, vol. 306, pp. 78–85, 1997.
- [72] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, and J. Ramos-Barrado, "Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon," *Journal of Crystal Growth*, vol. 247, pp. 497–504, Jan. 2003.
- [73] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, and H. W. Schock, "Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 351, pp. 247–253, 1999.
- [74] K. Ellmer, "Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 33, pp. 17–32, 2000.
- [75] J. Hüpkens, H. Zhu, J. Owen, G. Jost, and E. Bunte, "Instabilities in reactive sputtering of ZnO:Al and reliable texture-etching solution for light trapping in silicon thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 1913–1917, Sept. 2012.
- [76] B. Szyszka, "Transparent and conductive aluminum doped zinc oxide films prepared by mid-frequency reactive magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 351, pp. 164–169, Aug. 1999.

Literaturverzeichnis

- [77] B. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*. John Wiley & Sons, 1980.
- [78] W. Frey and G. Kienel, *Dünnschichttechnologie*, vol. 147. VDI-Verlag, July 1987.
- [79] O. Kluth, *Texturierte Zinkoxidschichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2001.
- [80] B. Rech and H. Wagner, “Potential of amorphous silicon for solar cells,” *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 69, pp. 155–167, Aug. 1999.
- [81] J. Thornton, “Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings,” *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 11, pp. 666–670, 1974.
- [82] J. Thornton, “The microstructure of sputter-deposited coatings,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 4, pp. 3059–3065, 1986.
- [83] O. Kluth, A. Löffl, S. Wieder, and C. Beneking, “Texture etched Al-doped ZnO: a new material for enhanced light trapping in thin film solar cells,” in *Photovoltaic Specialists Conference, 1997., Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE*, pp. 715–718, 1997.
- [84] J. Hüpkas, *Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid-Schichten für Silizium-Dünnschicht-Solarzellen*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, 2006.
- [85] J. S. Colligon, “Ion-assisted sputter deposition,” *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, vol. 362, pp. 103–16, Jan. 2004.
- [86] B. Rauschenbach and J. W. Gerlach, “Texture Development in Titanium Nitride Films Grown by Low-Energy Ion Assisted Deposition,” *Crystal Research Technology*, vol. 35, pp. 675–688, 2000.
- [87] M. Warzecha, J. Hüpkas, A. Doumit, D. Köhl, and J. I. Owen, “Ion Beam Assisted Deposition of Doped Zinc Oxide Films for Amorphous Silicon Solar Cells,” in *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, vol. 90, (Valencia), pp. 2928 – 2931, 2010.

- [88] Y. G. Wang, S. P. Lau, H. W. Lee, S. F. Yu, B. K. Tay, X. H. Zhang, K. Y. Tse, and H. H. Hng, "Comprehensive study of ZnO films prepared by filtered cathodic vacuum arc at room temperature," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 3, p. 1597, 2003.
- [89] J. A. Thornton, "High rate thick film growth," *Annual Review of Materials Science*, vol. 7, pp. 239–260, 1977.
- [90] H. Windischmann, "Intrinsic stress in sputter-deposited thin films," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 17, no. 6, pp. 547–596, 1992.
- [91] J. A. Thornton and D. W. Hoffman, "Stress-related effects in thin films," *Thin Solid Films*, vol. 171, pp. 5–31, 1989.
- [92] S. Takata, T. Minami, and H. Nanto, "The stability of aluminium-doped ZnO transparent electrodes fabricated by sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 135, no. 2, pp. 183–187, 1986.
- [93] T. Minami, H. Nanto, S. Shooji, and S. Takata, "The stability of zinc oxide transparent electrodes fabricated by R.F. magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 111, pp. 167–174, 1984.
- [94] T. Minami, T. Miyata, and T. Yamamoto, "Stability of transparent conducting oxide films for use at high temperatures," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 17, no. 4, p. 1822, 1999.
- [95] M. Berginski, J. Hüpkes, W. Reetz, B. Rech, and M. Wuttig, "Recent development on surface-textured ZnO:Al films prepared by sputtering for thin-film solar cell application," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 5836–5841, July 2008.
- [96] J. I. Owen, *Growth, Etching, and Stability of Sputtered ZnO:Al for Thin-Film Silicon Solar Cells*. PhD thesis, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 2011.
- [97] M. Warzecha, J. I. Owen, M. Wimmer, F. Ruske, J. Hotovy, and J. Hüpkes, "High mobility annealing of Transparent Conductive Oxides," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 34, p. 012004, Apr. 2012.
- [98] H.-G. Wagemann and H. Eschrich, *Photovoltaik*. Wiesbaden: Teubner Verlag, 2007.
- [99] P. Würfel, *Physik der Solarzellen*. Heidelberg, Berlin, Oxford: Spektrum Akademischer Verlag, 2nd ed., 2000.

- [100] M. Green, *Solar cells: Operating Principles, Technology and System Applications*. Prentice-Hall, 1982.
- [101] D. Meissner, *Solarzellen: Physikalische Grundlagen und Anwendungen in der Photovoltaik*. Vieweg Verlag, 1993.
- [102] D. L. Staebler and C. R. Wronski, "Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si," *Applied Physics Letters*, vol. 31, no. 4, p. 292, 1977.
- [103] T. Repmann, *Stapelsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2003.
- [104] T. Kilper, *Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2009.
- [105] J. Müller, B. Rech, J. Springer, and M. Vanecek, "TCO and light trapping in silicon thin film solar cells," *Solar Energy*, vol. 77, pp. 917–930, Dec. 2004.
- [106] E. Moulin, U. W. Paetzold, J. Kirchhoff, A. Bauer, and R. Carius, "Study of detached back reflector designs for thin-film silicon solar cells," *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, vol. 6, pp. 65–67, Feb. 2012.
- [107] N. P. Vaucher, J.-L. Nagel, R. Platz, D. Fischer, and A. Shah, "Light Management in Tandem Cells by an Intermediate Reflector Layer," in *2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, vol. 1, pp. 729–731, 1998.
- [108] D. Fischer, A. Dubail, A. Anna Selvan, N. P. Vaucher, R. Platz, C. Hof, U. Kroll, J. Meier, P. Torres, H. Keppner, N. Wyrsh, M. Goetz, A. Shah, and K.-D. Ufert, "The "micromorph" solar cell: extending a-Si:H technology towards thin film crystalline silicon," in *Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (Washington DC), pp. 1053–1056, 1996.
- [109] E. Moulin, *Thin-Film Silicon Solar Cells with Integrated Metal Nanoparticles and Metal Nanostructures for an Enhanced Light Absorption*. PhD thesis, U. F. R. Sciences Fondamentales et Appliquées Laboratoire de Physique des Milieux Denses, 2009.
- [110] E. Yablonovitch and G. Cody, "Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 29, pp. 300–305, Feb. 1982.
- [111] E. Yablonovitch, "Photonic band-gap structures," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 10, p. 283, Feb. 1993.

- [112] T. Tiedje, E. Yablonovitch, G. D. Cody, and B. G. Brooks, "Limiting Efficiency of Silicon Solar Cells," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 31, no. 5, pp. 711–716, 1984.
- [113] H. W. Deckman, C. R. Wronski, H. Witzke, and E. Yablonovitch, "Optically enhanced amorphous silicon solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 42, no. 11, p. 968, 1983.
- [114] S. Michard, "Entwicklung und Herstellung von Siliziumschichten und Schichtsystemen zur Applikation in Dünnschicht-Solarzellen durch Einsatz eines innovativen Clustertool Depositionssystems," 2011.
- [115] H. Hartnagel, A. L. Dawar, and A. K. Jain, *Semiconducting transparent thin films*. Institute of Physics Publishing, 1995.
- [116] M. Schulte, *Streuverhalten von texturierten TCO-Substraten in Silizium-Dünnschicht-Solarzellen*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2009.
- [117] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [118] L. V. Azároff, *Elements of X-Ray Crystallography*. New-York: McGraw-Hill Book Company, 1968.
- [119] P. Scherrer, "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, vol. 2, pp. 98–100, 1918.
- [120] F. K. Shan, B. I. Kim, G. Liu, J. Y. Sohn, W. J. Lee, B. C. Shin, and Y. S. Yu, "Blueshift of near band edge emission in Mg doped ZnO thin films and aging," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 9, p. 4772, 2004.
- [121] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, vol. 45. Springer Series in Optical Sciences, 1998.
- [122] F. Ruske, *Magnetronspütern von hochleitfähigen ZnO:Al-Schichten für die Photovoltaik*. PhD thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2008.
- [123] Z. Pei, X. Zhang, G. Zhang, J. Gong, C. Sun, R. Huang, and L. Wen, "Transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 497, pp. 20–23, Feb. 2006.
- [124] D. Abou-Ras, T. Kirchartz, and U. Rau, *Advanced Characterization techniques for thin film Solar Cells*. Wiley-VCH Verlag, 2011.

- [125] F. Einsele, *Amorphe Siliziumoxidschichten zur Oberflächenpassivierung und Kontaktierung von Heterostruktur-Solarzellen aus amorphem und kristallinem Silizium*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2010.
- [126] W. Beyer, “Characterization of microstructure in amorphous and microcrystalline Si and related alloys by effusion of implanted helium,” *Physica Status Solidi (C)*, vol. 1, pp. 1144–1153, Mar. 2004.
- [127] B. Rech, T. Roschek, T. Repmann, J. Müller, R. Schmitz, and W. Appenzeller, “Microcrystalline silicon for large area thin film solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 427, pp. 157–165, 2003.
- [128] J. Metzdorf, “Calibration of solar cells. 1: The differential spectral responsivity method,” *Applied Optics*, vol. 26, no. 9, pp. 1701–1708, 1987.
- [129] Landolt-Börnstein, “Scientific Group Thermodata Europe (SGTE): Thermodynamic Properties of Compounds, Fe_2I_6 to GeI_4 ,” in *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry*, ch. 19A3, pp. 375–400, Springer-Verlag, 2000.
- [130] J. Hüpkens, B. Rech, S. Calnan, O. Kluth, U. Zastrow, H. Siekmann, and M. Wuttig, “Material study on reactively sputtered zinc oxide for thin film silicon solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 502, pp. 286–291, Apr. 2006.
- [131] H. Jia, T. Matsui, and M. Kondo, “Highly-transparent ZnO:Ga through rapid thermal annealing for low-bandgap solar cell application,” in *34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 000744–000747, Ieee, June 2009.
- [132] H. Jia and T. Matsui, “Enhanced infrared transmission of GZO film by rapid thermal annealing for Si thin film solar cells,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, pp. 111–116, 2012.
- [133] A. de Souza Gonçalves, S. Antonio Marques de Lima, M. Rosaly Davolos, S. Gutierrez Antônio, and C. de Oliveira Paiva-Santos, “The effects of ZnGa_2O_4 formation on structural and optical properties of ZnO:Ga powders,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, pp. 1330–1334, May 2006.
- [134] H. Serier, A. Demourgues, and M. Gaudon, “Investigation of Ga substitution in ZnO powder and opto-electronic properties,” *Inorganic chemistry*, vol. 49, pp. 6853–8, Aug. 2010.
- [135] M. Miyazaki, K. Sato, A. Mitsui, and H. Nishimura, “Properties of Ga-doped ZnO films,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 218, pp. 323–328, Sept. 1997.

- [136] B. Choi and H. I. S, "Optical and electrical properties of Ga₂O₃-doped ZnO films prepared by rf sputtering," *Thin solid films*, vol. 194, pp. 712–720, 1990.
- [137] T. Yamada, A. Miyake, S. Kishimoto, H. Makino, N. Yamamoto, and T. Yamamoto, "Effects of substrate temperature on crystallinity and electrical properties of Ga-doped ZnO films prepared on glass substrate by ion-plating method using DC arc discharge," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 973–976, Dec. 2007.
- [138] X. Bie, J. Lu, L. Gong, L. Lin, B. Zhao, and Z. Ye, "Transparent conductive ZnO:Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering at low temperature," *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 289–293, Oct. 2009.
- [139] B. H. Choi, H. B. Im, and J. S. Song, "Electrical Properties of Gallium-Doped Zinc Oxide Films Prepared by RF Sputtering," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, pp. 1347–1350, May 1990.
- [140] P. Song, M. Watanabe, M. Kon, A. Mitsui, and Y. Shigesato, "Electrical and optical properties of gallium-doped zinc oxide films deposited by dc magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 411, pp. 82–86, May 2002.
- [141] Q.-B. Ma, H.-P. He, Z.-Z. Ye, L.-P. Zhu, J.-Y. Huang, Y.-Z. Zhang, and B.-H. Zhao, "Effects of Mg doping on the properties of highly transparent conductive and near infrared reflective Zn_{1-x}Mg_xO:Ga films," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, pp. 525–529, Mar. 2008.
- [142] J. Liu, X. Zhao, L. Duan, H. Sun, X. Bai, C. Liu, and C. Changle, "Effect of annealing ambient on electrical and optical properties of Ga-doped Mg_xZn_{1-x}O films," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 17, pp. 6297–6301, 2012.
- [143] S. Siebentritt, "Alternative buffers for chalcopyrite solar cells," *Solar Energy*, vol. 77, pp. 767–775, Dec. 2004.
- [144] D. Hariskos, B. Fuchs, R. Menner, N. Naghavi, C. Hubert, D. Lincot, and M. Powalla, "The Zn(S,O,OH)/ZnMgO buffer in thin-film Cu(In,Ga)(Se,S)₂-based solar cells part II: Magnetron sputtering of the ZnMgO buffer layer for in-line co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 17, no. April, pp. 479–488, 2009.
- [145] T. Minemoto, T. Negami, S. Nishiwaki, and H. Takakura, "Preparation of Zn_{1-x}Mg_xO films by radio frequency magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 372, pp. 173–176, 2000.

- [146] M. Warzecha, "Strukturelle und optische Charakterisierung von ZnMgO-Schichten," 2008.
- [147] K. Ellmer and G. Vollweiler, "Electrical transport parameters of heavily-doped zinc oxide and zinc magnesium oxide single and multilayer films heteroepitaxially grown on oxide single crystals," *Thin Solid Films*, vol. 496, pp. 104–111, Feb. 2006.
- [148] B. Rech, O. Kluth, T. Repmann, T. Roschek, J. Springer, F. Finger, H. Stiebig, and H. Wagner, "New materials and deposition techniques for highly efficient silicon thin film solar cells," *Fuel and Energy Abstracts*, vol. 44, p. 308, Sept. 2003.
- [149] M. Mizubishi, Y. Gotoh, and A. Kunihiko, "Texture Morphology of $\text{SnO}_2\text{:F}$ Films and Cell Reflectance," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 27, pp. 2053–2061, 1988.
- [150] F. D'Heurle and J. M. E. Harper, "Note on the origin of intrinsic stresses in films deposited via evaporation and sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 171, pp. 81–92, 1989.
- [151] C. Davis, "A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment," *Thin Solid Films*, vol. 226, pp. 30–34, Apr. 1993.
- [152] S. Desgreniers, "High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters," *Physical Review B*, vol. 58, no. 21, pp. 102–105, 1998.
- [153] F. Decremps, J. Zhang, B. Li, and R. Liebermann, "Pressure-induced softening of shear modes in ZnO," *Physical Review B*, vol. 63, p. 224105, May 2001.
- [154] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, "Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 24, pp. L781–L784, Oct. 1985.
- [155] J. F. Chang, W. C. Lin, and M. H. Hon, "Effects of post-annealing on the structure and properties of Al-doped zinc oxide films," *Applied Surface Science*, vol. 183, pp. 18–25, 2001.
- [156] K. Ellmer and R. Mientus, "Carrier transport in polycrystalline ITO and ZnO:Al II: The influence of grain barriers and boundaries," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 5829–5835, July 2008.
- [157] J. Bardeen and W. Shockley, "Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals," *Physical review*, vol. 80, no. 1, pp. 72–80, 1950.

- [158] W. Beyer, U. Breuer, F. Hamelmann, J. Hüpkes, A. Stärk, H. Stiebig, and U. Zastrow, "Hydrogen diffusion in zinc oxide thin films," *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 1165, pp. 3–8, 2009.
- [159] M. Bender, "Dependence of oxygen flow on optical and electrical properties of DC-magnetron sputtered ITO films," *Thin Solid Films*, vol. 326, pp. 72–77, Aug. 1998.
- [160] W.-F. Wu and B.-S. Chiou, "Effect of oxygen concentration in the sputtering ambient on the microstructure, electrical and optical properties of radio-frequency magnetron-sputtered indium tin oxide films," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 11, pp. 196–202, 1996.
- [161] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Native point defects in ZnO," *Physical Review B*, vol. 76, pp. 1–22, Oct. 2007.
- [162] M. Wimmer, *Thermische Nachbehandlung von aluminiumdotiertem Zinkoxid und die Silizium/Zinkoxid-Grenzfläche*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2011.
- [163] M. Wimmer, F. Ruske, S. Scherf, and B. Rech, "Improving the electrical and optical properties of DC-sputtered ZnO:Al by thermal post deposition treatments," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 4203–4207, Apr. 2011.
- [164] J. Q. Hu, Q. Li, N. B. Wong, C. S. Lee, and S. T. Lee, "Synthesis of Uniform Hexagonal Prismatic ZnO Whiskers," *Chemistry of Materials*, no. 22, pp. 1216–1219, 2002.
- [165] A. van der Drift, "Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapor-deposited layers," *Phillips research reports*, vol. 6, pp. 267–288, 1967.
- [166] G. Carter, "Preferred orientation in thin film growth - the survival of the fastest model," *Vacuum*, vol. 56, pp. 87–93, 2000.
- [167] T. Nakamura, Y. Yamada, T. Kusumori, H. Minoura, and H. Muto, "Improvement in the crystallinity of ZnO thin films by introduction of a buffer layer," *Thin Solid Films*, vol. 411, pp. 60–64, May 2002.
- [168] Y. Hu, X. Diao, C. Wang, W. Hao, and T. Wang, "Effects of heat treatment on properties of ITO films prepared by rf magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 75, pp. 183–188, July 2004.
- [169] H. Morikawa and M. Fujita, "Crystallization and decrease in resistivity on heat treatment of amorphous indium tin oxide thin films prepared by dc magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 339, pp. 309–313, 1999.

Literaturverzeichnis

- [170] T. Minami, H. Sonohara, and T. Kakumu, “Physics of very thin IT0 conducting films with high transparency prepared by DC magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 270, pp. 37–42, 1995.
- [171] C.-H. Yang, S.-C. Lee, S.-C. Chen, and T.-C. Lin, “The effect of annealing treatment on microstructure and properties of indium tin oxides films,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 129, pp. 154–160, Apr. 2006.

Danksagung

Mein Dank an dieser Stelle gilt allen, die unterstützend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders möchte ich mich bedanken bei:

- Herrn Dr. Jürgen Hüpkens für das herausfordernde Thema, seine spürbare Forscherbegeisterung sowie die perfekte Balance von Betreuung und Freiraum im Forschungsalltag,
- Herrn Prof. Dr. Uwe Rau für die Betreuung und Begutachtung der Arbeit, sein großes Interesse an der Thematik und viele hilfreiche Anregungen sowie Diskussionen,
- Herrn Prof. Dr. Matthias Wuttig für sein Interesse an der Arbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens,
- Herrn Dr. Friedhelm Finger für sein Interesse an und die motivierende Unterstützung für meine Arbeit,
- den Kollegen Alain Doumit, Andreas Schmalen, Johannes Wolff, Konrad Dybek und Stephan Michard für die technologische Einweisung in die Cluster-Tool-Depositionsanlage sowie für die ständige Betreuung und Unterstützung bei technischen Problemen,
- den Kollegen Joseph Klomfaß, Oliver Thimm und Matthias Müller für den Aufbau, die Inbetriebnahme sowie die Betreuung des Temperofens, viel Zeit bei der Lösung technischer Probleme und letztendlich das Ausführen der Temperexperimente,
- den Kollegen Dr. Wolfhard Beyer, Dr. Florian Ruske, Dr. Mark Wimmer, Dr. Jorj I. Owen, Dr. Etienne Moulin, Uwe Zastrow, Paz Carreraz, Juraj Hotovy, Nicolas Sommer und Erik Schumann für viele interessante und fruchtbare Diskussionen insbesondere für das Verständnis der Effekte bei der Temperung von TCO-Schichten,
- Frau Wilma Dewald für das Verständnis und die Ausführung der chemischen Analyse von ZnO-Proben
- Herrn Andreas Mück für das Plasmaätzen der a-Si:H-Schutzschicht,
- Herrn Dr. Wolfhard Beyer und Frau Dorothea Lennartz für die Durchführung von Effusionsmessungen und anschließende Diskussionen,
- Herrn Dr. Dominik Wagner (geb. Köhl) für die Einweisung in die XRD-Anlage und die Hilfe bei der Interpretation von XRD-Messungen,

Literaturverzeichnis

- den Herren Hans-Peter Bochem, Alain Doumit und Frau Elke Brauweiler-Reuters für die Durchführung von SEM-Messungen,
- Herrn Daniel Weigand für die Deposition von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen an der großflächigen Depositionsanlage sowie Frau Simone Bugdol für die anschließende Charakterisierung dieser mit Hilfe der DSR-Messmethode,
- Herrn Markus Hülsbeck für die Raman-Messungen an $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen und das Verständnis dieser,
- Gabrielle Jost und Mengfei Wu für die ARS-Messungen und deren Interpretation,
- Dr. Sascha E. Pust und Dr. Jorj I. Owen für die technische Betreuung während der AFM-Messungen sowie Janine Worbs und Ting Guo für die Durchführung dieser,
- Wilfried Reetz, Carsten Grates und Janis Kroll für die Betreuung am Sonnensimulator,
- Den Kollegen David Wippler, Dr. Sascha E. Pust, Dr. Caroline Ullbrich, Jan-Phillip Becker, Florian Köhler, Dr. Etienne Moulin und Markus E. Ermes für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts,
- Andrea Mülheims für administrative Tätigkeiten,
- allen Kolleginnen und Kollegen am Institut IEK-5 und den Projektpartnern, die mir durch Rat und Tat zur Seite standen und dadurch ein angenehmes und erfolgreiches Arbeitsumfeld boten.

Schließlich möchte ich noch meinen Eltern, meinen Geschwistern und meinen Freunden besonderen Dank aussprechen, da sie mich auf meinem Weg durch die Promotion stets unterstützt haben.

Band / Volume 195

**Innovative Beschichtungs- und Charakterisierungsmethoden
für die nasschemische Herstellung von asymmetrischen
Gastrennmembranen auf Basis von SiO₂**

J. Hoffmann (2013), V, 152 pp

ISBN: 978-3-89336-917-1

Band / Volume 196

**Aerosol processes in the Planetary Boundary Layer:
High resolution Aerosol Mass Spectrometry on a Zeppelin NT Airship**

F. Rubach (2013), iii, 141 pp

ISBN: 978-3-89336-918-8

Band / Volume 197

**Institute of Energy and Climate Research
IEK-6: Nuclear Waste Management - Report 2011 / 2012
Material Science for Nuclear Waste Management**

M. Klinkenberg, S. Neumeier, D. Bosbach (Eds.) (2013), 195 pp

ISBN: 978-3-89336-980-1

Band / Volume 198

Material migration in tokamak plasmas with a three-dimensional boundary

R. Laengner (2013), vi, 140, XVII pp

ISBN: 978-3-89336-924-9

Band / Volume 199

**Improved characterization of river-aquifer interactions through data
assimilation with the Ensemble Kalman Filter**

W. Kurtz (2013), xxv, 125 pp

ISBN: 978-3-89336-925-6

Band / Volume 200

**Innovative SANEX process for trivalent actinides separation
from PUREX raffinate**

A. Sypula (2013), 220 pp

ISBN: 978-3-89336-927-0

Band / Volume 201

**Transport and deposition of functionalized multi-walled carbon nanotubes
in porous media**

D. Kasel (2013), 103 pp

ISBN: 978-3-89336-929-4

Band / Volume 202

Full-waveform inversion of surface ground penetrating radar data and coupled hydrogeophysical inversion for soil hydraulic property estimation

S. Busch (2013), 112 pp

ISBN: 978-3-89336-930-0

Band / Volume 203

**Politiksznarien für den Klimaschutz VI –
Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**

Advances in Systems Analysis 5

P. Hansen, S. Gores und F. Chr. Matthes (Hrsg.)

(2013), XX, 257 pp

ISBN: 978-3-89336-932-4

Band / Volume 204

**Effect of Composition, Microstructure and Component Thickness
on the Oxidation Behaviour of Laves Phase Strengthened Interconnect
Steel for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**

C. Asensio Jimenez (2014), 210 pp

ISBN: 978-3-89336-935-5

Band / Volume 205

**Airborne VOC measurements on board the Zeppelin NT during the
PEGASOS campaigns in 2012 deploying the improved Fast-GC-MSD
System**

J. Jäger (2014), VIII, 182 pp

ISBN: 978-3-89336-936-2

Band / Volume 206

**Pulvermetallurgische Funktionsbauteile aus NiTi- und NiTi-X
Legierungspulvern**

M. Bitzer (2014), III, 144 pp

ISBN: 978-3-89336-937-9

Band / Volume 207

**Zinkoxid: Einfluss von Dotierung und Legierungen auf elektro-optische
Eigenschaften, auf das Ätzverhalten und auf die Tempnachsbehandlung**

M. Warzecha (2014), 8, vii, 170 pp

ISBN: 978-3-89336-938-6

Weitere *Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich* unter
<http://www.wzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt/ Energy & Environment
Band/ Volume 207
ISBN 978-3-89336-938-6

