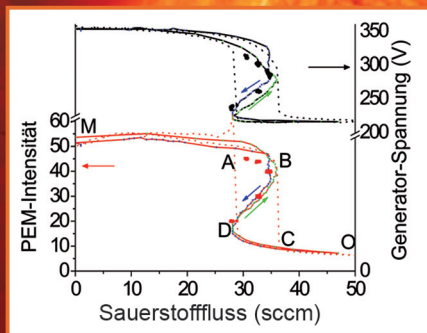


Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid- Schichten für Silizium-Dünnschicht- solarzellen

Jürgen Hüpkes



Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band / Volume 52

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Photovoltaik

Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid- Schichten für Silizium-Dünnschicht- solarzellen

Jürgen Hüpkes

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band / Volume 52

ISSN 1433-5522

ISBN 3-89336-435-8

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet
über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Herausgeber: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2006

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology Band / Volume 52

D 82 (Diss., RWTH Aachen, 2005)

ISSN 1433-5522
ISBN 3-89336-435-8

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.

Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid-Schichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxidschichten (ZnO:Al) mittels reaktiver Sputterdeposition. Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf dem Zusammenhang zwischen den Depositionsbedingungen und den elektrischen, optischen und strukturellen Schichteigenschaften, von denen die letztgenannten das Ätzverhalten und die resultierende Oberflächenmorphologie der ZnO:Al-Schichten maßgeblich beeinflussen. Ziel war die Entwicklung von ZnO:Al-Schichten mit optimalen optischen, elektrischen und lichtstreuenden Eigenschaften für Dünnschichtsolarzellen auf der Basis des amorphen (a-Si:H) und mikrokristallinen (μ c-Si:H) Siliziums mit einem industriell hoch-attraktiven Herstellungsverfahren.

Aufgrund des geringen Absorptionskoeffizienten von Silizium speziell für langwelliges Sonnenlicht werden zusätzliche Mechanismen benötigt, um die Absorption der dünnen Siliziumschichten zu erhöhen. Dies lässt sich durch raue, lichtstreuende Frontkontakte in Kombination mit einem hoch-reflektierenden Rückkontakt erreichen. Zunächst glatte, gesputterte ZnO:Al-Schichten werden in einem an die Deposition anschließenden, nasschemischen Ätzschritt aufgeraut. Die rauen Grenzflächen streuen das einfallende Licht, so dass es innerhalb der Siliziumschichten unter flachen Winkeln verläuft und zwischen Frontkontakt und Rückreflektor im Silizium bis zur vollständigen Absorption eingefangen bleibt (ideales Lighttrapping).

Zur Herstellung der ZnO:Al-Schichten wurde das reaktive Mittelfrequenz-Sputtern (MF) von metallischen Zn:Al-Targets in einer vertikalen Inline-Depositionsanlage eingesetzt. Zunächst wurden technologische Aspekte wie die Stabilisierung des Arbeitspunktes und der Einfluss der Substratbewegung während der dynamischen Deposition behandelt. Ein weiterer Teil beschäftigte sich mit der elektrischen und optischen Optimierung der ZnO:Al-Schichten durch eine Variation der Dotierkonzentration und der Depositionsbedingungen, wodurch spezifische Widerstände $\rho < 3 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ bei gleichzeitig hoher Transparenz von mehr als 80 % über den sichtbaren bis in den nahen infraroten Spektralbereich erzielt wurden. Durch eine Erhöhung des Depositionsdruckes, eine Absenkung der Substrattemperatur oder eine Verschiebung des Arbeitspunktes zum oxidischen Modus konnte die sich während des Ätzschrittes in verdünnter Salzsäure entwickelnde Oberflächenmorphologie von einer kraterförmigen zu einer granularen Struktur variiert werden. Über den Arbeitspunkt lässt sich zudem die Dichte der Ätzangriffspunkte und damit die Größe der Krater in einem weiten Bereich einstellen. In einer anschließenden Diskussion zum Ätzverhalten von polykristallinen ZnO:Al-Schichten in Säuren und Laugen wurden die verschiedenen Abhängigkeiten diskutiert und Parallelen zum Ätzverhalten von ZnO-Einkristallen gezogen.

Aus den vorliegenden Ergebnissen wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem optimierte ZnO:Al-Schichten mittels reaktivem MF-Sputtern für die Anwendung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen hergestellt werden können. Solche optimierte ZnO:Al-Schichten erzielten einen Anfangswirkungsgrad von 9,9 % in Solarzellen mit a-Si:H- bzw. 8,2 % mit μ c-Si:H-Absorberschichten. Die entsprechenden ZnO:Al-Frontkontakte wurden mit einer sehr hohen, dynamischen Depositionsrate von 100 nm·m/min gesputtert, welche einer statischen Rate von 400 nm/min entspricht. Ein erstes Solarmodul in der amorph/mikrokristallinen Tandemstruktur auf reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten erreichte einen anfänglichen Aperturwirkungsgrad von 9,7 % bei einer Aperturfläche von 64 cm².

Investigation of the reactive sputtering process for preparation of aluminum doped zinc oxide films for silicon thin film solar cells

This thesis addresses the development of aluminum doped zinc oxide (ZnO:Al) films by reactive sputter deposition. The study focuses on the relation between deposition conditions and the resulting electrical, optical and structural film properties. The structure of the ZnO:Al films strongly affects the surface morphology obtained after wet chemical etching. The technological goal was the design of ZnO:Al films with optimized surface texture and thus light scattering properties for the application as front contact in amorphous (a-Si:H) and microcrystalline (μ c-Si:H) based thin film solar cells.

The comparatively low absorption coefficient of silicon in the long wavelength range of the sun spectrum necessitates additional mechanisms to enhance light absorption within the silicon layers. This can be realized by a combination of rough, light scattering front contacts and highly-reflective rear contacts. Initially smooth, sputter deposited ZnO:Al films can be roughened by post-deposition wet-chemical etching. In the ideal case, these rough layers introduce almost completely diffuse transmission, and back reflector and front contact guide the light through the silicon layers until it is totally absorbed (ideal light trapping).

The ZnO:Al films were prepared by reactive mid-frequency (MF) sputtering from metallic Zn:Al targets in a vertical in-line deposition system. Initially, technological aspects like stabilization of the working point and the influence of substrate movement required for dynamic deposition were studied. Doping concentration and deposition conditions were varied to optimize the optical and electrical ZnO:Al properties, leading to resistivities $\rho < 3 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ and at the same time transmission values exceeding 80 % in the visible and near infrared spectrum. By increasing deposition pressure, decreasing substrate temperature or shifting the working point towards the oxide mode, the surface morphology after etching in diluted hydrochloric acid could be changed from crater-like to granular shapes. The working point during reactive sputtering enables the density of points of etch attack in post-deposition etching steps to be varied over a wide range. In subsequent discussion concerning the etching behavior of sputter deposited ZnO:Al films in acids and bases, known dependencies are identified and some analogies to the etching of ZnO single crystals are drawn.

Based on the experimental findings we developed an optimized high rate deposition process including post-deposition etching for surface textured ZnO:Al films. When applied as a front contact in solar cells, initial efficiencies of 9.9 % and 8.2 % were realized for single junction cells with a-Si:H and μ c-Si:H absorber layers, respectively. These ZnO:Al front contacts were sputtered at dynamic deposition rates of 100 nm-m/min which correspond to static deposition rates as high as 400 nm/min. For an a-Si:H/ μ c-Si:H tandem structure solar module, an initial aperture area efficiency of 9.7 % was obtained on 64 cm² aperture area.

Vorab-Veröffentlichungen

- HÜPKES, J., RECH, B., KLUTH, O., MÜLLER, J., SIEKMANN, H., AGASHE, C., BOCHEM, H.-P. und WUTTIG, M., 2003. Material Aspects of Reactively MF-Sputtered Zinc Oxide for TCO Application in Silicon Thin Film Solar Cells. In *MRS Spring Meeting Proceedings*, herausgegeben von Abelson, J. R., Ganguly, G., Matsumura, H., Robertson, J. und Schiff, E. A., Bd. 762. Materials Research Society Symposium, S. A7.11.
- HÜPKES, J., RECH, B., KLUTH, O., REPMANN, T., SEHRBROCK, B., MÜLLER, J., DRESE, R. und WUTTIG, M., 2004. Surface Textured MF-Sputtered ZnO Films for Microcrystalline Silicon Based Thin-Film Solar Cells. In *Technical Digest of the 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, Bd. I. Bangkok, Thailand, S. 379–380.
- HÜPKES, J., RECH, B., SEHRBROCK, B., OLIVER, K., MÜLLER, J., BOCHEM, H.-P. und WUTTIG, M., 2004. Development of Surface-Textured Zinc Oxide For Thin Film Solar Cells by High Rate Sputtering. In *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris*, Bd. II. S. 1415–1418.
- HÜPKES, J., RECH, B., CALNAN, S., KLUTH, O., ZASTROW, U., SIEKMANN, H. und WUTTIG, M., 2006. Material Study on Reactively Sputtered Zinc Oxide for Thin Film Silicon Solar Cells. *Thin Solid Films* **502**(1-2), 286–291.
- AGASHE, C., KLUTH, O., SCHÖPE, G., SIEKMANN, H., HÜPKES, J. und RECH, B., 2003. Optimization of the Electrical Properties of Magnetron Sputtered Aluminum-doped Zinc Oxide Films for Opto-electronic Applications. *Thin Solid Films* **442**, 167–172.
- AGASHE, C., KLUTH, O., HÜPKES, J., ZASTROW, U., RECH, B. und WUTTIG, M., 2004. Efforts to improve carrier mobility in radio frequency sputtered aluminum doped zinc oxide films. *Journal of Applied Physics* **95**(4), 1911–1917.
- KLUTH, O., SCHÖPE, G., HÜPKES, J., AGASHE, C., MÜLLER, J. und RECH, B., 2003. Modified Thornton Model for Magnetron Sputtered Zinc Oxide: Film Structure and Etching Behaviour. *Thin Solid Films* **442**, 80–85.
- RECH, B., HÜPKES, J., MÜLLER, J. und KLUTH, O., 2004. Transparente und leitfähige Oxidschicht, Herstellung sowie Verwendung derselben in einer Dünnschichtsolarzelle. Deutsches Patent, DE102004003760A1, Offenlegungstag: 18.08.2005.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische und technologische Grundlagen	5
2.1	Transparente und leitfähige Oxide (TCOs)	5
2.1.1	Beispiele für TCOs und deren Anwendung	5
2.2	Zinkoxid	6
2.2.1	Kristallstruktur	6
2.2.2	Elektrische Eigenschaften	7
2.2.3	Optische Eigenschaften	11
2.3	Herstellung der ZnO:Al-Schichten	14
2.3.1	Der DC-Magnetron-Sputterprozess	15
2.3.2	RF-Anregung	17
2.3.3	Reaktives Sputtern von Zinkoxid	18
2.3.4	Mittelfrequenz (MF)-Anregung	21
2.3.5	Statische und dynamische Beschichtung	22
2.4	Wachstum gesputterter Schichten	24
2.4.1	Struktur-Zonen-Modell	24
2.4.2	Wachstum verschiedener Metalloxide	27
2.4.3	Wachstum von Zinkoxid	27
2.4.4	Verspannungen der Schichten	29
2.5	Ätzen von Zinkoxid	30
2.5.1	Ätzverhalten von ZnO-Einkristallen	32
2.5.2	Ätzverhalten von polykristallinen ZnO:Al-Schichten	32
2.6	Solarzellen	33
2.6.1	Silizium-Dünnschichtsolarzellen	34
2.6.2	ZnO:Al als TCO-Material für Dünnschichtsolarzellen aus Silizium	37
2.6.3	Charakteristische Größen einer Solarzelle	38
2.6.4	μ c-Si:H-Solarzellen auf oberflächen-texturierten ZnO:Al-Schichten	40
3	Experimentelles	43
3.1	Herstellung der Schichten und Schichtsysteme	43
3.1.1	Inline-Sputteranlage	43
3.1.2	Vorgehen beim Sputtern einer ZnO:Al-Schicht	45

3.1.3	Homogenität des reaktiven, dynamischen Sputterprozesses	46
3.1.4	Ätzverfahren	47
3.1.5	Herstellung der Solarzellen	48
3.2	Charakterisierung	49
3.2.1	Schichtdickenmessung	50
3.2.2	Bestimmung der elektrischen Eigenschaften	50
3.2.3	Optische Charakterisierung	53
3.2.4	Röntgenbeugung	55
3.2.5	Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)	59
3.2.6	Chemische Analyse	59
3.2.7	Charakterisierung der Solarzellen	61
4	Hoch leitfähige und hoch transparente ZnO:Al-Schichten mit hoher Depositionsrate	63
4.1	Stabilisierung des reaktiven Sputterprozesses	63
4.2	Depositionsraten	67
4.2.1	Einfluss des Arbeitspunktes	67
4.2.2	Einfluss der Substrattemperatur	68
4.2.3	Einfluss des Depositionsdruckes	69
4.2.4	Zusammenfassung der Depositionsraten	70
4.3	Homogenität beim reaktiven, dynamischen Sputtern	71
4.4	Einfluss des Aluminiumgehaltes auf die ZnO:Al-Schicht-Eigenschaften	74
4.4.1	Einfluss der Depositionsparameter	75
4.4.2	Elektrische Eigenschaften	79
4.4.3	Optische Eigenschaften	80
4.4.4	Strukturelle Eigenschaften	84
4.4.5	Diskussion	85
4.5	Zusammenfassung	89
5	Einfluss der Depositionsbedingungen auf die ZnO:Al-Schicht-Eigenschaften	91
5.1	Statische und dynamische Beschichtung	91
5.1.1	Örtlich aufgelöste Wachstumsrate	93
5.1.2	Elektrische Eigenschaften	93
5.1.3	Strukturelle Eigenschaften	94
5.1.4	Ätzverhalten von statisch und dynamisch gesputterten ZnO:Al-Schichten	95
5.1.5	Variation der Depositionsbedingungen	97
5.1.6	Diskussion	98
5.2	Einfluss von Depositionsdruck und Substrattemperatur	101
5.2.1	Elektrische Eigenschaften	101
5.2.2	Optische Eigenschaften	103
5.2.3	Strukturelle Eigenschaften	104
5.2.4	Ätzverhalten	105
5.2.5	Diskussion	107

5.3	Arbeitspunkt	110
5.3.1	Elektrische Eigenschaften	111
5.3.2	Optische Eigenschaften	112
5.3.3	Schichtdickenabhängigkeit	113
5.3.4	Strukturelle Eigenschaften	115
5.3.5	Ätzverhalten	116
5.3.6	Optische Eigenschaften der geätzten ZnO:Al-Schichten	119
5.3.7	Diskussion	121
5.4	Zusammenfassende Diskussion	123
5.4.1	Zusammenfassung	123
5.4.2	Statische Deposition	125
5.4.3	Verspannungen in den ZnO:Al-Schichten	126
6	Ätzverhalten von Zinkoxid	129
6.1	Ätzverhalten von polykristallinen ZnO:Al-Schichten	129
6.2	Ätzverhalten von ZnO-Einkristallen	131
6.3	Diskussion	133
6.4	Zusammenfassung	134
7	Solarzellen	137
7.1	Solarzellen als Charakterisierungswerkzeug	137
7.1.1	Solarzellen auf ZnO:Al-Schichten der Gruppen A–C	138
7.1.2	Solarzellen auf ZnO:Al-Schichten der Arbeitspunktserie	139
7.2	Optimierung der ZnO:Al-Schichten für die Solarzellen	142
7.3	Beste Solarzellen auf MF-gesputterten ZnO:Al-Schichten	143
7.4	Solarmodule auf MF-gesputterten ZnO:Al-Schichten	144
7.5	Diskussion	145
8	Zusammenfassung und Ausblick	149
	Literaturverzeichnis	154

Abbildungsverzeichnis

2.1	Wurtzitstruktur von ZnO und kristallographische Bezeichnungen	7
2.2	Optische Eigenschaften von ZnO:Al	11
2.3	Band-Bandübergänge im entarteten Halbleiter	12
2.4	Schematische Darstellung des Sputterprozesses	15
2.5	Hysterese des reaktiven Sputterprozesses	19
2.6	Schematische Darstellung der MF-Doppelkathode	22
2.7	Wachstumsbestimmende Vorgänge in der Nähe der Substratoberfläche	24
2.8	Wachstumsmodell für gesputterte Metallschichten	26
2.9	Strukturzonen und Ätzverhalten von RF-gesputterten ZnO:Al-Schichten	28
2.10	Aufbau und Bandstruktur einer Silizium-Dünnschichtsolarzelle in der pin-Struktur	34
2.11	Absorptionskoeffizienten von Silizium und Zinkoxid	36
2.12	Hell- und Dunkelkennlinie mit einigen Kenngrößen einer Solarzelle	38
2.13	REM-Oberflächenaufnahmen von gesputterten und geätzten ZnO:Al-Schichten .	40
2.14	Quantenwirkungsgrad von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf RF-gesputterten ZnO:Al-Schichten	41
3.1	Schematische Darstellung der Inline-Sputteranlage	44
3.2	Messanordnung für die Zwei-Punkt-Methode	51
3.3	Messanordnung für die Vier-Punkt-Methode	52
3.4	XRD- $\theta/2\theta$ -Scan einer typischen ZnO:Al-Schicht und einer ZnO-Pulverprobe . .	56
3.5	XRD-Polfiguren einer gesputterten ZnO:Al-Schicht	57
4.1	Hysterese und Stabilisierung des reaktiven Sputterprozesses mittels PEM	64
4.2	Hysterese des Sauerstoff-Partialdruckes	66
4.3	Depositionsrates an verschiedenen Arbeitspunkten	67
4.4	Depositionsrates als Funktion der Substrattemperatur	69
4.5	Depositionsrates als Funktion des Depositionsdruckes	70
4.6	Homogenität einer dynamisch MF-gesputterten ZnO:Al-Schicht	71
4.7	Verlauf der Generatorspannung beim Substrattransport	73
4.8	C_{Al} in den ZnO:Al-Schichten als Funktion der Aluminiumkonzentration im Target	75
4.9	C_{Al} in den ZnO:Al-Schichten als Funktion der Substrattemperatur	76
4.10	C_{Al} in den ZnO:Al-Schichten als Funktion des Depositionsdruckes	77

4.11 Ladungsträger- und Aluminiumkonzentration in den ZnO:Al-Schichten als Funktion der PEM-Intensität	78
4.12 Tiefenprofile der Aluminiumkonzentration in den ZnO:Al-Schichten	79
4.13 Aluminiumkonzentration eines Statikabdruckes an verschiedenen Positionen . . .	80
4.14 Elektrische Eigenschaften als Funktion der Substrattemperatur	81
4.15 Elektrische Eigenschaften als Funktion der Aluminiumkonzentration	82
4.16 Spektrale Transmission in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration	83
4.17 Position und Halbwertsbreite des XRD-(002)-Peaks als Funktion des Aluminiumgehaltes	84
4.18 C_{Al} als Funktion der Depositionsrate	85
5.1 Laterale Variation der Eigenschaften einer statisch deponierten Schicht	93
5.2 Strukturelle Eigenschaften einer statisch deponierten ZnO:Al-Schicht	94
5.3 Laterale Variation der Ätzrate einer statisch deponierten Schicht	95
5.4 REM-Oberflächenaufnahmen eines Statikabdruckes nach dem Ätzen	96
5.5 REM-Oberflächenaufnahmen dynamisch abgeschiedener Schichten nach dem Ätzen	97
5.6 Druck- und Temperaturabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften	102
5.7 Druck- und Temperaturabhängigkeit der spektralen Transmission	103
5.8 Druckabhängigkeit der strukturellen Eigenschaften	104
5.9 Ätzrate als Funktion des Depositionsdruckes	105
5.10 REM-Oberflächenaufnahmen von geätzten und bei unterschiedlichen Depositionsdrücken und Substrattemperaturen abgeschiedenen ZnO:Al-Schichten	106
5.11 Druckabhängigkeit des Ätzverhaltens	106
5.12 Zusammenstellung der Schichteigenschaften in Abhängigkeit von Depositionsdruck und Substrattemperatur	109
5.13 Elektrischen Eigenschaften als Funktion der PEM-Intensität	111
5.14 Arbeitspunktabhängigkeit der spektralen Transmission	112
5.15 Elektrische Eigenschaften in Abhängigkeit von Schichtdicke und Arbeitspunkt .	114
5.16 Arbeitspunktabhängigkeit der strukturellen Eigenschaften	115
5.17 Schichtdickenabhängigkeit der strukturellen Eigenschaften	116
5.18 Ätzrate als Funktion der PEM-Intensität	117
5.19 Arbeitspunktabhängigkeit des Ätzverhaltens in HCl	117
5.20 Arbeitspunktabhängigkeit des Ätzverhaltens in verschiedenen Ätzprozessen . . .	118
5.21 Arbeitspunktabhängigkeit der optischen Eigenschaften geätzter ZnO:Al-Schichten	119
5.22 Haze der geätzten ZnO:Al-Schichten als Funktion der PEM-Intensität	120
6.1 REM-Oberflächenaufnahmen einer in KOH geätzten ZnO:Al-Schicht	130
6.2 REM-Oberflächenaufnahmen von geätzten ZnO-Einkristallen	132
7.1 Kenngrößen von Solarzellen auf ZnO:Al-Schichten einer Arbeitspunktserie . . .	140
7.2 Spektrale Quantenwirkungsgrade von μc -Si:H-Solarzellen	141
7.3 Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarmodulen	145

Tabellenverzeichnis

2.1	Dampfdruck von Zink für verschiedene Temperaturen	37
4.1	Elektrische Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration	81
5.1	Eigenschaften einer statisch gesputterten ZnO:Al-Schicht	92
5.2	Depositionsparameter und Eigenschaften der in Abb. 5.7 dargestellten Schichten	103
5.3	Eigenschaften einer Arbeitspunktserie	113
7.1	Kenngößen von a-Si:H-Solarzellen auf ZnO:Al-Schichten der Druck- und Temperaturvariation	138
7.2	Kenngößen der besten Solarzellen auf reaktiv MF-gesputterten ZnO:Al-Schichten	143

Abkürzungen

Kürzel	Bedeutung
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
AM1,5	Sonnenspektrum nach Durchlaufen von 1,5 Erdatmosphären (siehe S. 61)
a-Si:H	Amorphes hydrogenisiertes Silizium
at%	Atomprozent
DC	Gleichstrom
(hkl)	Millerindizes der Kristallebenen und der zugehörigen XRD-Peaks
FWHM	Halbwertsbreite (full width at half maximum)
FZJ	Forschungszentrum Jülich GmbH in der Helmholtz-Gemeinschaft
IPV	Institut für Photovoltaik
μc-Si:H	Mikrokristallines hydrogenisiertes Silizium
MF	Mittelfrequenz (hier 40 kHz)
NIR	Nahes Infrarot (hier in der Bedeutung 800-1100 nm)
O ₂	Sauerstoff
PECVD	Plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung
PEM	Plasma-Emission-Monitor oder normierte Plasma-Emissions-Intensität
<i>QE</i>	Quantenwirkungsgrad (quantum efficiency)
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
RF	Radiofrequenz (13,56 MHz)
Si	Silizium
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SnO ₂	Zinndioxid
TCO	Transparentes, leitfähiges Metalloxid (Transparent Conductive Oxide)
UV	Ultravioletter Spektralbereich
VIS	Sichtbarer Spektralbereich (400-800 nm)
XRD	Röntgenbeugung
Zn	Zink
Zn:Al	Zink-Aluminium-Legierung
ZnO	Zinkoxid
ZnO:Al	Aluminiumdotiertes Zinkoxid

Formelzeichen	Bedeutung
α_h	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
Δ	Halbwertsbreite
ϵ_0	Dielektrische Feldkonstante
ϵ_{xy}	Dehnung
η	Wirkungsgrad
λ	Wellenlänge
ν	Poisson-Verhältnis
ρ	Spezifischer Widerstand
σ	Mechanische Spannung
Θ	Einfallswinkel des Röntgenstrahls
A	Absorption
$\vec{B}$	Magnetfeld
d	Schichtdicke oder Target-Substratabstand
e	Elementarladung
$\vec{E}$	Elektrisches Feld
E_F	Fermi-Energie
E_g	Bandlückenenergie
ΔE_{BM}	Burstein-Moss-Verschiebung der optischen Bandlücke
FF	Füllfaktor
H	Haze
$h, \hbar$	Planksche Konstante
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte
m_e	Ruhemasse des Elektrons
m_e^*	Effektive Masse der Elektronen im Leitungsband
m_h^*	Effektive Masse der Löcher im Valenzband
n	Ladungsträgerkonzentration
P	Entladungsleistung
$(pd)_0$	Parameter des KS-Modells (siehe S. 16)
p_{Dep}	Depositionsdruck
p_{O_2}	Sauerstoff-Partialdruck
R	Widerstand
R_0	Parameter des KS-Modells (siehe S. 16)
$R_{\square}$	Flächenwiderstand
T_{tot}	Totale Reflexion
R_{Dep}	Depositionsrate
T_{tot} / T_{diff}	Totale / diffuse Transmission
T_S	Substrattemperatur
v	Geschwindigkeit
V_{OC}	Leerlaufspannung

Kapitel 1

Einleitung

Seit der ersten Veröffentlichung über transparente und gleichzeitig leitfähige Schichten auf der Basis von Metalloxiden, kurz TCO (Transparent Conductive Oxide), von Bädeker (1907) hat sich ein breites Anwendungsspektrum für diese Schichten entwickelt. Neben der Lastverteilung durch Antistatik-, Antireflex- oder Wärmedämm-Beschichtungen werden sie auch als transparente Kontaktschichten für optoelektronische Bauelemente verwendet. Dazu gehört neben der Verwendung in Flachbildschirmen insbesondere auch der Einsatz in Dünnschichtsolarzellen. Je nach Solarzellentyp finden als transparente Elektroden hauptsächlich zinndotiertes Indiumoxid ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, kurz ITO), Zinndioxid (SnO_2) oder Zinkoxid (ZnO) Verwendung, die mit unterschiedlichen Verfahren hergestellt werden können. Typische Verfahren sind die Sprühpyrolyse, die chemische Gasphasenabscheidung und das reaktive oder nicht-reaktive Magnetronspputtern.

Das Institut für Photovoltaik (IPV) am Forschungszentrum Jülich (FZJ) beschäftigt sich im Schwerpunkt mit der Entwicklung von Dünnschichtsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium, das durch plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) oder Hot-Wire-CVD hergestellt wird. Aufgrund des geringen Absorptionskoeffizienten von Silizium speziell für langwelliges Sonnenlicht sind zusätzliche Mechanismen zur Verstärkung der Absorption in den dünnen Siliziumschichten notwendig. Dazu wird in Silizium-Dünnschichtsolarzellen meist eine raue Oberfläche des TCO-Frontkontaktes, die das Licht effektiv streut, und ein hochreflektierender Rückkontakt eingesetzt. Das Licht wird so in den Siliziumschichten eingefangen (Lighttrapping). Dabei durchläuft das Licht möglichst oft die Absorberschicht, wodurch die effektive Weglänge des Lichtes im Silizium verlängert und damit die Absorption insbesondere des langwelligen Sonnenlichtes verstärkt wird. Zusätzlich führt die Rauigkeit im Nano- bis Mikrometerbereich im gesamten Sonnenspektrum zu einer Brechungsindexanpassung zwischen TCO und Silizium, so dass Reflexionsverluste reduziert werden.

Kommerziell verfügbares, TCO-beschichtetes Glas ist derzeit nur von minderer Qualität be-

züglich Leitfähigkeit, Transparenz und Oberflächenstruktur oder aber nur zu recht hohen Kosten erhältlich. Die Bereitstellung hochwertiger TCO-beschichteter Glassubstrate ist bei Silizium-Dünnschichtsolarzellen für die Realisierung höherer Wirkungsgrade und niedrigerer Produktionskosten wichtig und damit auch entscheidend für den zukünftigen, kommerziellen Erfolg dieser Technologie. Es besteht demnach ein hoher Bedarf an der Entwicklung von hochwertigen TCO/Glas-Substraten, die speziell für die Anwendung in Silizium-Solarmodulen optimiert sind. Als Alternative zu dem bisher verwendeten SnO_2 wird intensiv an oberflächentexturierten Zinkoxidschichten geforscht. Zinkoxid besitzt eine höhere Transparenz und erweist sich im Gegensatz zum SnO_2 als weitgehend unempfindlich gegenüber wasserstoffhaltigen Plasmen [Minami et al. (1989)], welche zur Präparation der Siliziumschichten mittels PECVD eingesetzt werden. Verschiedene Forschergruppen haben Zinkoxid mit unterschiedlichen Herstellungsprozessen, Dotierstoffen und Dotierkonzentrationen präpariert, um hohe optische Transparenz und einen gleichzeitig geringen Widerstand zu erreichen (siehe z.B. Minami et al. (1985), Brett und Parsons (1986), van den Berg et al. (1993), Groenen et al. (2001), Nunes et al. (2002)).

Oberflächentexturierte Zinkoxidschichten können unter anderem mittels chemischer Gasphasenabscheidung direkt gewachsen werden. Am IPV konzentriert man sich auf Aluminium-dotiertes Zinkoxid (ZnO:Al), welches durch Magnetronspütern, einem in der Industrie weit verbreiteten Verfahren, auf Glassubstrate deponiert wird. Die gesputterten und zunächst glatten ZnO:Al -Schichten lassen sich bei geeigneter Wahl der Herstellungsparameter durch einen einfachen, nasschemischen Ätzprozess aufrauen, um lichtstreuende Oberflächen zu erhalten. Am IPV wurden die oberflächentexturierten ZnO:Al -Schichten zuerst von Löffel et al. (1997) entwickelt und in weiteren Arbeiten intensiv untersucht. Unabhängig zu diesen Arbeiten hat Anna Selvan (1998) am Institute of Microtechnology (IMT) der Universität Neuchâtel, Schweiz in seiner Dissertation teilweise ebenfalls an oberflächentexturierten ZnO -Schichten gearbeitet. Das IMT hat sich in weiteren Arbeiten allerdings auf die Entwicklung von rauen ZnO -Schichten mittels CVD-Verfahren konzentriert [Faÿ et al. (2000, 2004)].

Der Ansatz des Sputterns und Ätzens ist für die ZnO:Al -Schichten sehr erfolgreich, die in einem nicht-reaktiven Radiofrequenz (RF)-Sputterprozess von keramischen $\text{ZnO:Al}_2\text{O}_3$ -Targets hergestellt wurden [Rech et al. (2003)]. In einem ersten Schritt der Aufskalierung konnten bereits exzellente amorph/mikrokristalline Solarmodule der Größe $30 \times 30 \text{ cm}^2$ mit einem Wirkungsgrad von 10,8 % realisiert werden. Für eine industrielle Umsetzung des ZnO:Al -Herstellungsprozesses in eine kostengünstige Produktion eignet sich der relativ langsame RF-Sputterprozess von keramischen Targets jedoch nicht. Als Alternative bietet sich der reaktive Sputterprozess von kostengünstigen metallischen Targets an, mit dem hoch leitfähige und hoch transparente ZnO:Al -Schichten mit hoher Depositionsrate demonstriert wurden [Szyzka (1999a)].

In einem vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) geförderten Projekt wird die Übertragung des Sputterns und Ätzens auf den reaktiven Hochratenprozess in einer industrienahen Sputteranlage am Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik, Braunschweig bearbeitet. Erste Ergebnisse zeigten die prinzipielle Übertragbarkeit [Müller et al. (2001)], offenbarten jedoch einen grundlegenden Forschungsbedarf, da der reaktive Hochratensputterprozess mit bewegtem Substrat neue Fragestellung zum komplexen Zusammenhang zwischen Herstellungsbedingungen und Schichteigenschaften aufwirft. Dazu gehören die Einflüsse der Sputtergraben und des Sauerstoffs, sowie die Bewegung des Substrates relativ zur Kathode. Weiterhin ist die Transparenz der TCO-Frontkontakte im nahen infraroten Spektralbereich wichtig für den Einsatz in Solarzellen mit einer Absorberschicht aus mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$). Mikrokristallines Silizium ist analog zum kristallinen Silizium ein indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke von $E_g \approx 1,1$ eV. Mit dieser Bandlücke kann in $\mu\text{c-Si:H}$ auch das langwellige Licht bis zu einer Wellenlänge von ca. 1100 nm zur Generation von Ladungsträgerpaaren ausgenutzt werden. Für die TCO-Fensterschicht ergibt sich daraus die Anforderung einer hohen Transparenz im Wellenlängenbereich 400–1100 nm und der gleichzeitig hohen Leitfähigkeit. Das kann nur durch eine hohe Elektronenbeweglichkeit erzielt werden, so dass eine Untersuchung der Rolle der Aluminiumdotierung in den ZnO:Al-Schichten erforderlich ist. Eine Erhöhung der Substrattemperatur, wie sie für RF-gesputterte ZnO:Al-Schichten mit reduziertem Aluminiumgehalt als notwendig erachtet wird [Agashe et al. (2004)], war für einen reaktiven Prozess eher kritisch zu bewerten [Szyszka et al. (2003)]. In einem reaktiven Sputterprozess trägt ein Teil des Zinks bei einer Substrattemperatur $T_S > 150$ °C aufgrund seines hohen Dampfdruckes nicht zum Schichtwachstum bei und führt zu Kontamination und einer möglichen Schädigung der Depositionsanlage. In dieser Arbeit werden die Kritikpunkte der zu geringen Depositionsrate und der Kontamination der Depositionsanlage, ausgeräumt. Eine weitere Fragestellung bezieht sich auf das Ätzverhalten der reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten. Diese entwickeln während des Ätzschrittes in Salzsäure deutlich andere Oberflächenmorphologien als die am IPV verwendeten, optimierten, RF-gesputterten ZnO:Al-Schichten [Müller et al. (2003)]. Zum Ätzverhalten von ZnO:Al wurden bereits einige empirische Studien durchgeführt. In vielen Fällen werden nach dem Ätzschritt kraterförmige Strukturen beobachtet, die sich in Größe, Dichte und Form unterscheiden. Kluth et al. (2003) stellten ein phänomenologisches Modell vor, das das Ätzverhalten in Abhängigkeit von den Depositionsparametern Sputterdruck und Substrattemperatur für RF-gesputterte ZnO:Al-Schichten beschreibt. Spätere Ergebnisse zeigten, dass ähnliche Oberflächenstrukturen auf geätzten ZnO:Al-Schichten auch für andere Herstellungsbedingungen beobachtet werden. Als exakte Beschreibung hat das Modell jedoch nur für den speziellen, untersuchten Sputterprozess seine Gültigkeit. Ein vollständiges, mikroskopisches Verständnis des Ätzverhaltens konnte bisher

nicht erarbeitet werden. Beispielsweise ist die mikroskopische Ursache der Kraterentstehung nicht bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die materialwissenschaftliche Untersuchung des reaktiven, dynamischen MF-Sputterprozesses zur Herstellung von ZnO:Al-Schichten. Dazu werden die elektrischen, optischen und strukturellen Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten charakterisiert. Ein Schwerpunkt der Dissertation liegt im Hinblick auf die Anwendung als Frontkontakt in Silizium-Dünnschichtsolarzellen auf der Untersuchung der Oberflächenmorphologien, die sich während eines nasschemischen Ätzschrittes entwickeln. Neben den systematischen Studien zum Ätzverhalten der reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten wird das Ätzen von Zinkoxid von verschiedenen Seiten beleuchtet. Dazu werden verschiedene Ätzprozesse sowie das Ätzverhalten von ZnO-Einkristallen und polykristallinen ZnO:Al-Schichten gegenüber gestellt und deren Zusammenhänge diskutiert.

Ziel der systematischen Studien zum reaktiven Sputtern von ZnO:Al-Schichten ist die Erarbeitung eines detaillierten, materialwissenschaftlichen Verständnisses, um darauf aufbauend die Schichteigenschaften und insbesondere das Ätzverhalten durch die Bedingungen bei der Schichtherstellung zu steuern. Das technologische Ziel war die Entwicklung optimierter Frontkontakte mit einem Hochraten-Sputterprozess von kostengünstigen metallischen Targets für die Anwendung in Dünnschichtsolarzellen und -module auf der Basis des mikrokristallinen Siliziums.

Die Arbeit ist in folgender Weise gegliedert: Nach der Einleitung werden im Kapitel 2 die physikalischen und technologischen Grundlagen zum Zinkoxid, zu dessen Herstellungsprozessen und Wachstum, sowie die Rolle der ZnO:Al-Frontkontakte für die Silizium-Dünnschichtsolarzelle vorgestellt. Daran anschließend werden in Kapitel 3 die verwendeten Depositionsanlagen, Ätzprozesse und Charakterisierungsmethoden beschrieben. Die experimentellen Ergebnisse sind in zwei Teile gegliedert. Kapitel 4 enthält einige technologische Aspekte der ZnO:Al-Deposition, wie die Prozessstabilisierung und die erreichbaren Depositionsraten, sowie systematische Studien zur Rolle des Aluminiumgehaltes in den reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten. Im darauf folgenden Kapitel 5 findet man die Untersuchungen zum Einfluss der Depositionsparameter auf die Schichteigenschaften und das Ätzverhalten. Die Oberflächenstrukturen von Zinkoxid-Einkristallen oder polykristallinen Schichten nach verschiedenen Ätzprozessen werden in Kapitel 6 diskutiert. Kapitel 7 beschreibt die Eigenschaften der Solarzellen, in denen die gesputterten und nasschemisch texturierten ZnO:Al-Schichten als Frontkontakte eingesetzt sind. Den Abschluss der Arbeit bildet Kapitel 8, das die Ergebnisse noch einmal kurz zusammenfasst.

Kapitel 2

Physikalische und technologische Grundlagen

In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über die physikalischen und technologischen Grundlagen von transparenten, leitfähigen Metalloxidschichten (TCO) und deren Anwendung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen gegeben. Im ersten Abschnitt geht es um allgemeine Eigenschaften von dünnen TCO-Schichten. Den Schwerpunkt dieses Kapitels bilden die Eigenschaften und die Herstellung des in dieser Arbeit untersuchten, aluminiumdotierten Zinkoxids (ZnO:Al). Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird auf den Aufbau und die Funktionsweise von Silizium-Dünnschichtsolarzellen und die Anforderungen an TCOs als deren Frontkontakte eingegangen.

2.1 Transparente und leitfähige Oxide (TCOs)

TCOs sind halbleitende Materialien, die stark unterschiedliche elektrische Eigenschaften zwischen isolierend und aufgrund von Dotierung nahezu metallisch leitfähig aufweisen können. Durch ihre große Bandlücke sind sie im sichtbaren Spektralbereich transparent. Einen Überblick über die Eigenschaften von verschiedenen undotierten und dotierten transparenten und leitfähigen Metalloxiden geben die Übersichtsartikel von Chopra et al. (1983), Manifacier et al. (1981), Vossen (1976) und im MRS-Bulletin (2000) sowie die Arbeiten von Hartnagel et al. (1995) und Pearton et al. (2005).

2.1.1 Beispiele für TCOs und deren Anwendung

Die Voraussetzung für ein transparentes und gleichzeitig leitfähiges Material ist eine große Bandlücke, ein einzelnes Band aus s-Orbitalen, die stark überlappen, und eine möglichst kleine effek-

tive Masse der Leitungsband-Elektronen [Freeman et al. (2000), Gordon (2000)]. Diese Kriterien werden zum Beispiel von den Oxiden der Metalle Zink, Cadmium, Indium und Zinn erfüllt. In den letzten Jahren wurden in der Literatur auch ternäre Oxide wie Cadmiumstannat (CdSn_2O_4) oder Zinkstannat (ZnSn_2O_4) als interessante Materialien hervorgehoben.

Seit der ersten Veröffentlichung über transparente und gleichzeitig leitfähige Schichten auf der Basis von Metalloxiden [Bädeker (1907)] hat sich ein breites Anwendungsspektrum für diese Materialien entwickelt. Neben der Lastverteilung durch Antistatik-, Antireflex- oder Wärmedämm-Beschichtungen werden sie auch als transparente Kontaktschichten für optoelektronische Bauelemente verwendet. Dazu gehören neben Flachbildschirmen und Photodetektoren insbesondere Dünnschichtsolarzellen.

In Solarzellen kommen hauptsächlich Zinkoxid (ZnO) für Kupfer-Indium(-Gallium)-Sulfid- oder -Selenid-Solarzellen (CIS oder CIGS) und Zinndioxid (SnO_2) für amorphe Siliziumsolarzellen zum Einsatz. Die Solarzellen enthalten TCO-Schichten als transparente Frontkontakte oder als spezielle Zwischenschichten, die beispielsweise die Reflektivität des Rückkontaktes verbessern. Seit einigen Jahren wird daran gearbeitet, das oft fluordotierte Zinndioxid ($\text{SnO}_2\text{:F}$) in Dünnschichtsolarzellen auf der Basis des amorphen Siliziums durch Zinkoxid zu ersetzen [van den Berg et al. (1993), Löffel et al. (1997), Rech et al. (1997), Kluth et al. (1997), Anna Selvan (1998), Müller et al. (2001), Fay et al. (2004)].

2.2 Zinkoxid

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung des TCO-Materials Zinkoxid, dessen physikalischen Eigenschaften im Folgenden vorgestellt werden. Viele Details zu den Eigenschaften von Zinkoxid geben die Überblicksarbeiten von Pearton et al. (2005), Hirschwald (1981) und Hartnagel et al. (1995) sowie, speziell für die elektronischen Eigenschaften, die Arbeit von Ellmer (2001).

2.2.1 Kristallstruktur

Zinkoxid kristallisiert in der Wurtzitstruktur, bei der die beiden beteiligten Atomsorten jeweils vierfach koordiniert sind. Abb. 2.1 zeigt die aus zwei überlagerten Hexagonalgittern bestehende Kristallstruktur. Die c-Achse ist die Symmetrieachse des hexagonalen Gitters. Beide Valenzelektronen des Zinks sind in einer Atombindung mit 50–60 % ionischem Bindungsanteil [Hirschwald (1981)] an den Sauerstoff gebunden. Die Struktur des Zinkoxids kann als eine Abfolge von atomaren Doppelschichten senkrecht zur c-Achse beschrieben werden. Die Doppelschichten bestehen aus je einer Lage Zink- und einer dazu versetzten Lage von Sauerstoffatomen. Innerhalb

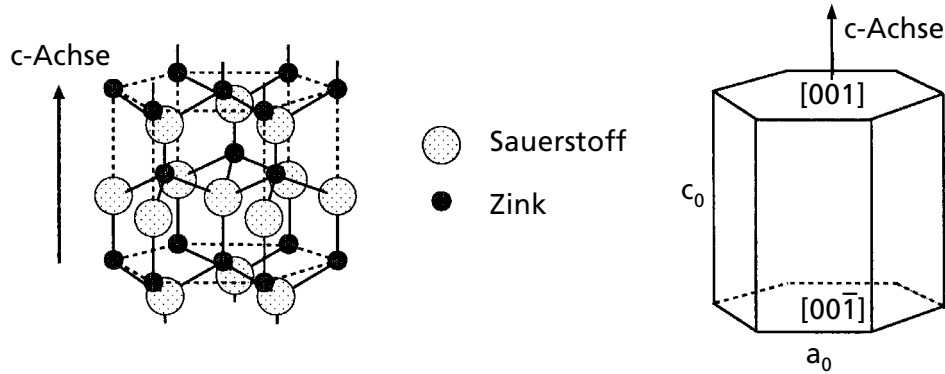


Abbildung 2.1: Wurtzitstruktur von ZnO und kristallographische Bezeichnung einiger Kristallflächen sowie der Anisotropieachse nach Heiland und Kunstmann (1969).

einer Doppelschicht ist jedes Atom der einen Sorte an drei verschiedene Atome der anderen Sorte jeweils einfach gebunden. Die Doppelschichten haben zueinander nur eine Bindung pro Atom. Aufgrund der unterschiedlich starken Bindungen innerhalb der Doppelschichten und zwischen den Doppelschichten gibt es zwei polare Flächen senkrecht zur c-Achse. Die (001)-Fläche schließt mit Zink, die (00 $\bar{1}$)-Fläche mit Sauerstoff ab. Die Gitterparameter werden mit $a = 3,25 \text{ \AA}$ (100) und $c = 5,21 \text{ \AA}$ (001) für Raumtemperatur angegeben.

Zinkoxid hat eine Dichte von $5,6 \text{ g/cm}^3$ bei Raumtemperatur. Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{th} variieren deutlich mit der Temperatur. So beträgt α_{th} senkrecht zur c-Achse $4,75 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bei Raumtemperatur und steigt auf ca. $8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bei 350°C an [Hellwege (1982)]. Parallel zur c-Achse fällt die Temperaturexpansion geringer aus und steigt im genannten Temperaturbereich von $3,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ auf $4,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Der Schmelzpunkt von ZnO liegt bei ca. 2000°C .

2.2.2 Elektrische Eigenschaften

Zinkoxid (ZnO) ist ein II-VI Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von $3,2\text{--}3,4 \text{ eV}$ [Lüth (1995), Ellmer (2001)]. Stöchiometrisches Zinkoxid besitzt in der Regel nur wenige freie Ladungsträger ($n < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) [Ellmer (2001)], da das Fermi-niveau innerhalb der Bandlücke liegt. Die Elektronen müssen erst vom Valenzband über die Bandlücke in das Leitungsband angehoben werden, um sich für den Ladungstransport in dem Material bewegen zu können. Diese Aktivierungsenergie kann den Ladungsträgern z.B. thermisch oder durch Strahlung zugeführt werden.

Eine andere Möglichkeit, die Anzahl der freien Elektronen n oder der Löcher p zu erhöhen ist die Dotierung. Dabei wird die elektronische Struktur durch eine Manipulation des Kristall-

gitters verändert. Dadurch werden Zustände in der Nähe der Valenz- oder Leitungsbandkante innerhalb der Bandlücke generiert, so dass die Aktivierungsenergie für die Erzeugung von freien Ladungsträgern p bzw. n deutlich abgesenkt wird. Bei Zinkoxid wurde bisher fast ausschließlich n -Leitung beobachtet. Vor einiger Zeit wurde auch von erfolgreicher p -Dotierung von Zinkoxid berichtet [Minegishi et al. (1997), Guo et al. (2002)]. Solche Schichten sind aber nur wenig leitfähig ($\rho > 1 \text{ } \Omega\text{cm}$), so dass sie sich nicht für eine verlustarme, elektrische Kontaktierung eignen. Im Folgenden wird deshalb nur auf die n -Dotierung eingegangen. Man unterscheidet intrinsische und extrinsische Dotierung.

Intrinsische Dotierung: Eine intrinsische Dotierung wird durch Steuerung der Schichtstöchiometrie erreicht. Zinkoxid tendiert zu leicht unterstöchiometrischem Wachstum, so dass sich überschüssige Zinkionen auf Zwischengitterplätzen befinden oder Sauerstofffehlstellen entstehen. Die schwach gebundenen Valenzelektronen der überschüssigen Kationen können mit geringen Aktivierungsenergien leicht in das Leitungsband angehoben werden. Die Leitfähigkeit von intrinsischem Zinkoxid wird deshalb allein durch die Zahl der ungesättigten Valenzbindungen überschüssigen Zinks bestimmt. Außerdem wird bei den meisten Herstellungsverfahren atomarer Wasserstoff in den Zinkoxidkristall eingebaut und kann dort als Donator wirken. Zur Rolle des Wasserstoffs gibt es verschiedene theoretische Ansätze und experimentelle Studien, die z.B. in Pearton et al. (2005) besprochen werden. Durch die intrinsische Dotierung können Ladungsträgerkonzentrationen bis zu $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und spezifische Widerstände im Bereich von $10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$ erzielt werden [Minami et al. (1984)]. Mit steigendem Zinkgehalt sinkt jedoch die Transparenz des Materials. Dies ist für die Anwendung in optischen Bauelementen natürlich unerwünscht, so dass der intrinsischen Dotierung dort Grenzen gesetzt sind. Ein weiterer Nachteil ist die thermische Instabilität von unterstöchiometrischem Zinkoxid in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Die Sauerstofffehlstellen können beim Tempern in oxidischer Atmosphäre (Luft) wieder aufgefüllt werden [Minami et al. (1985)].

Extrinsische Dotierung: Eine Steigerung der Ladungsträgerdichte durch den Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter wird extrinsische Dotierung genannt. Die extrinsische Dotierung wird hauptsächlich durch dreiwertige Fremdatome, wie zum Beispiel Bor, Indium, Gallium oder, wie in dieser Arbeit, Aluminium, realisiert, die anstelle der Zinkionen in das ZnO-Gitter eingebaut werden. Die nicht an der Bindung beteiligten Elektronen können mit sehr geringer Aktivierungsenergie ins Leitungsband transferiert werden und sich dort frei bewegen. Neben der Steigerung der Ladungsträgerkonzentration auf bis zu $1,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [Ellmer (2001)] wird die thermische Stabilität durch die extrinsische Dotierung deutlich erhöht [Minami et al. (1985)].

Bei einer Dotierung mit Fremdatomen können zusätzlich folgende Effekte auftreten:

- Zum Teil können schon geringe Dotierkonzentrationen die Mikrostruktur der Schichten stark beeinflussen [Sato et al. (1994), Minami et al. (1985), Cebulla et al. (1998)]. Damit Störungen der Gitterstruktur vermieden werden, sollte der Ionenradius des Fremdatoms möglichst dem Radius des zu ersetzenden Zinkions entsprechen.
- Während des Wachstums müssen unerwünschte chemische Reaktionen, wie die vollständige Oxidation des Dotanten, vermieden werden. Bei der Herstellung von aluminiumdotiertem Zinkoxid (ZnO:Al) wird die unerwünschte Oxidation des Al zu Al_2O_3 gegenüber der Oxidation von Zn aufgrund der hohen Bildungsenthalpie von Al_2O_3 begünstigt [Aylward und Findlay (1971)].

Das Fermi-niveau E_F undotierter Halbleiter befindet sich innerhalb der verbotenen Zone. In Abhängigkeit von der Stärke der Dotierung wird das Fermi-niveau zum Leitungsband verschoben. Für besonders hohe Dotierkonzentrationen verschmilzt das Band der Donatorniveaus mit dem Leitungsband, so dass die notwendige Anregungsenergie der Elektronen in das Leitungsband verschwindet [Mott (1974)]. In diesem Fall werden die Halbleiter als "entartet" bezeichnet. Entartete Halbleiter weisen eine ähnlich hohe elektrische Leitfähigkeit wie Metalle auf und die freien Elektronen können näherungsweise wie ein freies Elektronengas in Metallen beschrieben werden. Der Übergang vom nicht-entarteten zum entarteten Halbleiter kann durch das Mott-Kriterium abgeschätzt werden:

$$(2.1) \quad n_{\text{krit.}}^{1/3} \cdot a_0 \approx 0,2 \quad ,$$

wobei a_0 der effektive Bohrsche Radius ist und $n_{\text{krit.}}$ die kritische Ladungsträgerdichte, bei der der Übergang vom nicht-entarteten zum entarteten Halbleiter vollzogen wird. a_0 lässt sich nach der Formel

$$(2.2) \quad a_0 = \frac{h^2 \cdot \epsilon \epsilon_0}{\pi e^2 m_e^*}$$

berechnen. Mit der Planckschen Konstante h , der statischen Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 8,656$, der dielektrischen Feldkonstanten ϵ_0 , der Elementarladung e und der effektiven Masse des Elektrons $m_e^* = 0,24m_e$ [Pearton et al. (2005)] erhält man für ZnO einen Radius $a_0 \approx 1,7 \text{ nm}$, und das Mott-Kriterium wird für $n > n_{\text{krit.}} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erfüllt.

Elektrischer Transport Einen Überblick über die in Zinkoxid auftretenden Streumechanismen des elektronischen Transports gibt die Arbeit von Hartnagel et al. (1995). Ellmer (2001) diskutiert die verschiedenen Streumechanismen im Hinblick auf die experimentellen Befunde speziell für Zinkoxid.

Aufgrund der Dotierung ist selbst im Einkristall die Streuung der Leitungselektronen an ionisierten Atomrümpfen des Dotierstoffes unvermeidbar. Der Transport wird ebenfalls durch Gitterschwingungen (Phononen) gestört. Die Stärke der Phononenstreuung nimmt mit steigender Temperatur zu. Eine polykristalline ZnO:Al-Schicht mit einer Beweglichkeit bei Raumtemperatur von $\mu_{300\text{ K}} \approx 48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zeigt bei 55 K nur eine Erhöhung der Beweglichkeit um ca. 20 % [Ellmer (2004)]. Ein Vergleich mit den höchsten Beweglichkeiten bei Einkristallen ($\mu = 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) macht deutlich, dass die Phononenstreuung für typische Anwendungen bei Raumtemperatur von untergeordneter Bedeutung ist. Neutrale Störstellen werden z.B. von nicht dotierenden Fremdatomen gebildet. Daher ist die Vermeidung von unerwünschten Verunreinigungen bei der Herstellung besonders wichtig.

Polykristalline Zinkoxid-Schichten setzen sich aus vielen kristallinen Körnern zusammen, die wiederum aus vielen meist 10–100 nm großen Kristalliten bestehen. Der elektronische Transport in einer Zinkoxid-Schicht verläuft nicht nur innerhalb der Kristallite, sondern über mehrere Körner hinweg. Der Übergang von einem Kristallit auf den nächsten kann eine Barriere für die Elektronen darstellen. Darüberhinaus verursacht die Physisorption von z.B. Sauerstoff oder die Segregation der Dotierstoffe als Oxide an den Korngrenzen eine Veränderung der Bandstruktur [Sieber et al. (1998)]. Die Ladungsträger können die entstehende Potentialbarriere aufgrund ihrer begrenzten räumlichen Ausdehnung durchtunneln oder sie muss durch z.B. thermische Aktivierung überwunden werden. Dennoch ist eine Störung durch die Korngrenzen unvermeidbar und muss für den elektronischen Transport berücksichtigt werden.

Zum Erreichen hoher Ladungsträgerdichten müssen Dotierkonzentrationen eingesetzt werden, die nahe an der Löslichkeitsgrenze der Dotanten liegen. Wird letztere überschritten, kommt es zur Segregation einer zweiten Phase an den Korngrenzen. Diese zum Teil amorphe Phase mit geringer Leitfähigkeit kann den Transport der Ladungsträger durch die Schichten maßgeblich stören.

Die mikroskopische Struktur und die Anzahl und Art der Defekte in den Zinkoxidschichten werden wesentlich von den Herstellungsbedingungen beeinflusst. In qualitativ hochwertigen polykristallinen, dotierten Zinkoxid-Schichten wird der elektronische Transport hauptsächlich durch Streuung an ionisierten Störstellen limitiert [Ellmer (2001), Young et al. (2000)].

Undotierte ZnO-Einkristalle besitzen eine Elektronenbeweglichkeit von bis zu $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mit Ladungsträgerkonzentrationen zwischen 10^{15} cm^{-3} und 10^{19} cm^{-3} . Daraus folgt ein spezifischer Widerstand im Bereich 10^{-2} – $10^2 \text{ }\Omega\text{cm}$. Die höchsten Beweglichkeiten für polykristalline Zinkoxidschichten liegen bei ca. $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Mit Ladungsträgerkonzentrationen von $1 \cdot 10^{19}$ – $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ wird ein minimaler spezifischer Widerstand von $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ }\Omega\text{cm}$ erzielt (siehe z.B. Ellmer (2001)).

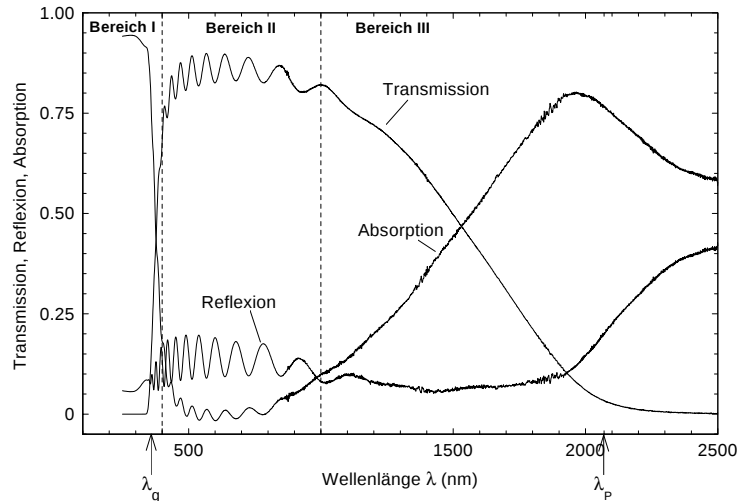


Abbildung 2.2: Optische Transmission, Reflexion und Absorption einer ZnO:Al-Schicht als Funktion der Wellenlänge (aus Kluth (2001)).

2.2.3 Optische Eigenschaften

Zinkoxid zeichnet sich durch eine hohe optische Transparenz im sichtbaren und nahen infraroten (NIR) Spektralbereich als direkte Konsequenz ihrer großen Bandlücke ($E_g = 3,2\text{--}3,4\text{ eV}$) aus. Eine für hoch dotierte Zinkoxidschichten typische Transmissionskurve zeigt Abb. 2.2. Bei den optischen Eigenschaften sind drei Bereiche voneinander zu unterscheiden.

Bereich I: Bis zu einer Wellenlänge λ_g besitzen die einfallenden Photonen ausreichend Energie für die Fundamentalanregung der Elektronen. Die korrespondierende Energie entspricht bei einem undotierten, stöchiometrischen Kristall genau dem Bandabstand E_{g0} , also der minimal notwendigen Energie zur Anregung eines Elektrons vom Valenzband in das Leitungsband. Dies ist in Abb. 2.3(a) dargestellt. Für TCO-Materialien mit einer Bandlückenenergie $E_g \geq 3\text{ eV}$ liegt diese Absorptionskante im UV-Bereich. Bei stark dotiertem Zinkoxid wird die genaue Lage der optischen Absorptionskante aber neben der Bandlücke E_{g0} noch durch zwei konkurrierende Effekte bestimmt:

Vergrößerung der optischen Bandlücke: Mit steigender Ladungsträgerkonzentration wird die Absorptionskante zu kürzeren Wellenlängen (oder größeren Energien) hin verschoben. Dieser Effekt ist als Burstein-Moss-Verschiebung bekannt [Burstein (1954), Moss (1954)]. Er

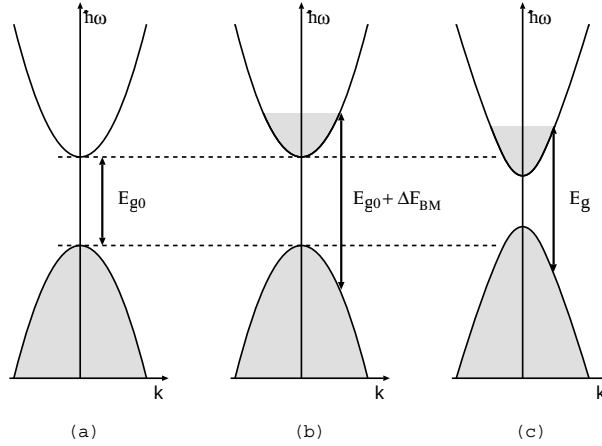


Abbildung 2.3: Verschiebung der Absorptionskante, dargestellt für eine parabolische Bandstruktur: (a) undotiertes stöchiometrisches Metalloxid, (b) bis zur Entartung dotiertes Material mit Burstein-Moss-Verschiebung, (c) Verkleinerung der optischen Bandlücke bei zusätzlicher Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten.

rührt von der Besetzung der unteren Leitungsbandzustände im entarteten Halbleiter her (siehe Abb. 2.3(b)). Diese besetzten Zustände können aufgrund des Pauli-Prinzips nicht gleichzeitig durch nachfolgend angeregte Elektronen besetzt werden. Die Elektronen können daher nur in Zustände angeregt werden, die oberhalb der schon besetzten Zustände liegen. Für optische Übergänge in kristallinen Halbleitern gilt die Erhaltung des k -Vektors, so dass auch im Valenzband nicht die der Bandkante nächsten Zustände angeregt werden können, sondern nur die Zustände mit gleichem k -Vektor. Bei parabolischer Bandstruktur kommt es so zu einer Verbreiterung ΔE_{BM} der optischen Bandlücke [Sernelius et al. (1988)]

$$(2.3) \quad \Delta E_{BM} = \frac{\hbar^2}{2} (3n\pi^2)^{2/3} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right),$$

die von der Ladungsträgerkonzentration n abhängt. Die Größen m_e^* und m_h^* sind die effektiven Massen der Elektronen im Leitungsband bzw. Löcher im Valenzband und $\hbar$ das Plancksche Wirkungsquantum. Die Verbreiterung der optischen Bandlücke wird in der Transmissionskurve als Verschiebung der Absorptionskante zu kleineren Wellenlängen sichtbar.

Verringerung der Bandlückenenergie: Der Verbreiterung der Bandlücke durch die Burstein-Moss-Verschiebung wirkt eine Verkleinerung der Bandlücke entgegen, die durch die Austauschwechselwirkung der Elektronen und die Wechselwirkung der Elektronen mit geladenen Dotieratomen hervorgerufen wird [Sernelius et al. (1988)]. Das Ergebnis beider

Effekte ist in Abb. 2.3(c) dargestellt. Die elektronische Bandlückenenergie schrumpft, doch die notwendige Energie für eine optische Anregung ist größer als E_{g0} , da die Aufweitung der optischen Bandlücke überwiegt.

Theoretische Betrachtungen wurden zu beiden Effekten angestellt [Sernelius et al. (1988)]. Umfangreiche experimentelle Untersuchungen existieren für verschiedene TCOs wie auch für ZnO bei intrinsischer [Roth et al. (1982)] und extrinsischer Dotierung [Minami et al. (1984)]. Die Burstein-Moss-Verschiebung ist der dominante Effekt. So wird für hohe Ladungsträgerkonzentrationen eine Verschiebung der optischen Bandkante zu kleineren Wellenlängen beobachtet.

Bereich II: Im Wellenlängenbereich oberhalb von 350 nm besitzen die Photonen nicht genügend Energie für die Fundamentalanregung der Elektronen über die optische Bandlücke. Die Transmission steigt schlagartig an und bleibt für Wellenlängen bis ungefähr 1000 nm gleichmäßig hoch. In diesem Bereich sind der Transmissionskurve Fabry-Perot-Interferenzen des an Vorder- und Rückseite der ZnO:Al-Schicht reflektierten Lichts überlagert. Die an Luft gemessene Transmission eines ZnO:Al-beschichteten Glassubstrates wird in diesem Wellenlängenbereich durch verschiedene Faktoren limitiert:

- Verluste durch senkrechte und diffuse Reflexion an den Grenzflächen zwischen Zinkoxid, Glas und Umgebung: Die Größe der Reflexionsverluste hängt von den Brechungsindizes der beteiligten Materialien, der Rauigkeit der Grenzflächen und eventuellen Antireflexbeschichtungen ab. Typische Werte des Reflexionsverlustes liegen für Zinkoxid auf nicht antireflex-beschichtetem Glas bei 10–15 %.
- Die Verluste durch Absorption über Defekte in der Bandlücke oder indirekte Bandübergänge sind auf den Übergang zu Bereich I begrenzt. Die Absorption von Bereich III durch die freien Ladungsträger reicht zum Teil bis ins langwellige sichtbare Spektrum, ist aber mit nur wenigen Prozent sehr gering.
- Unterstöchiometrisches Wachstum oder Ausscheidungen des Dotierstoffes können zu verstärkter Absorption auch im sichtbaren Spektralbereich führen. Raue Oberflächen sind Streuzentren für Lichtwellen, so dass vorhandene Absorptionsmechanismen durch interne Reflexionen innerhalb der ZnO:Al-Schicht verstärkt werden. Die Absorption des Glassubstrates ist bei Verwendung von speziellen, hochtransparenten Gläsern nahezu unabhängig von der Wellenlänge und kann in der Regel vernachlässigt werden [Corning (2001)].

Bereich III: Im NIR gewinnt die Absorption der freien Ladungsträger zunehmend an Bedeutung. Die Elektronen können in verstärktem Maße dem alternierenden $\vec{E}$ -Feld der elektromagnetischen Strahlung folgen. Bei der hohen Ladungsträgerkonzentration ($n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) können die Elektronen näherungsweise als ein freies Elektronengas wie bei Metallen ($n \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) angesehen werden. Das Verhalten der Elektronen lässt sich deshalb in guter Näherung durch die klassische Drude-Theorie beschreiben [Chopra et al. (1983)].

Die Plasmawellenlänge λ_p beschreibt die Resonanz des freien Elektronengases und wird durch folgende Gleichung beschrieben [Lüth (1995)]:

$$(2.4) \quad \lambda_p = \frac{2 \cdot c \cdot \pi}{e} \sqrt{\frac{\epsilon_\infty \cdot \epsilon_0 \cdot m_e^*}{n}} \quad .$$

Die Formelzeichen bezeichnen die Lichtgeschwindigkeit c , die Elementarladung e , die Konstante für einen dielektrischen Untergrund bei hohen Frequenzen ϵ_∞ , die Dielektrizitätskonstante ϵ_0 sowie die effektive Masse der Elektronen m_e^* und die Konzentration der freien Ladungsträger n . Die Plasmawellenlänge verschiebt sich mit steigender Ladungsträgerkonzentration zu kleineren Wellenlängen.

Für Wellenlängen $\lambda \ll \lambda_p$ kann sich eine elektromagnetische Welle frei im Festkörper ausbreiten. Bei größer werdenden Wellenlängen kommt es im Bereich der Plasmawellenlänge zur Absorption der elektromagnetischen Strahlung bis das freie Elektronengas auftreffende Strahlung mit größeren Wellenlängen vollständig reflektiert. Der Übergang vom hochtransparenten sichtbaren Bereich zum NIR mit sinkender Transmission wird als Plasmakante bezeichnet.

Für eine hohe Transmission bis zum NIR ist eine geringe Ladungsträgerkonzentration erforderlich. Dadurch verschiebt sich die Plasmawellenlänge in den fernen Infrarot-Bereich und zusätzlich wird die Absorption der freien Ladungsträger insgesamt verringert. Die geringere Ladungsträgerkonzentration führt aber gleichzeitig zu einer Reduktion der Leitfähigkeit, die sich aus dem Produkt von Ladungsträgerkonzentration, Beweglichkeit und Elementarladung ergibt (siehe Gln. 3.2). Eine Steigerung der Leitfähigkeit unter der Bedingung der hohen Transparenz bedingt dann zwangsläufig eine Steigerung der Beweglichkeit [Chopra et al. (1983)].

2.3 Herstellung der ZnO:Al-Schichten

Eine Vielzahl von Depositionsmethoden wird zur Herstellung von TCO-Materialien verwendet. Dies sind beispielsweise die chemische Gasphasen-Abscheidung (CVD), Sprühpyrolyse, elektrochemische Abscheidung aus wässriger Lösung oder das Kathodenzerstäuben (Sputtern). Einen umfassenden Überblick über die gebräuchlichen Depositionstechniken zur Herstellung transparenter, gut leitender Metalloxide geben Pulker (1984) und Gläser (2000) sowie die Arbeiten von

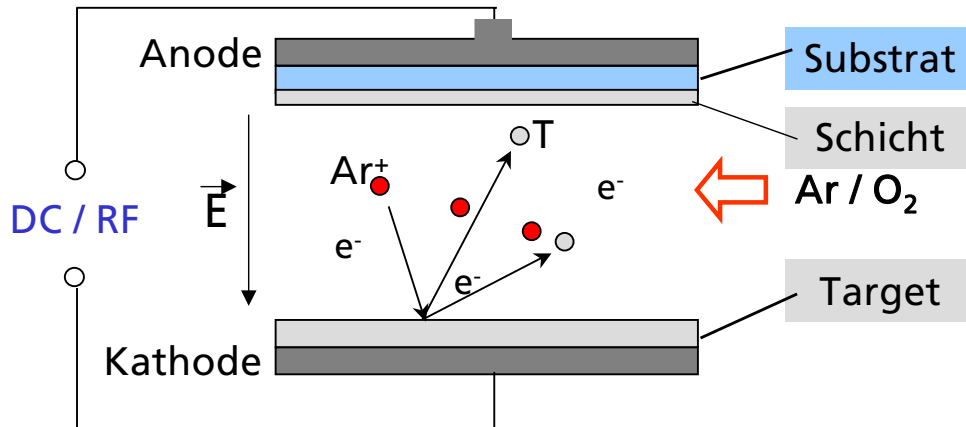


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Sputterprozesses.

Vossen (1976), Chapman (1980), Manificier et al. (1981) und Groenen et al. (2001).

In dieser Arbeit wird zur Herstellung der ZnO:Al-Schichten ausschließlich das Magnetron-sputtern verwendet. Daher wird dieser Prozess in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben. Zuerst soll der Sputterprozess am einfachsten Fall des nicht-reaktiven Sputterns von leitfähigen Targets mit einer DC-Anregung (Gleichspannung) erläutert werden. Dann wird auf besondere Anforderungen für nicht-leitfähige Targets sowie auf das reaktive Sputtern eingegangen.

2.3.1 Der DC-Magnetron-Sputterprozess

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen des Sputterns vorgestellt. Für weitere Informationen sei auf die einschlägige Literatur [Chapman (1980), Vossen (1976)] sowie Berichte aus der aktuelleren Forschung zum Thema Sputtern [Kluth (2001), Szyszka (1999a)] verwiesen, aus denen die wichtigsten Punkte im Folgenden zusammengefasst werden.

Abb. 2.4 beinhaltet die notwendigen Bestandteile sowie die wesentlichen Vorgänge eines Sputterprozesses. Zwischen zwei Kondensatorplatten wird ein elektrisches Feld $\vec{E}$ angelegt, welches bei geeignetem Druck in einer Gasentladung ein Plasma zündet. Der Plasmazustand eines Gases zeichnet sich durch die Koexistenz neutraler Gasteilchen, freier Elektronen und Ionen aus. Die vorhandenen geladenen Teilchen nehmen im elektrischen Feld Energie auf und können ihrerseits weitere Teilchen ionisieren. Unter speziellen Bedingungen kann sich das Plasma so selbst aufrechterhalten. Als Sputtergas dient meist das inerte Edelgas Argon. Die in der Gasentladung erzeugten Argon-Ionen (Ar^+) werden im elektrischen Feld $\vec{E}$ zur Kathode hin beschleunigt. Vor der Kathode befindet sich ein leitfähiges Target aus dem Beschichtungsmaterial. Die im elektri-

schen Feld beschleunigten Ar^+ -Ionen mit Energien von einigen hundert Elektronenvolt schlagen auf das Target auf und geben ihre Energie in Stoßkaskaden an das Target ab. Durch die hohe, lokal eingebrachte Energie wird Material aus dem Target heraus gelöst. Das zerstäubte Targetmaterial (in der Grafik mit "T" bezeichnet) gelangt aufgrund seiner kinetischen Energie von einigen Elektronenvolt bis zum Substrat, welches sich vor der Anode befindet. Dort kondensiert das gesputterte Material, und eine Schicht beginnt zu wachsen.

Damit möglichst viele Targetpartikel das Substrat erreichen und dort zur Schichtbildung beitragen, ist eine hohe mittlere freie Weglänge der Teilchen im Plasmavolumen zwischen dem Target und dem Substrat erforderlich. Andernfalls geht ein Großteil des abgetragenen Targetmaterials durch Stöße und Rückstreuung an Teilchen im Plasma verloren. Keller und Simmons (1979) modellierten den Zusammenhang zwischen Depositionsrate R_{Dep} und Sputterdruck p_{Dep} . Nach diesem Modell lässt sich die Depositionsrate durch folgende Formel beschreiben:

$$(2.5) \quad R_{\text{Dep}} = R_0 \cdot \frac{(pd)_0}{p_{\text{Dep}} \cdot d} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{p_{\text{Dep}} \cdot d}{(pd)_0}\right)\right) \quad .$$

R_0 gilt als Maß für die Sputterraten und die Wahrscheinlichkeit eines am Substrat ankommenden Teilchens zum Wachstum beizutragen und die Größe $(pd)_0$ beschreibt als Produkt aus dem Target-Substratabstand d und einem charakteristischen Sputterdruck die Abschirmung des Substrates von den gesputterten Partikeln. Für typische Abstände zwischen Target und Substrat von einigen Zentimetern treten Abschirmungseffekte des Substrates ab einem Druck von etwa 1 Pa auf [Drüsedau et al. (1998)].

Die mittlere freie Weglänge kann vergrößert werden, indem der Druck in der Depositionskammer reduziert wird. Da sich das Plasma durch Ionisationsstöße, deren Häufigkeit proportional zur Gasdichte ist, selbst aufrecht erhält, kann der Druck nicht beliebig gesenkt werden, ohne dass das Plasma instabil wird. Die Magnetron-Entladung schafft hier Abhilfe, indem dem elektrischen Feld $\vec{E}$ zwischen den Elektroden ein Magnetfeld $\vec{B}$ überlagert wird. Dazu werden hinter der Kathode Permanentmagnete angebracht. Die entstehende Lorentzkraft $\vec{F}_L = q(\vec{v} \times \vec{B})$ zwingt die Teilchen mit Geschwindigkeit $\vec{v}$ und Ladung q auf gekrümmte Bahnen. Wegen der sehr viel größeren Masse der Argon-Ionen ($m_{\text{Ar}}/m_e = 7,3 \cdot 10^4$) ist die Wirkung der Lorentzkraft auf diese zu vernachlässigen. Für die Elektronen sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Für $\vec{B} \parallel \vec{E}$ werden die Elektronen mit einer Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu $\vec{B}$ auf Schraubenbahnen mit der Zyklotronresonanzfrequenz $\omega_e = eB/m_e$ vom Target weggeführt. Der Weg der Elektronen wird dadurch wesentlich verlängert, wodurch die Stoßwahrscheinlichkeit und damit die Ionisation erhöht wird.
2. Für $\vec{B} \perp \vec{E}$ und $\vec{B}, \vec{E} = \text{const.}$ folgen die Elektronen einer Zykloidenbahn in $\vec{E} \times \vec{B}$ -Richtung. Die vom Target weg beschleunigten Elektronen werden durch das Magnetfeld auf eine zur

Targetoberfläche parallele Bahn geführt. Die daraus resultierende starke Konzentration der Elektronen an der Targetoberfläche erhöht die Ionisation und reduziert die Wandrekombination.

Die geeignete Abstimmung des Magnetfeldes auf die Konfiguration der Elektroden führt bei der Magnetron-Kathode zu geschlossenen Elektronenbahnen. Das Plasma bleibt dadurch auf einen engen und oft ringförmigen Bereich auf dem Target eingeschnürt. Die Verweildauer der Elektronen im Plasmavolumen und damit die Ionisation der Gasteilchen wird durch die Einführung des Magnetfeldes deutlich erhöht. Der Kammerdruck kann weiter herabgesetzt werden, ohne dass die Plasmastabilität beeinträchtigt wird. Diese Entladungsart bringt aber zugleich auch einen Nachteil mit sich: Der Ionenstrom auf das Target ist nicht mehr homogen über die Kathodenfläche verteilt, sondern auf den Bereich konzentriert, der durch die Magnetfeldanordnung vorgegeben ist. Das Target wird nur noch in diesem schmalen Bereich der geschlossenen Bahn mit wenigen Zentimetern Breite erodiert. Dadurch wird die Homogenität der Schichten negativ beeinflusst. Außerdem ist die Ausnutzung des Targets mit ca. 30 % der Gesamtfläche gegenüber der anomalen Glimmentladung beim Sputtern ohne Magnetfeld deutlich schlechter. Seit einiger Zeit sind jedoch spezielle Magnetkonfigurationen [Heister et al. (1999)], bewegte Magnete [de Boscher und Lievens (1999), Lopp et al. (2002)] oder rotierende, zylinderförmige Targets [McKelvey (1982)] im Einsatz, um die Targetausnutzung deutlich zu erhöhen.

2.3.2 RF-Anregung

Für nicht oder nur schlecht leitende Targetmaterialien führt der oben beschriebene Prozess mit einem konstanten elektrischen Feld zu einer positiven Aufladung der Targetoberfläche. Die positiven Argon-Ionen hinterlassen auf der Targetoberfläche ihre Ladung, die aufgrund der geringen Leitfähigkeit nicht oder nur schlecht abgeführt werden kann. Die Aufladungen können zu Bogenentladungen auf dem Target führen, die sowohl die aufwachsende Schicht als auch das Target beschädigen können. Im Extremfall von isolierenden Targets bauen die Aufladungen ihrerseits ein dem äußeren Feld entgegengesetztes elektrisches Feld auf, so dass der Spannungsabfall vor der Kathode bereits nach kurzer Zeit zusammenbricht, und keine Gasatome mehr ionisiert werden. Die noch vorhandenen Elektronen und Ionen rekombinieren, und das Plasma erlischt.

Die positive Aufladung des Targets kann unterbunden werden, wenn anstelle der Gleichspannung eine Wechselspannung im MHz-Bereich zwischen den Elektroden angelegt wird. Bei der Industriestandardfrequenz von 13,56 MHz liegt die Spannung einer Polarität jeweils nur einen Bruchteil einer Mikrosekunde an den Elektroden an. Die Elektronen können dem elektrischen Wechselfeld folgen, die Ionen aufgrund ihrer wesentlich höheren Masse aber nicht. In jeder positiven Halbwelle gelangen die Elektronen aufgrund ihrer größeren Beweglichkeit auf das isolie-

rende Target. In der nächsten Halbwelle gelingt es den schweren Ionen nicht, die Aufladung zu neutralisieren, da sie nur geringe Entfernungen ($\ll 1$ mm) im Wechselfeld zurücklegen. Die Targetoberfläche weist also immer ein negatives Potential auf. Dadurch kommt es zum sogenannten "self biasing" der Kathode. Dies führt während beider Halbwellen zu einem Ionenstrom auf das Target, so dass Targetmaterial zerstäubt wird und sich auf dem Substrat eine Schicht bilden kann.

Die Sputterrate von oxidischen Targets ist aus verschiedenen Gründen deutlich niedriger als von metallischen Targets. Von oxidischen Targets muss eine stärkere Sekundärelektronen-Emissionsrate beim Auftreffen von hochenergetischen Teilchen berücksichtigt werden. Daher wird ein großer Teil des Entladungsstromes durch Elektronen getragen, die keine Sputterwirkung auf dem Target hervorrufen. Außerdem ist in der RF-Entladung die Beschleunigungsspannung oft deutlich geringer als beim DC-Prozess, so dass die Sputterausbeute, also die Anzahl gesputterter Atome pro auftreffendes Ion, weiter reduziert ist. Beide Effekte führen zu einer Verringerung der Sputterrate auf ca. ein Fünftel der Rate eines DC-Sputterprozesses von leitfähigen Targets bei gleicher Entladungsleistung.

Zur industriellen Herstellung von oxidischen Schichten wird aufgrund der höheren Sputterrate eine DC-Anregung bevorzugt. Dazu müssen die Targets hohen Anforderungen an die Leitfähigkeit genügen. Eine ausreichende Leitfähigkeit besitzen z.B. alle Metalle. Aber auch einige Keramiken, wie Zinkoxid, lassen sich mit speziellen Verfahren zu hoch verdichteten, ausreichend leitfähigen Targets verarbeiten, wohingegen z.B. Siliziumoxid- oder Aluminiumoxid-Targets völlig isolierend sind. Um die hohe Sputterrate des DC-Sputterns dennoch mit der Herstellung oxidischer Schichten kompatibel zu machen, werden Verbundmaterialien oft von metallischen Targets in einem reaktiven Prozess gesputtert, bei dem eine oder mehrere Komponenten durch Reaktivgase zugeführt werden.

2.3.3 Reaktives Sputtern von Zinkoxid

Bei reaktiven Sputterprozessen besteht das Target nur aus Teilkomponenten des späteren Schichtmaterials und mindestens eine der späteren Schichtkomponenten stammt aus der Gasphase. Durch die Beimengung reaktiver Gase wie z.B. Kohlenmonoxid, Stickstoff oder Sauerstoff kann eine Vielzahl komplexer Verbindungen wie Karbide, Nitride und Oxide hergestellt werden. Ein Beispiel hierfür ist das reaktive Sputtern einer Zinkoxidschicht von einem metallischen Zink-Target. Reaktive Sputterprozesse können prinzipiell mit einer DC-Entladung durchgeführt werden, da die metallischen Targets eine hohe Leitfähigkeit besitzen. Mit der Zugabe von O_2 zum Sputtergas Argon bildet sich Zinkoxid, wobei die Reaktion der Targetatome mit dem Sauerstoff abhängig von den Depositionsbedingungen, an der Targetoberfläche, im Gasraum oder auf dem Substrat erfolgen. Die Schichtstöchiometrie kann über eine Steuerung des Sauerstoffflusses ein-

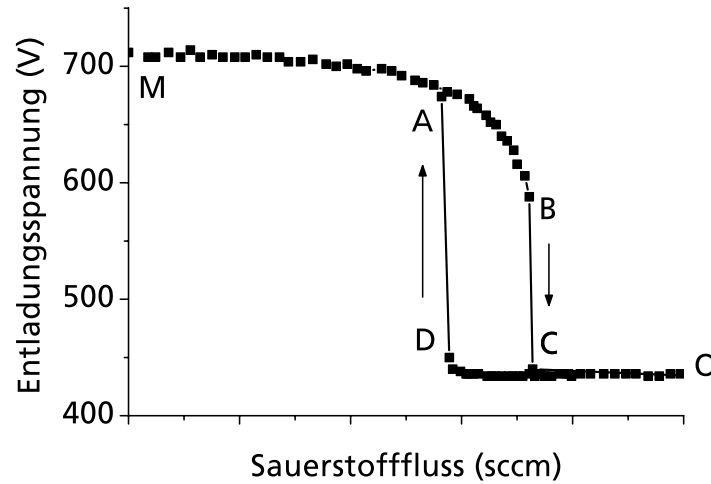


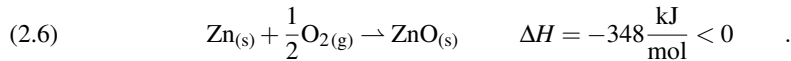
Abbildung 2.5: Hysterese des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von ZnO:Al. Die Grafik zeigt die Entladungsspannung als Funktion des Sauerstoffflusses.

gestellt werden.

Der reaktive Sputterprozess ist aufgrund der komplexen Zusammenhänge zwischen Reaktionen des Reaktivgases mit gesputterten Teilchen oder dem Target und der daraus resultierenden Sputterraten im Übergangsbereich zwischen dem hoch oxidischen und dem rein metallischen Prozess nicht stabil. Im metallischen Modus wird von der Targetoberfläche hauptsächlich metallisches Zink gesputtert, welches nach der Zerstäubung zum Teil oxidiert wird. Im oxidischen Modus ist so viel Sauerstoff im Prozess vorhanden, dass sich auf der Targetoberfläche eine dünne Oxidschicht bildet, die durch den Sputterprozess zerstäubt wird. Die Instabilität und das Hystereseverhalten des reaktiven Sputterprozesses ist in Abb. 2.5 durch die Entladungsspannung als Funktion des Sauerstoffflusses bei konstanter Entladungsleistung dargestellt. Charakteristische Arbeitspunkte sind auf der Kurve mit verschiedenen Buchstaben gekennzeichnet. Hohe Spannungen werden im metallischen Modus, niedrige Spannungen im oxidischen Modus beobachtet. Unter schwach reaktiven Bedingungen mit nur sehr wenig Reaktivgaszufuhr (zwischen M und A) oder unter stark reaktiven Bedingungen mit einem Überangebot an Reaktivgas (zwischen O und C) ist der Sputterprozess stabil. Der Übergang zwischen diesen beiden Prozessbedingungen erfolgt abrupt und zeigt zusätzlich eine Hysterese. Diese Zusammenhänge wurden von Berg et al. (1987) theoretisch beschrieben, um einen reaktiven Sputterprozess zu simulieren. Durch eine weitere Verfeinerung dieses Modells gelangen dreidimensionale Simulationen von Inline-Depositionsprozessen [Pflug et al. (2003)].

Erläuterung der Prozess-Instabilität und der Hysterese beim reaktiven Sputtern von ZnO:

Die Oxidation von Zink ist eine exotherme, spontane Reaktion [Meyer und Pietsch (1956)]:



ΔH bezeichnet die Reaktionsenthalpie. Die Reaktion findet solange statt, bis einer der Reaktionspartner verbraucht ist oder nur noch in geringer Konzentration vorhanden ist. Im metallischen Modus wird von der metallischen Targetoberfläche soviel Zink gesputtert, dass der gesamte angebotene Sauerstoff für die Oxidation verbraucht wird. Die Targetoberfläche ist zu jeder Zeit frei von Oxid, da jedes an der Targetoberfläche entstehende Oxid wieder weggesputtert wird (siehe Abb. 2.5 zwischen M und B). Am kritischen Punkt B wird soviel Sauerstoff in den Prozess gegeben, dass die Sputterrate gerade ausreicht, um das Target frei von Oxid zu halten. Wird unter diesen Bedingungen weiterer Sauerstoff zugegeben, nimmt die Oxidation überhand, bildet eine Oxidschicht auf der Targetoberfläche und überführt den Prozess in den oxidischen Modus (von Punkt B zu C). Neben der hohen Sekundärelektronen-Emissionsrate vom oxidierten Target wird die Sputterrate von Zink aus einem weiteren Grund reduziert. Da ein großer Anteil der Targetoberfläche mit Sauerstoff belegt ist, teilt sich die Sputterausbeute auf Zink und Sauerstoff auf, so dass die Zink-Sputterausbeute gegenüber dem metallischen Modus zusätzlich reduziert ist. Aufgrund der niedrigeren Zink-Sputterrate von der oxidischen Targetoberfläche wird deutlich weniger Sauerstoff durch Oxidation, die sogenannte Getterwirkung, verbraucht. Am Arbeitspunkt C ist die Oxidation der Targetoberfläche daher deutlich stärker als das Freisputtern. Weitere Zugabe von Sauerstoff (bis zum Punkt O) führt nicht zu einer maßgeblichen Veränderung der Prozessbedingungen. Eine Reduktion der Sauerstoffzufuhr bewirkt aufgrund der geringeren Sputterrate im oxidischen Modus erst am Punkt D wieder ein Gleichgewicht zwischen Oxidation und Freisputtern. Wird dort der Sauerstofffluss weiter reduziert, so verliert die Oxidation an Geschwindigkeit und der Sputterprozess befreit das Target von der Oxidschicht (Übergang von Punkt D nach A). Mit zunehmendem metallischen Oberflächenanteil steigt die Sputterrate von Zink an und der Sauerstoff wird stärker durch die Oxidationsreaktion gegettert. Die Übergänge werden durch die sich ändernde Zink-Sputterrate zusätzlich beschleunigt und führen zu abrupten Änderungen der Prozessbedingungen. Im metallischen Modus wird durch die Oxidation viel Sauerstoff verbraucht, so dass der Übergang zum oxidischen Modus am Punkt B erfolgt. Im oxidischen Modus ist der Sauerstoffverbrauch durch die verringerte Sputterrate von Zink reduziert, so dass erst bei dem geringeren Sauerstofffluss am Punkt D der erneute Wechsel in den metallischen Modus erfolgt.

Bei schwach reaktiver Prozessführung, also im metallischen Modus, werden in der Regel understöchiometrische, stark absorbierende ZnO:Al-Schichten hergestellt. Im oxidischen Modus sind die Schichten hoch transparent, jedoch wenig leitfähig. Die besten elektrischen und

optischen Eigenschaften von ZnO:Al-Schichten werden nicht für Arbeitspunkte in diesen beiden stabilen Modi, sondern im instabilen Übergangsbereich erzielt [Szyszka und Jäger (1997), Strümpfel et al. (1997)]. Zur Herstellung von ZnO:Al-Schichten mit einem reaktiven Sputterprozess ist daher eine Stabilisierung im Übergangsbereich zwingend erforderlich. Diese Stabilisierung hat zur Aufgabe, ein Gleichgewicht zwischen der Sputterrate von Zink und dem Sauerstofffluss zu gewährleisten. Dies kann über die Steuerung entweder der Sauerstoffzugabe oder der Sputterrate über eine Leistungsregelung erfolgen. Bei der Leistungsregelung wird der Sauerstoffpartialdruck mittels einer λ -Sonde gemessen und während des Prozesses über eine Leistungsanpassung konstant gehalten [Szczyrbowski et al. (1997), Szyszka (1999b)]. Die Entladungsleistung bestimmt die Sputterrate und damit die Getterwirkung des gesputterten Zinks auf den Sauerstoff. Bei der anderen Prozesskontrolle steuert ein Plasma-Emissions-Monitor (PEM) die Sauerstoffzufuhr [Strümpfel et al. (1997)]. Eine detaillierte Beschreibung dieser Steuerung erfolgt in Abschn. 4.1.

Beim DC-Sputtern kann es bei der reaktiven Prozessführung zu unerwünschten Effekten kommen. Durch Reaktionen der Targetoberfläche mit dem Reaktivgas können dort nicht leitfähige Schichten gebildet werden, die, ähnlich wie beim Sputtern von oxidischen Targets (siehe Abschn. 2.3.2), starke Aufladung hervorrufen können. Auch wenn moderne Generatoren eine Bogenentladung durch kurzzeitiges Abschalten verhindern können [Rettich und Wiedemuth (1997)], kann der geregelte Reaktivprozess durch die während der Unterbrechung des Sputterprozesses fortlaufende Oxidation gestört werden. Desweiteren besteht die Anode aus einem Teil der leitenden Oberflächen in der Kathodenumgebung, die dem Beschichtungsprozess ausgesetzt sind. Eine Beschichtung mit elektrisch schlecht leitenden Materialien, wie stark oxidierten TCOs, führt zu einer Veränderung der aktiven Anodenfläche. Die Prozessbedingungen werden so über einen längeren Zeitraum verändert. Dieser Effekt ist als “disappearing anode”, als verschwindende Anode, bekannt. Eine langzeitstabile, gleichmäßige Produktion ist dann nicht oder nur mit erhöhtem Aufwand möglich. Eine Alternative zum DC-Prozess, die sowohl die Aufladung des Targets als auch Probleme der Langzeitstabilität durch die Anodenbeschichtung verhindert, wird im Folgenden beschrieben.

2.3.4 Mittelfrequenz (MF)-Anregung

Die MF-Anregung des Sputterprozesses bietet insbesondere beim reaktiven Sputtern Vorteile gegenüber der konventionellen DC-Anregung. Die MF-Anregung kann die im vorigen Abschnitt beschriebenen Probleme der verschwindenden Anode und der Aufladung oxidierte Bereiche der Targetoberfläche beseitigen. Diese Anregungsform wurde von Latz et al. (1991) entwickelt und von Szyszka (1999a) für das Sputtern von ZnO:Al übernommen. Abb. 2.6 zeigt den schema-

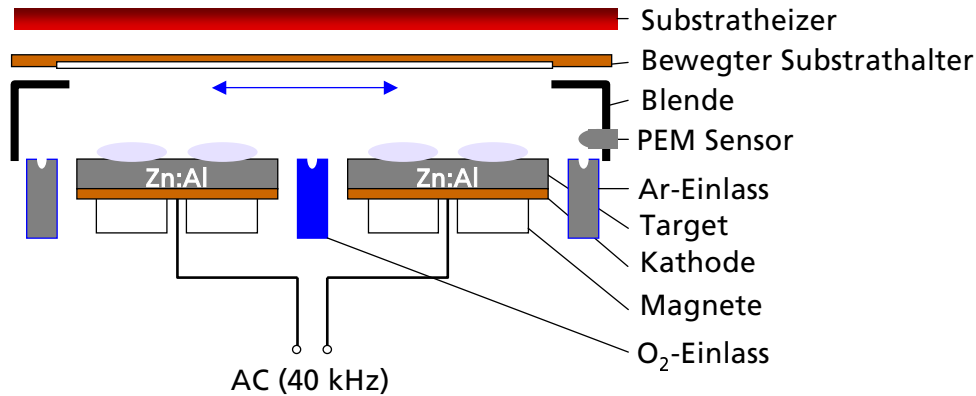


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten MF-Doppelkathode.

tischen Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Kathodenumgebung. Das Doppelkathodensystem besteht aus zwei identischen Kathoden wie die eines DC-Prozesses. Zwischen diesen beiden Kathoden wird eine Wechselspannung angelegt. Konsequenterweise müsste man nun besser von “Elektroden” sprechen, denn in einer Halbwelle dient ein Target als Kathode und das andere als Anode. Die “Target-Elektroden” werden in der Regel elektrisch isoliert vom Rest der Anlage betrieben. Die Frequenz der Wechselspannung wird so gewählt, dass nicht wie bei der RF-Anregung nur die Elektronen dem Wechselfeld folgen, sondern auch die deutlich schwereren Ionen. Typische Frequenzen liegen im Bereich 20–70 kHz. Aufladungen, die während einer Halbwelle an der Targetoberfläche entstehen, werden in der folgenden Halbwelle durch die Umpolung des Targets wieder neutralisiert. Bogenentladungen werden dadurch fast vollständig vermieden. Da sich die Targets bis auf die Erosion nicht verändern, bleibt auch die Anode nahezu unverändert. So werden Langzeitverschiebungen des Reaktivprozesses ebenfalls weitgehend ausgeschlossen. Zusätzlich ergibt sich ein weiterer Vorteil der MF-Anregung: Ein ausgeprägter Ionenbeschuss des Substrates [Szyszka (1999a)] führt zu einem erhöhten Energieeintrag in die aufwachsende Schicht. Der Einfluss dieser zusätzlichen Energie wird in Abschn. 2.4 näher erläutert.

Einen Vergleich der MF- und der DC-Anregung sowie eine Diskussion der entsprechenden Schichteigenschaften für beide Sputterprozesse gibt Szyszka (1999a).

2.3.5 Statische und dynamische Beschichtung

Oftmals wird in Labordepositionsanlagen in einem statischen Prozess von runden Targets gesputtert, deren Magnetfeld das Plasma und damit die Erosionsgräben auf eine Ringbahn führt.

Inline-Sputteranlagen verwenden rechteckige Targets, auf denen die Erosionsgräben entlang der Längsachse der Targets verlaufen. An den Enden der Targets sorgt die Magnetfeldkonfiguration für eine Umlenkung der Elektronen, so dass auch hier geschlossene Bahnen für die Ladungsträger entstehen.

Während der Deposition bewegt sich das Substrat an den Linienquellen vorbei und passiert zur Herstellung von Mehrschichtsystemen, z.B. Wärmefunktionsschichten auf Fensterglas, nacheinander verschiedene Beschichtungsstationen [Thornton (1986a), Anderson (2004), Milde et al. (2000)]. Zur Anpassung der Schichtdicke bei vorgegebener Depositionsrate ist es notwendig, die Depositionszeit einzustellen. Bei der dynamischen Deposition ist der Beginn und das Ende der Deposition durch die Bewegung und die Abmessungen des Substrates und der Kathode vorgegeben. Eine Veränderung der Depositionszeit ist über die Transportgeschwindigkeit oder durch mehrfaches Passieren einer oder mehrerer Depositionsstationen für eine einzelne Schicht möglich. Die Depositionsrate R_{Dep} für statische Prozesse wird als Quotient aus deponierter Schichtdicke und der Depositionsdauer berechnet. Aufgrund der nötigen zusätzlichen Angaben zu Transportgeschwindigkeit oder Substratgröße bei dynamischen Beschichtungen wird dort eine dynamische Depositionsrate $R_{\text{Dep dynamisch}}$ angegeben. Sie berechnet sich aus dem Produkt von Schichtdicke d und Transportgeschwindigkeit v . Werden mehrere Sputterstationen für die gleiche Schicht eingesetzt oder wird eine Sputterstation mehrfach passiert, so wird zusätzlich durch die Anzahl s der Stationen oder der Pendelschritte dividiert:

$$(2.7) \quad R_{\text{Dep dynamisch}} = \frac{d \cdot v}{s}$$

Eine dynamische Depositionsrate von $R_{\text{Dep dynamisch}} = 100 \text{ nm} \cdot \text{m}/\text{min}$ entspricht demnach einer Schichtdicke von 100 nm pro Depositionsstation bei einer Transportgeschwindigkeit von 1 m/min für beliebig große Substrate.

Von statischen Beschichtungen sind Inhomogenitäten bekannt, die durch die Geometrie des Beschichtungssystems, insbesondere durch die Sputtergräben, hervorgerufen werden [Sato et al. (1992), Minami et al. (1988)]. Die Schichteigenschaften sind dann nicht nur abhängig von den Depositionsbedingungen, sondern unterscheiden sich auch an verschiedenen Positionen vor dem Kathodensystem. Während der dynamischen Deposition bildet sich aus der lateralen Variation der Schichteigenschaften ein Mehrschichtsystem, indem die verschiedenen Positionen vor dem Kathodensystem beim bewegten Substrat übereinander deponiert werden. Die Auswirkungen auf die Schichteigenschaften der dynamisch deponierten Schichten wurden bisher oft vernachlässigt.

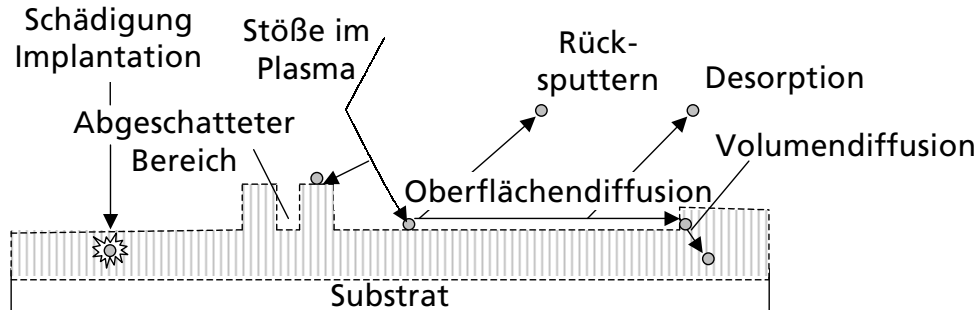


Abbildung 2.7: Wachstumsbestimmende Vorgänge beim Sputterprozess in der Nähe der Substratoberfläche. Dargestellt sind Richtungsänderungen der gesputterten Teilchen durch Stöße im Plasma, die Diffusion auf der Oberfläche und im Volumen der Schicht, Desorption, Rückspatzen, Abschattung durch den geometrischen Effekt der Oberflächenrauigkeit und Schädigung der aufwachsenden Schicht durch hochenergetischen Teilchenbeschuss.

2.4 Wachstum gesputterter Schichten

Das Wachstum der Schichten während des Sputterprozesses wird durch die gewählten Prozessbedingungen und die spezifischen Eigenschaften des Materials beeinflusst. Die Schichten können amorph oder mit unterschiedlichen Kristallstrukturen wachsen. Dabei können in den Schichten zusätzlich Verspannungen durch verschiedene Prozesse während oder nach der Beschichtung hervorgerufen werden.

2.4.1 Struktur-Zonen-Modell

Zuerst sollen die das Wachstum beeinflussenden physikalischen Vorgänge auf der Schichtoberfläche und im oberflächennahen Bereich innerhalb der Schicht und im Plasma beschrieben werden [Movchan und Demchishin (1969), Thornton (1974, 1986b)]. Diese Vorgänge sind in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt. Das zerstäubte Targetmaterial gelangt aufgrund der von den Argon-Ionen übertragenen kinetischen Energie vom Target durch das Plasmavolumen zur Substratoberfläche. Durch Stöße im Plasma verlieren die gesputterten Teilchen einen Teil ihrer Energie, werden abgelenkt und treffen am Substrat mit einer von den Prozessbedingungen abhängigen Energie- und Winkelverteilung auf die Oberfläche. Dort geben sie den Rest ihrer kinetischen Energie an das Substrat und die darauf wachsende Schicht ab und werden adsorbiert. Reicht die ihnen verbleibende Energie aus, diffundiert das gesputterte Teilchen auf der Oberfläche, bis es durch thermische Energie desorbiert, mechanisch rückgesputtert wird oder an einer energetisch günstigen Position zur Ruhe kommt. Atome, die im Gitter eingebaut sind, können ihre Position nur noch durch Volumendiffusion verändern, die meist eine hohe Aktivierungsenergie benötigt.

Unter Abschattung wird der rein geometrische Einfluss der Oberflächenrauigkeit verstanden. Aus der Oberfläche herausragende Spitzen schirmen ihre Umgebung von den gesputterten Teilchen ab. Sehr hochenergetische Teilchen, wie Sauerstoffionen oder vom Target reflektierte, neutralisierte Argonatome, können die aufwachsende Schicht durch Implantation schädigen und so Defekte in der Schicht hervorrufen. Eine hohe Oberflächendiffusion fördert kompaktes und kristallines Wachstum. Die Stärke der Diffusionsprozesse wird von der Aktivierungsenergie und der Teilchenenergie bestimmt, die die Teilchen durch den Sputterprozess oder durch zusätzliche thermische Anregung erhalten. Der Sputterdruck spielt bei der Teilchenenergie eine entscheidende Rolle. Dies gilt sowohl für die Ar^+ -Ionen als auch die gesputterten Target-Partikel. Die vorhandenen Ionen des Sputtergases Argon erhalten bei hohem Druck nur geringe kinetische Energie, da die eingebrachte elektrische Leistung auf mehr Teilchen verteilt wird. Die Argonionen können somit auch nur Teilchen mit vergleichsweise geringer Energie aus dem Target herausschlagen. Auf dem Weg zum Substrat werden die gesputterten Teilchen durch Stöße zusätzlich abgebremst, so dass der Energieeintrag in die aufwachsende Schicht reduziert wird. Die gesputterten Partikel werden durch die Stöße im Plasma zusätzlich abgelenkt und sie treffen vermehrt unter flachen Winkeln auf das Substrat auf. Der Abschattungseffekt aufgrund der Oberflächenrauigkeit verstärkt sich, und im vergrößerten Schatten der angrenzenden Kristallite entstehen schmale Hohlräume. Bei niedrigem Sputterdruck ist die freie Weglänge der gesputterten Teilchen im Plasma so groß, dass sie ihre hohe kinetische Energie auf die aufwachsende Schicht übertragen. Dort ermöglicht der hohe Energieeintrag eine Reorganisation der Schicht, so dass die schichtbildenden Atome energetisch günstigere Positionen einnehmen können oder sogar Teilchen von der Schicht rückgesputtert werden. Es entstehen kompakte Schichten, bei denen die Abschattung nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Die aus diesen grundlegenden Prozessen resultierenden Einflüsse der Depositionsbedingungen auf das Wachstum von gesputterten Metallen in Form von Mikrostruktur und Schichtmorphologie sind in einem Strukturzonenmodell von Thornton zusammengefasst [Thornton (1974, 1986b)]. Dieses Modell basiert auf dem von Movchan und Demchishin (1969) vorgeschlagenen 3-Zonen-Modell für aufgedampfte Schichten und beschreibt das Schichtwachstum als Funktion von Sputterdruck und der auf die Schmelztemperatur des Metalls normierten Substrattemperatur. Abb. 2.8 zeigt schematisch die Mikrostruktur der gewachsenen Schichten sowie deren Oberflächenmorphologie in einer Matrix mit den Achsen Sputterdruck und normierte Substrattemperatur T_S / T_m .

Das Thornton-Modell unterscheidet drei verschiedene Strukturzonen und einen Übergangsbereich (Zone T), der von anderen Autoren der Zone 1 zugeschrieben wird [Messier et al. (1984)]. In Zone 1 ist das Wachstum durch geringe Möglichkeiten zur Oberflächendiffusion geprägt. Außerdem fördern Abschattungseffekte bei hohem Sputterdruck die Bildung von Hohl-

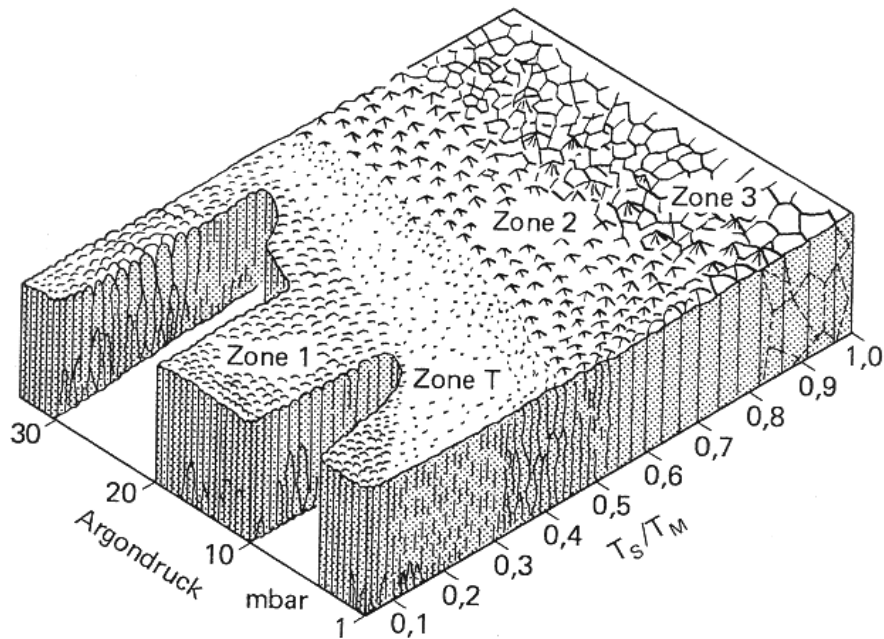


Abbildung 2.8: Das Struktur-Zonen-Modell von Thornton (1974, 1986b) für gesputterte Metallschichten beschreibt die Abhängigkeit der Morphologie und der Mikrostruktur gesputterter Metallschichten vom Argondruck und der auf den Schmelzpunkt des Materials normierten Substrattemperatur während des Wachstums.

räumen. In Zone 2 ist die Oberflächendiffusion soweit erhöht, dass Abschattungseffekte eine untergeordnete Rolle spielen. Die Säulen grenzen direkt aneinander, und die Schichtoberflächen sind glatter. Die Schichten besitzen eine hohe Dichte, ähnlich der eines Einkristalls. Die Zonen 1 und 2 werden von der Übergangszone T getrennt. In ihr wachsen sehr dünne Säulen eng zusammen, so dass eine typische faserförmige Struktur entsteht und einzelne Körner nur noch schwer anhand von Korngrenzen zu identifizieren sind. Man beobachtet hier den Übergang von den isolierten Körnern der Zone 1 zu den ausgedehnten, durchgehenden und dicht gepackten Säulen der Zone 2. In Zone 3 tritt aufgrund der hohen Substrattemperatur neben der Oberflächendiffusion auch verstärkt Volumendiffusion auf, und es kommt zur Rekristallisation. Die Schichten besitzen die höchste Dichte und nahezu Bulkeigenschaften. Der Verlauf des Schichtwachstums in Abb. 2.8 zeigt dabei im wesentlichen, dass sich der Übergangsdruck der verschiedenen Zonen zu größeren Werten verschiebt, wenn die Substrattemperatur erhöht wird. Je weiter der Sputter-

druck abgesenkt wird, desto niedriger kann die Substrattemperatur gewählt werden, um immer noch kompakte Schichten herzustellen. Insgesamt nimmt der Einfluss des Argondruckes auf die Schichtstruktur mit steigender Substrattemperatur ab, da die thermische Anregung ausreicht, Diffusionsprozesse zu aktivieren, und nicht noch zusätzliche Energie durch den Teilchenbeschuss aufgebracht werden muss.

2.4.2 Wachstum verschiedener Metalloxide

Das Wachstum von Metalloxiden wurde von vielen verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht (siehe z.B. Movchan und Demchishin (1969), Minami (2000) und enthaltene Referenzen). Ngariya et al. (2004) beobachteten je nach Metalloxid unterschiedliche Schichtspannungen (siehe Abschn. 2.4.4) sowie amorphes oder kristallines Wachstum. Der wesentliche Unterschied des Wachstums wurde den unterschiedlichen Bildungsenthalpien der verschiedenen Oxide und dem jeweiligen Energieeintrag durch hochenergetische Teilchen zugeschrieben. Im Gegensatz zur Schmelztemperatur bei Metallen besteht für viele Metalloxide ein linearer Zusammenhang zwischen Bildungsenthalpie und der Aktivierungsenergie der beim Wachstum wichtigen Oberflächen- und Volumendiffusion. Dies wird als Grund genannt, warum die homologe Temperatur (T_S / T_m) nur einen geringen Einfluss auf das Wachstum von gesputterten Metalloxiden hat und der Teilchenstrom auf das Substrat den hauptsächlichsten Energieeintrag für das Wachstum liefert. Welchen Einfluss eine zusätzliche thermische Aufheizung des Substrates auf das Schichtwachstum hat, konnte innerhalb dieser Studie nicht geklärt werden.

2.4.3 Wachstum von Zinkoxid

Die Entstehung der Textur bei kristallinem Wachstum wird durch verschiedene Modelle beschrieben, die in Rauschenbach und Gerlach (2000) zusammengefasst werden. Zu den einflussnehmenden Mechanismen gehören die Minimierung der Oberflächenenergie und der Verspannungen sowie Effekte wie preferentielles Ätzen bzw. Rückspattern oder Channeling durch hochenergetischen Ionenbeschuss. All dies sind konkurrierende Effekte, die für ZnO in der Regel zu c-Achsen-orientiertem Wachstum führen. Zum Wachstum von gesputtertem ZnO gibt es ein breites Spektrum an Veröffentlichungen (siehe z.B. Minami et al. (1985), Tominaga et al. (1988), Cebulla et al. (1998), Kappertz et al. (2002)). Das Wachstum gesputterter ZnO:Al-Schichten wurde unter anderen detailliert von Kluth (2001) und Anna Selvan (1998) untersucht. Während des Sputterprozesses erfolgt das kristalline Wachstum von Zinkoxid meist kolumnar. Die Säulen wachsen entlang der c-Achse, die sich parallel zur Oberflächennormalen ausrichtet. Genauere Angaben zur Textur gesputterter ZnO:Al-Schichten werden in Abschn. 3.2.4 gegeben. Die Nu-

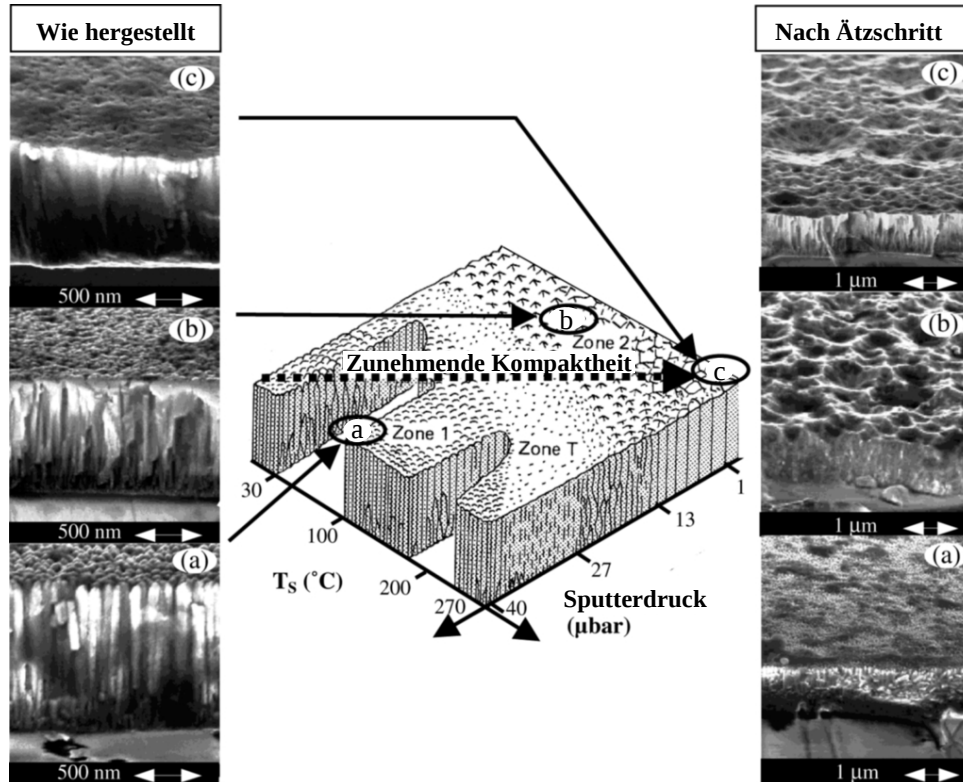


Abbildung 2.9: Strukturzonen von RF-gesputterten ZnO:Al-Schichten basierend auf dem Thornton-Modell für gesputterte Metalle [Kluth et al. (2003)]. Die elektronenmikroskopische (REM) Bruchkantenaufnahmen zeigen un-geätzte (links) und mit Salzsäure behandelte ZnO:Al-Schichten (rechts). Die Schichten wurden unter Bedingungen gesputtert, die im schematischen Zonenbild angezeigt werden.

kleation beginnt mit dem Wachstum von kleinen Kristalliten, deren Dichte mit der Schichtdicke ab- und deren Ausdehnung zunimmt. Die kristallinen Säulen laufen zum Substrat hin spitz zu, während sie ihre laterale Ausdehnung oberhalb einer Schichtdicke von bis zu einigen hundert Nanometern nur noch geringfügig verändern. Der Säulendurchmesser reicht, abhängig von den Prozessparametern, von ca. 50 nm bis 300 nm.

In Anlehnung an das von Thornton (1974) für gesputterte Metalle entwickelte Modell wurden verschiedene Wachstumszonen für RF-gesputterte ZnO:Al-Schichten auf Glassubstrat identifiziert [Kluth et al. (2003)]. Abbildung 2.9 zeigt die schematische Einteilung in die Strukturzonen sowie elektronenmikroskopische Aufnahmen (REM, siehe Abschn. 3.2.5) von Bruchkanten und Oberflächen verschiedener ZnO:Al-Schichten direkt nach der Herstellung (links) und nach ei-

nem Ätzschritt in Salzsäure (rechts). Die Einteilung der Wachstumszonen entspricht denen des Thornton-Modells, allerdings wurden aufgrund des stärkeren Einflusses des Sputterdruckes gegenüber der Substrattemperatur die Achsen vertauscht. Die Zone 3 der Rekristallisation tritt für Zinkoxid nicht auf, da typische Substrattemperaturen bei deutlich weniger als einem Viertel der Schmelztemperatur liegen. Ein den Zonen 1 und 2 des Thornton-Modells entsprechendes Wachstum wurde auch für Zinkoxid beobachtet, während dem Übergangsbereich T keine Schichten zugeordnet wurden. An der Bruchkante von Schicht (a) aus Zone 1 sind die einzelnen Kolumnen voneinander klar zu unterscheiden. Bei den Schichten (b) und (c) nimmt der Kontrast an der Bruchkante deutlich ab. Dies deutet auf eine zunehmende Kompaktheit der Schichten beim Übergang des von Abschattung dominierten zum diffusionsbestimmten Wachstum hin. In umgekehrter Richtung nimmt die Oberflächenrauigkeit der Schichten zu. Auf das unterschiedliche Ätzverhalten der dargestellten ZnO:Al-Schichten (Abb. 2.9 rechts) wird in Abschn. 2.5 gesondert eingegangen.

2.4.4 Verspannungen der Schichten

Neben der unterschiedlichen amorphen oder kristallinen Struktur sowie Größe und Anordnung der Kristallite treten in vielen Schichten Verspannungen auf. Die Spannungen werden zum einen während des Wachstums induziert und zum anderen durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung von Schicht- und Substratmaterial hervorgerufen. Eine gute Zusammenfassung der Spannungsursachen gibt die Arbeit von Ngaruiya (2004). Im biaxialen Fall, also für dünne Schichten mit isotropen mechanischen Eigenschaften in der Substratebene ist die Spannung σ über die elastischen Konstanten mit der Dehnung in Substratebene (ϵ_{xy}) oder senkrecht dazu (ϵ_z) verknüpft.

$$(2.8) \quad \sigma = E \cdot \epsilon_{xy} \quad \text{bzw.}$$

$$(2.9) \quad \sigma = \frac{E}{1 - \nu} \cdot \epsilon_z \quad .$$

Die Dehnung ist die relative Längenänderung im Vergleich zum unverspannten Material. Die Größen E und ν sind der Elastizitätsmodul bzw. das Poisson-Verhältnis, das die Querkontraktion beschreibt. Die Querkontraktion ist der Zusammenhang zwischen einer Dehnung z.B. in x- oder y-Richtung ϵ_{xy} und der Ausdehnungsänderung in z-Richtung (ϵ_z). Positive Spannungen werden als Zugspannungen und negative als Druckspannungen bezeichnet.

Thermische Verspannungen sind nur dann von wesentlicher Bedeutung, wenn der Depositionsprozess bei hohen Temperaturen stattfindet und die Wärmeausdehnungskoeffizienten α von Substrat- und Schichtmaterial stark unterschiedlich sind. Die thermische Dehnung $\epsilon_{xy \text{ therm}}$ in

Substratebene ergibt sich zu:

$$(2.10) \quad \epsilon_{xy \text{ therm}} = (\alpha_{\text{Glas}} - \alpha_{\text{ZnO}}) \cdot \Delta T \quad .$$

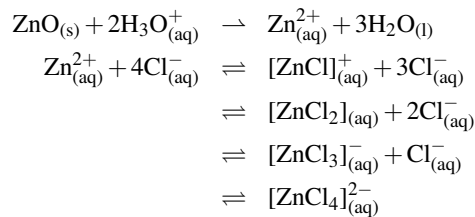
Mit $\alpha_{\text{ZnO}} \approx 6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ [Hellwege (1982)] und $\alpha_{\text{Glas}} = 3,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ [Corning (2001)] wird Zinkoxid in Substratebene um 0,1 % bei der Abkühlung von der maximalen Substrattemperatur $T_S = 360^\circ\text{C}$ gedehnt. Dies entspricht einer Zugspannung von ca. 150 MPa ($E_{\text{ZnO}} = 100 \text{ GPa}$).

Für die während des Wachstums entstehenden Spannungen gibt es verschiedene Modelle [Windischmann (1992), Davis (1993)]. In polykristallinen Schichten wirken zwischen den einzelnen Körnern interatomare, anziehende Kräfte, die die Zwischenräume zu verkleinern versuchen und damit für die Körner eine Ausdehnung bewirken. Die Körner stehen unter Zugspannung. Diese Art von Verspannungen wird hauptsächlich bei weichen Depositionsverfahren wie der chemischen Gasphasenabscheidung oder Aufdampfen beobachtet. Druckspannungen dagegen überwiegen bei Depositionsverfahren, die durch hochenergetischen Teilchenbeschuss des Substrates gekennzeichnet sind. Aufgrund der hohen Energie einiger Partikel können Atome auf Zwischengitterplätzen eingebaut werden. Dadurch sind nicht nur höhere Dichten als im Bulkmaterial erreichbar, sondern durch diese Störung des Kristallgitters werden die Kristallite von innen her auseinander gedrückt (Druckspannung). Sehr hohe Teilchenenergien können lokal stark thermisch angeregte Bereiche (thermal spikes) erzeugen, in denen Volumendiffusion möglich ist und dadurch Relaxationsprozesse stattfinden. Beim Sputtern ist der Teilchenbeschuss von den Depositionsbedingungen, insbesondere vom Depositionsdruck abhängig, so dass die Druckspannung je nach Depositionsbedingungen unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Außerdem hängt die Wirkung des Ionenbeschusses auch vom gesputterten Material ab [Ngaruiya et al. (2004)]. Für Zinkoxid ergeben sich Druckspannungen bis zu einigen Gigapascal für gesputterte Schichten [Kappertz et al. (2002), Tsuji und Mitsuji (2000)].

2.5 Ätzen von Zinkoxid

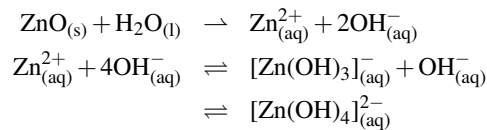
Für den Einsatz der ZnO:Al-Schichten als Frontkontakte in Siliziumsolarzellen ist das Ätzverhalten von entscheidender Bedeutung. Neben der hohen Transparenz und dem niedrigen Widerstand muss der Frontkontakt durch eine raue Oberfläche für Lichtstreuung sorgen, damit das Licht im Siliziumabsorber besser aufgenommen werden kann (siehe hierzu Abschn. 2.6). Gesputterte ZnO:Al-Schichten können unter bestimmten Voraussetzungen durch einen einfachen nass-chemischen Ätzschritt so aufgeraut werden, dass das Licht in geeigneter Weise an der Oberfläche gestreut wird. Das Ätzverhalten von Zinkoxid ist aus einem weiteren Grund interessant. Es kann als Charakterisierungsmethode Auskunft über die mikroskopische Struktur des Materials geben.

Zinkoxid kann durch Säuren und Laugen geätzt werden. Schmidt (1967) berichtet über die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen. Säuren, wie z.B. Salzsäure (HCl), und Laugen, wie Kalilauge (KOH) oder Natronlauge (NaOH), dissoziieren in wässriger Lösung fast vollständig und liegen als aquatisierte Ionen vor. Beim Ätzen mit Salzsäure können die Reaktionen durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden:



Die entstehenden Chlorokomplexe sowie das Zn^{2+} -Ion sind hydrolysiert, 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.

Eine ähnliche Redoxreaktion zeigt sich beim Ätzen von Zinkoxid in Laugen. Hier findet die Reaktion mangels H_3O^+ -Ionen mit dem Wassermolekül statt.



Die vorhandenen und neu entstehenden OH^- -Ionen werden in Hydroxo-Komplexen gebunden, die ebenfalls zusätzlich hydrolysiert sind. Kertes (1986) berichtet von nur geringer Löslichkeit von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in wässrigen Lösungen, so dass auch ein Niederschlag von festem Zinkhydroxid möglich ist.

Beide Ätzzvorgänge beschränken sich somit nicht nur auf den reinen Abtrag durch Auflösen des ZnO in der Ätzlösung, sondern die entstehenden Zn^{2+} -Ionen gehen Folgereaktionen in einer Komplexbildung mit den vorhandenen Chlorid- oder Hydroxid-Ionen ein.

Das Ätzverhalten von Zinkoxid wurde bereits vielfach im Hinblick auf Ätzraten und Oberflächenmorphologien nach dem Ätzen untersucht [Mariano und Hanneman (1963), Heiland und Kunstmann (1969), Löffel et al. (1997), Anna Selvan (1998), Kluth et al. (2003), Hüpkes (2001)]. In den folgenden Abschnitten soll das Ätzverhalten von einkristallinem Zinkoxid und polykristallinen, gesputterten ZnO:Al-Schichten vorgestellt werden.

2.5.1 Ätzverhalten von ZnO-Einkristallen

Das Ätzverhalten von Zinkoxid wurde bereits vor mehreren Jahrzehnten an Einkristallen untersucht [Mariano und Hanneman (1963), Heiland und Kunstmann (1969)]. Als wichtigstes Ergebnis ist das stark unterschiedliche Ätzverhalten an den beiden gegenüberliegenden, polaren (001)- und (00 $\bar{1}$)-Oberflächen festzuhalten. Auf der Zink-terminierten Oberfläche erfolgt der Angriff mit Säuren fast ausschließlich an den Positionen von Kristalldefekten, an denen sich hexagonale Krater mit festem Öffnungswinkel bilden. Auf der gegenüberliegenden Seite des Kristalls, der Sauerstoff-terminierten (00 $\bar{1}$)-Oberfläche, erfolgt der Ätzangriff auf der gesamten Fläche sehr schnell. Dabei bilden sich hexagonale Pyramiden. In Laugen entstehen ebenfalls hexagonale Krater, jedoch auf der genau gegenüber liegenden, der (00 $\bar{1}$)-Seite. Der flächige Angriff findet auf der Zink-terminierten Seite ohne eine charakteristische Morphologie statt. Das Ätzverhalten von Zinkoxid-Einkristallen in Salzsäure und Natronlauge [Müller et al. (2004)] wird in Kap. 6 anhand von REM-Aufnahmen (Abb. 6.2) in einer allgemeinen Diskussion erneut aufgegriffen.

Der Grund für dieses unterschiedliche Ätzverhalten liegt im Mechanismus der chemischen Reaktion und der Mikrostruktur des ZnO-Kristalls. Die beiden polaren Oberflächen sind partiell positiv (Zn) oder negativ (O) geladen. Dadurch findet der Ätzangriff der positiven Säureionen (H_3O^+) und der basischen OH^- -Ionen oder H_2O -Moleküle bevorzugt an den entsprechend anders geladenen Oberflächen statt [Mariano und Hanneman (1963)]. Die unter den terminierenden Atomen liegende Lage der anderen Atomsorte ist mit nur einer Bindung je Atom recht schwach an den Kristall gebunden und kann daher leicht entfernt werden. An den Oberflächen, die das gleiche Vorzeichen der Ladung wie die angreifenden Moleküle des Ätzmediums besitzen, ist die Reaktion so stark unterdrückt, dass das Material nur an Kristalldefekten angegriffen werden kann, die die abstoßende Wirkung lokal unterbrechen.

2.5.2 Ätzverhalten von polykristallinen ZnO:Al-Schichten

Polykristalline Schichten bestehen aus vielen Kristalliten, die ohne eine Textur mit einer beliebigen Kristallfläche die Schichtoberfläche bilden. Für gesputterte ZnO:Al-Schichten mit der starken c-Achsenorientierung können immer noch zwei verschiedene Kristallflächen an der Schichtoberfläche liegen, die (001)- und die (00 $\bar{1}$)-Fläche. Außerdem können Korngrenzen das Ätzverhalten beeinflussen.

Das Ätzverhalten von polykristallinen, gesputterten ZnO:Al-Schichten in verdünnter Salzsäure wurde im Hinblick auf die Anwendung in Solarzellen von verschiedenen Forschergruppen untersucht [Löfl et al. (1997), Anna Selvan (1998)]. Kluth (2001) stellte eine Korrelation zwischen Wachstumsbedingungen, Schichteigenschaften und dem Ätzverhalten her und unterteilte

das Ätzverhalten von ZnO:Al-Schichten in drei Klassen.

Poröse Schichten (Abb. 2.9, Schicht (a)) aus der Zone 1 des modifizierten Thorntonmodells werden nahezu ohne Veränderung der Oberflächenstruktur abgetragen. Die Oberfläche besteht vor und auch nach dem Ätzschritt aus den Köpfen der einzelnen Kristallitsäulen. Die Säure greift jede Säulen unabhängig von der Umgebung an, da die Kristallitsäulen von ausreichend großen Zwischenräumen getrennt sind. Bei kompakten Schichten, aus der Zone 2 des Modells entstehen durch den Ätzschritt an der Oberfläche große kraterförmige Strukturen, die mit Durchmessern bis zu mehr als einem Mikrometer über viele Kristallitsäulen hinweg reichen. Die Korngrenzen können das Ätzverhalten dieser Schichten aufgrund ihrer sehr kompakten Struktur nicht wesentlich beeinflussen. In dieser Zone gibt es zwei leicht unterschiedliche Ätzstrukturen. Schichten in der Nähe der Übergangszone T (Abb. 2.9, Schicht (b)) entwickeln regelmäßige Krater, während Schichten am äußeren Rand von Zone 2 (Abb. 2.9, Schicht (c)) nur vereinzelte große Krater bilden. Letztere zeigen eine gewisse Ähnlichkeit zu geätzten (001)-Oberfläche von ZnO-Einkristallen.

Die vorhandenen Erkenntnisse zum Ätzverhalten von polykristallinen ZnO:Al-Schichten wurden durch zahlreiche empirische Studien an verschiedenen Proben, Ätzprozessen und Depositionsparametern erlangt [Löfl (1997), Kluth et al. (1999, 2003), Müller et al. (2003, 2001)]. Ein vollständiges mikroskopisches Verständnis des Ätzverhaltens konnte bislang nicht erarbeitet werden. Es ist nicht klar, welche mikroskopische Eigenschaft für das Entstehen von Kratern oder für den selektiven Ätzangriff verantwortlich ist. Der Vergleich mit dem Ätzverhalten an Einkristallen lässt vermuten, dass strukturelle Eigenschaften oder die Oberflächenchemie das Ätzverhalten bestimmen. Die Krater reichen über mehrere Korngrenzen hinweg, so dass die Korngrenzen nicht allein für die Entstehung von Kratern verantwortlich sein können. Außerdem variieren die Öffnungswinkel der Krater je nach Herstellungsbedingungen [Kluth et al. (2003)].

Nach dem Modell von Kluth et al. (2003) kann die Kompaktheit der ungeätzten Ausgangsschichten als Parameter für die nasschemische Texturierung betrachtet werden. Die Kompaktheit lässt sich über die Depositionsparameter Depositionsdruck und Substrattemperatur steuern, so dass ein Übergang von einer von Kratern dominierten Oberflächenstruktur zu einer von erhobenen Kristalliten oder Körnern geprägten Morphologie erzielt werden kann.

2.6 Solarzellen

Solarzellen sind Bauelemente, die Licht in elektrische Energie umwandeln können. Einen Überblick über die verschiedenen verwendeten Materialien sowie Solarzellentypen geben die Arbeiten von Meissner (1993), Green (1995), Schock (1996) und Goetzberger et al. (2002). In dieser

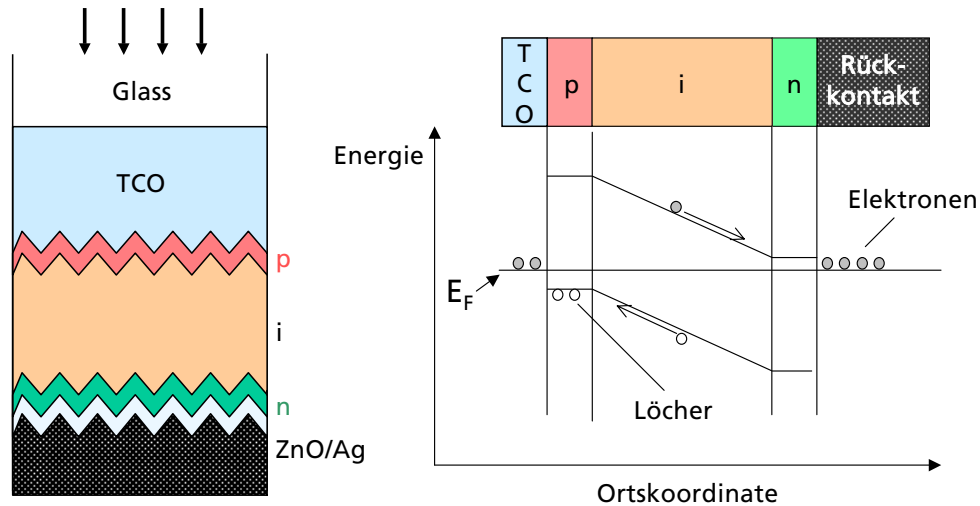


Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau und Bandstruktur einer Silizium-Dünnschichtsolarzelle in der pin-Struktur. Die Solarzelle besteht aus einem mit TCO beschichteten, transparenten Substrat, auf das die pin-Halbleiterstruktur aus Silizium aufgebracht wird. Als Rückreflektor und Kontakt auf der lichtabgewandten Seite dient eine Metallisierung. Das schematische Banddiagramm zeigt die Bandverbiegung und die Driftrichtung erzeugter Ladungsträgerpaare.

Arbeit werden ausschließlich Dünnschichtsolarzellen auf der Basis des amorphen (a-Si:H) und mikrokristallinen ($\mu\text{c-Si:H}$) hydrogenisierten Siliziums eingesetzt. Daher wird nun speziell auf diese Solarzellentypen eingegangen.

2.6.1 Silizium-Dünnschichtsolarzellen

Solarzellen aus amorphem Silizium sind in der Entwicklung bereits bis zu einer langjährigen Erfahrung in der Modulproduktion fortgeschritten. Amorphes Silizium wird in einem Plasma-prozess (PECVD) abgeschieden (vgl. Abschnitt 3.1.5.1). Die Atome sind, wie im kristallinen Material, vierfach gebunden. Die Bindungslängen und -winkel variieren jedoch, so dass keine Fernordnung besteht. Um ein elektrisch gutes Material für Solarzellen herzustellen, müssen freie Bindungen (dangling bonds) im amorphen Silizium mit Wasserstoff abgesättigt werden. a-Si:H hat je nach Herstellungsbedingungen eine Bandlücke von ungefähr 1,7 eV [Meissner (1993), S. 63].

Abb. 2.10 zeigt den schematischen Aufbau einer Silizium-Dünnschichtsolarzelle. Das Kernstück einer solchen Solarzelle ist die pin-Halbleiterstruktur aus Silizium. Die etwa 300 nm dicke, intrinsische (i) Absorberschicht wird von den nur wenige Nanometer dicken p- und n-dotierten

Kontaktschichten eingeschlossen. Die Schichten werden in der Depositionsreihenfolge p-, i-, und n-Schicht (daher pin-Struktur) abgeschieden. Die dotierten Schichten induzieren ein internes elektrisches Feld über der intrinsischen i-Schicht und führen so zu einer Bandverbiegung. In der intrinsischen Absorberschicht werden Elektronen durch das eingestrahlte Licht aus dem Valenz- in das Leitungsband angeregt und somit Elektron-Lochpaare generiert. Das elektrische Feld der dotierten Schichten trennt die photogenerierten Ladungsträgerpaare und leitet sie zu den Kontaktschichten.

Ein Problem bei Solarzellen aus amorphem Silizium stellt der Staebler-Wronski-Effekt dar [Staebler und Wronski (1977)]. Durch Lichteinwirkung altert amorphes Silizium. Innerhalb von ca. 1000 h sättigt die Degradation. Der Effekt der Alterung ist reversibel: Er kann durch Heizen der Solarzellen auf Temperaturen zwischen 100 °C und Abscheidetemperatur, rückgängig gemacht werden. Allerdings ist dies für den Einsatz von a-Si:H in großflächigen Solarmodulen nicht praktikabel. In Solarzellen bewirkt die Alterung eine Degradation der Solarzelleneigenschaften. Die Degradation erfolgt innerhalb der ersten etwa 1000 Stunden Beleuchtung und sättigt in einem stabilisierten Wirkungsgrad, der gegenüber dem direkt nach der Herstellung gemessenen Wert um relativ 15–25 % reduziert ist.

Ein noch recht neues Material für Solarzellen ist das ebenfalls in einem Plasmaprozess hergestellte mikrokristalline hydrogenisierte Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$). Einen Überblick über die Eigenschaften von $\mu\text{c-Si:H}$ und den daraus hergestellten Solarzellen bieten Vetterl et al. (2000), Meier et al. (2001) und Houben (1999). $\mu\text{c-Si:H}$ ist eine Mischphase aus kristallinen und amorphen Volumenanteilen von Silizium, sowie Korngrenzbereichen und inneren Hohlräumen. Mikrokristallines Silizium hat eine indirekte Bandlücke von 1,12 eV, ähnlich wie monokristallines Silizium.

Die Solarzellen aus mikrokristallinem Silizium können analog zu denen aus amorphem Silizium in der pin-Struktur aufgebaut werden. Aufgrund der besseren elektronischen Qualität des $\mu\text{c-Si:H}$ sind dickere Absorberschichten (1–3 μm) als die des a-Si:H möglich, ohne die Ladungsträgersammlung zu beeinträchtigen.

Aufgrund der geringen Schichtdicke der Siliziumschichten wird das Licht bei einem Durchgang nicht vollständig absorbiert. Abb. 2.11 zeigt die Absorptionskoeffizienten von verschiedenen Siliziumphasen und ZnO:Al als Funktion der Wellenlänge. Die Daten für Silizium wurden mittels Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS) bestimmt [Carius (2002)]. Für Zinkoxid wurden die Daten aus Reflexions- und Transmissionsdaten einer guten ZnO:Al-Schicht abgeschätzt. Der Absorptionsverlauf der beiden kristallinen Siliziumphasen ($\mu\text{c-Si:H}$ und c-Si) ist nahezu identisch und nimmt exponentiell mit der Wellenlänge ab. Der Absorptionskoeffizient von a-Si:H ist für Wellenlängen unterhalb von ca. 650 nm größer als der des kristallinen Siliziums. Er fällt jedoch viel stärker ab, so dass er im nahen infraroten Spektralbereich (NIR) um ungefähr zwei Größenordnungen niedriger liegt. Die Absorption der freien Ladungsträger von

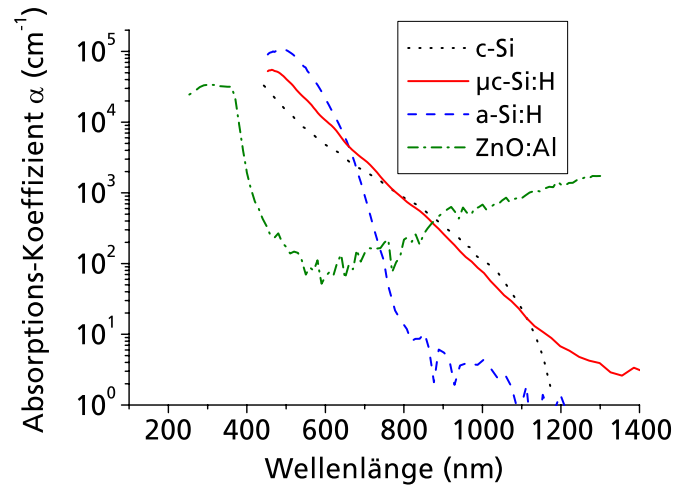


Abbildung 2.11: Absorptionskoeffizienten von a-Si:H, μ c-Si:H, kristallinem Silizium nach Carius (2002) und von Zinkoxid als Funktion der Wellenlänge.

Zinkoxid steigt im langwelligen Spektralbereich an (Abb. 2.11). Der starke Abfall der Absorptionskoeffizienten von Silizium führt sogar zu einer niedrigeren Absorption als im Zinkoxid bei Wellenlängen oberhalb von 750 nm für a-Si:H und oberhalb von 950 nm für μ c-Si:H und c-Si.

Die Absorption des μ c-Si:H ist gegenüber dem amorphen Silizium wegen der geringeren Bandlückenenergie in den langwelligen Spektralbereich verschoben. Daher werden beide Materialien auch in Tandemsolarzellen, einer Hintereinanderschaltung zweier Solarzellen in einer pin-pin-Struktur, eingesetzt. Die pin-Solarzelle aus amorphem Silizium auf der dem Lichteinfall zugewandten Seite absorbiert hauptsächlich das kurzwellige Sonnenlicht. Die zweite mikrokristalline pin-Zelle kann die von der ersten a-Si:H-Zelle transmittierte langwellige Strahlung besser absorbieren und in elektrische Energie umwandeln. Diese Stapelanordnung stellt eine viel versprechende Option für künftige Solarmodule dar und hat in Japan den Sprung in das Produktionsstadium bereits geschafft [Yamamoto et al. (2004)].

Die geringe Absorption der Siliziumschichten im langwelligen Spektralbereich (nur 3 % beim Durchgang von Licht der Wellenlänge $\lambda = 900$ nm durch 1 μ m μ c-Si:H) erfordert zusätzliche Mechanismen, um die Absorption der Solarzellen im langwelligen Spektralbereich zu erhöhen. Neben der Entwicklung der dünnen Siliziumschichten werden daher gleichzeitig sogenannte Lichtfallen entwickelt. Dies ist durch die rauen Grenzflächen in Abb. 2.10 angedeutet. Das Licht wird an rauen Grenzflächen gestreut und legt dann einen längeren Weg im Silizium zurück. Im Idealfall bleibt das Licht durch Totalreflexion zwischen Frontkontakt und Rückreflek-

Temperatur (°C)	Dampfdruck (Pa)
200	$3,3 \cdot 10^{-4}$
250	$7,7 \cdot 10^{-3}$
300	$1,0 \cdot 10^{-1}$
350	$9,0 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 2.1: Dampfdruck von Zink für verschiedene Temperaturen aus Meyer und Pietsch (1956).

tor wie in einem Lichtwellenleiter gefangen, so dass auch das von Silizium schwach absorbierte, langwellige Sonnenlicht vollständig in der Absorberschicht aufgenommen wird und damit zu erhöhter Ladungsträgergeneration führt. Dies stellt höchste Anforderungen an die optischen Eigenschaften der TCO-Schichten, der dotierten Siliziumschichten und der Rückreflektoren, denn das Lighttrapping verstärkt auch die Absorption dieser Komponenten.

2.6.2 ZnO:Al als TCO-Material für Dünnschichtsolarzellen aus Silizium

In Solarmodulen aus amorphem Silizium wird hauptsächlich fluordotiertes Zinndioxid $\text{SnO}_2:\text{F}$ als transparente Kontaktschicht eingesetzt. Als Alternative wird seit einiger Zeit an Zinkoxid geforscht. Eine wichtige Besonderheit von Zinkoxid ist sein "gutmütiges" Verhalten in wasserstoffhaltigen Plasmen [Minami et al. (1989), Boehmer (1995)], wie sie bei der Herstellung von Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von amorphem und mikrokristallinem Silizium verwendet werden [Vetterl et al. (2000), Meier et al. (2001)]. Dieser Vorteil zeichnet Zinkoxid gegenüber dem bisher verwendeten Zinndioxid aus. Letzteres wird im H_2 -Plasma reduziert und ein dünner, metallischer Sn-Film bleibt an der Grenzfläche zurück und reduziert die Transmission. Im Gegensatz dazu wird bei Zinkoxid nach einer H_2 -Plasmabehandlung kein metallisches Zink an der Oberfläche beobachtet. Das bei der Reduktion des Zinkoxid gebildete Zn dampft aufgrund seines hohen Dampfdruckes sofort von der Schichtoberfläche ab. Der Dampfdruck von Zink ist in Tab. 2.1 für verschiedene Temperaturen wiedergegeben.

Das Lighttrapping wird meist mittels einer rauen Grenzfläche zwischen TCO-Material und den Siliziumschichten hervorgerufen. Eine raue TCO-Oberfläche kann durch entsprechend texturiertes Wachstum mittels CVD [Löffler et al. (2004), Faÿ et al. (2004)] oder unter speziellen Sputterbedingungen [Anna Selvan et al. (1996), Kluth (1996)], sowie durch eine Nachbehandlung der gesputterten TCO-Schichten erzielt werden [Löffl et al. (1997), Kluth et al. (1997), Anna Selvan (1998)]. Gesputterte Zinkoxidschichten lassen sich unter bestimmten Bedingungen mit einem einfachen nasschemischen Ätzschritt aufrauen, um Lichtstreuung hervorzurufen (siehe Abschn. 2.4.3). In Abhängigkeit von den Herstellungs- und Ätzparametern können so

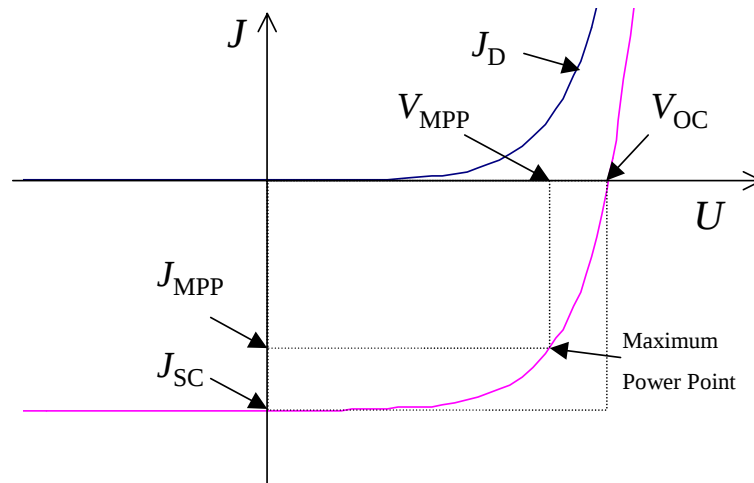


Abbildung 2.12: Hell- und Dunkelkennlinie mit einigen Kenngrößen einer Solarzelle.

unterschiedliche Oberflächenstrukturen erzeugt werden [Löfl et al. (1997), Kluth et al. (1997), Anna Selvan (1998), Kluth (2001), Hüpkes (2001)].

Die TCO-Schichten müssen für die Anwendung in Siliziumsolarzellen möglichst leitfähig und gleichzeitig hoch transparent bis in den nahen infraroten Spektralbereich sein. Eine Optimierung beider Eigenschaften führt aufgrund des Zusammenhangs zwischen optischen und elektrischen Eigenschaften zu einer zwingenden Steigerung der Ladungsträgerbeweglichkeit [Chopra et al. (1983)]. Der spezifische Widerstand ρ entspricht dem Kehrwert des Produktes aus Elementarladung, Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit (Gln. 3.2). Hohe Beweglichkeit und hohe Ladungsträgerkonzentrationen führen zu gut leitfähigen Schichten, jedoch trägt die hohe Ladungsträgerkonzentration auch zur Absorption im NIR bei. Außer den guten elektro-optischen Eigenschaften der TCO-Schicht muss die Struktur der Grenzfläche zum Silizium so beschaffen sein, dass das Licht in geeigneter Weise gestreut wird und ein effektives Lighttrapping bewirkt. Die Wachstumsbedingungen während des Sputterns müssen daher so eingestellt werden, dass die Zinkoxidschichten hohe Leitfähigkeit und Transparenz besitzen und eine Struktur aufweisen, die in einem angepassten Ätzschritt zu optimalen, lichtstreuenden Oberflächen führt.

2.6.3 Charakteristische Größen einer Solarzelle

Eine ausführliche Betrachtung der Solarzeleigenschaften und Kenngrößen findet sich beispielsweise im Lehrbuch von Meissner (1993). Die für diese Arbeit wichtigen Kenngrößen von

Solarzellen sollen anhand der Strom-Spannungskennlinie erläutert werden. In Abb. 2.12 sind eine Dunkelkennlinie und die dazugehörige Hellkennlinie einer Solarzelle dargestellt. Die Dunkelkennlinie wird bei unbeleuchtetem Absorber gemessen und entspricht einer Diodenkennlinie. In einer einfachen Betrachtungsweise, die für die in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen nur näherungsweise gilt, setzt sich die Gesamtstromdichte einer Solarzelle aus einer Superposition von Dunkelstromdichte J_D und einer konstanten Photostromdichte zusammen. Der bei beleuchtetem Absorber entstehende Photostrom kann im spannungslosen Fall über die Kontakte als Kurzschlussstromdichte J_{SC} (short circuit current density) abfließen. Im stromlosen Fall liegt an den Kontakten die Leerlaufspannung V_{OC} (open circuit voltage) an.

Der Arbeitspunkt einer Solarzelle wird so gewählt, dass der Solarzelle die maximale Leistung P_{MPP} (Maximum Power Point) entzogen werden kann. Die zugehörigen Stromdichten- und Spannungswerte werden entsprechend mit J_{MPP} und V_{MPP} bezeichnet. Das Verhältnis der Zelleleistungsdichte S_{MPP} am optimalen Arbeitspunkt und dem Produkt von V_{OC} und J_{SC} wird Füllfaktor FF genannt:

$$\begin{aligned} FF &= \frac{J_{MPP} \cdot V_{MPP}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \\ (2.11) \quad &= \frac{S_{MPP}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \end{aligned}$$

Der Wirkungsgrad η fasst die Größen zur Bewertung einer Solarzelle zusammen. Er bezeichnet das Verhältnis der maximalen elektrischen Leistung der Solarzelle zur eingestrahnten Lichtleistung P_{Licht} . Auf die jeweiligen Leistungsdichten S_{MPP} und S_{Licht} bezogen ergibt sich:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{S_{MPP}}{S_{Licht}} \\ (2.12) \quad &= \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot J_{SC}}{S_{Licht}} \end{aligned}$$

Der Wirkungsgrad ist die entscheidende Größe für die Anwendung von Solarmodulen zur Erzeugung elektrischer Energie.

Weitere Informationen zu den Eigenschaften liefert die Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit der Solarzelle. Der daraus berechnete, spektrale Quantenwirkungsgrad QE gibt an, welcher Anteil der eingestrahnten Photonen zur Stromgeneration in der Solarzelle beiträgt. QE lässt sich wie folgt berechnen:

$$(2.13) \quad QE(\lambda) = \frac{J_{ph}(\lambda)}{e \cdot \Phi(\lambda)} \quad .$$

Dabei sind $J_{ph}(\lambda)$ die pro Wellenlängenintervall erzeugte Photostromdichte, e die Elementarladung und $\Phi(\lambda)$ die pro Zeiteinheit und Wellenlängenintervall einfallende Photonenflussdichte. Ein Beispiel für den spektralen Quantenwirkungsgrad wird in Abb. 2.14 gegeben.

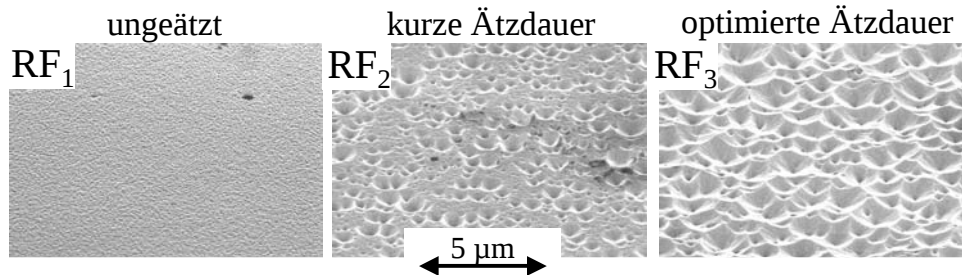


Abbildung 2.13: REM-Oberflächenaufnahmen von RF-gesputterten ZnO:Al-Schichten direkt nach der Deposition (links), nach einem kurzen Ätzschritt (Mitte) bzw. nach einem optimierten Ätzschritt (rechts) in Salzsäure.

2.6.4 $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf oberflächen-texturierten ZnO:Al-Schichten

In diesem Abschnitt werden $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf ZnO:Al-Schichten mit unterschiedlicher Rauigkeit vorgestellt. Die Ergebnisse zu den ZnO:Al-Schichten und den zugehörigen Solarzellen wurden bereits in Rech et al. (2003) veröffentlicht. Die hoch leitfähigen und transparenten ZnO:Al-Schichten wurden mit einem RF-Prozess von einem keramischen ZnO:Al₂O₃-Target gesputtert. Die Herstellungsbedingungen wurden angepasst, so dass in einem anschließenden Ätzschritt in Salzsäure eine optimierte Oberflächenstruktur entsteht. Abb. 2.13 zeigt REM-Oberflächenaufnahmen dieser ZnO:Al-Schichten in ungeätztem Zustand (links), nach einem kurzen Ätzschritt (Mitte) und nach einem Ätzschritt mit optimierter Ätzdauer (rechts). Die ungeätzte ZnO:Al-Schicht besitzt eine sehr glatte Oberfläche. Nach einem kurzen Ätzschritt entstehen vereinzelte große Krater, während die Oberfläche auf weiten Bereichen nur unwesentlich angegriffen und relativ glatt bleibt. Nach der optimierten Ätzdauer beobachtet man eine homogene Verteilung von großen Kratern. Die unterschiedliche Rauigkeit der Oberfläche spiegelt sich in unterschiedlichem Lichtstreuvermögen wider.

Auf die ZnO:Al-Schichten mit unterschiedlichen Oberflächenmorphologien wurden $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen abgeschieden, deren Eigenschaften im folgenden vorgestellt werden. Abbildung 2.14 zeigt QE als Funktion der Wellenlänge für $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen, die auf den in Abb. 2.13 vorgestellten ZnO:Al-Schichten präpariert wurden. Die spektrale Empfindlichkeit steigt mit der Ätzdauer über den gesamten Spektralbereich an. Im kurzwelligen Spektralbereich beruht die Steigerung von QE auf einer Brechungsindexanpassung zwischen ZnO:Al und Silizium durch die raue Grenzfläche [Rech et al. (2003)]. Im roten und infraroten Spektralbereich wird die Stromgeneration wesentlich durch die Lichtstreuereigenschaften des verwendeten TCO-Frontkontaktes beeinflusst. Die Steigerung in diesem Bereich kann daher auf ein effektiveres Lighttrapping zurückgeführt werden.

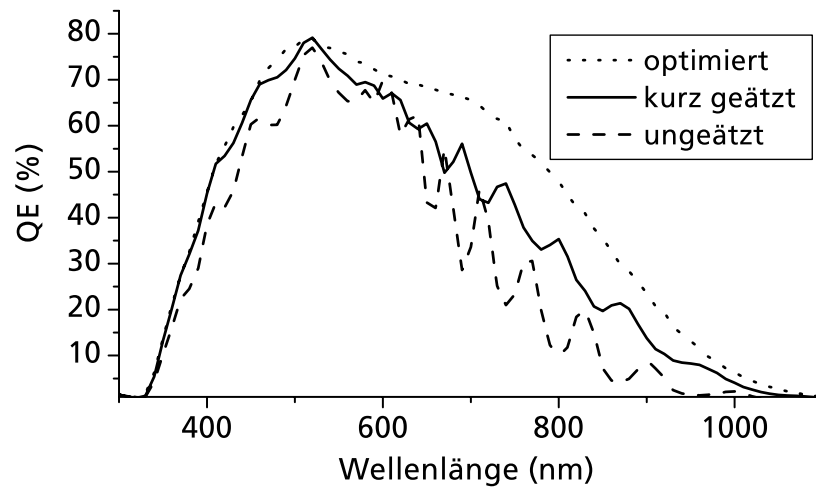


Abbildung 2.14: Externer Quantenwirkungsgrad von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen. Als Frontkontakt wurden die RF-gesputterten ZnO:Al-Schichten aus Abb. 2.13 verwendet: glatt (gestrichelte Linie), kurz angeätzt (durchgezogene Linie) und die ZnO:Al-Schicht mit optimierter Ätzdauer (gepunktete Linie).

Kapitel 3

Experimentelles

Dieses Kapitel dient zur Vorstellung der verwendeten experimentellen Verfahren. Hierzu wird zuerst auf die Prozesse zur Herstellung und Bearbeitung der Schichten eingegangen. Danach werden die verwendeten Charakterisierungsverfahren beschrieben.

3.1 Herstellung der Schichten und Schichtsysteme

Die dünnen Schichten, Schichtsysteme und Solarzellen wurden auf Glassubstraten abgeschieden. Die hier benutzten Anlagen und Bearbeitungsschritte waren für eine Substratgröße von $30 \times 30 \text{ cm}^2$ ausgelegt. In dieser Arbeit wurden das Magnetron-Sputterverfahren für Zinkoxid und Silber und die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) für die Siliziumschichten verwendet. Als Ätzverfahren kamen sowohl das nasschemische Ätzen mit Salzsäure und Kalilauge, als auch ein Trockenätzschritt mittels Ionenstrahl zum Einsatz.

3.1.1 Inline-Sputteranlage

Die hier eingesetzte vertikale Inline-Sputteranlage VISS 300 der Firma von Ardenne Anlagentechnik ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt. Die Anlage besitzt eine Prozesskammer für verschiedene Sputterprozesse und eine Ladekammer an jedem Ende. Die Prozesse sind nicht- oder teil-reaktives RF- oder DC-Sputtern vom keramischen $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Target (links), DC-Sputtern von einem Silbertarget (linke Beschichtungsstation, rechte Kathode) und reaktives DC/DC- oder MF-Sputtern von metallischen $\text{Zn}:\text{Al}$ -Targets (rechts). Die Sputterstationen für nicht-reaktives RF-Sputtern und DC-Sputtern vom Silbertarget werden für die Referenz-Schichten sowie den Zinkoxid-Silber-Rückkontakt der Solarzellen und Module verwendet. Zwei rechteckige $\text{Zn}:\text{Al}$ -Targets mit den Abmessungen $75 \times 10 \text{ cm}^2$ dienen als Sputterquelle für den reaktiven Sputter-

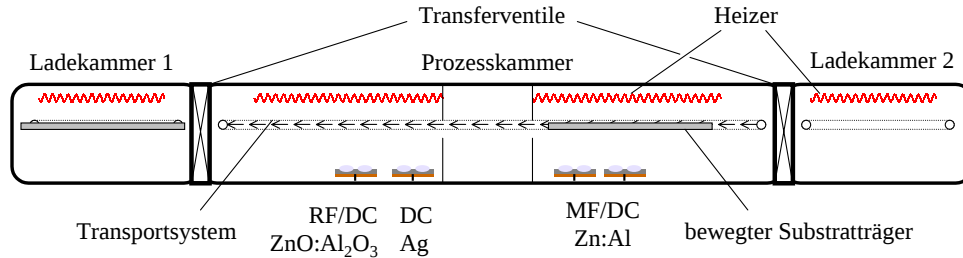


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der verwendeten Inline-Sputteranlage. Die Anlage besitzt eine Prozesskammer für verschiedene Sputterprozesse und eine Ladekammer an jedem Ende. Die Prozesse sind von links nach rechts: nicht-reaktives RF- oder DC-Sputtern vom ZnO:Al₂O₃-Target, DC-Sputtern von einem Silbertarget und reaktives DC oder MF-Sputtern von Zn:Al-Targets.

prozess. In dieser Arbeit wurden Zn:Al-Targets mit Aluminiumkonzentrationen von 0,5 at%, 1,2 at%, 2,4 at% und 4,7 at% eingesetzt. Der Substrathalter wird für eine dynamische Deposition mit einem Transportsystem kontinuierlich vor den Lineartargets entlang bewegt, so dass das gesamte Substrat beschichtet wird. Der Substrathalter besteht aus einem stabilen hitzebeständigen Gestell, das mit einer ca. $110 \times 60 \text{ cm}^2$ großen Kupferplatte abgedeckt ist. In der Kupferplatte befindet sich eine Öffnung, in der Substrate bis zu einer Größe von $32 \times 32 \text{ cm}^2$ befestigt werden können. Besondere Halterahmen ermöglichen die Verwendung eines einzelnen $30 \times 30 \text{ cm}^2$ großen Substrates oder bis zu neun Substraten der Größe $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Die Transportrichtung verläuft entlang der Längsachse des Substraträgers, so dass die Kupferplatten den Kathodenraum vor und hinter dem Substrat während des Transports abdecken. Von der Kathode aus gesehen befinden sich hinter dem Substrathalter Heizspiralen sowohl in der Prozess- als auch in den Ladekammern. Die Substrattemperatur kann vor der Beschichtung mittels Strahlungspyrometern gemessen werden. Alle angegebenen Substrattemperaturen beziehen sich auf die Messung vor der Beschichtung und können daher keine zusätzliche Aufheizung des Substrates durch den Prozess berücksichtigen. Die Prozesswärme wurde aufgrund von Temperaturmessungen ohne zusätzliche Heizung bestimmt. Für einen Prozess bei 4 kW wird die Substrattemperatur durch die Prozesswärme um ungefähr $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) für eine Substrattemperatur $T_S = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_S = 300 \text{ }^\circ\text{C}$) erhöht.

Der Wert des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} wird aus der Differenz des entsprechenden Prozessdruckes und dem Referenzdruck ohne Sauerstoffzugabe berechnet. Die Druckmesssonde besitzt eine Messgenauigkeit von $\pm 10 \text{ mPa}$. Der Partialdruck p_{O_2} ist deshalb insbesondere für kleine Werte ungenau. Der Gesamtfehler setzt sich aus dem statistischen Fehler der Prozessdruckbestimmung von $\pm 10 \text{ mPa}$ und einem ebenso großen systematischen Fehler der Referenzdruckbestimmung zusammen. Die Druckmessung findet in einiger Entfernung von der Kathodenumge-

bung statt. Der berechnete Wert von p_{O_2} kann daher vom Partialdruck in der Nähe der Kathoden, der für den Sputterprozess relevant ist, abweichen.

Abbildung 2.6 auf Seite 22 zeigt die MF-Kathodenumgebung. Die Leistung zweier DC-Generatoren wird durch einen Bipolar-Pulser Astral 20 der Firma Advanced Energy wechselweise auf die Kathoden geschaltet. Aufgrund der elektrischen Verschaltung des Pulsers entspricht die Entladungsspannung ungefähr dem Doppelten der Generatorspannung, auf die in den folgenden Kapiteln mehrfach Bezug genommen wird. Der Sauerstoff wird zwischen den Kathoden in der Ebene der Targetoberflächen eingelassen, während der Argon-Einlass vom Rand des Kathodensystems erfolgt. Die Gaseinlassdüsen sind über die gesamte Targetlänge verteilt, um eine homogene Gasverteilung in vertikaler Richtung zu gewährleisten. Die Plasmaemission wird von kurz oberhalb der Targetoberfläche durch Lichtwellenleiter zu Detektoren außerhalb der Anlage geführt. Dort wird die Intensität der Plasmaemission von atomarem Zink bei 307 nm ausgewertet, um den Sauerstofffluss zur Stabilisierung des Prozesses zu steuern. Die gewählte Plasmaemission ist ein Maß für die Menge des im Plasma vorhandenen Zinks. Die PEM-Kontrolle erfolgt durch zwei unabhängige Steuerkanäle, die entlang der Targets eine Balancierung des Prozesses ermöglichen. Eine detaillierte Beschreibung der Prozesssteuerung und Stabilisierung wird in Abschn. 4.1 gegeben.

Zwischen statischer und dynamischer Depositionsrates besteht ein direkter Zusammenhang über die Ausdehnung der Sputterquelle in Transportrichtung. Experimentell ergibt sich für die in dieser Arbeit verwendete MF-Doppelkathode folgende Beziehung zwischen der höchsten am Statikabdruck ermittelten Depositionsrates $R_{\text{Dep statisch}}$ und der dynamischen Depositionsrates $R_{\text{Dep dynamisch}}$ (siehe Abschn. 5.1):

$$(3.1) \quad R_{\text{Dep dynamisch}} \approx 0,26 \text{ m} \cdot R_{\text{Dep statisch}}$$

Dies bedeutet, dass eine homogene Sputterquelle mit $R_{\text{Dep statisch}}$ effektiv auf einer Länge von 26 cm deponieren muss, um eine dynamische Depositionsrates von $R_{\text{Dep dynamisch}}$ zu erreichen.

3.1.2 Vorgehen beim Sputtern einer ZnO:Al-Schicht

Das Substrat wird vor einer Schichtabscheidung in der Ladekammer für mindestens eine Stunde auf Prozesstemperatur aufgeheizt. Danach wird der Substraträger in die Prozesskammer transportiert und so positioniert, dass eine der Kupferplatten des Substraträgers und nicht das Substrat vor der Sputterstation steht. Der Substratheizer in der Prozesskammer ist dafür ausgelegt, das Substrat auch in dieser Position auf Prozesstemperatur zu halten. In dieser Position wird vorge-sputtert, um die Deposition erst dann zu starten, wenn sich der Prozess bereits in einem stabilen

Zustand befindet. Außerdem wird während der Vorsputterzeit im metallischen Modus die PEM-Intensität auf 50 % kalibriert um Verschiebungen des Prozesses über einen längeren Zeitraum zu verhindern. Eine Beschichtung der Eingangsoptik der PEM-Sensoren wird zwar durch eine Abschirmung weitestgehend verhindert, doch berücksichtigt die Kalibration eine Beeinträchtigung des Messsignals aufgrund von absorbierenden Beschichtungen. Anschließend erfolgt die Annäherung an den Arbeitspunkt aus dem oxidischen Modus. Nach zwei weiteren Minuten des Vorsputterns wird die Deposition gestartet, indem der Substraträger beginnt, sich zu bewegen. Im Fall der statischen Deposition wird das Substrat mit einer Geschwindigkeit von 30 mm/sec vor die Sputterstation transferiert und verbleibt dort bis das Plasma ausgeschaltet wird. Für eine dynamische Schichtabscheidung pendelt der Substrathalter mehrmals mit konstanter Geschwindigkeit vor dem Kathodensystem. Dadurch wird der Einsatz mehrerer Sputterstationen simuliert.

3.1.3 Homogenität des reaktiven, dynamischen Sputterprozesses

Inhomogene Schichten besitzen nicht auf dem gesamten Substrat optimale Eigenschaften. Daher ist die Homogenität des Abscheidungsprozesses für die technische Anwendung fast ebenso wichtig wie die Optimierung der Schichteigenschaften selbst. In einer Inline-Depositionsanlage mit einem reaktiven Sputterprozess sind folgende Ursachen der Inhomogenität zu beachten:

1. Inhomogenität aufgrund einer Unsymmetrie der Kathodenumgebung tritt hauptsächlich entlang der Linearquelle auf. In Transportrichtung werden Inhomogenitäten mit dieser Ursache weitgehend ausgeglichen. Zu den möglichen Quellen der Asymmetrie zählen variierende Abstände z.B. zwischen Target und Substrat, die Gasverteilung und unterschiedliche Substratheizung. Der Einfluss der Geometrie der Kathodenumgebung kann nur durch konstruktive Maßnahmen verhindert werden.
2. Eine weitere Ursache für eine Inhomogenität entlang der Linienquelle ist der nicht ausbalancierte Arbeitspunkt des reaktiven Sputterprozesses. Die Balance des reaktiven Sputterns entlang der Targets kann durch mehrkanalige Prozesskontrolle ausgeglichen werden. In großflächigen Depositionsanlagen mit Kathodenlängen von bis zu 3,2 m wird dies bereits wie in dieser Arbeit mit einem Plasma-Emissions-Monitor realisiert [May et al. (2003)]. Auch mit der alternativen Prozesskontrolle über eine Leistungsregelung lässt sich der Prozess balancieren [siehe z.B. Ruske et al. (2004)].
3. Im Ein- und Ausfahrbereich des Substrates kann es zu einer Störung des Prozesses kommen. Wenn sich das Substrat vor die vorher nicht abgedeckte Kathoden schiebt, werden die Gasflüsse verändert und damit der gesamte Reaktivprozess aus dem Gleichgewicht

gebracht. Um dies zu verhindern, sind auf dem Substratträger neben dem Substrat ausreichend große Kupferplatten angebracht, um die Gasflußverteilung im Ein- und Ausfahrbereich des Substrates konstant zu halten.

Zur Vermeidung von Einflüssen der Inhomogenität auf die Ergebnisse wird die Charakterisierung jeweils an einer festen Position auf dem Substrat vorgenommen. Damit werden mögliche Inhomogenitäten immer auf die gleiche Weise berücksichtigt.

3.1.4 Ätzverfahren

Das Ätzverhalten der ZnO:Al-Schichten lässt Rückschlüsse auf die strukturellen Schichteigenschaften zu. Außerdem spielt das Ätzverhalten eine wichtige Rolle für den Einsatz der ZnO:Al-Schichten als transparente Kontaktschichten in Silizium-Dünnschichtsolarzellen. In einem Ätzschritt entwickeln die Oberflächen der ZnO:Al-Schichten unterschiedliche Morphologien. Neben dem nasschemischen Ätzen in Salzsäure oder Kalilauge wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Applied Films (Alzenau) auch das Ätzen der ZnO:Al-Schichten mit einer Ionenquelle untersucht.

3.1.4.1 Chemisches Ätzen von Zinkoxid mit Salzsäure und Kalilauge

Die Zinkoxidschichten werden je nach Art und Konzentration des Ätzmediums einige Sekunden bis Minuten geätzt, um eine Lichtstreuung an der aufgerauten Oberfläche zu erzeugen. Nach der gewünschten Ätzdauer wird die Schicht aus der Ätzlösung genommen und mit Wasser abgespült. Anschließend werden die Substrate zusätzlich mit Propanol gereinigt. Das Propanol wird mit Stickstoff von den Substraten abgeblasen, damit keine Verdunstungsspuren mit Verunreinigung auf den Schichten zurück bleiben.

Die Salzsäureätzung wird in einem flachen Gefäß durchgeführt, wobei die beschichtete Seite des Substrates stets zur Oberfläche der Lösung zeigt. Die Versuche erfolgen bei Raumtemperatur (ca. 22 °C) mit einer Säurekonzentration von 0,5 %.

Die Kalilauge ist durch Auflösen von einem Gewichtsanteil KOH-Plättchen in zwei Teilen deionisiertem Wasser hergestellt worden. Die Ätzversuche mit KOH finden in einem hohen Gefäß statt, indem das Substrat vertikal in die Lösung eintaucht. Die Temperatur wird aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des Ätzprozesses durch ein Wasserbad mit Thermostat auf 50 °C eingestellt. Das Substrat wird vor dem Ätzschritt nicht speziell aufgeheizt.

3.1.4.2 Ionenstrahlätzen

Neben dem nasschemischen Ätzen wurden einige ZnO:Al-Schichten mit einem Strahl aus Argon- und Sauerstoffionen behandelt. Dieser Prozess ist weniger ein chemisches Ätzen, son-

dern vielmehr ein physikalisches Sputtern. Der Ätzprozess wurde bei Applied Films, Alzenau, durchgeführt. Die Ionenquelle war in eine Horizontal-Durchlauf-Anlage vom Typ A400 der Firma Leybold integriert. Die Quelle ALS330L von Veeco Instruments Inc. wurde im gerichteten Modus bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und einem Ionenstrom von 330 mA betrieben. Ein Gemisch aus Argon und Sauerstoff in gleichen Teilen wurde der Ionenquelle als Gas zugeführt. Der Prozessdruck betrug 50 mPa. Die Ionen wurden vertikal von oben im Abstand von ca. 13 cm auf das zu behandelnde Substrat geschossen. Die Substrate passierten die Ionenquelle 30-mal, um etwa 150 nm der Schichtdicke abzutragen.

3.1.5 Herstellung der Solarzellen

Dieser Abschnitt beschreibt die Herstellung der Solarzellen. Die ZnO:Al-Schichten werden nach einem Ätzschritt (siehe Abschn. 3.1.4) als Frontkontakt für Silizium-Dünnschichtsolarzellen verwendet. Die Solarzellen enthalten eine ca. 300 nm dicke amorphe oder eine ungefähr $1,1 \mu\text{m}$ dicke $\mu\text{c-Si:H}$ -Absorberschicht. Die dotierten Schichten besitzen jeweils eine Dicke von ungefähr 20 nm. Für Tandem-Solarzellen wird zuerst eine pin-Struktur mit a-Si:H-i-Schicht und direkt im Anschluss eine weitere pin-Struktur mit $\mu\text{c-Si:H}$ -i-Schicht deponiert. Die jeweiligen Absorberschichtdicken sind identisch mit denen der einfachen pin-Solarzellen. Als Rückkontakt wird eine Doppelschicht aus 80–100 nm Zinkoxid und einer 200–600 nm dicken Silberschicht durch eine Maske auf die Silizium-n-Schicht gesputtert. Die Stromsammlung findet aufgrund der geringen Querleitfähigkeit der Siliziumschichten ausschließlich in der vom Rückkontakt vorgegebenen Fläche statt, so dass die Rückkontakte die aktive Zellfläche definieren.

Die Siliziumschichten werden mittels plasmaunterstützter chemische Gasphasen-Abscheidung PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition) hergestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Siliziumabscheidung wird in Repmann (2003) gegeben. Der Rückkontakt, bestehend aus einer Zinkoxid/Silber-Doppelschicht, wird in der Inline-Sputteranlage mittels RF-Sputtern vom keramischen ZnO:Al₂O₃-Target bzw. DC-Sputtern vom Silber-Target hergestellt.

3.1.5.1 Der PECVD-Prozess

Bei der PECVD werden die zu deponierenden Substanzen in Form chemischer Gasverbindungen in die Reaktorkammer eingelassen. Ein mit hochfrequenter Wechselspannung ($\approx 13 \text{ MHz}$) erzeugtes Plasma liefert die Aktivierungsenergie für die chemische Zersetzung der Prozessgase und die anschließende Kondensation der Zersetzungsprodukte auf dem Substrat. Zur Deposition von Silizium wird als Reaktionsgas meist Silan (SiH₄) verwendet, welches mit Wasserstoff ver-

dünnt ist. Im Plasma werden die Gase zersetzt. Die aus dem Silan entstehenden Radikale der Form $\text{SiH}_{x=0,1,2,3}$ lagern sich an der Substratoberfläche an und gehen mit den dort vorhandenen Atomen chemische Bindungen ein. Die Silizium-Wasserstoffbindungen werden beim Schichtwachstum zu Gunsten von Intersiliziumbindungen aufgebrochen. Der überschüssige Wasserstoff wird dabei wieder freigesetzt und von den Pumpen beseitigt. Als Ausgangsgase für die Dotierung der Siliziumschichten dienen entweder Phosphin (PH_3) oder Trimethylbor ($\text{B}(\text{CH}_3)_3$). Das fünfwertige Phosphor oder das dreiwertige Bor werden in eine Siliziummatrix mit vier Bindungen je Atom eingebaut. Die überschüssigen oder fehlenden Elektronen führen zu einer n- bzw. p-Dotierung des Siliziums.

In der verwendeten PECVD-Anlage ist die dem Substrat gegenüber liegende Leistungselektrode für eine homogene Gasverteilung mit einer speziellen Lochstruktur versehen werden, durch die das Gas in den Reaktionsraum eingelassen wird. Der Substrathalter dient als geerdete Gegenelektrode. Es gibt zwei voneinander getrennte Depositionskammern. Eine Kammer enthält zwei Beschichtungsstationen für die Abscheidung von intrinsischen a-Si:H- oder $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten. In der zweiten Depositionskammer werden die dotierten Schichten abgeschieden. Zwischen den Kammern kann der Substratträger über ein Transportsystem bewegt werden. Vor den Beschichtungsstationen und in der Ladekammer befindet sich je ein Heizer, dessen Temperatur konstant gehalten wird. Der Substrathalter kann ein $30 \times 30 \text{ cm}^2$ großes Substrat oder vier Substrate der Größe $10 \times 10 \text{ cm}^2$ aufnehmen. So können Solarzellen mit dem gleichen Siliziumabscheidungsprozess auf verschiedenen, TCO-beschichteten Substraten hergestellt werden.

3.1.5.2 Laserstrukturierung

Für die Serienschaltung der Solarmodule und die für die Zwei-Punkt-Messung (Abschn. 3.2.2.1) notwendige elektrische Auftrennung der ZnO:Al-Schichten wurde eine Laserstrukturierungsanlage der Firma Rofin Sinar Laser GmbH eingesetzt. Zur Auftrennung der Silizium- und Zinkoxidschichten wird gepulste Laserstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ bzw. $\lambda = 1064 \text{ nm}$ verwendet. Durch die thermische Einwirkung des Laserstrahls werden die entsprechenden Schichten abgetragen. Die Breite der abgetragenen Schicht liegt bei ca. $30 \mu\text{m}$ für einen einzelnen Schnitt. Die laterale Bewegung wird sowohl durch die Laseroptik als auch durch das beschichtete Substrat auf zwei zueinander senkrechten Achsen vollzogen.

3.2 Charakterisierung

Zur Bestimmung der Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten werden neben Messungen der Schichtdicke auch elektrische und optische Charakterisierungsverfahren angewendet. Die struk-

turellen Eigenschaften werden mittels Röntgenbeugung und nach einem Ätzschritt mit bildgebenden Verfahren untersucht. Die Solarzellen werden durch ihre Strom-Spannungs-Kennlinien und den daraus bestimmten Kenngrößen unter einem Sonnensimulator charakterisiert. Zusätzlich wird die spektrale Empfindlichkeit an ausgewählten Solarzellen bestimmt.

3.2.1 Schichtdickenmessung

Alle in dieser Arbeit bestimmten Schichtdicken werden mit dem Profilmessgerät Dektak 3030 der Firma Veeco Instruments Inc. bestimmt. Das Messprinzip beruht auf dem Abtasten der Oberfläche durch eine Nadel. In die Schicht muss zuvor eine bis zum Substrat reichende Stufe präpariert werden. Die Stufen werden bei ZnO-Schichten mit 2 %iger Salzsäure geätzt. Scharfe Ätzkanten entstanden dabei durch eine partielle Bedeckung der Zinkoxidschicht mit einer wasserunlöslichen Farbe. Ein Unterätzen der Abdeckung muss durch eine zeitliche Begrenzung der Ätzdauer verhindert werden. Die Genauigkeit der Messungen wird durch Mehrfachmessungen erhöht. Für glatte Schichten kann dabei ein Messfehler unterhalb von 10 nm eingehalten werden. Raue Oberflächen, z.B. von geätzten Schichten, besitzen RMS-Rauigkeiten (root mean square) von zum Teil mehr als 100 nm, so dass für solche Schichten ein Messfehler von ca. 5 % berücksichtigt werden muss.

3.2.2 Bestimmung der elektrischen Eigenschaften

Für den spezifischen Widerstand ρ von ZnO:Al können die Defektelektronen (Löcher) aufgrund ihrer geringen Konzentration vernachlässigt werden. Damit setzt sich der spezifische Widerstand mit

$$(3.2) \quad \rho = (\mu \cdot n \cdot e)^{-1}$$

aus den Materialeigenschaften Beweglichkeit μ und Konzentration der freien Ladungsträger n zusammen. Der Faktor e bezeichnet die Elementarladung.

Der Widerstand R eines quaderförmigen Probenstückes mit Länge l , Breite b und Dicke d berechnet sich zu:

$$(3.3) \quad R = \rho \cdot \frac{l}{b \cdot d} .$$

Für eine Probe mit quadratischer Fläche gilt $l = b$. So vereinfacht sich Gln. 3.3 zu

$$(3.4) \quad R_{\square} := R_{l=b} = \frac{\rho}{d} .$$

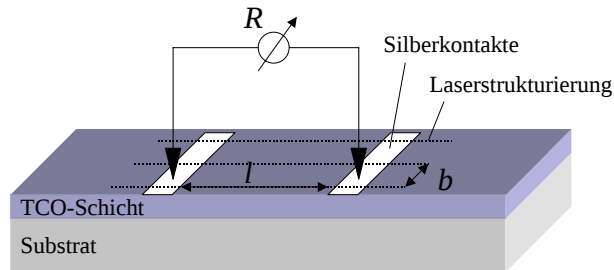


Abbildung 3.2: Anordnung der Kontakte und Probengeometrie zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften mit der Zwei-Punkt-Methode. In die Probe muss eine rechteckige Fläche präpariert werden, die durch aufgedampfte Silberkontakte im Abstand l und eine Auftrennung der Schicht mit den Kontaktstreifen im Abstand b begrenzt ist.

Die Größe $R_{\square}$ hat die Einheit Ω und wird Flächenwiderstand genannt. Ihr Wert ist unabhängig von der Größe der quadratischen Probenfläche und eignet sich daher gut um den Widerstand dünner Schichten anzugeben. Der Flächenwiderstand $R_{\square}$ ist für den lateralen Stromtransport durch eine Schicht entscheidend.

Der spezifische Widerstand der ZnO:Al-Schichten kann aus dem Produkt des Flächenwiderstandes $R_{\square}$ und der Schichtdicke d berechnet werden. Der relative Fehler des spezifischen Widerstandes ergibt sich aus der Summe der Fehler der Widerstandsmessung und der Schichtdicke. Zur Bestimmung von $R_{\square}$ werden verschiedene Methoden eingesetzt, die im Folgenden erläutert werden.

3.2.2.1 Zwei-Punkt-Methode

Die Zwei-Punkt-Methode zur Widerstandsmessung erfordert eine aufwendige Präparation der Proben, kann aber auf beliebige Probengrößen angewendet werden. Abb. 3.2 gibt schematisch die Probenpräparation und das Messprinzip wieder. Auf die TCO-Schicht werden zwei parallele Silberkontaktstreifen in einem Abstand $l = 12,5$ mm thermisch aufgedampft. Senkrecht dazu werden sowohl die Schicht als auch die Kontakte mit der oben beschriebenen Laserstrukturierung im Abstand von $b = 5$ mm elektrisch getrennt. Mit einem Multimeter kann der Widerstand R der rechteckigen Probe mit Länge l und Breite b gemessen werden. Der Flächenwiderstand $R_{\square}$ errechnet sich nach den Gleichungen 3.3 und 3.4 aus dem Produkt des Widerstandes R und dem Quotient von b und l . Auf diese Weise kann der Flächenwiderstand $R_{\square}$ für einen kleinen Probenausschnitt gemessen werden, ohne dass die Messung von Inhomogenitäten außerhalb des vorgegebenen Bereiches beeinflusst wird. Dieses Verfahren kann zur orts aufgelösten Bestimmung des spezifischen Widerstandes an statisch deponierten ZnO:Al-Schichten eingesetzt werden. Der statistische Fehler der Messung liegt bei ca. $0,1 \Omega$ aufgrund der Mess- und Ablesegenauigkeit

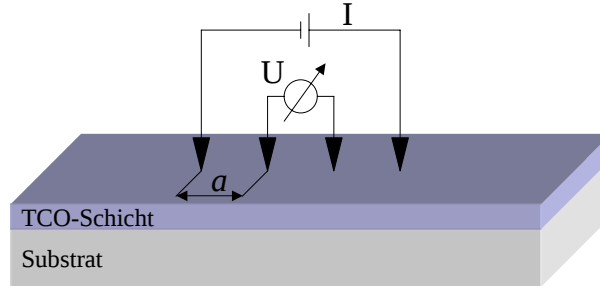


Abbildung 3.3: Anordnung der Kontakte zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften mit der Vier-Punkt-Methode. Die Kontaktstifte liegen jeweils im Abstand a auf einer Geraden.

des Multimeters.

3.2.2.2 Vier-Punkt-Methode

Die Vier-Punkt-Methode wird ausführlich in Hartnagel et al. (1995) beschrieben und ermöglicht eine schnelle, elektrische Charakterisierung dünner Schichten. Dazu wird lediglich ein Messkopf mit vier in festem Abstand auf einer Geraden angeordneten Federkontaktstiften auf die Probe aufgesetzt. Abbildung 3.3 zeigt den schematischen Messaufbau. Über die beiden äußeren Kontakte wird der Probe ein konstanter Strom I aufgeprägt. An den beiden inneren Kontakten fällt aufgrund des Schichtwiderstandes $R_{\square}$ die Spannung U ab, die mit einem Spannungsmessgerät bestimmt wird. Der Flächenwiderstand wird dann nach folgender Gleichung berechnet:

$$(3.5) \quad R_{\square} = k \cdot \frac{U}{I}$$

Der Kalibrierungsfaktor k lässt sich für idealisierte Proben berechnen. Für unendlich ausgehende, homogene Schichten, deren Dicke viele kleiner ist als der äquidistante Abstand a der Messspitzen ergibt sich für k :

$$(3.6) \quad k = \frac{\pi}{\ln 2} \approx 4,53 \quad [\text{Hartnagel et al. (1995)}].$$

Für nicht ideale Proben muss der Kalibrierungsfaktor eventuell angepasst werden. Für die hier verwendete Substratgröße von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ erweist sich $k = 4,53$ als ausreichend genau und wird experimentell mit der Zwei-Punkt-Methode und Hall-Effekt-Messungen bestätigt. Der Fehler der Widerstandsmessung wird aufgrund von Messgenauigkeit des Messgerätes mit $0,1 \text{ } \Omega$ abgeschätzt.

3.2.2.3 Hall-Effekt-Messungen

Der spezifische elektrische Widerstand wird von zwei materialspezifischen Größen, der Ladungsträgerbeweglichkeit μ und der Ladungsträgerkonzentration n , bestimmt:

$$(3.7) \quad \rho = (n\mu e)^{-1} \quad .$$

Der Faktor e bezeichnet die Elementarladung. Da die elektrischen Eigenschaften über die Wechselwirkung der Photonen mit dem Elektronensystem eng mit den optischen Eigenschaften verknüpft sind, ist die Kenntnis dieser beiden Größen wichtig für die Optimierung des TCO-Materials. Über die beiden Widerstandsmessungen ist nur das Produkt $\mu \cdot n$ zugänglich und nicht die beiden Größen selbst. Die Beweglichkeit μ und die Ladungsträgerkonzentration n können mit Hilfe von van-der-Pauw-Hall-Effekt-Messungen [van der Pauw (1958)] bestimmt werden. Bei dieser Messmethode werden vier möglichst punktförmige Kontakte am Rand einer beliebig geformten Probe angebracht. Die Probengeometrie und die Kontaktwiderstände spielen dabei keine Rolle. Vor jeder Messung wird durch eine Kontrollmessung die ohmsche Charakteristik der Kontakte sichergestellt. Die angewandte Messmethode und eine Fehlerabschätzung werden ausführlich in der Arbeit von van der Pauw (1958) diskutiert. Die relativen Fehler skalieren mit dem Quotient aus Kontaktgröße und Probengröße. Für den spezifischen Widerstand ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit des Fehlers von diesem Faktor. Die hier verwendeten Kontakte in den Ecken einer etwa $1 \times 1 \text{ cm}^2$ großen Probe resultieren in folgend abgeschätzten relativen Fehlern:

$$(3.8) \quad \frac{\Delta\rho}{\rho} < 1\%$$

$$(3.9) \quad \frac{\Delta\mu}{\mu} < 5\%$$

$$(3.10) \quad \frac{\Delta n}{n} < 5\%$$

Bei den Werten für ρ und n muss der Einfluss der ungenauen Schichtdickenbestimmung zusätzlich berücksichtigt werden. Alle Messungen erfolgen an Luft bei Raumtemperatur.

3.2.3 Optische Charakterisierung

Die optische Charakterisierung erfolgt mittels eines Zweistrahl-Spektrometers LAMBDA 19 der Firma Perkin Elmer. Die spektrale Bandbreite dieses Spektrometers erstreckt sich vom ultravioletten (UV) über den sichtbaren (VIS) bis hin zum nahen infraroten (NIR) Bereich ($\lambda = 250\text{--}2500 \text{ nm}$). Die totale Transmission T_{tot} (Reflexion R_{tot}) kann mit Hilfe einer Ulbrichtkugel gemessen werden, die im Strahlengang hinter (vor) der Probe angebracht ist. Dort wird sowohl der

spekulare, nicht gestreute als auch der diffus gestreute Anteil des Lichts gesammelt und innerhalb der Kugel bis zur Absorption durch die Detektoren reflektiert. Aus diesen Spektren lässt sich über die Energieerhaltung die Absorption bestimmen:

$$(3.11) \quad A(\lambda) = 1 - T_{\text{tot}}(\lambda) - R_{\text{tot}}(\lambda)$$

Der spekulär transmittierte Strahl kann durch eine Öffnung in der Ulbrichtkugel ausgeblendet werden, so dass nur noch der in Winkelbereiche größer ca. 5° gestreute Anteil des transmittierten Lichts T_{diff} detektiert wird. Für den Vergleich der Lichtstreuung von Proben mit unterschiedlicher Transmission und Reflexion wird der diffuse Anteil ins Verhältnis zum gesamten transmittierten Licht gesetzt. Man erhält dann als Maß für das Streuvermögen einer Schicht den sogenannten spektralen Haze H :

$$(3.12) \quad H(\lambda) = \frac{T_{\text{diff}}}{T_{\text{tot}}} \quad .$$

Der Haze enthält nur Informationen über den Anteil des gestreuten Lichts, nicht aber Informationen über die genaue Winkelverteilung. In der Literatur werden häufig Hazewerte für eine feste Wellenlänge angegeben. In diesem Fall geht die Information über die spektrale Verteilung verloren.

Für die Bestimmung der Absorption ist es wichtig, die Messwerte von T_{tot} und R_{tot} an exakt der gleichen Position auf dem Substrat durchzuführen. Ansonsten kann durch inhomogene Schichtdicken eine Verschiebung der Fabry-Perot-Interferenzen stattfinden, die sich dann ebenfalls in einer Interferenzstruktur bei der berechneten Absorption widerspiegeln. Zusätzlich kommt es insbesondere bei rauen Schichten durch interne Reflexionen im System Luft/Glas/TCO/Luft zu erhöhter Absorption. Aus diesem Grund werden raue Grenzflächen bei der Absorptionsbestimmung mit einer Flüssigkeit (Diiodmethan CH_2I_2) abgedeckt, die den Brechungsindex zum umgebenden Material angleicht und so die Lichtstreuung und eine weitere Reflexion vermindert [Müller et al. (2004)]. Bei rauen Schichten wird somit die Absorption am System Luft/Glas/TCO/ CH_2I_2 /Glas/Luft bestimmt. Die Absorptionskante im kurzwelligen Spektralbereich wird in diesem System durch die Flüssigkeit vorgegeben.

Generell beträgt der absolute Fehler der Messwerte dieses Spektrometers 1 %. Zusätzliche Fehlerquellen müssen für verschiedene Spektralbereiche berücksichtigt werden. Im UV nimmt die Reflexion der Beschichtung in der Ulbrichtkugel ab. Für nicht streuende Proben führt dies immer zur gleichen Berücksichtigung des Effektes, so dass der Messwert nahezu nicht verfälscht wird. Bei rauen Schichten wird die Absorption mit Diiodmethan gemessen, so dass der ultraviolette (UV) Bereich ohnehin ausgegrenzt ist. Bei der Lichtstreuung dieser Schichten liegt das Augenmerk nicht auf der Streuung der kurzen Wellenlängen sondern eher bei großen Wellenlängen im Sichtbaren (VIS) und nahen Infraroten (NIR). Damit fällt der Fehler bei der Auswertung

nicht ins Gewicht. Bei $\lambda \approx 860$ nm tritt ein Messartefakt aufgrund eines Detektor- und Gitterwechsels im Spektrometer auf, das die Messungen mal stärker und mal weniger stark beeinflusst. Da die Einhüllende der optischen Transmission oder Reflexion sich nur langsam ändert, kann die Messkurve über den schmalen, fehlerbehafteten Bereich extrapoliert werden. Im NIR steigt der Signal-Rauschabstand wegen der geringen Empfindlichkeit des Detektors für $\lambda \approx 1 \mu\text{m}$ und für größere Wellenlängen aufgrund der geringen Intensität der Halogenlampe deutlich an. So ist eine zusätzliche Unsicherheit von etwa 1 % absolut im NIR gegeben.

3.2.4 Röntgenbeugung

Um Informationen über die kristallographische Struktur der TCO-Schichten zu erhalten, werden Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Untersuchung fester Materie mittels Röntgenbeugung findet sich in den Arbeiten von Ehrhart (1996) und Tu und Rosenberg (1991). Wird ein monochromatischer Röntgenstrahl der Wellenlänge λ an einer kristallinen Probe gebeugt, können unter der Bedingung Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel nur Beugungsreflexe bei diskreten Winkeln θ beobachtet werden. Diese so genannten Bragg-Reflexe treten bei konstruktiver Interferenz der an verschiedenen Kristallebenen mit den Millerindizes (hkl) und dem Ebenenabstand d_{hkl} gebeugten Röntgenstrahlen auf. Die Bragg-Bedingung kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$(3.13) \quad z \cdot \lambda = 2 \cdot d_{\text{hkl}} \cdot \sin(\theta) \quad .$$

z ist die ganzzahlige Beugungsordnung und θ der Winkel, unter dem die Reflexe beobachtet werden. Der Winkel wird zwischen dem ein- bzw. ausfallenden Strahl und der entsprechenden Kristallebene gemessen. Aus der Position der Reflexe lässt sich der Ebenenabstand d_{hkl} der Kristallebenen berechnen. Ein Vergleich der berechneten Gitterabstände untereinander oder mit Literaturwerten führt zu einer Quantifizierung von Dehnung und mechanischer Spannung. Treten verschiedene Reflexe auf, kann daraus die Kristallstruktur oder sogar die Zusammensetzung des Materials durch einen Vergleich mit Literaturdaten bestimmt werden. In diesem Fall dient die XRD-Messung der Bestimmung der Textur und der Abweichung der Struktur der polykristallinen ZnO:Al-Schichten zu der bekannten Struktur von Zinkoxid.

Die Reflexbreite Δ ist ein Maß für die Größe g der kohärent streuenden Bereiche [Scherrer (1918)]:

$$(3.14) \quad g = k \cdot \frac{\lambda}{\cos(\theta) \cdot \Delta} \quad .$$

Der Faktor k ist von der Geometrie der Kristallite abhängig und kann als $k = 1$ angenommen werden. Die Halbwertsbreite Δ bezieht sich auf die 2θ -Skala, also gemessen zwischen einfal-

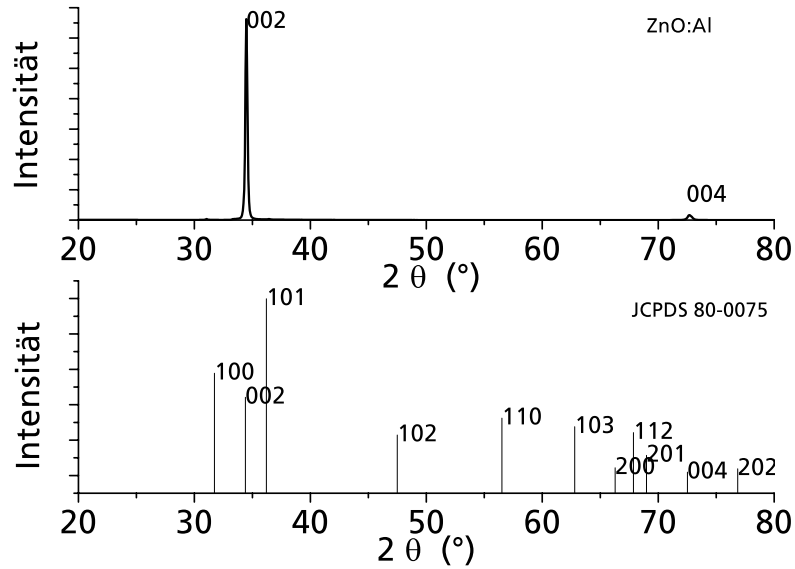


Abbildung 3.4: XRD- $\theta/2\theta$ -Scan einer typischen ZnO:Al-Schicht (oben) im Vergleich zu der Intensitätsverteilung einer ZnO-Pulverprobe [JCPDS (1997)] (unten).

lendem und gebeugtem Strahl. Kohärent streuende Bereiche sind z.B. unverspannte Einkristalle. Bei mikroskopischen Verspannungen ist die Fernordnung auch innerhalb eines Kristalls gestört, so dass nur noch Teilbereiche des Kristalls kohärent streuen. Dann ist die Größe g zumindest eine untere Abschätzung der Kristallitgröße senkrecht zur Beugungsebene.

Die Intensität der Streuung wird vom Beugungswinkel und von der Art der beugenden Ebene beeinflusst. Letzteres beruht auf der Überlagerung der an verschiedenen Atomen in der Einheitszelle des Gitters gestreuten Strahlung. Der Strukturfaktor S_{hkl} eines Gitters gibt die zu erwartende Streuintensität für die Beugung an den (hkl) -Ebenen an (siehe z.B. Ibach und Lüth (2003)):

$$(3.15) \quad S_{hkl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} \exp(-i G_{hkl} \cdot r_{\alpha}) \quad .$$

Die Summation erfolgt über alle Atome der Einheitszelle des Gitters. Die Größen f_{α} und r_{α} bezeichnen den atomaren Streufaktor bzw. den Positionsvektor des jeweiligen Atoms. G_{hkl} ist der zur Streuebene mit den Millerindizes (hkl) gehörende, reziproke Gittervektor. Die Intensität der Beugungspeaks hängt also von der Kristallstruktur, der Art der Atome und den Millerindizes ab. Zusätzlich ist die totale Intensität eines Beugungspeaks proportional zum streuenden Volumen. Damit können die Verhältnisse der Intensitäten verschiedener Peaks Informationen über eine mögliche Vorzugsorientierung, also Abweichungen von einer zufälligen Orientierung

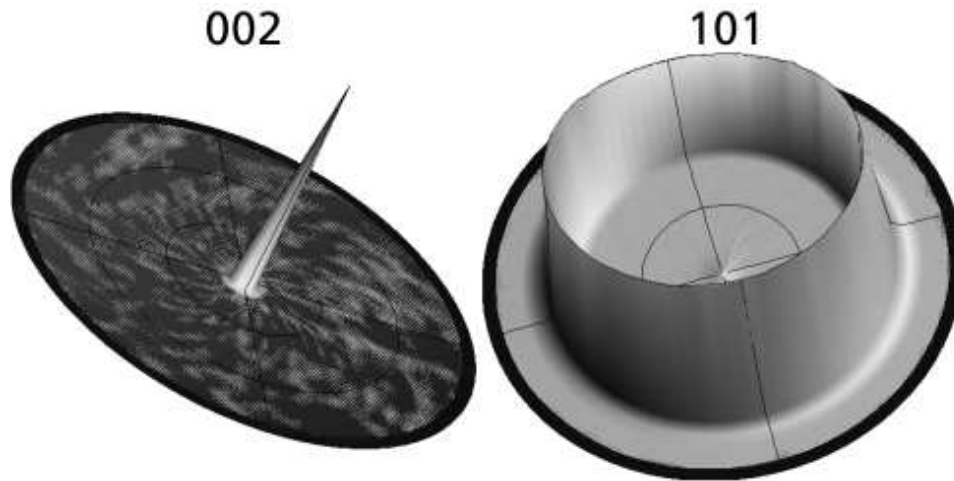


Abbildung 3.5: XRD-Polfiguren des (002)- und des (101)-Peaks der ZnO:Al-Schicht aus Abb. 3.4. Die Polfiguren liefern den Nachweis einer ausgeprägten Textur der ZnO:Al-Schichten mit der c-Achse parallel zu Oberflächennormalen.

der Kristallite, geben. Dazu müssen die kristallspezifischen Unterschiede der streuenden Ebenen beachtet werden. Dies wird in der Regel durch einen Vergleich der Messergebnisse mit Pulverdiffraktogrammen aus der Literatur gewährleistet. Abb. 3.4 zeigt den Intensitätsverlauf der Röntgenbeugung als Funktion des Beugungswinkels 2θ . Die oberen Daten wurden an einer typischen gesputterten ZnO:Al-Schicht in der Bragg-Brentano-Geometrie gemessen, die unteren Peakintensitäten sind Literaturwerte einer ZnO-Pulverprobe [JCPDS (1997)]. Die Peaks entsprechen den Beugungen an verschiedenen Kristallebenen mit unterschiedlichem Netzebenenabstand. Die zugehörigen Ebenen sind durch die Miller-Indizes an den entsprechenden Beugungsmaxima angegeben. Die unterschiedlichen Intensitäten der Peaks des Pulverdiffraktogramms zeugen von verschieden starken Beugungen und sind nicht in einer Vorzugsorientierung einiger Kristallite begründet. Der Vergleich der beiden Spektren zeigt deutlich, dass die Anordnung der Kristalle in der gesputterten Schicht signifikant von der statistischen Verteilung der Pulverprobe abweicht. Da fast nur Beugungserscheinungen an den (001)-Ebenen (in verschiedenen Beugungsordnungen) erfolgen, müssen diese hauptsächlich parallel zur Substratoberfläche verlaufen. Alle anderen Reflexe sind aufgrund dieser Vorzugsorientierung bis auf weniger als 1 % der Intensität des stärksten Peaks unterdrückt.

Polfiguren erlauben eine präzise Bestimmung der Orientierungsverteilung von Kristalliten. Dazu werden ein- und ausfallender Strahl in einem festen Winkel 2θ zueinander eingestellt, wo-

bei der Winkel θ_{hkl} der Braggbedingung für die Ebene mit den Millerindizes (hkl) (Gln. 3.13) genügt. Die Intensität dieses einzelnen Netzebenenreflexes wird unter Verkipfung der Probe gegenüber dem Röntgenstrahl aufgezeichnet. Die gemessenen Intensitäten werden in einem zweidimensionalen Graphen in Polarkoordinaten dargestellt, dessen radiale Achse und Polarwinkel eine Verkipfung der reflektierenden Netzebenen um den Polar- bzw. Azimuthalwinkel gegenüber der Probenormalen angeben.

Abbildung 3.5 zeigt solche Polfiguren der (002)- und der (101)-Ebene der typischen ZnO:Al-Schicht aus Abb. 3.4. Da keine signifikanten Intensitäten des (002)-Reflexes bei anderen Positionen als dem Ursprung des Graphen detektiert wurden, ist die hohe Textur der ZnO:Al-Schichten eindeutig nachgewiesen. Nahezu alle Kristallite orientieren sich mit ihrer c-Achse ((001)-Richtung) entlang der Oberflächennormalen. Die Polfigur der (101)-Ebene zeigt nur Intensitäten unter einer Verkipfung um ca. 62° gegenüber der Oberflächennormalen. Dieser Winkel entspricht dem Winkel zwischen der (001)- und der (101)-Ebene. Aufgrund der sechs-zähligen Symmetrie des hexagonalen Gitters würde sich bei geordneter Ausrichtung der Kristallite bezüglich der (001)- und der (100)-Richtung auch eine solche Symmetrie in der Polfigur wiederfinden lassen. Da dies für die hier gezeigte Polfigur nicht der Fall ist, kann keine Vorzugsorientierung innerhalb der Substratebene vorliegen. Die Kristallite sind mit der c-Achse streng senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet, der Drehwinkel um die c-Achse ist jedoch statistisch verteilt.

Aufgrund der starken Vorzugsorientierung der Kristallite in den ZnO:Al-Schichten beschränkt sich die Auswertung der XRD-Messungen im Wesentlichen auf die Position und die Halbwertsbreite des (002)-Peaks und den daraus ableitbaren Größen. Die Kristallitgröße und der Gitterparameter beziehen sich dabei auf die Richtung der Oberflächennormalen, also entlang der c-Achse.

Die Messungen werden in einem Röntgendiffraktometer der Firma Philips (X'Pert Pro), ausgestattet mit einer Cu- K_α Röntgenröhre, in der Bragg-Brentano-Geometrie und als Polfiguren aufgenommen. Für die $\theta/2\theta$ -Messungen wird ein spezielles Detektor-Modell (X'Celerator) eingesetzt. Dieser Detektor ermöglicht die Aufnahme der Intensität in einem vergrößerten Winkelbereich, so dass die strenge $\theta/2\theta$ -Geometrie aufgeweicht ist. Aufgrund der größeren Detektorfläche kann die Messzeit deutlich verkürzt werden. Die Cu- K_β Linie wird für diesen Detektortyp durch einen Nickelfilter unterdrückt. Für die Aufnahme der Polfiguren wird ein herkömmlicher Detektor mit Monochromator verwendet.

Da die Halbwertsbreite des (002)-Peaks einer typischen Schicht mit einem Wert von $0,2^\circ$ an der Auflösungsgrenze des Diffraktometers mit den gewählten Einstellungen liegt, ist die daraus berechnete Kristallitgröße nur eine untere Abschätzung der tatsächlichen Größe. Außerdem müssen für die Bestimmung der Kristallitgröße ein relativer Fehler von $+20 / -3 \%$ und aufgrund der fehlenden Kenntnis der Kristallitform ein systematischer Fehler von $5-10 \%$ berücksich-

tigt werden. Die Extreme Unsymmetrie des Fehlers beruht auf der Tatsache, dass durch eine Dejustage zwar zu große, nicht aber zu kleine Halbwertsbreiten gemessen werden können. Für die Reflexposition wird ein Fehler von $+0,01 / -0,02^\circ$ angenommen. Der Gitterparameter kann daraus mit einer Genauigkeit von $+0,05 / -0,1\%$ bestimmt werden. Diese Werte sind auch die absoluten Fehler einer relativen Dehnung, die sich mit einem Fehler von $+100 / -200$ MPa auf die daraus berechneten relativen mechanischen Spannungen auswirken. Die absolute Verspannung kann aufgrund der fehlenden Kenntnis des relaxierten Zustandes nur unzureichend genau (± 500 MPa) berechnet werden, doch lässt sich ein relativer Spannungsunterschied in einer Serie unter der Annahme angeben, dass der Gitterparameter des unverspannten Kristalls innerhalb der Serie gleich ist. Bei zum Teil hohen Substrattemperaturen mit typischen Werten zwischen 200°C und 360°C werden durch die Abkühlung des Substrates thermische Zugspannungen induziert. Die thermische Spannung beträgt maximal $+150$ MPa (siehe Gln. 2.10) und muss nur bei der Bezugnahme auf die relaxierte Gitterkonstante oder bei Serien mit unterschiedlicher Substrattemperatur berücksichtigt werden.

3.2.5 Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)

Die Oberflächen rauer Schichten werden mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) abgebildet. Bei diesem Verfahren wird die Oberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl unter einstellbarem Winkel abgerastert. Die Menge der dabei entweder aus der Tiefe zurückgestreuten Elektronen oder aus der Oberfläche ausgelösten Sekundärelektronen wird als Helligkeitswert in einem zweidimensionalen Bild dargestellt. Die Menge der von der Probe emittierten Elektronen wird durch die Materialeigenschaften und die Oberflächenmorphologie bestimmt. Die erhaltene Darstellung kann demnach einen visuellen Eindruck der Oberfläche vermitteln.

Für diese Messungen wird das Feldemissions-REM Gemini der Firma LEO, verwendet. Die Elektronen werden mit Spannungen bis zu 20 kV unter einem Winkel von 60° zur Oberflächennormalen auf die Proben beschleunigt. Die Menge der Sekundärelektronen wird von einem Detektor innerhalb der Elektronenoptik des einfallenden Strahls gemessen. Die Auflösungsgrenze des Systems liegt je nach Probeneigenschaften bei $1\text{--}10\text{ nm}$.

3.2.6 Chemische Analyse

Der Aluminiumgehalt der Schichten konnte mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) tiefe aufgelöst bestimmt werden. Diese Methode beruht auf der Analyse des durch einen Ionenstrahl zerstäubten und ionisierten Materials. Die Sekundärionenausbeute hängt jedoch stark von der Umgebung des emittierten Teilchens im Festkörper (Matrixeffekt) und von den Messbe-

dingungen ab. Da mit erwarteten Aluminiumkonzentrationen von einigen Atomprozent keine besonderen Anforderungen an die Nachweisempfindlichkeit der Messung gestellt werden, kann die Zerstäubung und die Ionisierung entkoppelt werden. Dazu wird ein Strahl aus Cäsiumionen (Cs^+) zur Zerstäubung verwendet und die Intensität der Molekülionen der Cäsiumverbindungen ZnCs^+ und AlCs^+ detektiert. Die Bildung dieser Ionen reagiert weniger empfindlich auf Matrixeffekte, so dass eine größere Messgenauigkeit gewährleistet ist. Zusätzlich werden die Konzentrationsangaben auf eine implantierte Referenzprobe bezogen, die bei jeder Messung mit vermessen wird und deren Aluminiumkonzentration bekannt ist. Durch den Zerstäubungsprozess (Sputtern) werden die Schichten abgetragen und die Aufnahme von Tiefenprofilen möglich. Die Sputterzeit ist in erster Näherung proportional zur abgetragenen Schichtdicke, so dass die chemische Zusammensetzung des zerstäubten Materials direkt mit einer Tiefenposition in der Schicht korreliert ist.

Für die chemische Analyse wurde auf das Verhältnis von Aluminium zu Zink Wert gelegt. Alle Angaben bezüglich des Aluminiumgehaltes C_{Al} werden in Atom-Prozent (at%) Aluminium in einem Gemisch aus Zink und Aluminium angegeben:

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

Eine hinreichend präzise Quantifizierung des Sauerstoffgehaltes erweist sich als sehr schwierig, da das Sauerstoffmesssignal z.B. bei einer leichten Verkippen der Probe um mehrere Prozent variiert. Unter der Annahme, dass jedes fehlende Sauerstoffatom zwei freie Ladungsträger im Material zurück lässt, kann die Abweichung von der Stöchiometrie nur weniger als 1 at% bezogen auf die Menge der Metallatome in den ZnO:Al -Schichten sein, so dass auf die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes verzichtet wird.

Der aus wiederholten Messungen empirisch ermittelte, relative Fehler der Aluminiumkonzentration liegt für vergleichende Messungen bei ca. 10 % durch statistische Schwankungen. Zusätzlich muss bei der Angabe des Absolutwertes ein systematischer, relativer Fehler kleiner als 10 % durch die Unsicherheit der Implantationsdosis der Referenzprobe berücksichtigt werden.

Die Messwerte wurden an einigen Proben innerhalb eines relativen Fehlers von 10 % durch eine alternative Messmethode, Electron-Probe-Micro-Analysis (EPMA), bestätigt. Diese Methode beruht auf der Analyse der bei Anregung mit einem Elektronenstrahl von der Probe emittierten Röntgenstrahlung. Von der charakteristischen Strahlung wird auf die elementare Zusammensetzung zurückgeschlossen.

3.2.7 Charakterisierung der Solarzellen

Die Solarzellen werden durch die in Abschn. 2.6.3 beschriebenen Kenngrößen charakterisiert. Zusätzlich gibt die spektrale Empfindlichkeit unter anderem Auskunft über die Effektivität des Lighttrappings.

3.2.7.1 Messungen am Sonnensimulator

Die Solarzellencharakterisierung erfolgt durch die Bestimmung der Kenngrößen, die im Grundlagenabschnitt 2.6 beschrieben werden. Sie gehen aus der Strom-Spannungskennlinie unter Beleuchtung hervor. Die Hellkennlinien wurden unter einem Zweiquellen-Sonnensimulator (WACOM-WXS-140S-Super) bei einer Temperatur von 25 °C ausgemessen. Der Sonnensimulator liefert ein AM1,5-Normspektrum mit einer Leistungsdichte von 100 mW/cm². Das AM1,5-Spektrum entspricht dem Spektrum der Sonne, nachdem das Sonnenlicht 1,5 Erdatmosphären durchquert hat. Dies ist typisch für gemäßigte Breiten bei einem Einfallswinkel des Sonnenlichts von 48 ° gegenüber der Vertikalen.

Auf einem 10 × 10 cm²-Substrat werden in der Regel 36 Solarzellen mit verschiedenen Abmessungen von 0,1 cm² bis 1 cm² hergestellt. Eine Platte mit 36 Kontaktstiften für die Rückseitenkontaktierung ermöglicht eine computergesteuerte Messung der Kennlinien jeder einzelnen Solarzelle. Die in die Auswertung einbezogenen Messwerte stammen, wenn nichts anderes erwähnt ist, von 1 × 1 cm²-Zellen.

Die Ungenauigkeit der Kenngrößen beruht im Wesentlichen auf den nicht immer exakten Flächeninhalten der Solarzelle. Damit liegt der relative Fehler bei weniger als 2 % für Stromdichte und Wirkungsgrad. Dieser Fehler ist aber deutlich kleiner als die Schwankungen aufgrund von inhomogener Schichtabscheidung während der Solarzellenherstellung. Daher werden die Kenngrößen immer über die drei besten Solarzellen unter gleichen Herstellungsbedingungen gemittelt.

Die in dieser Arbeit angegebenen Solarzellenkenngrößen sind direkt nach der Herstellung bestimmt worden. Nach längerer Lichteinwirkung ist für die hier untersuchten Solarzellen mit einer relativen Degradation von weniger als 25 % für a-Si:H-, 5 % für μ c-Si:H- bzw. 15 % für amorph/mikrokristalline Tandem-Solarzellen zu rechnen [Rech et al. (2003)].

3.2.7.2 Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit

Die Messung der spektralen Empfindlichkeit liefert eine nach der Wellenlänge des einfallenden Lichts aufgelöste Charakteristik der Stromgeneration der Solarzelle. Der Quantenwirkungsgrad QE beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein auf die Solarzelle treffendes Photon

ein Ladungsträgerpaar erzeugt und dieses dann zum Photostrom beiträgt. Zur Bestimmung des Quantenwirkungsgrades wird das DSR-Verfahren (Differential Spectral Response) benutzt. Dabei misst man die Änderung in der Stromdichte durch eine kleine modulierte, monochromatische Lichtanregung unter Kurzschlussbedingungen oder bei einer extern angelegten Spannung bei einer definierten Temperatur (25 °C). Der Aufbau eines DSR-Messplatzes und das Messverfahren werden in Metzdorf (1987) und Wittchen et al. (1988) beschrieben.

Der relative Fehler der Messung beläuft sich auf weniger als 2 % für den Vergleich verschiedener Proben innerhalb dieser Arbeit. Der Fehler einer kalibrierten Referenzprobe von etwa 3 % muss für den Vergleich mit Messungen anderer Labors zusätzlich berücksichtigt werden.

Kapitel 4

Hoch leitfähige und hoch transparente ZnO:Al-Schichten mit hoher Depositionsrate

Dieses Kapitel beinhaltet technologische Aspekte des reaktiven MF-Sputterns von ZnO:Al-Schichten und eine systematische Studie zum Einfluss der Aluminiumkonzentration auf die Schichteigenschaften. Im ersten Abschnitt wird die verwendete Stabilisierung des reaktiven Sputterprozesses mittels Plasma-Emissions-Monitor (PEM) vorgestellt. Durch die Stabilisierung können ZnO:Al-Schichten an allen Arbeitspunkten zwischen dem vollständig oxidischen und dem rein metallischen Modus gesputtert werden. Im zweiten Teil werden die Einflüsse der Prozessparameter auf die Depositionsraten diskutiert. Desweiteren werden bei unterschiedlichen Depositionsraten optimierte ZnO:Al-Schichten miteinander verglichen. Ein weiterer Abschnitt beschäftigt sich mit der Homogenität der abgeschiedenen ZnO:Al-Schichten und den Möglichkeiten zu deren Verbesserung. Im letzten Abschnitt wird die Aluminiumkonzentration in den Schichten in Abhängigkeit von den Depositionsbedingungen untersucht und der Einfluss der Dotierkonzentration auf die Schichteigenschaften betrachtet.

4.1 Stabilisierung des reaktiven Sputterprozesses

Der reaktive Sputterprozess ist nur im metallischen und im oxidischen Modus stabil. Da die besten Schichteigenschaften in der Regel nicht für Arbeitspunkte in diesen beiden stabilen Modi, sondern im instabilen Übergangsbereich erzielt werden [Szyszka (1999b), Strümpfel et al. (1997)], ist eine Stabilisierung des Arbeitspunktes im Übergangsbereich notwendig. In der verwendeten Sputteranlage sorgt ein Plasma-Emissions-Monitor [Strümpfel et al. (1997)] für die

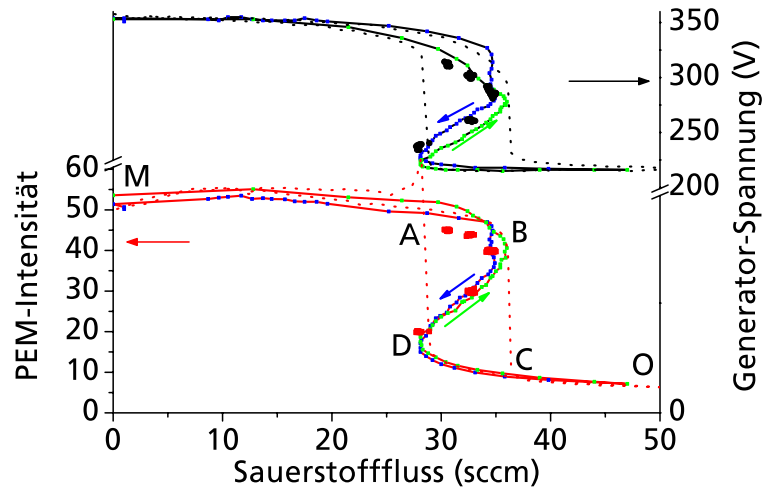


Abbildung 4.1: Hysteresis und Stabilisierung des reaktiven Sputterprozesses mittels Plasma-Emissions-Monitor (PEM). Gezeigt ist die Generatorspannung und die PEM-Intensität als Funktion des Sauerstoffflusses ohne (gepunktete Linie) und mit Prozesskontrolle (durchgezogene Linie).

Prozesskontrolle. Abbildung 4.1 zeigt die zur Stabilisierung verwendete PEM-Intensität und zur Wiederholung die Generatorspannung als Funktion des Sauerstoffflusses exemplarisch. Die PEM-Intensität entspricht der normierten Intensität der Emission atomaren Zinks bei 307 nm und kann als Maß für die Menge metallischen Zinks im Plasma angesehen werden. Die Generatorspannung entspricht ungefähr der Hälfte der Entladungsspannung. Der angegebene Sauerstofffluss ist der Fluss eines Kanals der PEM-Steuerung mit zwei unabhängigen Kanälen. Daher fließt doppelt so viel Sauerstoff wie der aufgetragene Wert in die Prozesskammer. Die Messwerte wurden beim Sputtern von Zn:Al(1,2 at%)-Targets mit einer Entladungsleistung von 4 kW, einem Depositionsdruck von 0,9 Pa und einer Substrattemperatur von 300 °C bestimmt. Die gepunkteten Linien wurden für den nicht stabilisierten Prozess (siehe auch Abb. 2.5), die durchgezogenen Linien für den mittels PEM stabilisierten Prozess aufgenommen. In den stabilen Modi, dem metallischen und dem oxidischen Modus, zeigen die nicht stabilisierte und die stabilisierte Kurve keinen Unterschied. In diesen Bereichen ändern sich beide Größen nur geringfügig mit dem Sauerstofffluss. Im metallischen Modus nehmen die PEM-Intensität und die Generatorspannung Werte von 45-55 % bzw. 320-350 V an, im oxidischen Modus liegen die Werte unterhalb von 15 % bzw. bei ca. 220 V. Der Übergang zwischen den stabilen Modi erfolgt im nicht stabilisierten Prozess abrupt von den kritischen Punkten B und D zu den Punkten C bzw. A. Der Bereich innerhalb des Vierecks mit den Eckpunkten A, B, C, D ist daher nicht ohne Stabilisierung zugänglich. Zur Stabilisierung von Arbeitspunkten innerhalb des Übergangsbereiches wird

die PEM-Intensität ausgewertet, um die Sauerstoffzugabe zu kontrollieren. Dabei wird versucht die PEM-Intensität konstant zu halten, indem der Sauerstofffluss reduziert wird, wenn der Prozess in Richtung des oxidischen Modus (kleinere PEM-Intensität) vom Sollwert abweicht und umgekehrt. Der Übergangsbereich kann auf einer Verbindungslinie zwischen den beiden kritischen Punkten B und D stetig stabilisiert werden (durchgezogene Linie). Die unter kontrollierten Bedingungen aufgenommenen Kurven, sowohl die der PEM-Intensität als auch die der Spannung, besitzen eine gespiegelte S-Form. Die PEM-Steuerung führt dem Prozess genau so viel Sauerstoff zu, wie Zink vom Target gesputtert wird. Wird innerhalb des Übergangsbereiches (zwischen B und D) ein Arbeitspunkt mit stärkerem Oxidationsgrad der Targetoberfläche angefahren, so sinkt die Sputterrate und die Sauerstoffzufuhr muss ebenfalls gesenkt werden. Ein metallischerer Arbeitspunkt führt analog zu einer Erhöhung der notwendigen Sauerstoffzufuhr, wenn der Oxidationsgrad des Targets sinkt und die Sputterrate steigt. Die Pfeile an den Kurven des stabilisierten Prozesses stehen für die Richtung des Übergangs vom metallischen zum oxidischen Modus oder umgekehrt. Leichte Abweichungen der beiden stabilisierten Kurven treten aufgrund der Hysterese des Prozesses und der begrenzten Messdauer für jeden Messpunkt auf.

Der qualitative Verlauf von Spannung und PEM-Intensität ist sehr ähnlich. Daher ist eine Kontrolle des reaktiven Sputterprozesses über die Plasmaimpedanz ebenfalls möglich. Allerdings driftet die Impedanz bei nominell gleichen Prozessbedingungen aufgrund der Erosion des Targets.

An den stabilisierten Arbeitspunkten im Übergangsbereich sorgt die Prozesskontrolle für ein Gleichgewicht zwischen Sputterrate und Oxidation. Damit ist der Oxidationsgrad des Targets zeitlich konstant. Es herrscht ein Gleichgewicht zwischen Zink und Sauerstoff im Plasma und damit auch am Substrat. Mit Hilfe der PEM-Regelung sind alle Arbeitspunkte zwischen dem vollständig metallischen und dem oxidischen Modus inklusive des Übergangsbereiches für Schichtabscheidungen nutzbar. Da die PEM-Intensität den Arbeitspunkt des Reaktivprozesses definiert, wird diese Größe für die Auftragungen der Schichteigenschaften von Arbeitspunktserien verwendet. Dabei ist zu beachten, dass ein direkter Vergleich der verschiedenen Werte der PEM-Intensität nur für gleiche Prozessparameter unter gleichen Kalibrierungsbedingungen möglich ist. Dann ist eine höhere PEM-Intensität gleichbedeutend mit einem metallischeren Arbeitspunkt. Für PEM-Intensitäten von Prozessen mit unterschiedlichen Parametern, z.B. anderen Depositionsdrücken, gilt diese Beziehung nicht so streng. Zum Vergleich unterschiedlich gesputterter ZnO:Al-Schichten werden Arbeitspunkte herangezogen, unter denen die Schichten jeweils optimierte Eigenschaften aufweisen.

Auch der Sauerstoff-Partialdruck p_{O_2} , der bei der Stabilisierung über eine Leistungsregelung als charakteristische Größe für den Arbeitspunkt verwendet wird [Szczyrbowski et al. (1997), Szyszka (1999b)], durchläuft im unstabilisierten Prozess eine Hysterese. Abb. 4.2 zeigt den

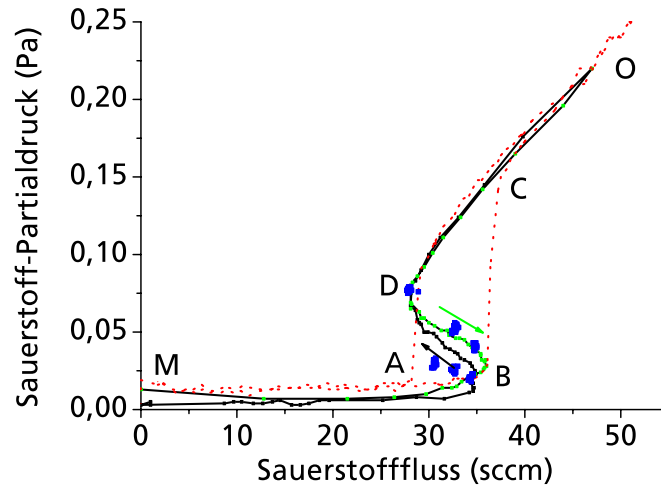


Abbildung 4.2: Hysterese des Sauerstoff-Partialdruckes als Funktion des Sauerstoffflusses ohne (gepunktete Linie) und mit (durchgezogene Linie) Prozesskontrolle.

Sauerstoff-Partialdruck p_{O_2} als Funktion des Sauerstoffflusses für die gleichen Bedingungen wie für die Messdaten in Abb. 4.1. Die Markierungen der Arbeitspunkte A–D, M und O entsprechen ebenso der Nomenklatur aus Abb. 4.1. p_{O_2} wurde als Differenz zwischen dem momentanen Prozessdruck während der Deposition und dem Druck ohne Reaktivgas bestimmt. Im metallischen Modus ist p_{O_2} klein und verändert sich nur unwesentlich mit dem Sauerstofffluss. Im oxidischen Modus steigt der Partialdruck mit dem Sauerstofffluss linear an. Der Übergang im unstabilisierten Prozess (gepunktete Linie) findet abrupt zwischen den Punkten A und B bzw. C und D statt. Der stabilisierte Prozess (durchgezogene Linie) führt zu einer S-Kurve der p_{O_2} -Abhängigkeit im Übergangsbereich.

Für das nicht an der Reaktion beteiligte Argon findet man in erster Näherung einen linearen Zusammenhang des entsprechenden Partialdruckes vom Gasfluss, da die Pumpleistung nahezu linear vom Druck abhängt. Für das Reaktivgas Sauerstoff wird ein Teil des Gases zusätzlich in Reaktionen, der sogenannten Getterwirkung, verbraucht und trägt nicht zum Partialdruck bei.

Im metallischen Modus wird der gesamte zur Verfügung stehende Sauerstoff durch eine Reaktion mit Zink gegettert, so dass eine Sauerstoffzugabe nicht zu einer Druckerhöhung führt. Im oxidischen Modus wird bei einer festen Sputterrate von Zink ein fester Anteil des Sauerstoffs in der Reaktion verbraucht. Jede weitere Zugabe von Sauerstoff führt zu einer Druckerhöhung, da der Sauerstoff von den Pumpen der Anlage abgeführt werden muss.

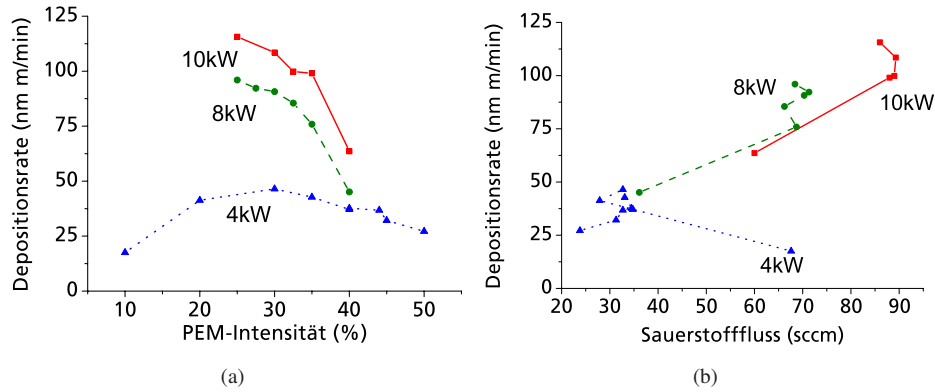


Abbildung 4.3: Depositionsraten an verschiedenen Arbeitspunkten dargestellt als Funktion der PEM-Intensität bzw. des Sauerstoffflusses für verschiedene Entladungsleistungen.

4.2 Depositionsraten

In diesem Abschnitt werden die Einflüsse verschiedener Depositionsparameter auf die Depositionsraten R_{Dep} untersucht. Die Untersuchungen wurden für dynamische Beschichtungen durchgeführt. Daher ist im Folgenden ausschließlich von der dynamischen Depositionsraten die Rede, die sich nach Gl. 3.1 in die statische Depositionsraten überführen lässt.

4.2.1 Einfluss des Arbeitspunktes

Abbildung 4.3 zeigt die Depositionsraten als Funktion der PEM-Intensität (4.3(a)) und als Funktion des Sauerstoffflusses (4.3(b)) für verschiedene Entladungsleistungen. Die Arbeitspunktserien wurden unter Bedingungen gesputtert, die bis auf die Entladungsleistung denen entsprechen, die bei der Aufnahme der Stabilisierungskurven (Abb. 4.1 und 4.2) eingestellt wurden ($T_S = 300^\circ\text{C}$, $p_{\text{Dep}} = 0,9\text{ Pa}$). Die Serie mit einer Entladungsleistung von $P = 4\text{ kW}$ wurde für Arbeitspunkte vom metallischen Modus bis ins vollständig Oxidische aufgenommen und wird mehrfach in dieser Arbeit für exemplarische Studien herangezogen. Bei den höheren Leistungen beschränkt sich der untersuchte Bereich auf Schichten, die einen niedrigen spezifischen Widerstand ($\rho < 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$) aufweisen (vgl. Abschn. 5.3.1). Im oxidischen Modus ($\text{PEM} \leq 20\%$) ist die Depositionsraten gering. Im Übergangsbereich erreicht sie ein Maximum und fällt zum metallischen Modus wieder ab. Mit steigender Entladungsleistung werden insbesondere im Übergangsbereich höhere Depositionsraten erzielt. Die maximale Depositionsraten innerhalb einer Arbeitspunktserie steht in linearem Zusammenhang mit der Entladungsleistung und erreicht bei

$P = 10$ kW einen Wert von $R_{\text{Dep}} = 115$ nm-m/min. Dies entspricht einer statischen Depositionsrate von ca. 440 nm/min. Einen tieferen Einblick in den Zusammenhang zwischen Depositionsrate und Arbeitspunkt gibt Abb. 4.3(b). Im metallischen Modus (geringe Sauerstoffzugabe) nimmt die Depositionsrate linear mit dem Sauerstofffluss zu. Dabei ist kein Einfluss der Entladungsleistung zu beobachten. Im Übergangsbereich verläuft die Kurve in einer Schleife und fällt zum oxidischen Modus ab.

Bei schwach reaktiver Prozessführung im metallischen Modus wird in der Regel die höchste Sputterrate beobachtet. In der Literatur wird meist auch über monoton steigende Depositionsraten bei der Annäherung an den metallischen Modus berichtet (siehe z.B. May et al. (2003)). In dieser Arbeit werden oft hohe Substrattemperaturen ($T_S > 200$ °C) verwendet, so dass ein zusätzlicher Effekt berücksichtigt werden muss: Bei Temperaturen oberhalb von 150 °C dampft metallisches Zink von Oberflächen in der Vakuumkammer insbesondere vom Substrat ab [Szy-szka (1999b)]. Alles nicht oxidierte und daher vom Substrat abdampfende Zink kann somit nicht zum Wachstum der ZnO:Al-Schichten beitragen. Im und nahe dem metallischen Modus ist die Depositionsrate nicht mehr durch die Sputterrate bestimmt, sondern wird durch die Menge des angebotenen Sauerstoffs limitiert. Im oxidischen Modus dampft nahezu kein Zink mehr vom Substrat ab und die verringerte Sputterrate limitiert die Depositionsrate. Dieser Effekt ist allerdings für die relevanten Depositionsbedingungen gegenüber den sonstigen Einflüssen auf die Depositionsrate vernachlässigbar.

4.2.2 Einfluss der Substrattemperatur

Der Dampfdruck von Zink ist temperaturabhängig und bestimmt die Abdampfrate des nicht oxidierten Zinks vom Substrat. Der Einfluss der Substrattemperatur auf die Depositionsrate ist in Abb. 4.4 dargestellt. Die verschiedenen Temperaturbereiche wurden an Targets mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt untersucht. Dafür wurden Schichten bei einer Entladungsleistung von 4 kW und einem Depositionsdruck zwischen 0,6 Pa und 0,9 Pa abgeschieden. Der Arbeitspunkt wurde auf beste Leitfähigkeit bei gleichzeitig hoher Transparenz optimiert (siehe Abschn. 5.3). Die höchste Depositionsrate von $R_{\text{Dep}} \approx 64$ nm-m/min wurde auf nicht geheizten Substraten erzielt. Bei ungeheizten Substraten konnten transparente Schichten nur für Arbeitspunkte nahe dem oxidischen Modus deponiert werden. Wird das Substrat zusätzlich zu der Prozesswärme geheizt, sinkt die Depositionsrate mit zunehmender Substrattemperatur. Für die höchste Temperatur von $T_S = 360$ °C erreichte R_{Dep} lediglich ca. ein Drittel der Rate auf ungeheiztem Substrat. Die Daten lassen es nicht zu, eine Aussage über den Einfluss der Aluminiumkonzentration im Target auf R_{Dep} zu machen. Die leichten Unterschiede der Depositionsraten für die verschiedenen Targets können auch auf den verwendeten Sputterdruck und eine mögliche Verschiebung der optimierten

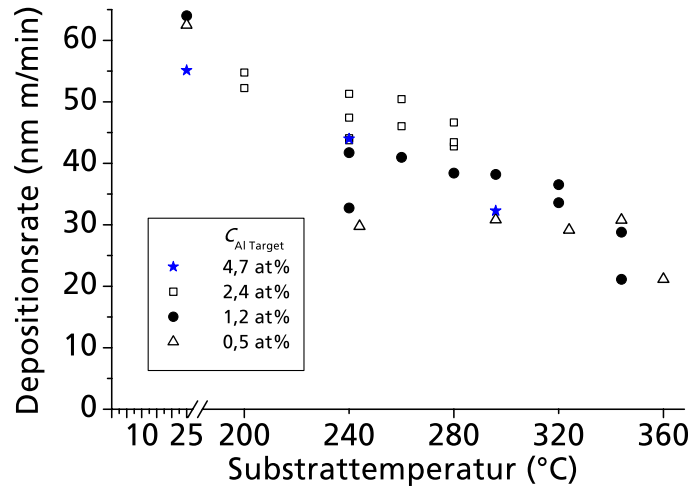


Abbildung 4.4: Depositionsrates als Funktion der Substrattemperatur. Die Schichten wurden von Targets mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt gesputtert: 4,7 at% (Sterne), 2,4 at% (offene Quadrate), 1,2 at% (Kreise) und 0,5 at% (offene Dreiecke).

Arbeitspunkte zurückgeführt werden.

4.2.3 Einfluss des Depositionsdruckes

Abbildung 4.5 zeigt die Depositionsrates als Funktion des Depositionsdruckes p_{Dep} für unterschiedliche Substrattemperaturen. Die Druckserien wurden von Targets mit einem Aluminiumgehalt von 2,4 at% gesputtert. Der Arbeitspunkt wurde für jedes Paar von Depositionsdruck und Substrattemperatur auf beste Leitfähigkeit optimiert. Die obere x-Achse gibt die mittlere Anzahl von Stößen an, die ein gesputtertes Teilchen auf dem Weg zum Substrat erleidet [Window und Müller (1989)]. Die Depositionsrates ist unterhalb von 0,5 Pa nahezu konstant bei etwa 53 nm·m/min und fällt für höheren Depositionsdruck stark auf ca. ein Viertel des ursprünglichen Wertes bei niedrigem Druck ab.

Die gepunktete Linie in Abb. 4.5 beschreibt den Verlauf der Depositionsrates nach dem Modell von Keller und Simmons (1979). Für die Beschreibung der beobachteten Depositionsrates des Prozesses bei $T_S = 260^\circ\text{C}$ durch das Modell wurden die Parameter $R_0 = 51 \text{ nm·m/min}$ und $(pd)_0 = 21 \text{ Pa·cm}$ in Gln. 2.5 verwendet. Man beachte, dass das Modell für statische Depositionen entwickelt wurde. Dennoch beschreibt das Modell auch die Druckabhängigkeit bei der dynamischen Deposition recht gut. $(pd)_0$ liegt in der gleichen Größenordnung wie der von Kappertz et al. (2005) für statisches, reaktives Sputtern von Zinkoxid beobachtete Wert von

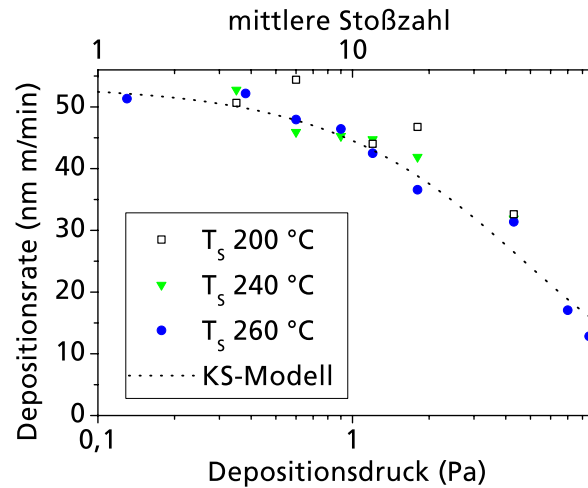


Abbildung 4.5: Depositionsrate als Funktion des Depositionsdruckes. Als zusätzliche obere x-Achse ist die mittlere Stoßzahl angegeben, die ein gesputtertes Teilchen auf dem Weg zum Substrat erleidet. Die gepunktete Linie beschreibt die Druckabhängigkeit der Depositionsrate nach dem Modell von Keller und Simmons (1979).

16,0–17,5 Pa·cm. Die Abweichungen können nach Drüsedau et al. (1998) auf unterschiedliche Depositionsparameter wie z.B. die unterschiedliche Leistungsdichte zurückgeführt werden. Bei $p_{\text{Dep}} = 0,1$ Pa liegt die freie Weglänge gesputterter Teilchen im Plasma bei ca. 10 cm, und die Teilchen gelangen nahezu ohne Stöße und daher mit ihrer gesamten, am Target aufgenommenen Energie zum Substrat. Bei hohen Energien der auf die aufwachsende Schicht auftreffenden Teilchen kann die wachsende Schicht ihrerseits gesputtert werden. Eine niedrigere Depositionsrate durch Rückspattern der ZnO:Al-Schicht bei niedrigem Depositionsdruck [Ngaruiya et al. (2004), Kappertz et al. (2005)] wurde hier nicht beobachtet.

4.2.4 Zusammenfassung der Depositionsraten

Für die Depositionsrate gibt es vier wesentliche Einflussgrößen: die Entladungsleistung, die Substrattemperatur, den Arbeitspunkt und den Depositionsdruck. Während die Entladungsleistung und der Depositionsdruck den zum Wachstum angebotenen Zinkstrom auf das Substrat beeinflussen, wird durch die Temperatur und den Arbeitspunkt der Anteil dieser Menge bestimmt, der tatsächlich zum Wachstum der Schichten beiträgt. Die maximale Depositionsrate kann bei hoher Leistung, niedrigem Druck, niedriger Substrattemperatur und einem Arbeitspunkt im Übergangsbereich erzielt werden.

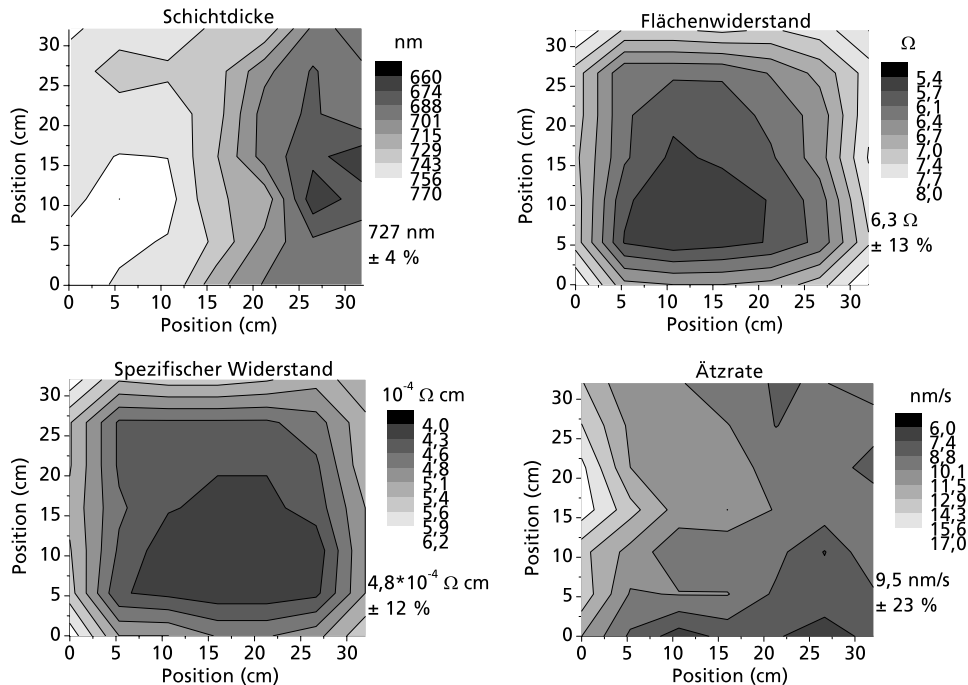


Abbildung 4.6: Homogenität einer dynamisch MF-gesputterten ZnO:Al-Schicht. Die Grafiken zeigen die Schichtdicke, den Flächenwiderstand, den spezifischen Widerstand und die Ätzrate in 0,5 %iger Salzsäure.

4.3 Homogenität beim reaktiven, dynamischen Sputtern

Die Homogenität der verwendeten Sputteranlage wurde beispielhaft beim Sputtern von Zn:Al-Targets mit 2,4 at% Aluminium mit einer Entladungsleistung von 4 kW, einer Substrattemperatur von 260 °C und einem Depositionsdruck von 0,6 Pa überprüft. Der Arbeitspunkt für diese Untersuchung lag im Übergangsbereich nahe des metallischen Modus. Abb. 4.6 zeigt Konturdarstellungen der lateralen Verteilung von Schichtdicke, Flächenwiderstand, spezifischem Widerstand und Ätzrate in 0,5 %iger Salzsäure auf einem Substrat der Größe 32 × 32 cm². Der Ätzschritt wurde in einer Durchlaufätzanlage durchgeführt und entspricht einer statischen Ätzdauer von etwa 30 Sekunden. Der Flächenwiderstand $R_{\square}$ wurde mit der Vier-Punkt-Methode bestimmt. Die bestimmten Widerstandswerte sind daher nicht für einen lokalen Punkt gültig sondern stellen eine Mittelung über einen größeren Bereich auf dem Substrat dar und werden von Randeffekten des Substrates beeinflusst. Die Mittelwerte und die relative Abweichung der gemessenen Größen vom Mittelwert sind neben den jeweiligen Graphen angegeben. Die Schichtdicke nimmt leicht

von der rechten zur linken Seite des Substrates von 665 nm auf 770 nm zu. Die relative Standardabweichung der deponierten Schichtdicke liegt damit bei 4 %. $R_{\square}$ erreicht etwas links unterhalb der Mitte den minimalen Wert von $5,4 \, \Omega$ und steigt zum Rand des Substrates deutlich an. Dieser Anstieg ist im Wesentlichen auf die Beeinflussung der Widerstandsmessung durch den Rand des Substrates zurückzuführen. Während die Einbeziehung der gesamten Substratfläche eine Abweichung von mehr als 12 % zeigt, führt die eine Berücksichtigung der inneren Fläche ohne einen äußeren, 5 cm breiten Rand des Substrates zu einer Abweichung von weniger als 6 %. Der spezifische Widerstand zeigt ein ähnliches Bild, allerdings ist das Minimum von ρ gegenüber dem von $R_{\square}$ aufgrund der Schichtdickenschwankung leicht nach rechts verschoben. ρ erreicht minimal $4 \cdot 10^{-4} \, \Omega\text{cm}$ bei einer Abweichung von weniger als 4 % ohne den Randbereich des Substrates. Die Ätzrate nimmt von links nach rechts von 16 nm/s auf 8 nm/s ab. Sie zeigt bei weitem die stärksten Abweichungen von 23 %, die sich auf 13 % reduzieren, wenn der Randbereich ausgeblendet wird. Dies ist ein Indiz dafür, dass das Ätzverhalten sehr empfindlich auf Variationen der Schichteigenschaften reagiert.

Der Grund für die vertikale Variation insbesondere des Widerstandes ist wahrscheinlich eine fehlende Balance des Reaktiv-Prozesses entlang der Linienquelle. Die zweikanalige Prozesskontrolle sollte eine fehlende Balance ausgleichen können, jedoch wurden bisher noch keine Anstrengungen in dieser Richtung unternommen. Der starke Anstieg der Ätzrate am linken Rand kann möglicherweise zum Teil auf unterschiedlich starkem Ätzangriff in der Durchlauf-Ätzanlage beruhen. Die Abweichungen in horizontaler Richtung können aber im Wesentlichen auf Prozessschwankungen beim Ein- und Ausfahren des Substrates zurückgeführt werden.

Die Metallplatten des Substraträgers sollen Prozessschwankungen beim Ein- und Ausfahren des Substrates verhindern. Eine wechselnde Gasverteilung mit und ohne Abdeckung des Kathodenraumes kann so verhindert werden. Ein weiterer Effekt tritt jedoch bei hohen Substrattemperaturen auf. Die unterschiedliche Wärmeleitung von Glassubstrat und Metallohren führt zu unterschiedlicher Oberflächentemperatur des Materials vor der Kathode. Dadurch bedingte Unterschiede im Abdampfverhalten von Zink führen zu Änderungen der gemessenen PEM-Intensitäten, wenn das Material vor der Kathode während der dynamischen Beschichtung wechselt. Die Prozess-Kontrolle versucht, die PEM-Intensität konstant zu halten, und variiert demnach die Sauerstoffzufuhr. Dies führt zu einer Veränderung des Arbeitspunktes in Abhängigkeit der Position des Substraträgers, obwohl die PEM-Intensität konstant gehalten wird. Die Stärke dieser Prozessschwankungen ist für die Bedingungen $C_{\text{Al Target}} = 1,2 \, \text{at\%}$, eine Entladungsleistung von $P = 10 \, \text{kW}$, $p_{\text{Dep}} = 0,9 \, \text{Pa}$, $T_{\text{S}} = 300 \, ^\circ\text{C}$ und eine PEM-Intensität von 40 % in Abb. 4.7 durch die Generatorspannung als Funktion der Position des Substraträgers dargestellt. Die Generatorspannung reagiert empfindlich auf Änderungen des Reaktivprozesses und charakterisiert den tatsächlichen Arbeitspunkt im Prozess. Die Konfiguration des Substraträgers wurde für drei ver-

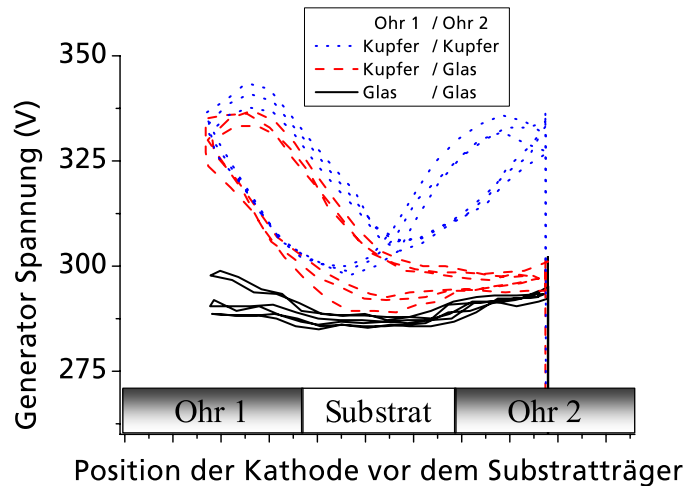


Abbildung 4.7: Generatorspannung beim Substrattransport als Funktion der Position vor der Sputterquelle. Die in Abschn. 3.1.1.1 beschriebenen Metallplatten des Substrathalters wurden teilweise durch Glasscheiben ersetzt.

schiedene Messungen verändert und ist in der Grafik angegeben: Die Ohren des Substratträgers neben dem Substrat, die als Kupferplatten vorgesehen sind, wurden zum Teil durch Glasscheiben ausgetauscht. Die Generatorspannung steigt an, wenn sich die Ohren des Substratträgers vor dem Kathodensystem befinden und sinkt wieder, wenn sich das Substrat an der Sputterquelle vorbei bewegt. Die Daten wurden bei Depositionen mit jeweils sechs Pendelschritten aufgenommen und weichen während eines Prozesses für die Vorwärts- und Rückwärtsbewegung aufgrund der Wärmekapazität des Substratträgers leicht voneinander ab. Die Stärke der Variationen ist direkt mit dem Material der Ohren korreliert. Sind an beiden Seiten Kupferohren eingesetzt, so variiert die Spannung um ca. 45 V beim Übergang zwischen Substrat und Kupfer sowohl auf der linken als auch auf der rechten Seite des Substrates. Bei der Verwendung der Glasohren fällt die Schwankung mit weniger als 15 V deutlich geringer aus. Auch bei der gemischten Konfiguration zeigt sich dieser Effekt. Das Kupferohr führt zu starker und das Glasohr zu abgeschwächter Störung des Prozesses. Erste Ergebnisse belegen, dass die Homogenität im Ein- und Ausfahrbereich des Substrates durch diese Maßnahme deutlich verbessert werden konnte. Die Homogenitätsuntersuchungen in Abb. 4.6 berücksichtigen den positiven Einfluss der Glasohren noch nicht. Eine Quantifizierung der Homogenität der ZnO:Al-Schichten eines aktuellen Sputterprozesses bei $T_S = 300\text{ °C}$ steht noch aus.

Die Ergebnisse verdeutlichen den Einfluss der Ohren des Substratträgers bei hoher Substrattemperatur. Zur Abhilfe wurde Glas anstelle des vorgesehenen Metalls auf dem Substratträger

angebracht, so dass nur geringere Störungen des reaktiven Prozesses durch den bewegten Substraträger auftreten. In einer Produktionsanlage sollten die direkt aneinander grenzenden Substrate oder Substraträger eine geringere Prozessstörung im Ein- und Ausfahrbereich hervorrufen.

Zur Vermeidung von Einflüssen der Inhomogenität auf die Messergebnisse wurde die Charakterisierung in der Mitte weit weg von Randeinflüssen und jeweils an der gleichen Position des Substrates vorgenommen. Somit wurden Inhomogenitäten immer auf die selbe Art und Weise berücksichtigt und haben vernachlässigbare Auswirkung auf die erzielten Messergebnisse.

4.4 Einfluss des Aluminiumgehaltes auf die ZnO:Al-Schichteigenschaften

Für die Anwendung in optischen Bauelementen, die auch im NIR aktiv sind, wie mikrokristallinen Siliziumsolarzellen, ist die Transparenz der Kontaktschicht auch im NIR von großer Bedeutung. Dieser Bereich wird jedoch stark von der Absorption der freien Ladungsträger limitiert. Die für die NIR-Transparenz notwendige niedrige Ladungsträgerkonzentration und die gleichzeitige hohe Leitfähigkeit bedingen eine Optimierung der Ladungsträgerbeweglichkeit. In der Literatur wird vielfach der Einfluss der Dotierkonzentration auf die Beweglichkeit diskutiert und als wichtiges Optimierungskriterium herausgehoben [Minami et al. (1984), Ellmer (2001)]. Aktuelle Untersuchungen an RF-gesputterten ZnO:Al-Schichten [Agashe et al. (2004)] haben gezeigt, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit von ZnO:Al-Schichten bei einer Reduktion des Aluminiumgehaltes nur gesteigert werden kann, wenn die Substrattemperatur gleichzeitig heraufgesetzt wird. Neben den elektrischen und optischen werden in den ZnO:Al-Schichten auch die strukturellen Eigenschaften verändert, so dass eine Optimierung der Depositionsparameter für verschiedene Dotierkonzentrationen notwendig ist.

In diesem Abschnitt werden die Einflüsse der Depositionsparameter auf den Aluminiumgehalt in den reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten präsentiert. Anschließend werden die elektrischen, optischen und strukturellen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration in den Schichten dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass der Aluminiumgehalt nicht unabhängig von anderen Depositionsparametern eingestellt werden kann. So ist der Einfluss, z.B. der Substrattemperatur oder des Arbeitspunktes, in den hier vorgestellten Ergebnissen enthalten und führt seinerseits zu Veränderungen der Schichteigenschaften (siehe hierzu Abschn. 5.2 und 5.3). Eine klare Trennung der beiden Einflüsse durch die Aluminiumkonzentration und die Depositionsbedingungen ist daher nur bedingt möglich.

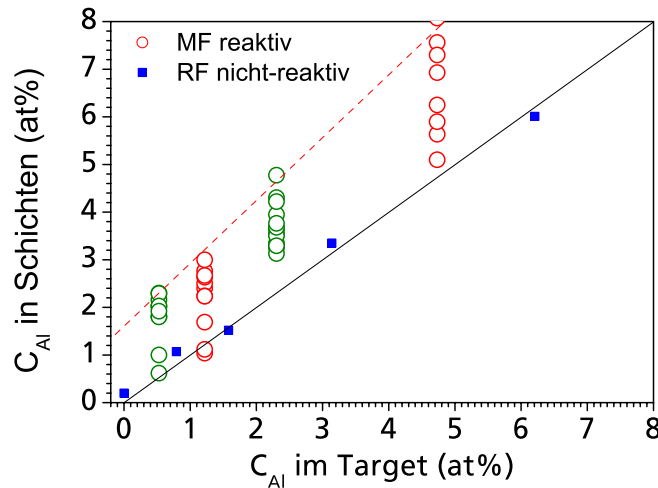


Abbildung 4.8: Aluminiumkonzentration C_{Al} in den ZnO:Al-Schichten als Funktion der Aluminiumkonzentration im Target für den nicht-reaktiven RF- und den reaktiven MF-Sputterprozess.

4.4.1 Einfluss der Depositionsparameter

Eine der wichtigsten Einflussgrößen für den Aluminiumgehalt in den Schichten ist das Angebot von Aluminium aus dem Target. Eine Variation des Aluminiumanteils in den ZnO:Al-Schichten sollte daher durch die Verwendung von Zn:Al-Targets mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt möglich sein. Abb. 4.8 zeigt die Aluminiumkonzentration C_{Al} in den Schichten als Funktion von C_{Al} in den Targets für das reaktive MF-Sputtern (offene Kreise). Zum Vergleich sind auch Messwerte für einen nicht-reaktiven RF-Sputterprozess [Agashe et al. (2004)] von keramischen ZnO:Al₂O₃-Targets (ausgefüllte Quadrate) angegeben. Die eingezeichneten Linien geben die 1:1-Beziehung (durchgezogene Linie) bzw. eine experimentelle Obergrenze des Aluminiumgehaltes in den reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten (gestrichelte Linie) an. Während sich in den RF-gesputterten Schichten von keramischen ZnO:Al₂O₃-Targets exakt der Aluminiumgehalt der Targets wiederfinden lässt, wird beim Sputtern von metallischen Targets im reaktiven Prozess aufgrund des abdampfenden Zinks (siehe Abschn. 4.2) zum Teil deutlich mehr Aluminium in die Schichten eingebaut. Trotz dieser Unterschiede in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen ist beim Sputtern von Targets mit mehr Aluminium in der Regel auch mehr Aluminium in den Schichten vorhanden.

Der Einfluss der Substrattemperatur auf den Aluminiumgehalt wurde für elektrisch optimierte Arbeitspunkte beim Sputtern von verschiedenen legierten Targets untersucht. Die Serien wurden bereits in Abschn. 4.2 mit ihren Depositionsraten vorgestellt. Abb. 4.9 zeigt den Aluminiumge-

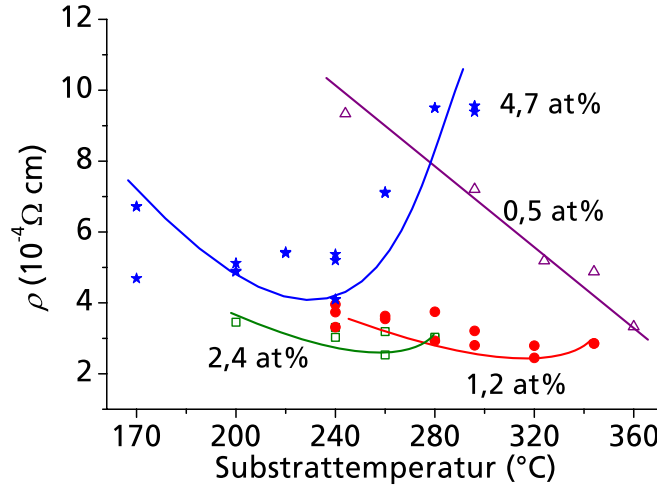


Abbildung 4.9: Aluminiumkonzentration C_{Al} in den ZnO:Al-Schichten als Funktion der Substrattemperatur bei Verwendung von Targets mit variiertem Aluminiumkonzentration.

halt der Schichten als Funktion der Substrattemperatur. Die Serien von verschiedenen Targets sind jeweils alternierend mit offenen oder geschlossenen Symbolen dargestellt. Auf ungeheizten Substraten liegt in den ZnO:Al-Schichten der Aluminiumgehalt des verwendeten Targets vor. Bei einer Steigerung der Substrattemperatur nimmt C_{Al} zu. Beim Sputtern vom Target mit $C_{\text{Al}} = 2,4 \text{ at\%}$ wurde, entgegen den Beobachtungen an allen anderen Targets, eine Abnahme der Aluminiumkonzentration in den Schichten für Temperaturen oberhalb $T_{\text{S}} = 240 \text{ °C}$ beobachtet. Die Aluminiumanreicherung in den Schichten ist relativ gesehen stärker, je weniger Aluminium im Target angeboten wird. Für die höchste Substrattemperatur beim Target mit dem niedrigsten Aluminiumgehalt wurde in der Schicht eine gut vier mal höhere Aluminiumkonzentration als im Target gefunden.

Der Aluminiumgehalt der ZnO:Al-Schichten wurde weiterhin in Abhängigkeit des Sputterdruckes bei zwei unterschiedlichen Targets untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.10 dargestellt. Der Aluminiumgehalt ist für die Druckserie vom Target mit $0,5 \text{ at\%}$ bei $T_{\text{S}} = 320 \text{ °C}$ (geschlossene Symbole) nahezu konstant, während bei der anderen Serie ($C_{\text{Al Target}} = 2,4 \text{ at\%}$, $T_{\text{S}} = 260 \text{ °C}$, offene Symbole) eine leichte Zunahme von C_{Al} mit dem Depositionsdruck beobachtet wurde. Der Einfluss des Depositionsdruckes auf den Aluminiumeinbau in die ZnO:Al-Schichten ist nicht eindeutig, spielt aber in jedem Fall eine untergeordnete Rolle.

Abb. 4.11 zeigt die Atom- bzw. die Volumen-Konzentrationen sowohl der mittels Hall-Effekt bestimmten Ladungsträger n (geschlossene Kreise) als auch von Aluminium C_{Al} (offene Quadra-

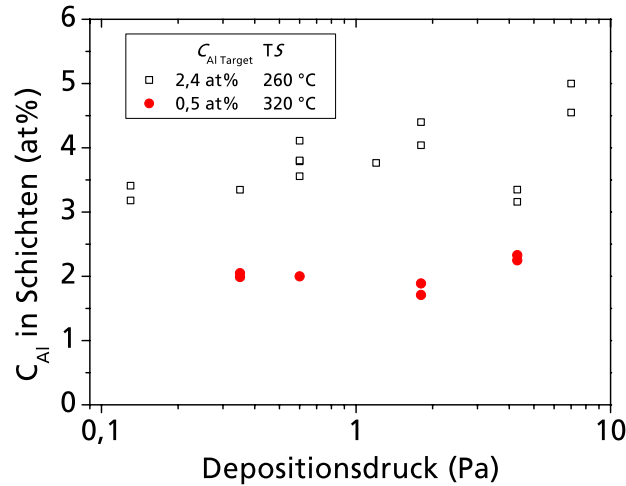


Abbildung 4.10: Aluminiumkonzentration C_{Al} in den ZnO:Al-Schichten als Funktion des Depositionsdruckes p_{Dep} .

te) in den ZnO:Al-Schichten als Funktion der PEM-Intensität. Die gepunktete und die durchgezogene Linie dienen als Führungslinien. Die ZnO:Al-Schichten dieser Arbeitspunktserie wurden vom Target mit 1,2 at% Aluminium (gestrichelte Linie) bei einem Depositionsdruck von 0,9 Pa und einer Substrattemperatur von 300 °C gesputtert. Die Ladungsträgerkonzentration nimmt mit der PEM-Intensität linear zu. Die Aluminiumkonzentration ist dagegen im stark oxidischen Bereich der Arbeitspunkte identisch mit C_{Al} des Targets und zeigt erst für Arbeitspunkte nahe dem metallischen Modus einen deutlichen Anstieg. Die Skalierung ist für C_{Al} und n gleich gewählt. Dies macht deutlich, dass die Ladungsträgerkonzentration für alle Arbeitspunkte deutlich niedriger als C_{Al} ist. Nicht alle Dotieratome werden elektronisch aktiv in das Zinkoxidgitter eingebaut und erzeugen einen Ladungsträger, sondern befinden sich z.B. als Aluminiumoxidausscheidungen an Korngrenzen und tragen nicht zur Ladungsträgergeneration bei.

Bei einigen ZnO:Al-Schichten wurden deutliche Schwankungen des Aluminiumgehaltes im Schichtdickenprofil festgestellt. Abb. 4.12 zeigt C_{Al} der Schichten der Arbeitspunktserie aus dem vorigen Abschnitt als Funktion der Sputterzeit während der SIMS-Analyse. Unter der Annahme einer konstanten Sputterrate ist die Sputterzeit proportional zur Tiefe der gemessenen Position innerhalb der Schicht. Der Nullpunkt auf der x-Achse entspricht der Schichtoberfläche, der Endpunkt einer jeden Messung entspricht der Grenzfläche zum Substrat, also dem Startpunkt des Schichtwachstums. Allen Schichten ist der zur Oberfläche hin zunehmende Aluminiumgehalt gemeinsam. Auffällig sind das Auftreten und die unterschiedlichen Amplituden der Oszillatio-

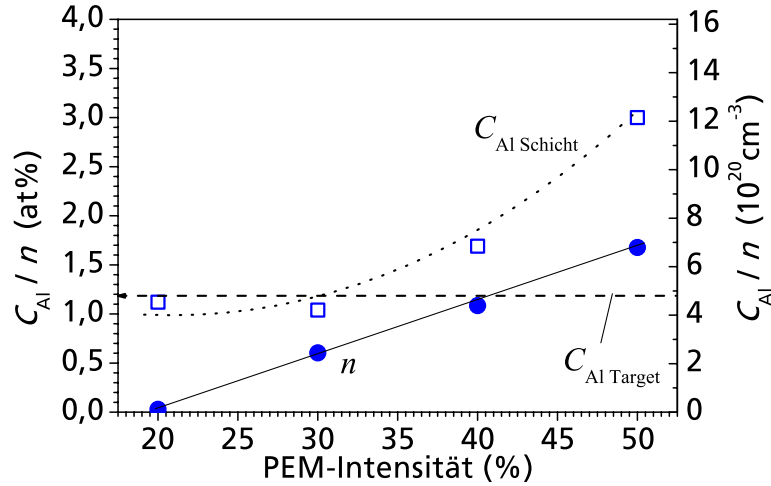


Abbildung 4.11: Konzentration der Ladungsträger n (geschlossene Kreise) und Aluminiumkonzentration C_{Al} (offene Quadrate) in den ZnO:Al-Schichten als Funktion der PEM-Intensität. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Aluminiumkonzentration des verwendeten Targets, die gepunktete und die durchgezogene Linie dienen als Führungslinien für C_{Al} bzw. n .

nen im Aluminiumgehalt. Die Amplitude ist nahezu verschwindend gering für den oxidischen Arbeitspunkt und nimmt mit der PEM-Intensität deutlich zu. Für jede einzelne Schicht werden die Variationen im Aluminiumgehalt vom Substrat bis zur Oberfläche der Schicht stärker. Die Anzahl der Oszillationen entspricht genau der Anzahl der Pendelschritte vor dem Kathodensystem während der dynamischen Deposition. Der Aluminiumgehalt variiert also mit der Position des Substratträgers relativ zum Kathodensystem.

Um die Oszillationen im Aluminiumgehalt besser verstehen zu können wurden Statikabdrücke auf ihren Aluminiumgehalt untersucht. Abb. 4.13 zeigt C_{Al} eines Statikabdruckes als Funktion der Position auf dem Substrat. Weitere Eigenschaften dieses Statikabdruckes werden in Abschn. 5.1 vorgestellt. Der Aluminiumgehalt zeigt ein lokales Maximum vor jedem Target. In der Mitte und zum Rand des Kathodensystems fällt C_{Al} leicht ab. Vor dem rechten Target wurde etwas mehr Aluminium als vor dem linken Target gefunden. Die Variation des Aluminiumgehaltes in der statischen Abscheidung zwischen 3 at% und 4 at% kann die beobachteten Oszillationen in dynamisch gesputterten Schichten teilweise erklären. In der dynamisch gesputterten ZnO:Al-Schicht entsteht ein Mehrschichtsystem mit variierendem Aluminiumgehalt. Die Doppelmaxima der statischen Abscheidung wurden in den dynamisch gesputterten Schichten nicht beobachtet.

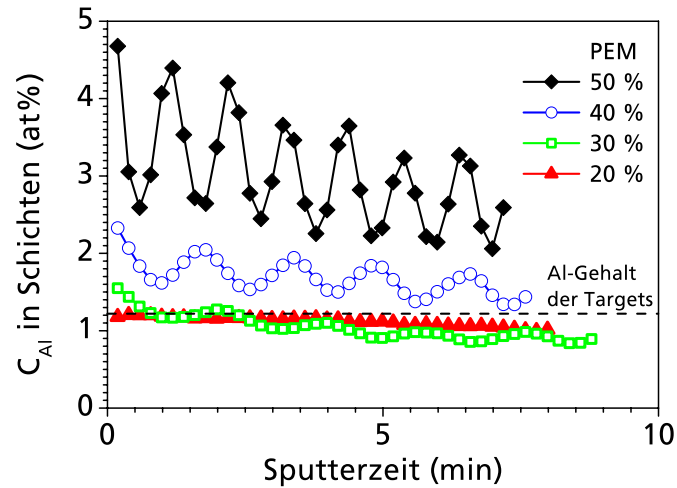


Abbildung 4.12: Tiefenprofile der Aluminiumkonzentration C_{Al} in den ZnO:Al-Schichten für verschiedene Arbeitspunkte. C_{Al} ist als Funktion der Sputterzeit während der SIMS-Analyse dargestellt. Die gestrichelte Linie bezeichnet den Aluminiumgehalt der verwendeten Targets.

4.4.2 Elektrische Eigenschaften

Die Optimierung der elektrischen Eigenschaften beim Sputtern von verschiedenen legierten Targets offenbarte einen starken Einfluss der Substrattemperatur. Die elektrischen Eigenschaften, ρ und μ , sind in Abb. 4.14 für die bereits vorgestellten Schichtserien als Funktion der Substrattemperatur aufgetragen. Der spezifische Widerstand sinkt zuerst mit zunehmender Substrattemperatur und steigt bei fast allen Serien für sehr hohe Substrattemperaturen wieder an. Für jedes Target gibt es eine optimale Substrattemperatur, bei der der spezifische Widerstand ein Minimum erreicht. Die Serie vom Target mit 0,5 at% Aluminium zeigt eine monotone Abnahme von ρ bei Erhöhung der Substrattemperatur. Die für die Leitfähigkeit optimale Substrattemperatur verschiebt sich bei Verringerung der Aluminiumkonzentration im Target zu höheren Werten von 240 °C bei 4,7 at% auf über 360 °C bei 0,5 at%. Eine höhere Substrattemperatur ist in der verwendeten Sputteranlage nicht realisierbar. Auf nicht geheizten Substraten (hier nicht gezeigt) erreicht der spezifische Widerstand Minimalwerte zwischen $3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ und $9 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ für alle Targets.

Bei hohem Aluminiumgehalt im Target (4,7 at%) nimmt die Beweglichkeit (Abb. 4.14b) maximal einen Wert von $\mu = 18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an und fällt mit zunehmender Temperatur ab. Für alle anderen Targets nimmt μ mit der Substrattemperatur zu. Die für jedes Target maximale Beweglichkeit steigt an, wenn der Aluminiumgehalt reduziert wird. Bei der Kombination von niedriger Alu-

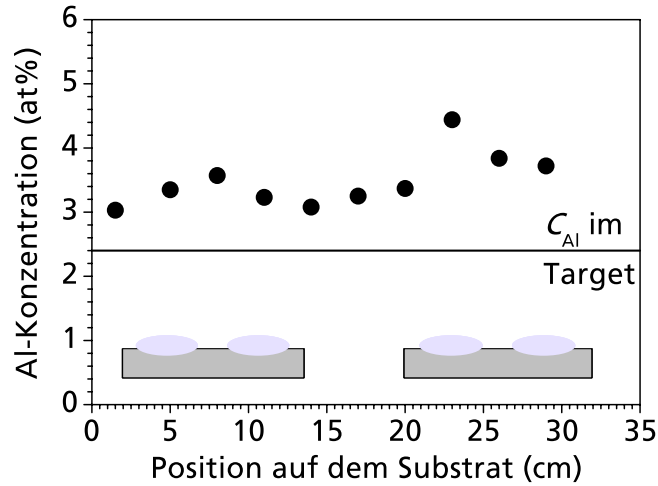


Abbildung 4.13: Aluminiumkonzentration des in Abschn. 5.1 beschriebenen Statikabdruckes an verschiedenen ausgezeichneten Positionen.

miniumkonzentration und hoher Substrattemperatur wurden Beweglichkeiten bis zu $42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erzielt.

Die elektrischen Eigenschaften ρ , n und μ , sind in Abb. 4.15 als Funktion des Aluminiumgehaltes der ZnO:Al-Schichten dargestellt. Der spezifische Widerstand ρ (Abb. 4.15(a)) liegt für niedrige C_{Al} bei $4\text{--}10 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$, durchläuft ein Minimum und steigt für aluminiumreiche Schichten wieder an. Die Ladungsträgerkonzentration (Abb. 4.15(b)) steigt mit C_{Al} linear bis auf $8\text{--}9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ an und sättigt für $C_{\text{Al}} > 4 \text{ at\%}$. Die eingezeichnete Linie gibt die Volumenkonzentration des Aluminiums in den Schichten wider. Die Aluminiumkonzentration ist also immer höher als die Konzentration der Ladungsträger. Die Beweglichkeit μ (Abb. 4.15(c)) nimmt mit der Aluminiumkonzentration von $42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf weniger als $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ab. Eine Aluminiumkonzentration von $1 \text{ at\%}$ kann nur bei niedriger Aluminiumkonzentration im Target und niedriger Substrattemperatur erreicht werden. Daher können die in diesem Fall beobachteten, niedrigen Beweglichkeiten durch nicht optimierte Prozessbedingungen erklärt werden.

4.4.3 Optische Eigenschaften

Die optischen Transmissionen MF-gesputterter ZnO:Al-Schichten einer Dotierserie sind in Abb. 4.16 gezeigt. Für die Darstellung wurden ZnO:Al-Schichten aus dem Minimum des spezifischen Widerstandes in Abb. 4.15(a) für die vier verschiedenen Targets ausgewählt. Der Aluminiumgehalt der Targets (in at%) dient als Index der Schichtbezeichnung. Die Transmissionskurven

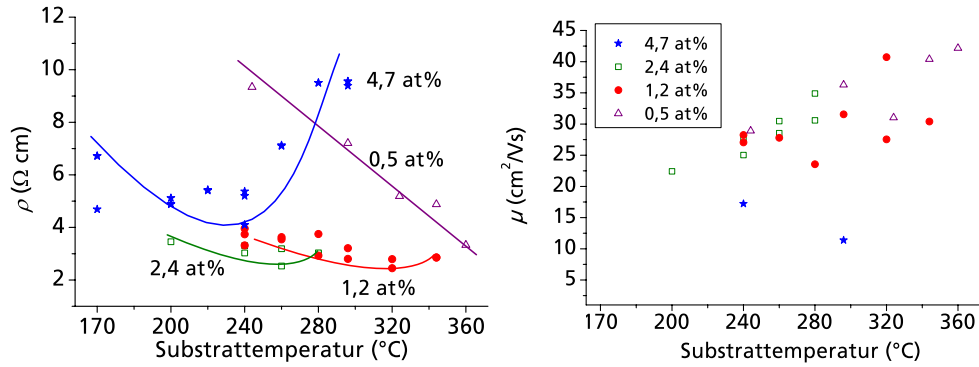


Abbildung 4.14: Spezifischer Widerstand und Ladungsträgerbeweglichkeit als Funktion der Substrattemperatur. Der Aluminiumgehalt der jeweils verwendeten Targets entspricht 0,5 at% (Dreiecke), 1,2 at% (Kreise), 2,4 at% (Quadrate) bzw. 4,7 at% (Sterne).

Schicht	d (nm)	C_{Al} (at%)	ρ ($10^{-4} \Omega\text{cm}$)	n_{Hall} (10^{20}cm^{-3})	n_{Optik} (10^{20}cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	E_g (eV)
Al _{0,5}	620	2,3	3,3	4,4	1,1	42	3,63
Al _{1,2}	870	2,6	2,8	5,3	1,3	41	3,68
Al _{2,4}	895	3,6	2,6	8,0	2,3	30	3,91
Al _{4,7}	865	5,9	5,2	9,0	2,4	13	3,94

Tabelle 4.1: Schichtdicke d , Aluminiumkonzentration C_{Al} , spezifischer Widerstand ρ , Ladungsträgerkonzentration n , Beweglichkeit μ sowie die optische Bandlücke E_g der ZnO:Al-Schichten, deren Transmissionskurven in Abb. 4.16 gezeigt wurden. Die Ladungsträgerkonzentration wurde mittels Hall-Effektmessungen bzw. aus der Burstein-Moss-Verschiebung nach Gleichung 2.3 berechnet. Der Index der Schichtbezeichnung gibt den Aluminiumgehalt des verwendeten Targets in Atomprozent (at%) an.

unterscheiden sich hauptsächlich in der Position ihrer optischen Bandkante und der Absorption der freien Ladungsträger. Die Bandkante verschiebt sich mit der Aluminiumkonzentration zu kleineren Wellenlängen. Gleichzeitig nimmt die NIR-Absorption zu. So steigt die Transmission bei $\lambda = 1100 \text{ nm}$ von ca. 40 % auf mehr als 75 % bei der Verringerung des Aluminiumgehaltes an. Für die Schicht Al_{0,5} mit dem geringsten Aluminiumgehalt ($C_{Al} = 2,3 \text{ at\%}$) ist eine zusätzliche Verringerung der NIR-Absorption aufgrund der geringeren Schichtdicke (siehe Tab. 4.1) zu berücksichtigen. Die ansonsten geringen Unterschiede der Schichtdicken spiegeln sich in den unterschiedlichen Interferenzmustern im sichtbaren Spektralbereich wieder.

Der Aluminiumgehalt der Schichten aus Abb. 4.16 ist zusammen mit der Schichtdicke d , den elektrischen Eigenschaften und der optischen Bandlücke in Tab. 4.1 angegeben. ρ , n_{Hall} und μ wurden mittels Hall-Effektmessungen bestimmt. Zusätzlich wurde die Ladungsträgerkon-

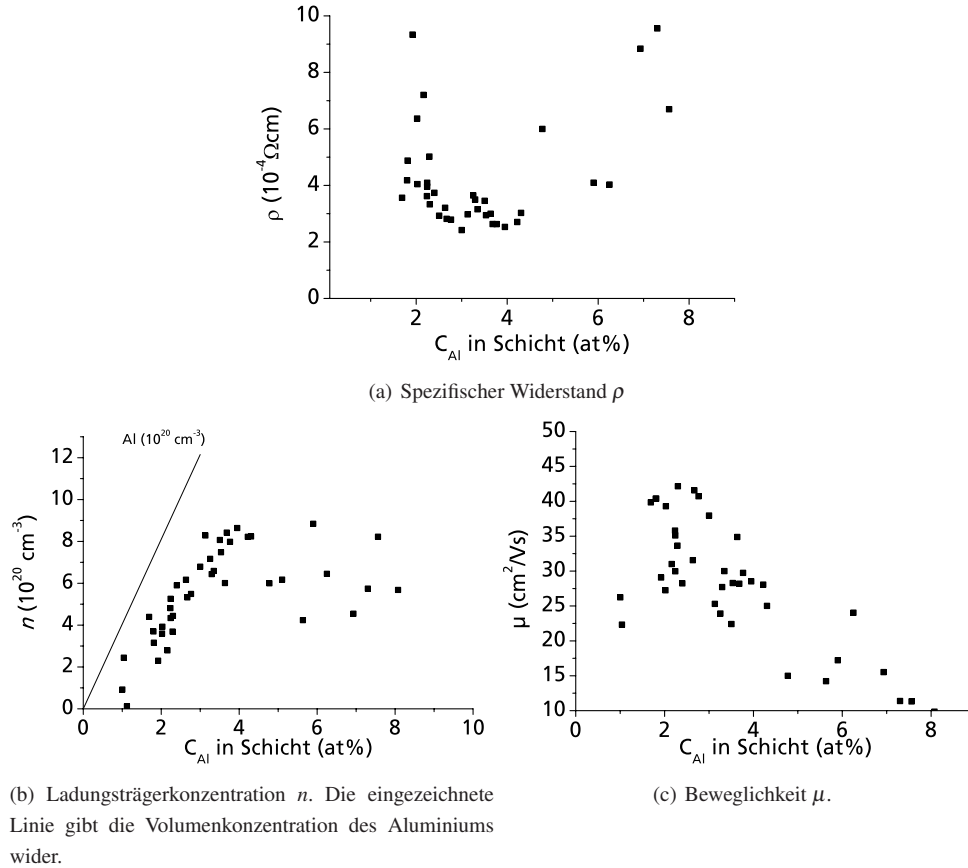


Abbildung 4.15: Elektrische Eigenschaften als Funktion der Aluminiumkonzentration in den ZnO:Al-Schichten.

zentration n_{Optik} nach Gln. 2.3 aus der Burstein-Moss-Verschiebung berechnet. Dazu wurden eine Bandlückenenergie von 3,2 eV und die effektiven Massen $m_e^* = 0,24 \cdot m_e$ für die Elektronen im Leitungsband bzw. $m_h^* = 0,59 \cdot m_e$ für die Löcher im Valenzband angenommen [Pearton et al. (2005)]. m_e entspricht der Ruhemasse des Elektrons. Die optische Bandlücke wurde aus der Auftragung des quadratischen Absorptionskoeffizienten über die Photonenenergie bestimmt. Die Trends der elektrischen Eigenschaften entsprechen den Beobachtungen aus dem vorigen Abschnitt. Die wesentlichen Trends sind die mit dem Aluminiumgehalt zunehmende Ladungsträgerkonzentration und die abnehmende Beweglichkeit. Die berechnete Ladungsträgerkonzentration gibt qualitativ den Trend der Hall-Effektmessungen wider. Quantitativ gibt es allerdings

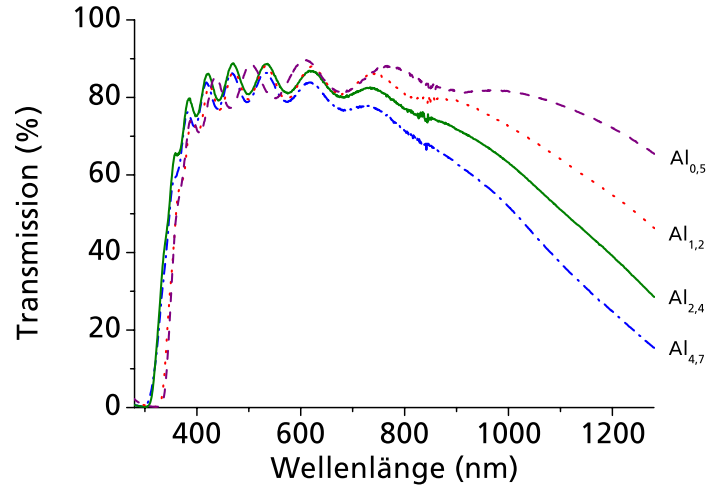


Abbildung 4.16: Spektrale Transmission für ZnO:Al-Schichten mit unterschiedlicher Aluminiumkonzentration. Die zugehörigen Schichteigenschaften sind in Tab. 4.1 aufgelistet.

große Unterschiede zwischen den beiden Bestimmungsmethoden. Durch die hohe Ladungsträgerkonzentration kommt es zu einer Aufweitung der optischen Bandlücke Burstein (1954), Moss (1954). Für die Abweichung der berechneten und der mittels Hall-Effekt gemessenen Ladungsträgerdichten gibt es verschiedene physikalische Ursachen: Die absolute Bandlückenenergie, die als Referenz für die Berechnung der Burstein-Moss-Verschiebung dient, wird in unterschiedlichen Referenzen mit 3,2-3,4 eV angegeben [Lüth (1995), Ellmer (2001), Pearton et al. (2005)] und birgt daher eine gewisse Unsicherheit. Desweiteren gelten die angenommenen, effektiven Massen für undotiertes ZnO. In Young et al. (2000) wird jedoch gezeigt, dass die effektive Masse der Elektronen im Valenzband von der Ladungsträgerkonzentration abhängt und bis auf $m_e^* \approx 0,5m_e$ bei einer Ladungsträgerkonzentration von etwa $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ansteigt. Vermutlich gilt ähnliches auch für die effektive Masse der Löcher m_h^* . Eine weitere Ursache für die zu geringe, berechnete Ladungsträgerkonzentration ist die Verkleinerung der elektronischen Bandlücke bei hoher Dotierung [Sernelius et al. (1988)]. In der Berechnung bleibt die Bandlücken-Verkleinerung unberücksichtigt, so dass E_{BM} unterschätzt wird. Der experimentelle Fehler der optischen Bandkantenbestimmung (ca. $\pm 0,02 \text{ eV}$) fällt im Vergleich zu den physikalischen Ursachen recht klein aus.

Genauere Methoden der Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration aus den optischen Eigenschaften beziehen die Verkleinerung der optischen Bandlücke mit ein [Sernelius et al. (1988)] oder beruhen auf der Auswertung der Plasmawellenlänge nach dem Drudemodell bzw. auf der

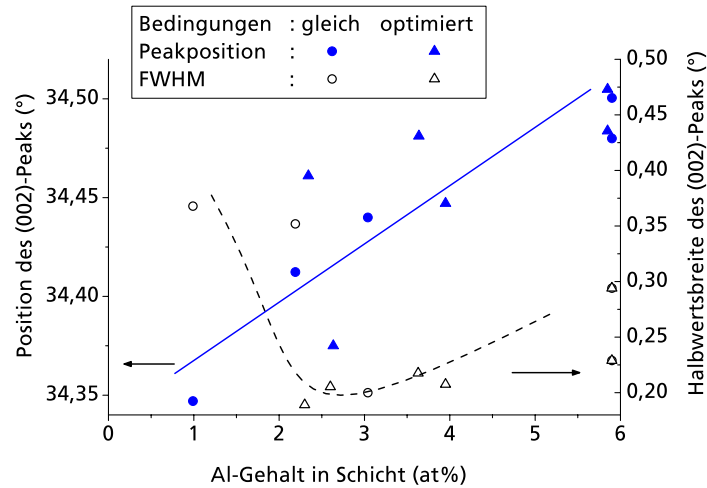


Abbildung 4.17: Position und Halbwertsbreite (FWHM) des XRD-(002)-Peaks als Funktion des Aluminiumgehaltes der ZnO:Al-Schichten. Die beiden Serien wurden entweder unter identischen Bedingungen von verschiedenen Targets gesputtert oder sind für das jeweilige Target unter optimierten Bedingungen hergestellt. Die eingezeichneten Linien sollen dem Leser als Führungslinien dienen.

Simulation der spektralen, optischen Eigenschaften im VIS und NIR unter Anwendung quantenmechanischer Rechnungen [Sernelius (1987), Jin et al. (1988)].

4.4.4 Strukturelle Eigenschaften

Die strukturellen Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration wurden für zwei verschiedene Serien untersucht. Es wurden eine Serie mit bis auf das verwendete Target identischen Parametern (Abb. 4.17 Kreise) und eine Serie mit optimierten Bedingungen (Abb. 4.17 Dreiecke) für jedes Target angefertigt. Von letzteren ZnO:Al-Schichten wurden bereits die optischen Eigenschaften in Abb. 4.16 gezeigt. Abbildung 4.17 zeigt die Peakposition (ausgefüllte Symbole) und die Halbwertsbreite (offene Symbole) des XRD-(002)-Peaks als Funktion der Aluminiumkonzentration der ZnO:Al-Schichten aus den beiden Serien. Die Peakposition zeigt einen deutlichen Anstieg mit der Aluminiumkonzentration, der für die nicht optimierten Schichten etwas stärker ausfällt. Der Gitterparameter reduziert sich aufgrund des geringeren Radius des Aluminiumions von 5,217 Å bei wenig Aluminium um 0,4 % auf 5,195 Å bei $C_{Al} \approx 6$ at%. Die Halbwertsbreite des Peaks nimmt für C_{Al} zwischen 1 at% und 3 at% stark ab und zeigt einen leichten Anstieg für $C_{Al} > 3$ at%. Die Kristallitgröße in vertikaler Richtung variiert damit zwischen ca. 25 nm bei niedriger Aluminiumkonzentration ($C_{Al} < 2$ at%), unge-

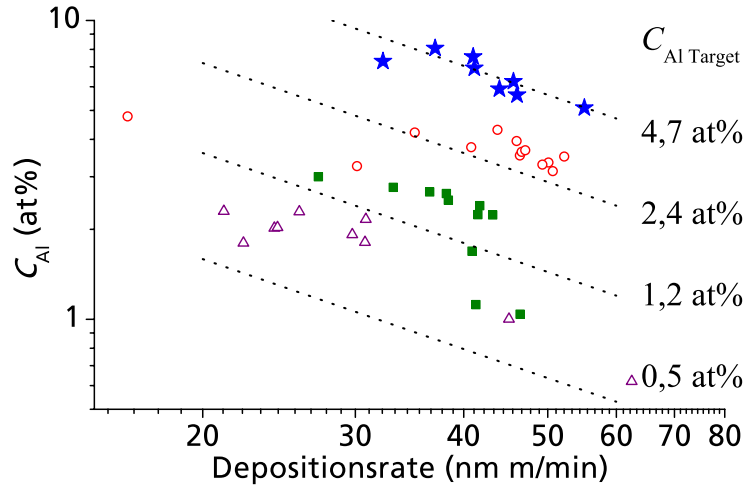


Abbildung 4.18: C_{Al} als Funktion der Depositionsrate für Targets mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt in doppelt logarithmischer Skalierung: $C_{Al \text{ Target}} = 4,7 \text{ at\%}$ (geschlossene Sterne), $C_{Al \text{ Target}} = 2,4 \text{ at\%}$ (offene Kreise), $C_{Al \text{ Target}} = 1,2 \text{ at\%}$ (geschlossene Quadrate) und $C_{Al \text{ Target}} = 0,5 \text{ at\%}$ (offene Dreiecke). Die gepunkteten Linien kennzeichnen die Beziehung aus Gln. 4.1.

fähr 45 nm bei $C_{Al} \approx 2,5 \text{ at\%}$ und 30 nm bei hoher Aluminiumkonzentration. Fast alle Schichten der Serien weisen eine hohe Textur auf, so dass in $\theta/2\theta$ -Messungen die Peakintensitäten aller Beugungen bis auf die der (001)-Ebenen auf weniger als 1 % der Maximalintensität unterdrückt sind. Nur die ZnO:Al-Schicht mit dem geringsten Aluminiumgehalt von 1 at% weist auch stärkere Beugungen der (100)- und (101)-Ebenen auf. Die Intensitäten der Beugungspeaks entsprechen 16 % bzw. 7 % der Intensität des (002)-Peaks.

4.4.5 Diskussion

In Abschn. 4.2 wurden die unterschiedlichen Wachstumsraten in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen vorgestellt. Dabei wurde zum Teil vom Substrat abdampfendes Zink für die Absenkung der Depositionsraten verantwortlich gemacht. Da der Dampfdruck von Aluminium deutlich niedriger als der von Zink ist [Kubaschewski und Alcock (1979)], kann das Aluminium nicht vom Substrat abdampfen und bleibt dort vollständig zurück. Dies führt zu einer Erhöhung von C_{Al} in den ZnO:Al-Schichten gegenüber dem Target. Theoretisch lässt sich die Aluminiumkonzentration in den Schichten aus der Depositionsrate und dem Aluminiumgehalt des Targets berechnen:

$$(4.1) \quad C_{Al \text{ Schicht}} = C_{Al \text{ Target}} \cdot \frac{R_{Dep 0}}{R_{Dep}} \quad .$$

Hierbei ist $R_{\text{Dep } 0}$ die maximale Depositionsrate, die ohne jegliches Abdampfen von Zink unter ansonsten gleichen Prozessbedingungen erreichbar ist. Diese Beziehung gilt mit einem festen $R_{\text{Dep } 0}$ für alle Schichten nur unter der Annahme, dass die Sputterrate unabhängig von den verwendeten Targets oder Depositionsparametern ist und kein gesputtertes Teilchen durch Stöße im Plasma verloren geht. Außerdem wurde eine konstante Teilchendichte innerhalb der Schicht unabhängig von den Depositionsbedingungen und der Dotierkonzentration angenommen.

Abb. 4.18 zeigt den Aluminiumgehalt der ZnO:Al-Schichten als Funktion der Depositionsrate in doppelt logarithmischer Skalierung. Der Aluminiumgehalt der jeweiligen Zn:Al-Targets ist rechts neben den Datenpunkten angegeben. Die gepunkteten Linien repräsentieren den für die verschiedenen Targets nach Gln. 4.1 errechneten Wert. Dabei wurde die maximal beobachtete Depositionsrate von 62 nm·m/min als $R_{\text{Dep } 0}$ für alle Schichten angenommen. Für die Targets mit viel Aluminium werden die Messdaten gut durch das Modell beschrieben. Die Messwerte weichen jedoch für niedrige Aluminiumkonzentrationen von den theoretischen Berechnungen um bis zu 30 % nach oben ab. Mögliche Ursachen sind ein vom Nominalwert (Genauigkeit ± 10 % relativ) abweichender Aluminiumgehalt der Targets sowie eine Abhängigkeit der Depositionsrate vom Aluminiumgehalt im Target. Bei hohen Drücken (siehe Abb. 4.18 offene Kreise mit niedrigen Depositionsraten) und oxidischen Arbeitspunkten (siehe geschlossene Quadrate mit $C_{\text{Al}} \approx 1,2$ at%) ist die Depositionsrate neben dem abdampfenden Zink zusätzlich abgesenkt, so dass der Aluminiumgehalt mit einem festen $R_{\text{Dep } 0}$ für alle Prozessbedingungen um bis zu 50 % überschätzt wird.

Der Aluminiumgehalt zeigt keine eindeutige Abhängigkeit vom Depositionsdruck. Die Ursache für die unterschiedliche Aluminiumanreicherung ist vermutlich der gewählte Arbeitspunkt, der jeweils auf optimierte elektrische und optische Eigenschaften ausgerichtet wurde. Igasaki und Kanma (2001) beobachteten einen Anstieg der Aluminiumkonzentration mit dem Sputterdruck für nicht-reaktiv RF-gesputterte ZnO:Al-Schichten.

Die an dynamisch gesputterten Schichten beobachteten Oszillationen des Aluminiumgehaltes über die Schichtdicke konnten durch die Ergebnisse an statischen Depositionen erklärt werden. In der dynamisch gesputterten ZnO:Al-Schicht entsteht ein Mehrschichtsystem mit variierendem Aluminiumgehalt. Da die statische Beschichtung und die untersuchten dynamischen Schichten unter verschiedenen Bedingungen gesputtert wurden, ist es möglich, dass andere Depositionsparameter die Variationen von C_{Al} im Statikabdruck und damit die Oszillationen im Schichtdickenprofil beeinflussen. Eine weitere Ursache sind positionsabhängige Schwankungen der Substrattemperatur während der dynamischen Beschichtung, die zu unterschiedlicher Aluminiumanreicherung führen, wie anhand der Beispiele in Abb. 4.9 gezeigt worden ist. Die zur Schichtoberfläche zunehmende Stärke der Variationen und der zunehmende Absolutwert von C_{Al} ist vermutlich ebenfalls ein Temperatureffekt. Der hohe Energieeintrag der gesputterten

Teilchen heizt das Substrat während des Sputterprozesses zusätzlich zu der externen Heizung langsam auf. Bei hoher Temperatur wird das Abdampfen von Zink verstärkt, wodurch relativ mehr Aluminium in den Schichten zurück bleibt und stärkere Prozessschwankungen durch die Substratbewegung auftreten.

Die elektrischen und optischen Eigenschaften werden durch die Dotierung wesentlich beeinflusst. Die Dotierung steuert direkt die Ladungsträgerdichte. Diese ist maßgeblich für die Absorption der ZnO:Al-Schichten im langwelligen Spektralbereich verantwortlich. Je mehr Aluminium im Gitter eingebaut wird, desto mehr ionisierte Störstellen sind vorhanden. Zusätzlich kommt es insbesondere bei hoher Aluminiumkonzentration zu einer Segregation von Aluminiumoxid an den Korngrenzen [Szyszka (1999a), Fenske et al. (1999)]. Beides führt zu einer verstärkten Streuung der Ladungsträger und so zu geringerer Beweglichkeit.

Ein Einfluss des Dotierstoffes auf die strukturellen Eigenschaften von ZnO:Al-Schichten wird in der Literatur mehrfach beschrieben [Minami et al. (1985), Sato et al. (1994), Cebulla et al. (1998), Nunes et al. (2002)]. Der Einbau der Fremdatome in das Kristallgitter verursacht Verspannungen aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien von Dotieratom und dem zu ersetzenden Atom. Im Fall von Aluminium und Zink mit den Ionenradien 50 Å bzw. 74 Å [Joos und Eucken (1955)] führen die Verspannungen zu einer Kontraktion des ZnO-Gitters. Folglich wird der (002)-Peak mit zunehmendem Aluminiumgehalt bei größeren Winkeln detektiert. Zusätzlich kann durch die Präsenz einer Verunreinigung das kristalline Wachstum gefördert oder verschlechtert werden und unterschiedliche Vorzugsorientierungen auftreten. Cebulla et al. (1998) schreiben der Aluminiumdotierung einen wachstumsfördernden Effekt für Zinkoxid zu. In den hier vorgestellten Zinkoxidschichten führt eine höhere Aluminiumkonzentration zu einer stärkeren Ausprägung der (002)-Textur. Für zu geringe Aluminiumkonzentrationen fehlt der wachstumsfördernde Einfluss des Aluminiums und es kann eine Zunahme der Kristallitgröße mit C_{Al} beobachtet werden. Für die optimierten Schichten von den jeweiligen Targets kann die verwendete höhere Substrattemperatur die Diffusionsprozesse beim Wachstum verstärken und größere Kristallite ermöglichen. Letzteres wird durch die Aluminiumanreicherung in den optimierten ZnO:Al-Schichten unterstützt. Zu viel Aluminium hingegen behindert das Wachstum großer Kristallite durch Ausscheidungen von Aluminiumoxid.

Die unterschiedliche Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von der Substrattemperatur wird auf die strukturellen Änderungen bei Variation des Aluminiumgehaltes und der Substrattemperatur zurückgeführt. Bei niedrigem Aluminiumgehalt der Schichten entfällt die wachstumsfördernde Wirkung des Aluminiums teilweise und muss durch einen zusätzlichen Energiebeitrag, der das Wachstum fördert, ausgeglichen werden, um die kristalline Qualität der ZnO:Al-Schichten zu erhalten. Bei niedriger Temperatur und niedrigem Aluminiumgehalt ist die kristal-

line Struktur der ZnO:Al-Schichten nicht optimal, so dass die Ladungsträger verstärkt an den Korngrenzen gestreut werden. Bei einer Temperaturerhöhung oder Steigerung des Aluminiumangebots aus dem Target wird die Mikrostruktur verbessert und höhere Beweglichkeiten sind möglich. Viel Aluminium führt zu verstärkter Streuung an ionisierten Dotieratomen oder Ausscheidungen von Aluminiumoxid. Bei der Verwendung des Targets mit 4,7 at% Aluminium wird bis zu 8 at% Aluminium in die Schichten eingebaut und infolgedessen die Ladungsträgerbeweglichkeit auf weniger als $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ reduziert.

Ähnliche Abhängigkeiten wurden ebenfalls für nicht-reaktiv RF-gesputterte ZnO:Al-Schichten gefunden. [Agashe et al. (2004)]. Dort wird bei gleichen Sputterbedingungen von einer Zunahme der Kristallitgröße mit steigendem Aluminiumgehalt berichtet. Die Beweglichkeit konnte durch die Reduktion des Aluminiumgehaltes und die gleichzeitige Erhöhung der Substrattemperatur auf $48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im Fall der nicht-reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten bzw. auf $44 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für das hier vorgestellte reaktive Sputtern gesteigert werden. Während bei RF-gesputterten ZnO:Al-Schichten die Beweglichkeit für Depositionsrates oberhalb von 40 nm/min deutlich absinkt, wurden beim reaktiven MF-Sputtern Beweglichkeiten von mehr als $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für fast zehn mal höhere Depositionsrates erzielt.

Hohe Beweglichkeiten sind also nur bei niedrigem Aluminiumgehalt und einer gleichzeitig hohen Substrattemperatur von zum Teil mehr als 300°C möglich. Hohe Substrattemperaturen werden jedoch aus verschiedenen Gründen als prozesstechnisch kritisch angesehen.

1. Die hohen Temperaturen und die damit auftretenden Temperaturgradienten stellen höhere Ansprüche an die Komponenten der Depositionsanlage. Außerdem kann durch die hohe Temperatur ein verstärkter Verschleiß auftreten. Weiterhin können thermische Verspannungen zu Verbiegungen von Substrathaltern oder Blendenblechen innerhalb der Depositionsanlage führen, so dass ein höherer Aufwand betrieben werden muss, um kritische Abstände einzuhalten und Probleme beim Transport des Substrates zu verhindern.
2. Das Aufheizen großer Substrate muss homogen und mit geringen Temperaturgradienten erfolgen, um Glasbruch vorzubeugen. Daher ist die Aufheizrate begrenzt, so dass längere Aufheizphasen und damit bei gleicher Produktionskapazität größere Anlagen notwendig sind.
3. Beim reaktiven Sputtern von Zinkoxid ist ein zusätzlicher Effekt zu berücksichtigen. Bei Substrattemperaturen oberhalb von 150°C geht metallisches Zink in die Gasphase über. Daher wird die Depositionsrates unter bestimmten Depositionsbedingungen abgesenkt. Zusätzlich kondensiert das verdampfte Zink auf allen kalten Oberflächen, und könnte so auch

die gekühlten Vakuumpumpen schädigen. Aus diesem Grund sollten Temperaturen weit oberhalb von 150 °C vermieden werden [Szyszka (1999a)].

In den hier vorgestellten Ergebnissen wird deutlich, dass auch mit dem reaktiven Sputterprozess bei Prozesstemperaturen oberhalb von 300 °C Depositionsraten von bis zu 115 nm·m/min möglich sind. Der kondensierende Zinkdampf führt hauptsächlich in der Kathodenumgebung zu einer Kontamination der Anlage, so dass ein erhöhter Aufwand für die Reinigung notwendig ist. Eine Kontamination und damit eine potentielle Schädigung der Pumpen konnte nicht beobachtet werden.

Für die hohe Leitfähigkeit und gleichzeitige hohe Transparenz sind niedrige Aluminiumkonzentrationen (< 1 at% im Target) und damit Substrattemperaturen oberhalb von 300 °C notwendig. Eine daraus resultierende kritische Beeinträchtigung der Depositionsanlage ist bisher nicht beobachtet worden.

4.5 Zusammenfassung

Die Depositionsrates wird von vier wesentlichen Einflussgrößen gesteuert: Entladungsleistung, Substrattemperatur, Arbeitspunkt und Depositionsdruck. Während die Entladungsleistung und der Depositionsdruck den zum Wachstum angebotenen Zinkstrom auf das Substrat beeinflussen, wird durch die Temperatur und den Arbeitspunkt der Anteil dieser Menge bestimmt, der tatsächlich zum Wachstum der Schichten beiträgt. Die maximal erzielte Depositionsrates liegt trotz der hohen Substrattemperatur von 300 °C bei 115 nm·m/min.

Die Inhomogenität der MF-gesputterten ZnO:Al-Schichten liegt im Bereich von 5 % für die Schichtdicke und die elektrischen Eigenschaften auf einer Fläche von $27 \times 27 \text{ cm}^2$. Die Ätzrate zeigt deutlich stärkere Unterschiede von bis zu 23 % auf der gesamten Substratfläche. Für die Anwendung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen ist zudem die entstehende Oberflächenmorphologie entscheidend, die allein mit der Ätzrate nicht erfasst wird. Das Ätzverhalten stellt daher deutlich höhere Anforderungen an die Homogenität der ZnO:Al-Schichten als die übliche Betrachtung der elektrischen Eigenschaften oder der Schichtdicke. Durch eine Anpassung des Substratträgers konnte die Homogenität im Ein- und Ausfahrbereiches des Substrates deutlich verbessert werden.

Der Aluminiumgehalt in den Schichten ist beim reaktiven Sputtern von ZnO:Al stark abhängig von den Prozessbedingungen. In den Schichten erfolgt eine Aluminiumanreicherung durch das Abdampfen metallischen Zinks bei hoher Substrattemperatur. Die Anreicherung ist mit der Veränderung der Depositionsrates durch Arbeitspunkt- oder Temperaturvariation korreliert. Durch eine Variationen der Depositionsbedingungen konnten Schichten mit einem Aluminiumgehalt

zwischen 0,5 at% und 8 at% hergestellt werden.

Der Aluminiumgehalt beeinflusst durch die extrinsische Dotierung maßgeblich die elektrischen und auch optischen Eigenschaften. Über die Variation des Aluminiumgehaltes konnten Ladungsträgerkonzentrationen bis zu $9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ realisiert werden. Die NIR-Absorption der ZnO:Al-Schichten konnte durch die Reduktion der Ladungsträgerkonzentration ohne eine Beeinträchtigung der Leitfähigkeit ($\rho \approx 3 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$) deutlich gesenkt werden. Die Beweglichkeit erhöhte sich mit der Reduktion des Aluminiumgehaltes und einer Anhebung der Substrattemperatur auf bis zu $42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Wird zu viel Aluminium in die ZnO:Al-Schichten eingebaut, so kommt es aufgrund der verstärkten Streuung an ionisierten Dotieratomen oder durch Aluminiumoxid-Ausscheidungen zu einer Störung des elektronischen Transportes. Der niedrigste spezifische Widerstand erzielt einen Wert von $\rho = 2,4 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ für Schichten mit einem Aluminiumgehalt C_{Al} zwischen 3 at% und 4 at%, während die höchsten Beweglichkeiten oberhalb von $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $C_{\text{Al}} \approx 2 \text{ at\%}$ beobachtet wurden.

Neben dem Einfluss auf die elektrischen und optischen Eigenschaften verändert sich auch die Struktur der ZnO:Al-Schichten bei einer Variation des Aluminiumgehaltes. Das in das Kristallgitter eingebaute Aluminiumion ist kleiner als das ersetzte Zinkion, folglich zieht sich das Kristallgitter zusammen. Zusätzlich kann Aluminium das kristalline Wachstum und die Vorzugsorientierung der Kristallite mit der c-Achse entlang der Oberflächennormalen fördern. Dies wird insbesondere bei niedriger Substrattemperatur beobachtet. Um bei niedriger Aluminiumkonzentration dennoch qualitativ hochwertige ZnO:Al-Schichten abzuscheiden muss die Substrattemperatur deutlich erhöht werden.

Kapitel 5

Einfluss der Depositionsbedingungen auf die ZnO:Al-Schicht-Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zum Einfluss der Depositionsbedingungen auf die Eigenschaften der MF-gesputterten ZnO:Al-Schichten vorgestellt. Ziel dieser Experimente ist es, den reaktiven, dynamischen MF-Sputterprozess so weit zu verstehen, dass neben den elektrischen und optischen Eigenschaften auch die Mikrostruktur und insbesondere das Ätzverhalten über die gewählten Depositionsbedingungen gesteuert werden können. Im ersten Abschnitt werden die Schichteigenschaften eines Statikabdruckes an verschiedenen Positionen vor der Kathode und der Einfluss der positionsabhängigen Variationen der Schichteigenschaften auf die dynamische Deposition diskutiert. Nachfolgend werden die Veränderungen der Schichteigenschaften systematisch in Abhängigkeit von den Depositionsparametern, Druck, Temperatur und Arbeitspunkt untersucht. Am Ende des Kapitels werden die Ergebnisse der materialwissenschaftlichen Untersuchungen zusammenfassend diskutiert.

5.1 Statische und dynamische Beschichtung

Von statischen Beschichtungen sind Inhomogenitäten bekannt, die durch die Geometrie des Beschichtungssystems, insbesondere durch die Sputtergräben, hervorgerufen werden [z.B. Minami et al. (1988), Sato et al. (1992)]. Die Schichteigenschaften sind dann nicht nur von den Depositionsbedingungen abhängig, sondern unterscheiden sich auch an verschiedenen Positionen auf dem Substrat. Während der dynamischen Deposition bewegt sich das Substrat entlang der Beschichtungsquelle. Aus der lateralen Variation der Schichteigenschaften bildet sich dann ein Mehrschichtsystem, indem die verschiedenen Positionen vor dem Kathodensystem beim bewegten Substrat übereinander deponiert werden. In Transportrichtung wird dabei eine weitgehend

Schicht	Position (cm)	d (nm)	ρ ($10^{-4} \Omega\text{cm}$)	n (10^{20}cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	Ätzrate (nm/s)
S _{1,5}	1,5	575	2,0	12,4	25	5,2
S ₅	5	840	3,8	7,7	21	3,0
S ₈	8	940	2,0	9,8	31	5,4
S ₁₁	11	1025	4,1	6,8	23	2,8
S ₁₇	17	850	1,9	8,8	35	6,6
D	dynamisch	660	3,0	8,0	27	4,8

Tabelle 5.1: Eigenschaften der in Abb. 5.1 gezeigten statisch gesputterten ZnO:Al-Schicht: Schichtdicke d , spezifischer Widerstand ρ , Ladungsträgerkonzentration n und die Beweglichkeit μ . Die Positionsangaben können mit der in der Abbildung 5.1 skizzierten Kathodenposition korreliert werden. Eine genaue Erläuterung erfolgt im Text.

homogene Beschichtung erreicht, doch muss die Bildung des Mehrschichtsystems bei der Charakterisierung dynamisch gesputterter Schichten berücksichtigt werden. Um ein besseres Verständnis der Schichteigenschaften dynamisch abgeschiedener Schichten zu erarbeiten, ist es vorteilhaft und, wie sich später herausstellt, notwendig, die Eigenschaften der statisch gewachsenen Schichten an jeder Position vor der Beschichtungsquelle zu kennen.

In diesem Abschnitt werden die Schichteigenschaften in Abhängigkeit von der Position vor dem Kathodensystem anhand einer typischen, statisch gesputterten ZnO:Al-Schicht vorgestellt. Tabelle 5.1 gibt die Schichteigenschaften charakteristischer Positionen vor dem Kathodensystem und die Eigenschaften der entsprechenden dynamisch gesputterten Schicht an. Die ZnO:Al-Schichten wurden bei einem Depositionsdruck von 0,6 Pa und einer Substrattemperatur von 260 °C abgeschieden. Der Arbeitspunkt beim Sputtern von Zn:Al-Targets mit einem Aluminiumgehalt von 2,4 at% lag im Übergangsbereich der Hysterese nahe dem metallischen Modus. Die Positionsangaben entsprechen der Entfernung vom linken Rand des Substrates und korrespondieren mit dem Außenbereich des Kathodensystems (1,5 cm), einem der äußeren Sputtergräben (5 cm), der Mitte eines Targets (8 cm), einem inneren Sputtergraben (11 cm) und der Mitte des Kathodensystems (17 cm). Die Kathodenumgebung ist nahezu symmetrisch zu der Mittelachse bei 17 cm. Weiterhin erfolgt ein Vergleich der Eigenschaften des Statikabdruckes und der unter gleichen Bedingungen dynamisch gesputterten ZnO:Al-Schicht. Beim Ätzverhalten wird auch auf die Rolle verschiedener Geschwindigkeiten des Substraträgers in der dynamischen Beschichtung eingegangen. Am Ende dieses Abschnittes wird kurz der Einfluss anderer Depositionsparameter auf die Schichteigenschaften statisch gesputterter ZnO:Al-Schichten besprochen.

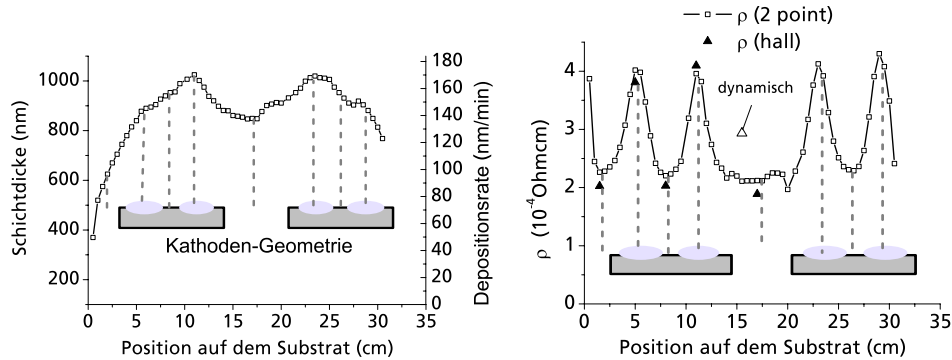


Abbildung 5.1: Laterale Variation der Eigenschaften einer statisch deponierten Schicht. Die Graphen zeigen die Schichtdicke und lokale statische Depositionsrates (a) und den spezifischen Widerstand ρ (b) als Funktion der Position auf dem Substrat.

5.1.1 Örtlich aufgelöste Wachstumsrate

Abbildung 5.1 a) zeigt die Schichtdicke bzw. die örtlich aufgelöste statische Depositionsrates R_{Dep} als Funktion der Position auf dem Substrat. Zusätzlich sind die Positionen der Targets und der Sputtergräben als Bezugspunkte eingezeichnet. Die Wachstumsrate zeigt Maxima vor den Targets. Die Positionen der Sputtergräben sind zusätzlich durch leichte Buckel auf dem Schichtdickenprofil sichtbar. Zu den Seiten fällt die Depositionsrates stark ab.

5.1.2 Elektrische Eigenschaften

Abb. 5.1 b) zeigt den spezifischen Widerstand ρ der ZnO:Al-Schicht als Funktion der Position auf dem Substrat. Der Widerstand wurde mittels 2-Punkt-Methode (offene Quadrate) mit einer lateralen Auflösung von 5 mm bestimmt und zusätzlich durch Hall-Effekt-Messungen (geschlossene Dreiecke) an den charakteristischen Positionen ergänzt. Der spezifische Widerstand erreicht Minimalwerte von $1,9 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$. Am linken Rand des Substrates steigt ρ aufgrund der geringen Schichtdicke an. Die Positionen der Sputtergräben zeichnen sich durch einen um einen Faktor von ca. zwei gegenüber den Minima erhöhten spezifischen Widerstand aus. Die zugehörigen Werte der Ladungsträgerkonzentration n und der Beweglichkeit μ sind in Tab. 5.1 einzusehen. Sowohl n als auch μ sind an den Positionen der Sputtergräben im Vergleich zu allen anderen Positionen abgesenkt.

Das dynamisch gesputterte Mehrschichtsystem ist eine Parallelschaltung der Widerstände an den verschiedenen Positionen. Der spezifische Widerstand kann dann zu $\bar{\rho} = 2,7 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$ berechnet werden. Der gemessene Wert der korrespondierenden dynamischen Schicht weicht

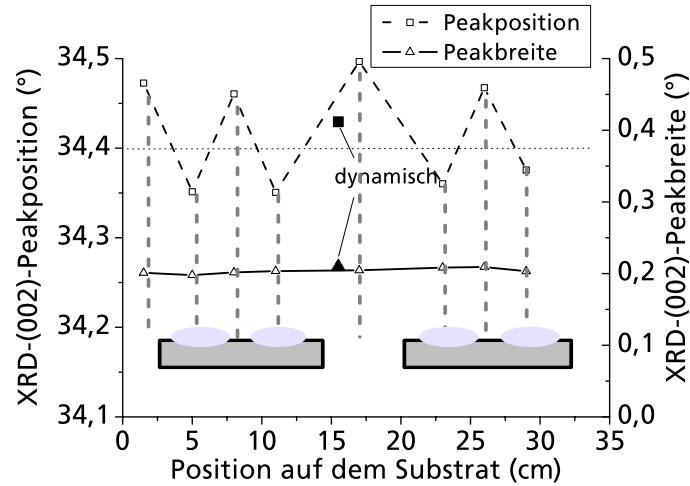


Abbildung 5.2: Laterale Variation der Eigenschaften einer statisch deponierten Schicht. Der Graph zeigt Position und Halbwertsbreite des XRD-(002)-Peaks als Funktion der Position auf dem Substrat. Zum Vergleich sind die Referenzposition (gepunktete Linie) [JCPDS (1997)] und die Messwerte der dynamisch gesputterten Schicht angegeben.

mit $2,9 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (offenes Dreieck in Abb. 5.1 b)) leicht von diesem errechneten Wert ab, liegt jedoch ebenso wie die Werte von Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit innerhalb der Variationen, die am Statikabdruck beobachtet wurden.

5.1.3 Strukturelle Eigenschaften

Die statisch gesputterten ZnO:Al-Schichten sind stark texturiert. Die c-Achse verläuft hauptsächlich parallel zur Oberflächennormalen, so dass Beugungen an den (001)-Ebenen in XRD-Messungen den stärksten Peak bei ca. $34,4^\circ$ für den (002)-Reflex [JCPDS (1997)] ergeben. Die Peakposition und die Halbwertsbreite dieses Peaks sind in Abb. 5.2 als Funktion der Position auf dem Substrat aufgetragen. Die Halbwertsbreite, als Maß für die Kristallitgröße, ist unabhängig von der Position vor der Kathode und identisch mit der Breite von $0,2^\circ$ der dynamischen Schicht. Das bedeutet, dass die Kristallitgröße in Wachstumsrichtung unabhängig von der Position vor der Kathode ungefähr 40 nm beträgt. Die Peakpositionen alternieren zwischen $34,35^\circ$ und $34,5^\circ$. Die Minima wurden jeweils an den Positionen der Sputtergräben beobachtet, wogegen die Maxima an allen anderen untersuchten Positionen neben den Sputtergräben gemessen wurden. Dies bedeutet, dass der Gitterparameter an den Positionen der Sputtergräben um ca. 0,4 % größer als an den benachbarten Positionen ist. Unter der Annahme, dass die unverspannte Phase an jeder

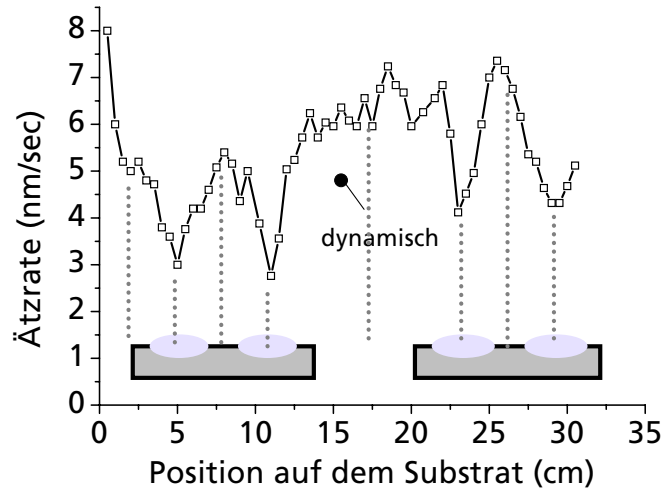


Abbildung 5.3: Laterale Variation der Ätzrate einer statisch deponierten Schicht als Funktion der Position auf dem Substrat.

Position gleich ist, entspricht die Peakverschiebung einem Spannungsunterschied von 660 MPa. Der Einfluss des leicht variierenden Aluminiumgehaltes (siehe Abb. 4.13) ist im Vergleich zu diesen Spannungen vernachlässigbar.

5.1.4 Ätzverhalten von statisch und dynamisch gesputterten ZnO:Al-Schichten

In diesem Abschnitt soll die Positionsabhängigkeit des Ätzverhaltens und dessen Einfluss auf die dynamische Beschichtung untersucht werden. Die statisch deponierte Schicht wurde 25 Sekunden lang in 0,5 %iger Salzsäure geätzt. Die Ätzrate ist in Abb. 5.3 als Funktion der Position auf dem Substrat dargestellt. Zusätzlich wurde die Ätzrate der unter gleichen Bedingungen dynamisch gesputterten Schicht (geschlossener Kreis) eingetragen. Die Ätzrate nimmt von links nach rechts über das Substrat leicht von 5 nm/s auf 7 nm/s zu. Am linken Rand des Substrates ist die Ätzrate aufgrund der geringen Schichtdicke erhöht. Die an den Sputtergräben gewachsenen Schichten sind jeweils ungefähr doppelt so ätzresistent wie die direkt benachbarten Positionen.

Abb. 5.4 zeigt REM-Oberflächenaufnahmen des geätzten Statikabdruckes an verschiedenen Positionen. Die Positionen sind: neben den Targets im Außenbereich des Kathodensystems ($S_{1,5}$), äußerer Sputtergraben des linken Targets (S_5), Mitte des linken Targets (S_8), innerer Sputtergraben des linken Targets (S_{11}) und die Mitte des Kathodensystems (S_{17}). Schicht D ent-

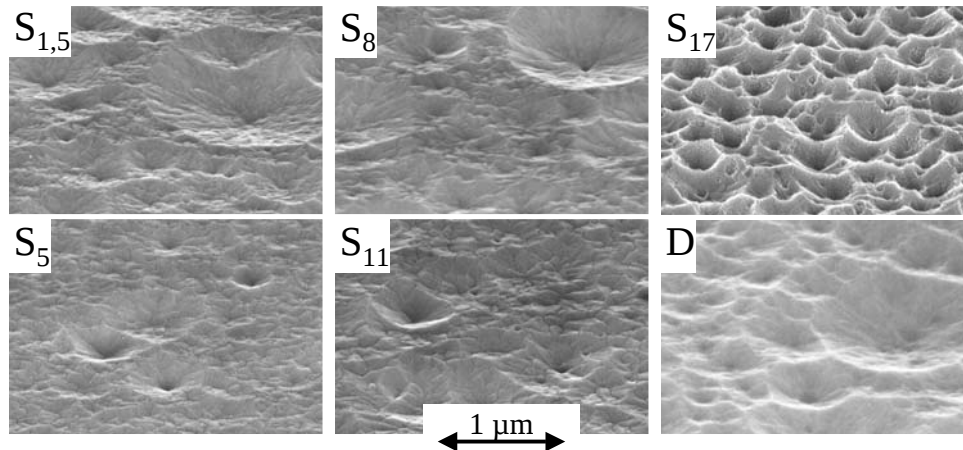


Abbildung 5.4: REM-Oberflächenaufnahmen eines Statikabdruckes nach dem Ätzen an verschiedenen Positionen: neben den Targets im Außenbereich des Kathodensystems ($S_{1,5}$), äußerer Sputtergraben des linken Targets (S_5), Mitte des linken Targets (S_8), innerer Sputtergraben des linken Targets (S_{11}) und Mitte des Kathodensystems (S_{17}). Die Schicht D wurde unter identischen Bedingungen dynamisch gesputtert.

spricht der unter gleichen Bedingungen dynamisch gesputterten Schicht. Alle Schichten entwickeln während des Ätzens eine raue Oberfläche mit kraterförmigen Strukturen. Die Schichten $S_{1,5}$ – S_{11} zeigen auf weiten Bereichen der Oberfläche kleine und flache Strukturen. An wenigen Stellen der Schicht können sich mittelgroße (bis 500 nm für die Schichten S_5 und S_{11}) oder große ($> 1 \mu\text{m}$ für die Schichten $S_{1,5}$ und S_8) Krater bilden. Dies deutet auf eine hohe Kompaktheit der ZnO:Al-Schichten hin. Die Schicht S_{17} entwickelt viele, regelmäßig über die Oberfläche verteilte, tiefe Krater mit steilen Wänden und scharfkantigen Abgrenzungen der Krater untereinander. Die Größe dieser Krater liegt zwischen 200 nm und 300 nm. Auf der Oberfläche der dynamisch gesputterten Schicht (D) wurden wenige große und viele kleine Krater beobachtet, die auf der gesamten Oberfläche eine gewisse Rauigkeit erzeugen. Die dynamische Beschichtung wirkt auf die Oberflächenstruktur nach dem Ätzen wie eine Mischung aus der hohen Kraterdichte von Position S_{17} und den teilweise großen Kratern der Positionen direkt vor den Kathoden. Auch die Ätzrate der dynamisch gesputterten Schicht liegt innerhalb der Variationen, die bei der statisch deponierten Schicht beobachtet wurden.

Abb. 5.5 zeigt geätzte Oberflächenstrukturen von dynamisch gesputterten ZnO:Al-Schichten. Sie wurden unter gleichen Depositionsbedingungen mit gleicher Dicke aber unterschiedlich vielen Pendelschritten und entsprechend angepasster Transportgeschwindigkeit deponiert. Nach der Herstellung wurden die Schichten für 40 Sekunden in 0,5 %iger Salzsäure geätzt, wodurch sich die Schichtdicke jeweils um ca. 150 nm reduzierte. In die Schicht D_1 mit nur einem Überlauf des

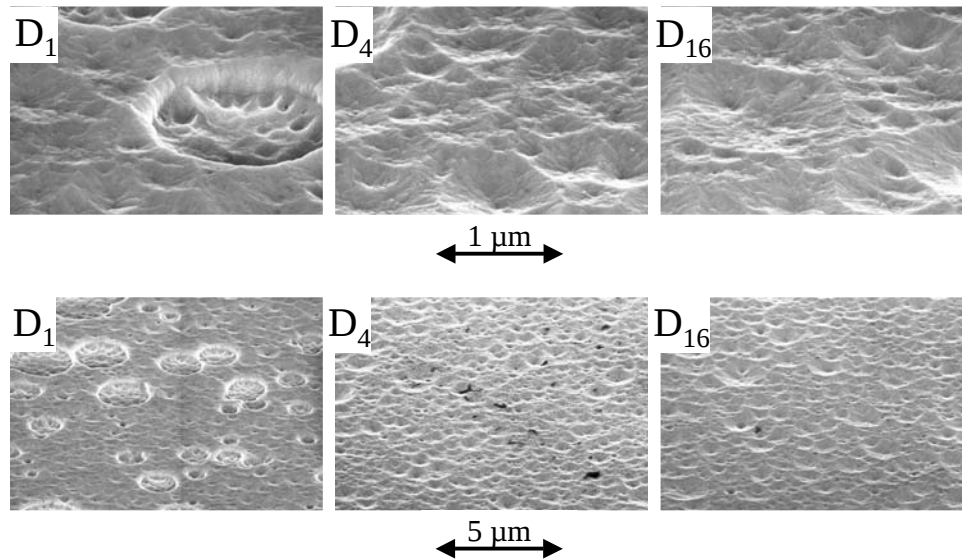


Abbildung 5.5: REM-Oberflächenaufnahmen dynamisch abgeschiedener Schichten nach dem Ätzen: D₁ mit einem Überlauf, D₄ mit vier Überläufen und D₁₆ mit 16 Überläufen. Für die untere Zeile wurde eine geringere Vergrößerung gewählt, um einen besseren Eindruck über die Gleichmäßigkeit der Strukturen zu vermitteln.

Substrates vor dem Kathodensystem ätzt die Salzsäure statistisch verteilte, zylinderförmige Vertiefungen. Am Grund dieser Löcher bilden sich Plateaus mit vereinzelt, kleinen Kratern aus. Außerhalb der Löcher zeigt sich eine ähnliche, aber etwas flachere Kraterstruktur als innerhalb der Löcher. Die Schichten D₄ (vier Überläufe) und D₁₆ (16 Überläufe) entwickeln flache Kraterstrukturen, die sich nur noch marginal voneinander unterscheiden. Aus diesen Ergebnissen wird ersichtlich, dass auch die Anzahl der Pendelschritte einen großen Einfluss auf die Schichteigenschaften haben kann.

5.1.5 Variation der Depositionsbedingungen

Der vorgestellte Statikabdruck repräsentiert die typischen Eigenschaften der meisten untersuchten statischen Depositionen. In diesem Abschnitt sollen kurz die Einflüsse der Depositionsbedingungen auf die Variationen der Eigenschaften statisch abgeschiedener ZnO:Al-Schichten beschrieben werden. Niedrigere Substrattemperaturen oder oxidischere Arbeitspunkte führen zu ähnlichen aber zum Teil deutlich stärkeren Variationen des spezifischen Widerstandes. Beim Sputtern von Targets mit 1,2 at% Aluminium treten für optimierte Depositionsbedingungen, also insbesondere einer Substrattemperatur von $T_S = 300\text{ °C}$, an den Positionen der Sputtergräben

ebenfalls schlechtere elektrische Eigenschaften und geringe Ätzraten auf. Nach dem Ätzen dieser Schichten werden an jeder Position Kraterstrukturen beobachtet. Die Dichte der Krater nimmt mit wachsender Entfernung von der Mitte des Kathodensystems ab, während die Kratergröße zunimmt.

Bei sehr hohem Depositionsdruck (4 Pa mit ansonsten gleichen Bedingungen wie S_i) treten zusätzliche Effekte auf, die die Variationen der Eigenschaften beeinflussen. Die Kathodenumgebung wird nicht mehr scharf abgebildet. Im Schichtdickenprofil entstehen zwei breite Maxima an den Positionen der Targets. Eine Überstruktur an den Positionen der Sputtergräben wird nicht mehr beobachtet. Das einzige Maximum des spezifischen Widerstandes befindet sich zwischen den Targets. Die Sputtergräben heben sich in den elektrischen Eigenschaften und auch in der Ätzrate in Salzsäure nicht mehr von der Umgebung ab. Während des Ätzschrittes entwickeln sich an den Positionen vor den Targets unregelmäßig verteilte Krater mit einem typischen Durchmesser von weniger als 250 nm. Zwischen den Targets entsteht durch den Säureangriff eine feingranuläre Oberfläche mit scharfkantigen Körnern. Der Vollständigkeit halber soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Variationen der sich in Salzsäure entwickelnden Oberflächenstrukturen verändert werden können, wenn ein anderer Arbeitspunkt während des Sputterprozesses gewählt wird.

An statisch deponierten ZnO:Al-Schichten wurden meist sehr ähnliche Variationen der Eigenschaften auch für unterschiedliche Depositionsbedingungen gefunden. Eine Verringerung des Aluminiumgehaltes oder moderate Änderungen der Substrattemperatur, des Depositionsdruckes oder des Arbeitspunktes führten nicht zu deutlich anderen Variationen der Schichteigenschaften. Nur die Absolutwerte sowie die Höhe der Variationen zeigten eine Beeinflussung durch die Depositionsparameter.

5.1.6 Diskussion

Die Schichteigenschaften des Statikabdruckes spiegeln die Kathodengeometrie wider. Die Sputtergräben unterschieden sich meist in ihren Schichteigenschaften von benachbarten Positionen. An den Sputtergräben befinden sich die Quellen der gesputterten Teilchen, so dass an diesen Positionen eine hohe Depositionsrate beobachtet wird. Der Sauerstoffeinlass zwischen den beiden Kathoden (siehe Abb. 2.6) kann zu Verarmungszonen am Rand des Kathodensystems führen [van Zon und Rijpers (1989)]. Der resultierende Gradient des Sauerstoffpartialdruckes bewirkt einen zusätzlichen Einfluss auf die Depositionsrate (vgl. Abb. 4.3). Die Variationen in den elektrischen Eigenschaften können einem verstärkten Einbau von Sauerstoff an den Positionen der Sputtergräben zugeschrieben werden, welcher zu geringerer Ladungsträgerkonzentration und zu geringerer Beweglichkeit führt (vgl. Abschn. 5.3). Außerdem könnten Verspannungen der Schichten eine

Störung für den elektrischen Transport darstellen und eine Absenkung der Beweglichkeit hervorrufen. Der spezifische Widerstand von $2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ in der Mitte des Kathodensystems liegt nahe dem niedrigsten in der Literatur bekannten Wert für Zinkoxid von $1,4 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Dieser Wert wurde z.B. von Jeong und Park (2001) für nicht-reaktiv RF-gesputtertes ZnO:Al berichtet.

Die Schichten besitzen an den Sputtergräben einen größeren und an den benachbarten Positionen einen kleineren Netzebenenabstand in (001)-Richtung als den in der Literatur angegebenen Referenzwert von 5,207–5,210 Å [JCPDS (1997), Pearton et al. (2005)]. Dies könnte durch Druckspannung an den Positionen der Sputtergräben und Zugspannung an den benachbarten Positionen hervorgerufen werden. Nach Windischmann (1992) sind Zugspannungen beim Sputtern nur von untergeordneter Bedeutung, da aufgrund des hochenergetischen Teilchenbeschusses zum Teil starke Druckspannungen auftreten. Dies bedeutet, dass am Sputtergraben mit ausgeprägtem Teilchenbeschuss die höchste Verspannung auftritt und daher neben den Sputtergräben eine weniger verspannte Phase vorliegt. Der Gitterparameter der entspannten Phase ist damit bei zusätzlicher Berücksichtigung der thermischen Verspannung gegenüber dem Literaturwert um mindestens 0,2 % kleiner.

Die geringe Ätzrate an den Positionen der Sputtergräben von statisch deponierten ZnO:Al-Schichten deutet auf eine hohe Kompaktheit der Schichten an den Sputtergräben hin. Auch die geringe Dichte der Angriffspunkte an den geätzten Oberflächen kann auf eine kompakte Schichtstruktur direkt vor den Kathoden zurückgeführt werden. Die mittels XRD beobachteten Verspannungen in den Schichten scheinen keinen signifikanten Einfluss auf das Ätzverhalten zu haben. Stark verspannte Schichten sollten analog zu Defekten im Einkristall (siehe Abb. 6.2) leichter ätzbar sein als unverspannte Schichten. Tatsächlich liegt aber der umgekehrte Fall vor. Außerdem zeigen die Positionen außerhalb der Mitte des Kathodensystems nur geringfügige Variationen der Oberflächenstruktur nach dem Ätzen, obwohl stark unterschiedliche Spannungen in den Schichten beobachtet wurden. Die höhere Kompaktheit der Schichten an den Positionen der Sputtergräben kann allerdings durch den dort auftretenden erhöhten Ionenbeschuss erklärt werden. Aufgrund von hochenergetischen Ionen werden Atome auf Zwischengitterplätzen eingebaut. Diese führen einerseits zu Verspannungen, andererseits können durch diese Implantation sogar höhere Dichten als im perfekt kristallinen Material erreicht werden [Windischmann (1992)]. Die hoch kompakten Schichten lassen sich dann nur schwer vom Ätzmedium angreifen.

In der Literatur werden die Einflüsse der Kathodengeometrie auf die Eigenschaften gesputterter Schichten häufig diskutiert und verschiedenen Phänomenen zugeschrieben. Mehrere Autoren berichten von schlechteren elektrischen Eigenschaften an den Positionen der Sputtergräben [Minami et al. (2000), Sato et al. (1992)], während andere über unveränderte [Hong et al. (2003)] oder sogar über bessere Leitfähigkeit berichten [Cebulla et al. (1998)]. Einige Veröffentlichungen berichten außerdem von breiteren Röntgen-Peaks an den Positionen der Sputtergräben [Minami

et al. (1988), Sato et al. (1992)]. Letzteres konnte mit den hier durchgeführten Messungen nicht aufgelöst werden. Eine ähnliche Peakverschiebung an den verschiedenen Positionen wurde ebenfalls von Sato et al. (1992) für DC-gesputterte ZnO:Al-Schichten beobachtet und unterschiedlichen Schichtspannungen zugeschrieben.

Die an statischen Schichten beobachteten Variationen werden in der Literatur durch mehrere Effekte erklärt:

- An den Sputtergräben tritt ein sehr ausgeprägter Beschuss der aufwachsenden Schicht mit energiereichen Sauerstoffionen auf [Hong et al. (2003), Sato et al. (1992), Tominaga et al. (1988), Minami et al. (1988)].
- Niederenergetische Teilchen führen zu zusätzlichen Energiebeiträgen, die das Wachstum fördern [Cebulla et al. (1998)].
- Vor dem Substrat befindet sich der Sauerstoff in Abhängigkeit von den Positionen vor dem Kathodensystem in unterschiedlicher Konzentration und Anregungsform [Song et al. (2002), Minami et al. (2000)].

Die dynamisch gesputterte Schicht verhält sich nicht nur bei der Schichtdicke, sondern auch bei den elektrischen Eigenschaften wie ein Gemisch der verschiedenen Positionen. Das gilt auch für das Ätzverhalten: die dynamische Schicht entwickelt während des Ätzens flache Krater mit einer hohen Kraterdichte. Dies ist eine Überlagerung der an den Positionen vor den Kathoden bzw. zwischen den Targets auftretenden Ätzstrukturen der statisch deponierten ZnO:Al-Schicht. Auch die Ätzrate entspricht in etwa einem Mittelwert aus den verschiedenen Positionen.

Wichtig ist bei der Betrachtung der Oberflächenstrukturen auch die Anzahl der Pendelschritte vor der Sputterquelle. Die Dicke der Einzelschichten des im dynamischen Sputterprozess gebildeten Mehrschichtsystems nimmt ab, wenn für die gleiche Gesamtschichtdicke mehrere Pendelschritte eingesetzt werden. Im Extremfall von nur einem Überlauf bilden sich, entsprechend den verschiedenen Positionen, stark und schwach ätzbare Teilschichten, so dass beim Ätzprozess Plateaus an den Grenzflächen zu ätzresistentem Material entstehen. Bei mehreren Überläufen ist die Schichtdicke der Einzelschichten zu dünn, um einen vorübergehenden Ätzstopp zu bewirken. Die Oberflächenstruktur mit den zylinderförmigen Löchern (Abb. 5.5 Schicht D₁) zeigt nur schwache Lichtstreuung. Das Material wird aber dennoch abgetragen werden, was sich in der reduzierten Schichtdicke und im erhöhten Flächenwiderstand widerspiegelt. Für dynamisch gesputterte Schichten, die für Solarzellen aufgeraut werden sollen, empfiehlt sich demnach für das verwendete Sputtersystem eine Mindestanzahl von vier Pendelschritten, so dass lichtstreuende Kraterstrukturen entstehen können.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an statisch deponierten ZnO:Al-Schichten zeigen, dass eine Optimierung dynamisch gesputterter Schichten mit einer Optimierung der statischen Depositionen einhergehen muss, wie es auch von anderen Autoren propagiert wird [siehe z.B. Webb (1986)]. Dies ist für die Anwendung der geätzten ZnO:Al-Schichten in Solarzellen besonders wichtig, da das Ätzverhalten sehr empfindlich auf Veränderungen der ZnO:Al-Schichten reagiert.

Eine positionsabhängige Charakterisierung des Plasmas unter verschiedenen Bedingungen wird zur Zeit durchgeführt. Die Experimente sollen das Verständnis des Zusammenhangs zwischen Schichteigenschaften und Plasmabedingungen erweitern.

Der Einfluss des Ionenbeschusses ist vermutlich für die Variation der Schichteigenschaften bei einer statischen Beschichtung entscheidend. Dieser Einfluss kann durch moderate Änderungen der Depositionsparameter Substrattemperatur, Depositionsdruck oder Arbeitspunkt nicht maßgeblich verändert werden. Die gewählten Depositionsparameter können nur die Absolutwerte oder die Stärke der Variationen am Statikabdruck beeinflussen. Der Einfluss dieser Depositionsparameter auf die dynamisch gesputterten Schichten wird in den folgenden Abschnitten diskutiert.

5.2 Einfluss von Depositionsdruck und Substrattemperatur

Der Depositionsdruck p_{Dep} und die Substrattemperatur T_{S} spielen beim Sputtern von ZnO:Al-Schichten eine wichtige Rolle [Sato et al. (1992), Löffel et al. (1997), Igasaki und Kanma (2001), Kappertz et al. (2002), Kluth et al. (2003)]. Der Einfluss der beiden Sputterparameter auf die Schichteigenschaften wurde detailliert unter Verwendung eines Zn:Al-Targets mit einem Aluminiumgehalt von 2,4 at% untersucht. Dabei wurde der Depositionsdruck und die Substrattemperatur zwischen 0,1 Pa und 8,5 Pa bzw. zwischen 200 °C und 260 °C variiert. Durch dieses Abtasten des Parameterfeldes sollte nach dem Modell für RF-gesputterte ZnO:Al-Schichten von Kluth et al. (2003) ZnO:Al mit guten Eigenschaften für die Anwendung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen gefunden werden.

5.2.1 Elektrische Eigenschaften

Abbildung 5.6 zeigt den spezifischen Widerstand (5.6(a)), die Ladungsträgerkonzentration n (geschlossene Symbole 5.6(b)) und die Beweglichkeit μ (offene Symbole 5.6(b)) als Funktion des Depositionsdruckes für verschiedene Substrattemperaturen. Da der Arbeitspunkt einen großen Einfluss auf die Schichteigenschaften hat, wurde zu jedem Satz von Depositionsparametern eine kleine Arbeitspunktserie durchgeführt. Für die Auswertung wurden solche Schichten

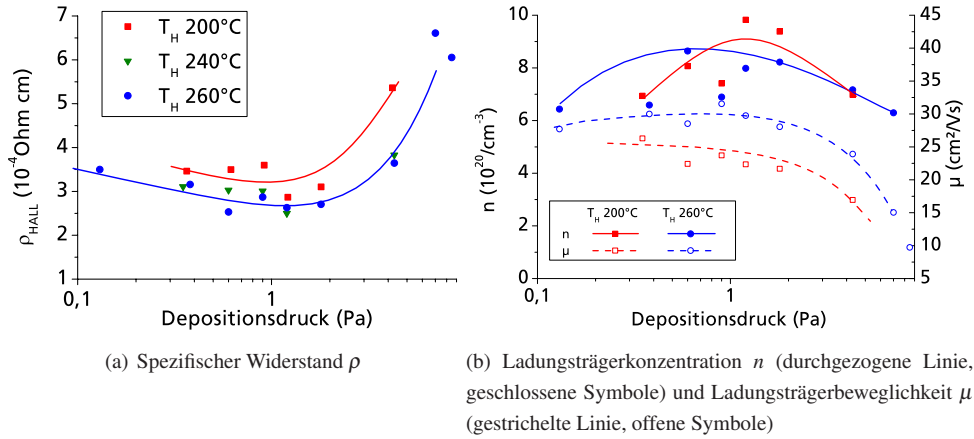


Abbildung 5.6: Elektrische Eigenschaften als Funktion des Depositionsdruckes für die Substrattemperaturen 200°C (Quadrate), 240°C (Dreiecke) und 260°C (Kreise). Die Schichten wurden von Targets mit einem Aluminiumgehalt von 2,4 at% gesputtert. Die eingezeichneten Linien dienen zur Führung des Lesers.

ausgewählt, die in der Arbeitspunktserie den minimalen spezifischen Widerstand bei gleichzeitig hoher Transparenz aufwiesen. Im unteren bis mittleren Druckbereich (0,1-1 Pa) zeigt sich ein leichter Abfall des spezifischen Widerstandes ρ mit steigendem Depositionsdruck. Oberhalb von 2 Pa wurde ein deutlicher Anstieg von ρ beobachtet. Im Minimum erreicht der spezifische Widerstand einen Wert von ca. $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm cm}$. Die Ladungsträgerkonzentration zeigt ein Maximum von fast $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ebenfalls um 1 Pa und fällt sowohl zu kleinen als auch zu großen Drücken auf jeweils ungefähr $6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ab. Im unteren Druckbereich ist die Beweglichkeit mit $\mu = 25\text{--}30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nahezu konstant und fällt oberhalb von 2 Pa bis auf $\mu \approx 15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ab.

Bei Erhöhung der Substrattemperatur kann der Druckbereich, in dem gute elektrische Eigenschaften erreicht werden, zu hohen Drücken ausgedehnt werden. Der kritische Grenzdruck verschiebt sich von 2 Pa bei $T_{\text{S}} = 200^\circ\text{C}$ auf 4 Pa bei $T_{\text{S}} = 260^\circ\text{C}$. Eine höhere Prozesstemperatur steigert außerdem die maximal erreichbare Beweglichkeit für diese Serien von $26 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ohne einen Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration zu zeigen. Die höhere Temperatur resultiert für die meisten ZnO:Al-Schichten in einem niedrigeren spezifischen Widerstand. Eine weitere Erhöhung der Substrattemperatur auf 280°C führt dagegen wieder zu einer Erhöhung des Widerstandes (siehe Abb. 4.14).

Schicht	p_{Dep} (Pa)	T_{S} (°C)	d (nm)	ρ ($10^{-4} \Omega\text{cm}$)	n (10^{20}cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	$\bar{T}_{800}$ (%)	$\bar{T}_{1100}$ (%)
A	7	260	650	6,6	6,3	15	83,2	78,1
B	4,3	260	840	3,7	7,2	24	84,9	81,1
C	0,6	260	830	2,5	8,6	29	82,3	76,9
A ₂	1,8	200	940	3,1	9,4	22	78,7	72,4

Tabelle 5.2: Depositionsparameter und Eigenschaften der in Abb. 5.7 gezeigten ZnO:Al-Schichten: Depositionsdruck p_{Dep} , Substrattemperatur T_{S} , Schichtdicke d , spezifischer Widerstand ρ , Ladungsträgerkonzentration n und die Beweglichkeit μ . Zusätzlich sind Transmissionswerte angegeben, die über den Spektralbereich von 400 nm bis 800 nm ($\bar{T}_{800}$) bzw. 1100 nm ($\bar{T}_{1100}$) gemittelt wurden.

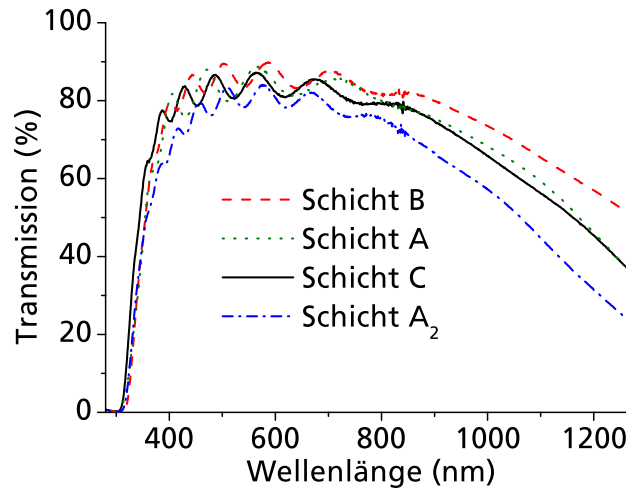


Abbildung 5.7: Transmission von ZnO:Al-Schichten, die mit unterschiedlichen Substrattemperaturen und Depositionsdrücken abgeschieden wurden. Die Schichteigenschaften und Herstellungsparameter sind in Tab. 5.2 einzusehen.

5.2.2 Optische Eigenschaften

Die Transparenz dieser Vielzahl unterschiedlicher Schichten soll hier anhand von vier Beispielen gezeigt werden. Abb. 5.7 zeigt die spektrale Transmission vier repräsentativer Schichten, deren Depositionsbedingungen und elektrischen Eigenschaften in Tab. 5.2 zusammengefasst sind. Die Schichten A, B und C bilden eine Druckserie bei einer Substrattemperatur von $T_{\text{S}} = 260 \text{ °C}$, Schicht A₂ wurde bei $T_{\text{S}} = 200 \text{ °C}$ abgeschieden. Die Schichten A, B und C zeigen im sichtbaren Spektralbereich eine hohe Transmission, die oberhalb einer Wellenlänge von 800 nm abfällt. Die Transmissionskurven der Schichten der Druckserie weichen nur geringfügig voneinander ab. Im

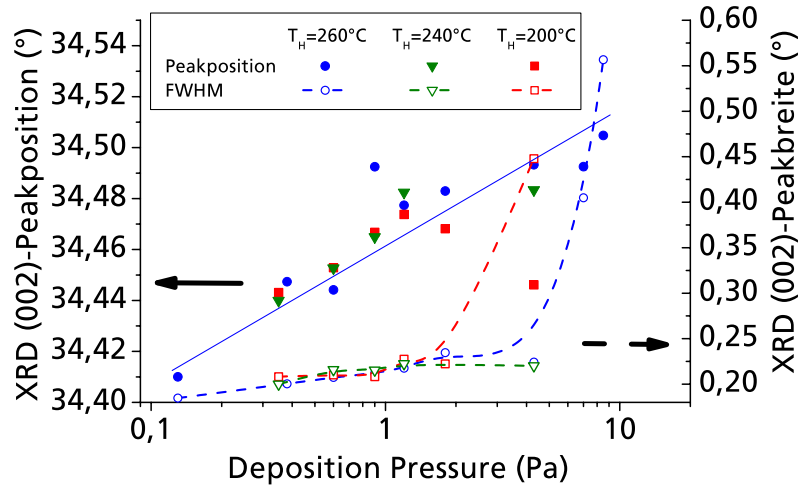


Abbildung 5.8: Position (durchgezogene Linie, geschlossene Symbole) und Halbwertsbreite (gestrichelte Linie, offene Symbole) des XRD-(002)-Peaks als Funktion des Depositionsdruckes für verschiedene Substrattemperaturen.

Vergleich zur Schicht A_2 heben sie sich durch eine deutlich erhöhte Transmission im gesamten Spektralbereich oberhalb von 400 nm ab. Allgemein wurde für niedrige Substrattemperaturen insbesondere bei hohem Depositionsdruck eine verstärkte Absorption beobachtet.

5.2.3 Strukturelle Eigenschaften

Für alle Schichten der Druckserien dominiert der (002)-Peak die XRD-Messungen. Die relative Intensität des Peaks der nächst stärksten Beugung an den (101)-Ebenen liegt bei weniger als 1 %. Einen signifikanten Anteil nimmt diese Beugung erst bei Drücken von 7 Pa und 8,5 Pa mit einer (101)-Peakintensität von fast 40 % an. Die Vorzugsorientierung der c-Achse (001) bleibt jedoch bis zu diesen hohen Drücken erhalten. Abb. 5.8 zeigt die Position und die Halbwertsbreite des (002)-Peaks als Funktion des Sputterdruckes. Der Peak verschiebt sich von ungefähr $34,4^\circ$ ausgehend mit zunehmendem Sputterdruck um $0,1^\circ$ zu größeren Winkeln. Diese Peak-Verschiebung entspricht einer Stauchung des Gitters um ca. 0,3 % gegenüber dem Referenzwert. Aus der Veränderung des Gitterparameters kann eine Spannungsänderung von 440 MPa berechnet werden. Die Halbwertsbreite nimmt bis zu einem bestimmten Grenzdruck zwischen 2 Pa und 4 Pa schwach, und oberhalb stark von ca. $0,2^\circ$ bis zu mehr als $0,5^\circ$ zu. Die nach der Scherrerformel berechnete Kristallitgröße in Wachstumsrichtung nimmt damit von ca. 50 nm im niedrigen Druckbereich auf weniger als 15 nm bei hohem Druck ab. Eine Anhebung der Substrattemperatur von $T_S = 200^\circ\text{C}$ auf $T_S = 260^\circ\text{C}$ verschiebt den Übergangsdruck wie bei den elektrischen

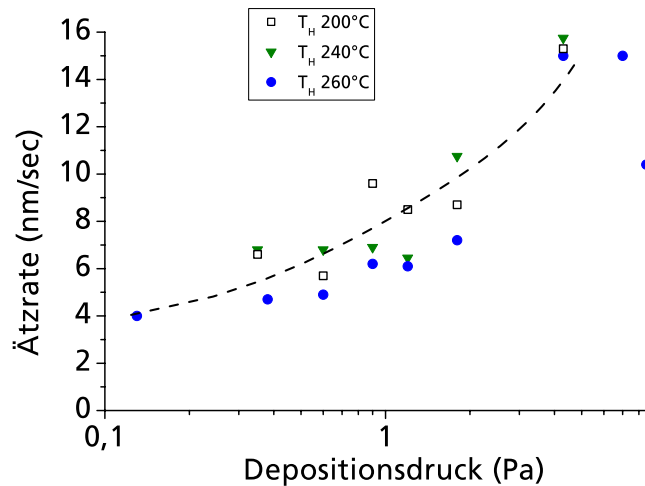


Abbildung 5.9: Ätzrate als Funktion des Depositionsdruckes für verschiedene Substrattemperaturen.

Eigenschaften von 2 Pa auf 4 Pa.

5.2.4 Ätzverhalten

Das Ätzverhalten wurde im Hinblick auf den Einsatz der ZnO:Al-Schichten als lichtstreuende Frontkontakte für Silizium-Solarzellen untersucht. Abb. 5.9 zeigt die Ätzrate der ZnO:Al-Schichten als Funktion des Depositionsdruckes für verschiedene Substrattemperaturen. Die Ätzrate zeigt einen Anstieg über den gesamten untersuchten Druckbereich von ca. 4 nm/s auf 15 nm/s. Eine höhere Substrattemperatur führt bei fast allen Schichten zu einer höheren Ätzresistenz.

Die Oberflächenstrukturen der geätzten ZnO:Al-Schichten wurden anhand von REM-Aufnahmen untersucht. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erreichen, wurde die Ätzdauer so angepasst, dass der säurebedingte Abtrag jeder Schicht bei ca. 150 nm lag. Hier sollen sechs typische Schichten exemplarisch vorgestellt werden. Die REM-Oberflächenaufnahmen dieser geätzten ZnO:Al-Schichten sind in Abb. 5.10 dargestellt. Die Schichten der oberen (A_1 – C_1) und der unteren Zeile (A–C) bilden jeweils eine Druckserie mit ansteigendem Druck von links nach rechts bei einer Substrattemperatur von $T_S = 200^\circ\text{C}$ bzw. $T_S = 260^\circ\text{C}$. Bei niedrigem Druck (Schichten C und C_1) entstehen an der Oberfläche nur vereinzelt große Krater in einem weiten Feld mit nur kleinen flachen Kratern. In die Schichten B und B_1 bei mittlerem Druck ätzt die Säure tiefe steilwandige Krater, welche gleichmäßig dicht über die Oberfläche verteilt sind. An den Kraterrändern entstehen scharfe Kanten. Solche Oberflächenstrukturen wurden nur

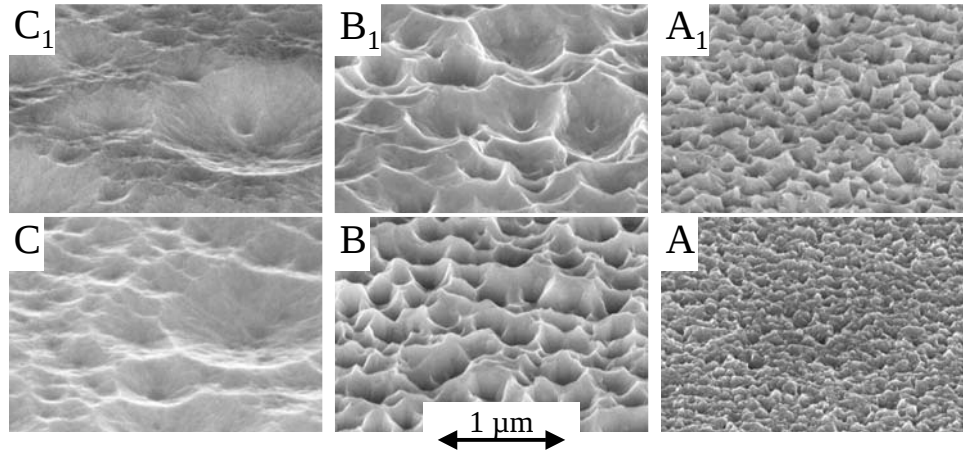


Abbildung 5.10: REM-Oberflächenaufnahmen von geätzten, bei unterschiedlichen Depositionsdrücken und Substrattemperaturen abgeschiedenen ZnO:Al-Schichten, deren Schichteigenschaften in den Abbildungen 5.6–5.9 dargestellt sind. Die oberen Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 200 °C und Depositionsdrücken von 0,3 Pa (C_1), 0,9 Pa (B_1) und 4,3 Pa (A_1), die unteren bei 260 °C und einem Druck von 0,6 Pa (C), 4,3 Pa (B) und 7 Pa (A) von Targets mit 2,4 at% Aluminium gesputtert.

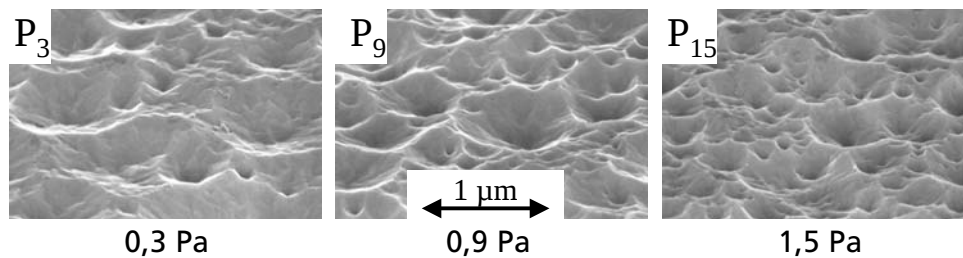


Abbildung 5.11: REM-Oberflächen-Aufnahmen geätzter ZnO:Al-Schichten. Die Schichten wurden von Targets mit 1,2 at% Aluminium bei einer Substrattemperatur von 300 °C mit unterschiedlichem Depositionsdruck abgeschieden: (P_3) 0,3 Pa; (P_9) 0,9 Pa; (P_{15}) 1,5 Pa.

in einem schmalen Druckbereich beobachtet, der sich bei höheren Substrattemperaturen zu höherem Sputterdruck hin von 0,9 Pa bei $T_S = 200$ °C auf 4,3 Pa bei $T_S = 260$ °C verschiebt. Wird der Sputterdruck weiter erhöht, so bilden sich beim Ätzen granulare Strukturen aus (Schichten A und A_1). Die Körner besitzen eine unregelmäßige kantige Gestalt. Die Strukturgröße reduziert sich mit p_{Dep} von einem Mikrometer bei niedrigem Druck auf weniger als 100 nm oberhalb von 5 Pa. Dabei ändert sich das Erscheinungsbild von kraterförmiger zu granularer Struktur.

Eine Druckserie mit feiner Abstufung wurde von einem Target mit 1,2 at% Aluminium bei $T_S = 300$ °C gesputtert. Die geätzten Oberflächen (Abb. 5.11) zeigen alle eine kraterförmige

Morphologie, deren Strukturgröße mit steigendem Druck (von links nach rechts) abnimmt. Die Dichte der Krater nimmt im gleichen Maße zu. Eine ungleichmäßige Verteilung der Krater bleibt für diese Serie unabhängig vom Depositionsdruck erhalten. Im Vergleich zu den Schichten C und C₁ in Abb. 5.10 sind die Krater etwas kleiner und die Schichten entwickeln während des Ätzens neben den großen Kratern eine stärkere Rauigkeit.

5.2.5 Diskussion

Der Übergang von guter zu schlechter Leitfähigkeit der ZnO:Al-Schichten bei Erhöhung des Depositionsdruckes ist allgemein für das Sputtern von ZnO:Al mit verschiedenen Anregungsformen bekannt [Sato et al. (1992), Igasaki und Kanma (2001), Kluth et al. (2003)]. Als Erklärung wird der strukturelle Übergang gegeben, der bereits im Wachstumsmodell von Thornton für gesputterte Metalle [Thornton (1974)] beschrieben wird. Bei niedrigem Sputterdruck gelangen die gesputterten Teilchen mit ihrer vollen Energie, die ihnen am Target übertragen wurde, zum Substrat. Bei hohem Sputterdruck ist der Energieeintrag auf das Substrat durch Stöße der gesputterten Teilchen im Plasmavolumen reduziert. Dadurch werden die Schichten weniger kompakt und die kristalline Qualität der ZnO:Al-Schichten verschlechtert sich. Als Alternative zum Energieeintrag durch den Partikelbeschuss kann das kristalline Wachstum durch eine thermisch aktivierte Oberflächendiffusion begünstigt werden. Damit verschiebt sich der strukturelle Übergang zu höherem Sputterdruck, indem der verringerte Energieeintrag durch den Partikelbeschuss durch thermische Energiezufuhr ersetzt wird.

Die höhere Substrattemperatur führt beim reaktiven Sputtern außerdem zu verstärktem Abdampfen von metallischem Zink. Im Umkehrschluss reicht eine niedrige Substrattemperatur nicht aus, um alles nicht oxidierte Zink von der aufwachsenden Schicht verdampfen zu lassen. Der optimale Arbeitspunkt für den niedrigsten spezifischen Widerstand liegt jedoch nahe dem metallischen Modus, so dass nicht jedes Zinkatom oxidiert wird. Der Energieeintrag durch den Beschuss des Substrates mit negativen Sauerstoffionen ist im metallischen Modus zusätzlich reduziert, so dass eine nicht-thermische Aktivierung der Desorption ebenfalls weitestgehend verhindert wird. Der erhöhte Zinkgehalt in den ZnO:Al-Schichten führt dann zu verstärkter Lichtabsorption im gesamten untersuchten Spektralbereich.

Die XRD-Messungen zeigen, dass die Kristallitgröße mit steigendem Depositionsdruck insbesondere oberhalb ca. 2 Pa stark abnimmt. Gleichzeitig verschiebt sich der (002)-Peak im gesamten Druckbereich zu größeren Winkeln. Die Änderung der Kristallitgröße ist ein experimenteller Nachweis des strukturellen Übergangs, der schon als Ursache für die schlechten elektrischen Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten bei hohen Depositionsdrücken angegeben wurde. Hierbei ist zu beachten, dass mit den durchgeführten XRD-Messungen nur Veränderungen der

Textur und Änderungen der Kristallitgröße in Wachstumsrichtung beobachtet werden können. Der Stromtransport findet jedoch parallel zum Substrat statt. Die Koinzidenz des Abfalls der Elektronenbeweglichkeit und des Anstiegs der Halbwertsbreite ist ein starkes Indiz dafür, dass der strukturelle Übergang auch in der Substratebene zu Veränderungen führt und tatsächlich die Ursache für die Änderung des elektrischen Transports darstellt. In hochwertigen ZnO:Al-Schichten ist die Beweglichkeit im Wesentlichen durch Streuung an ionisierten Störstellen begrenzt [Ellmer (2001)]. In polykristallinen Schichten mit geringer Qualität, wie die bei hohem Druck abgeschiedenen ZnO:Al-Schichten, wird die Beweglichkeit der Ladungsträger zusätzlich durch Streuung an Korngrenzen reduziert.

Verschiebungen der XRD-Peaks von gesputterten TCO-Schichten mit dem Depositionsdruck wurden auch von anderen Forschergruppen beobachtet. Als Erklärung werden Verspannungen der Schichten aufgrund von hochenergetischen Teilchenbeschuss angegeben [Puchert et al. (1996), Bachari et al. (1999), Tsuji und Mitsuji (2000)]. Kappertz et al. (2002) fanden eine Peakverschiebung mit dem Depositionsdruck um ca. 1° und belegten durch Messungen der Substratverbiegung, dass der stressfreie Zustand bei hohem Depositionsdruck vorliegt. Bei hohem Sputterdruck werden hochenergetische Teilchen durch Stöße auf dem Weg zum Substrat so stark abgebremst, dass ihre Energie nicht für den Aufbau von Stress in den Schichten ausreicht. Die Übertragung dieser Interpretation lässt vermuten, dass die entspannte Phase hier ebenfalls bei hohem Depositionsdruck vorliegt und die Schichten mit sinkendem Depositionsdruck zunehmend Druckspannungen unterliegen. Der Gitterparameter der entspannten ZnO:Al-Phase ist demnach gegenüber den Literaturwerten [Pearson et al. (2005), JCPDS (1997)] um ca. 0,2 % kleiner. Diese Abweichung und die errechneten Druckspannungen von 440 MPa sind sehr gering. Oft wird von Verspannungen bis zu mehreren Gigapascal ($\epsilon > 1\%$) berichtet [Kappertz et al. (2002), Puchert et al. (1996), Cebulla et al. (1998), Meng und dos Santos (1994)].

Die hohe Ätzrate und die feine Körnung der geätzten Oberfläche der bei hohem Depositionsdruck abgeschiedenen ZnO:Al-Schichten sind direkt mit den strukturellen Eigenschaften korreliert. Die Schichten besitzen nach den Röntgenuntersuchungen schlechtere kristalline Eigenschaften. In den Modellen von Thornton (1974) und Kluth et al. (2003) wird beschrieben, dass die Kristallitsäulen bei hohem Druck in einem gewissen Abstand voneinander wachsen. So kann jede Säule unabhängig von benachbarten Säulen geätzt werden. Die Oberfläche besteht aus den Köpfen dieser Kristallitsäulen, die durch einen zusätzlichen, seitlichen Ätzangriff unregelmäßig geformte Körner bilden. Im niedrigen Druckbereich wachsen die Schichten kompakt und die Säulen können nicht mehr unabhängig voneinander geätzt werden. Die Korngrenzen spielen für das Ätzen nur noch eine untergeordnete Rolle, so dass ein Ätzangriff ähnlich dem an ZnO-Einkristallen [Mariano und Hanneman (1963), Heiland und Kunstmann (1969), siehe auch Abb. 6.2] stattfindet und die Krater über viele Kristallsäulen hinweg entstehen können.

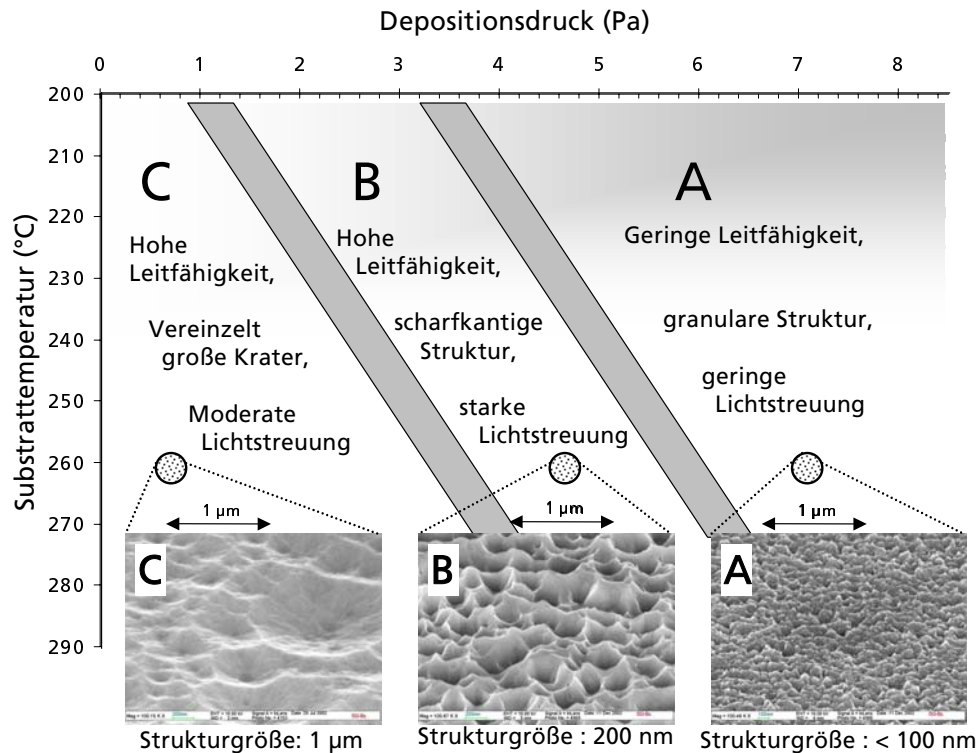


Abbildung 5.12: Zusammenstellung der Schichteigenschaften in Abhängigkeit von Depositionsdruck und Substrattemperatur.

Außerdem wird durch die kompakte Struktur die Ätzrate im Vergleich zum Ätzen einzelner Säulen abgesenkt.

Die ZnO:Al-Schichten können nach ihren Schichteigenschaften in verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Diese Gruppen bilden im zweidimensionalen Parameterraum aus Substrattemperatur und Depositionsdruck (Abb. 5.12) drei Bereiche: Gruppe A repräsentiert den Bereich hohen Depositionsdruckes, Gruppe B den mittleren Depositionsdruck und Gruppe C befindet sich im unteren Druckbereich. Die Grenzen zwischen den verschiedenen Bereichen verschieben sich mit der Substrattemperatur zu höherem Druck. Die Gruppe C zeichnet sich durch hohe Leitfähigkeit der ZnO:Al-Schichten aus, die während dem Ätzschritt in Salzsäure vereinzelt große, flache Krater an ihrer Oberfläche entwickeln. Diese Schichten weisen moderate Lichtstreuung auf. Man beachte hierbei, dass ähnliche Schichten mit regelmäßigen großen Kratern eine opti-

mierte Lichtstreuung ergeben können (siehe Abb. 2.13). Die Schichten der Gruppe B besitzen ebenfalls einen niedrigen spezifischen Widerstand. Die Salzsäure ätzt in diese ZnO:Al-Schichten kleine und tiefe Krater, die eine starke Lichtstreuung hervorrufen. Der spezifische Widerstand der Schichten aus Gruppe A ist schon leicht erhöht, liegt aber immer noch unterhalb von $10^{-3} \Omega\text{cm}$. Die geätzte Oberfläche besteht aus den Köpfen der unabhängig voneinander angegriffenen Kristallsäulen. Aufgrund der geringen Strukturgröße weit unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren und insbesondere des infraroten Lichts wird das Licht nur wenig gestreut.

Diese Einteilung besitzt Analogien zum modifizierten Thornton-Modell für RF-gesputterte Zinkoxidschichten [Kluth et al. (2003)]. Die Schichten der Gruppe C können mit ihren Eigenschaften am äußeren Rand von Zone 2 eingeordnet werden. Die Schichten der Gruppe B zeigen nach dem Ätzschritt deutlich steilere und kleinere Krater als die in Kluth et al. (2003) beschriebenen Schichten aus der Grenzregion von Zone 2 zu Zone T. Auch bei Gruppe A gibt es deutliche Unterschiede. Während die porösen Schichten aus Zone 1 des Modells für RF-gesputterte ZnO:Al-Schichten nach dem Ätzen sehr glatt sind, bilden die porösen, MF-gesputterten Schichten eine deutliche Rauigkeit aus, da die Kristallsäulen zum Teil deutlich größere Durchmesser besitzen und um mehr als 50 nm aus der Oberfläche herausragen. Die aus der Oberfläche ragenden Kristallsäulen können zusätzlich auch von der Seite angegriffen werden, wodurch ihre scharfkantige und unregelmäßige Struktur entsteht.

Der Depositionsdruck, bei dem der strukturelle Übergang vollzogen wird, ist beim reaktiven MF-Sputtern deutlich höher als beim nicht-reaktiven RF-Prozess. Eine solche Verschiebung wird ebenfalls für DC-Anregungen von keramischen ZnO:Al₂O₃-Targets oder im Reaktiv-Prozess beobachtet [Agashe et al. (2003), Kluth et al. (2003)] und kann mit einem höheren Energieeintrag auf die aufwachsende Schicht durch die gesputterten Teilchen erklärt werden. Die Substrattemperatur spielt für reaktiv gesputterte ZnO:Al-Schichten eine wichtige Rolle, da sie einerseits die Transparenz der ZnO:Al-Schichten wesentlich beeinflusst und andererseits bei geringer Dotierung für eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit erforderlich ist.

5.3 Arbeitspunkt

Der Arbeitspunkt spielt beim reaktiven Sputtern von TCOs generell eine wichtige Rolle für die elektrischen und optischen Eigenschaften. Zu wenig Sauerstoff führt zu metallreichen, lichtabsorbierenden Schichten. Ist zu viel Sauerstoff im Prozess vorhanden, so werden wenig leitfähige Schichten mit verringerter Sputterraten abgeschieden [Szyzka (1999a)]. Im Laufe der Arbeit hat sich herausgestellt, dass der Arbeitspunkt zusätzlich einen entscheidenden Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften und das Ätzverhalten hat. Die Stabilisierung des Reaktivprozesses im

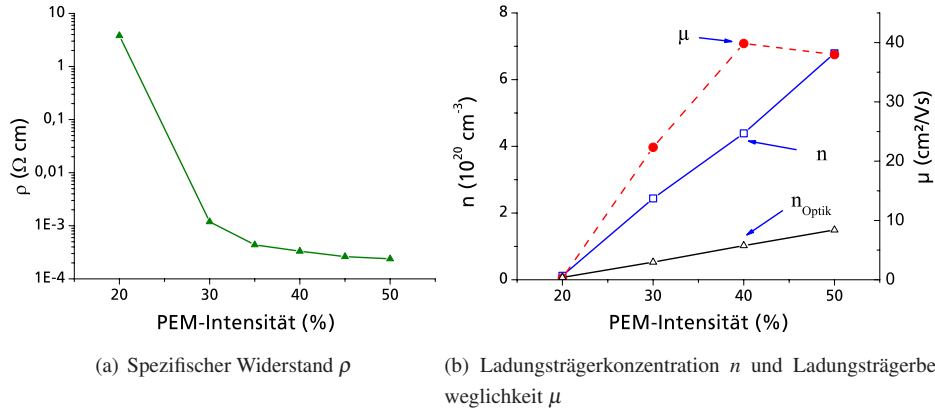


Abbildung 5.13: Elektrischen Eigenschaften als Funktion der PEM-Intensität. Die Verbindungen zwischen den Datenpunkten dienen als Führungslinien. Die elektrischen Eigenschaften wurden mittels Hall-Effektmessungen bestimmt. Die Ladungsträgerkonzentration n_{Optik} wurde aus der Burstein-Moss-Verschiebung (siehe Abb. 5.14) berechnet.

Übergangsbereich wurde bereits in Abschn. 4.1 ausführlich beschrieben. Der Arbeitspunkt des reaktiven Sputterprozesses wird bei der über Plasma-Emissions-Monitor gesteuerten Regelung durch eine feste PEM-Intensität festgelegt. Die PEM-Intensität ist ein Maß für die Menge des im Plasma vorhandenen Zinks und nimmt beim Übergang in den oxidischen Modus ab. Im Folgenden werden die Untersuchungen zum Einfluss des Arbeitspunktes auf die Schichteigenschaften exemplarisch für die Serien vorgestellt, die bereits für die Darstellung in Abb. 4.3 verwendet wurden ($C_{\text{Al Target}} = 1,2 \text{ at\%}$, $p_{\text{Dep}} = 0,9 \text{ Pa}$, $T_S = 300 \text{ °C}$). Wenn nichts anderes beschrieben wird, handelt es sich um die Arbeitspunktserie bei einer Entladungsleistung von 4 kW.

5.3.1 Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften einer Arbeitspunktserie sind in Abb. 5.13 dargestellt. Dazu sind der spezifische Widerstand ρ (Abb. 5.13(a)), die Ladungsträgerkonzentration n (offene Quadrate Abb. 5.13(b)) und die Beweglichkeit μ (geschlossene Kreise Abb. 5.13(b)) als Funktion der PEM-Intensität dargestellt. Die Größen wurden mittels Hall-Effektmessungen bestimmt. Die Ladungsträgerkonzentration n_{Optik} (offene Dreiecke Abb. 5.13(b)) ist hier nur der Vollständigkeit halber angegeben und wurde aus der Burstein-Moss-Verschiebung (siehe auch Abb. 5.14) berechnet. Zur Diskussion dazu sei auf Abschn. 4.4.3 verwiesen. Der spezifische Widerstand variiert mit dem Arbeitspunkt über mehrere Größenordnungen von $\rho > 1 \Omega \text{ cm}$ nahe dem oxidischen bis zu $2,4 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ im metallischen Modus. Für Arbeitspunkte weiter im metallischen

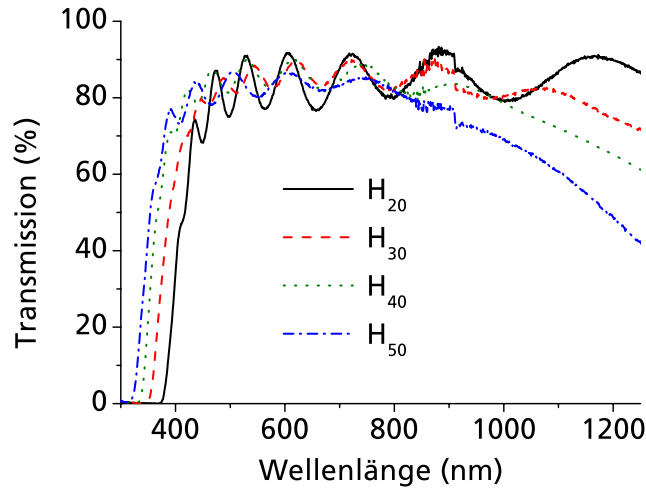


Abbildung 5.14: Spektrale Transmission ungeätzter ZnO:Al-Schichten für verschiedene Arbeitspunkte. Die Arbeitspunkte variieren von PEM = 20 % im oxidischen bis PEM = 50 % im metallischen Modus. Die entsprechende PEM-Intensität ist als Index der Schichtbezeichnung angefügt. Die Eigenschaften dieser Schichten werden in Tab. 5.3 gegeben.

Modus steigt ρ in der Regel wieder an. Ein Anstieg von ρ zum metallischen Modus wurde für diese Serien bei $T_S = 300^\circ\text{C}$ nicht beobachtet, da aufgrund der hohen Substrattemperatur keine zinkreichen Schichten gesputtert werden können und die Depositionsrate mit weiter reduziertem Sauerstoffangebot stark abnimmt (vgl. Abschn. 4.2). Die Ladungsträgerkonzentration steigt über den gesamten untersuchten Bereich linear mit der PEM-Intensität von $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ im oxidischen bis zum metallischen Modus auf $n = 6,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ an. Die Beweglichkeit erreicht ein Maximum im Übergangsbereich von $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, fällt zum oxidischen Modus bis auf $0,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und zum metallischen Modus nur leicht ab. Der niedrigste spezifische Widerstand wird im metallischen Modus und die höchste Beweglichkeit im Übergangsbereich erzielt.

5.3.2 Optische Eigenschaften

Abbildung 5.14 zeigt die optische Transmission als Funktion der Wellenlänge für einige ZnO:Al-Schichten der Arbeitspunktserie. Im VIS unterscheiden sich die Schichten hauptsächlich durch die Position und die Amplitude der Schichtdickeninterferenzen. Die Positionen der Interferenzmaxima werden durch die leicht unterschiedlichen Schichtdicken bestimmt (siehe Tab. 5.3). Die Amplitude der Interferenzmuster nimmt mit steigender PEM-Intensität ab. Im NIR und schwach im roten Spektralbereich zeigt die Absorption der freien Ladungsträger einen mit steigender

Schicht	PEM (%)	d (nm)	ρ ($10^{-4} \Omega\text{cm}$)	n (10^{20}cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	E_g (eV)
H ₂₀	20	905	18000	0,1	0,3	3,27
H ₃₀	30	1020	11	2,4	22	3,47
H ₄₀	40	850	3,6	4,4	40	3,62
H ₅₀	50	795	2,4	6,8	38	3,74

Tabelle 5.3: Eigenschaften der in Abb. 5.14 dargestellten Arbeitspunktserie: PEM-Intensität, Schichtdicke d , spezifischer Widerstand ρ , Ladungsträgerkonzentration n , Beweglichkeit μ und die optisch bestimmte Bandlückenenergie E_g .

PEM-Intensität zunehmenden Einfluss. Gleichzeitig verschiebt sich die Bandkante zu kleineren Wellenlängen. Die beiden letzten Effekte beruhen auf der Veränderung der Ladungsträgerkonzentration und der daraus resultierenden Verschiebung der Plasmakante bzw. der Burstein-Moss-Verschiebung.

5.3.3 Schichtdickenabhängigkeit

Für die Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften wurden Serien an unterschiedlichen Arbeitspunkten präpariert. In Abb. 5.15 sind der Flächenwiderstand $R_{\square}$ (a), der spezifische Widerstand ρ (b), die Ladungsträgerkonzentration n (c) und die Beweglichkeit μ (d) für verschiedene Arbeitspunkte als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. $R_{\square}$ und ρ sinken mit zunehmender Schichtdicke insbesondere innerhalb der ersten 500 nm. Für Arbeitspunkte mit hohen PEM-Intensitäten werden niedrige spezifische Widerstände bereits bei deutlich dünneren Schichten erreicht als für oxidische Arbeitspunkte. Die Ladungsträgerkonzentration nimmt nahezu linear mit der Schichtdicke zu, ohne dass eine Sättigung bis oberhalb von 800 nm erkennbar ist. Die Steigungen der Geraden sind sogar nahezu identisch für die drei Arbeitspunkte mit $\text{PEM} \leq 35\%$. Für eine feste Schichtdicke nimmt die Ladungsträgerkonzentration mit der PEM-Intensität zu, wie es bereits in Abb. 5.13(b) gezeigt wurde. Die Beweglichkeit zeigt ebenfalls einen Anstieg mit der Schichtdicke. Der Absolutwert und der Anstieg der Beweglichkeit mit der Schichtdicke ist für die verschiedenen Arbeitspunkte stark unterschiedlich. Für Arbeitspunkte nahe dem metallischen Modus können hohe Beweglichkeiten von $\mu > 30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bereits bei Schichtdicken $d < 150 \text{ nm}$ beobachtet werden. Für stärker oxidische Arbeitspunkte erreicht die Beweglichkeit für dünne Schichten nur Werte um $25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dicke ZnO:Al-Schichten mit niedriger PEM-Intensität hingegen können sogar höhere Beweglichkeiten erzielen als dies für Arbeitspunkte möglich ist, die bereits hohe Beweglichkeiten bei dünnen Schichten aufweisen (siehe auch Abb. 5.13(b)). Für die fein abgestufte Serie bei $\text{PEM} = 32,5\%$ beginnt eine Sättigung des

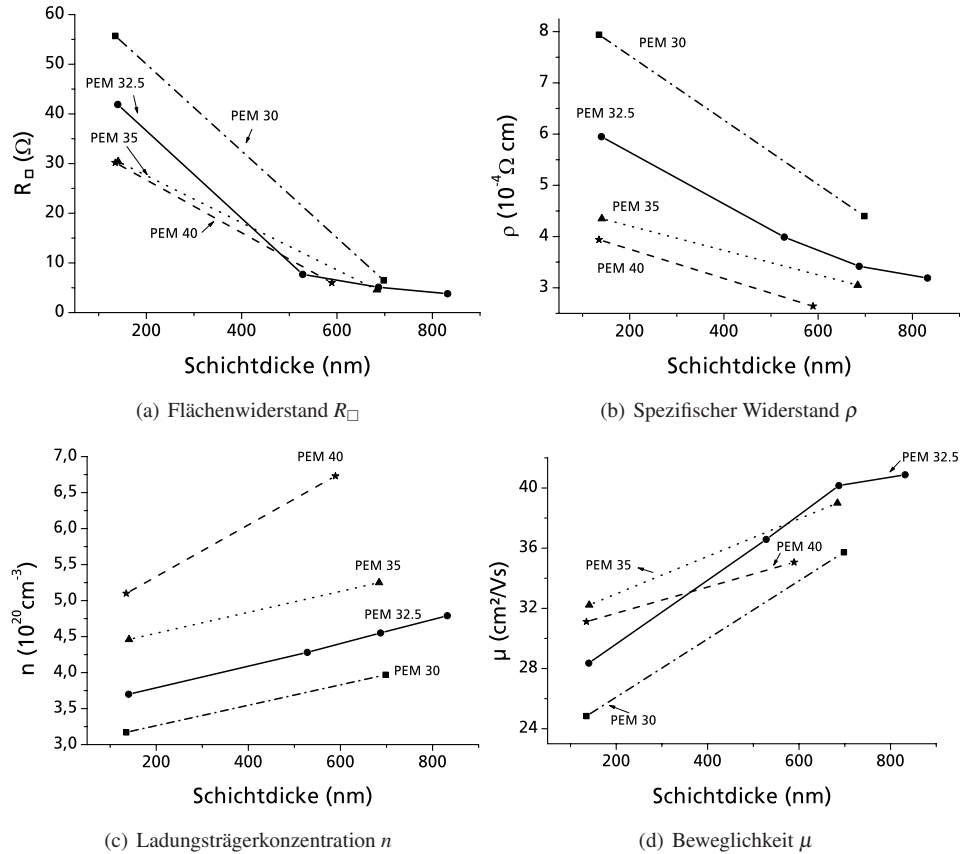


Abbildung 5.15: Elektrische Eigenschaften in Abhängigkeit von Schichtdicke und Arbeitspunkt. Der Graph zeigt den Flächenwiderstand $R_{\square}$, den spezifischen Widerstand ρ , die Ladungsträgerdichte n und die Beweglichkeit μ der ZnO:Al-Schichten als Funktion der Schichtdicke für verschiedene Arbeitspunkte. Die Arbeitspunkte sind durch die PEM-Intensitäten gegeben: 30 % (Strich-Punkt), 32,5 % (durchgezogene Linie), 35 % (gepunktete Linie) und 40 % (gestrichelte Linie).

Anstiegs für Dicken oberhalb von 700 nm. Bei diesem Arbeitspunkt erreicht die Beweglichkeit Werte über $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Gute elektrische Eigenschaften können für dünne Schichten nur dann erzielt werden, wenn der Arbeitspunkt möglichst weit im Metallischen gewählt wird. Die Nukleation der ZnO:Al-Schichten scheint unter diesen Bedingungen besonders gut zu sein, so dass der Einfluss der Nukleationszone auf die elektrischen Eigenschaften bereits bei Schichten mit Dicken von 130 nm gering ausfällt. Aufgrund von prozesstechnischen Schwierigkeiten ist es bisher nicht gelungen,

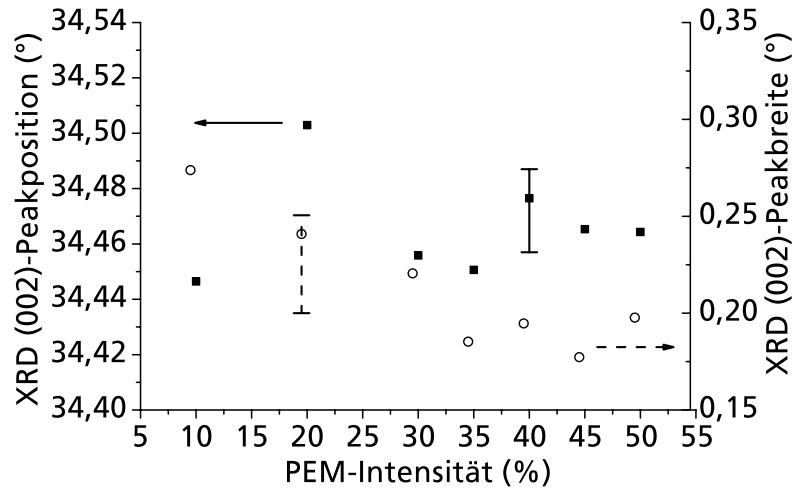


Abbildung 5.16: Arbeitspunktabhängigkeit der strukturellen Eigenschaften. Der Graph zeigt die Peakposition (geschlossene Quadrate) und die Halbwertsbreite (offene Kreise) des XRD-(002)-Peaks als Funktion der PEM-Intensität. Die Balken beschreiben den abgeschätzten Messfehler exemplarisch für die beiden Messgrößen.

Schichtsysteme mit optimierten Bulkeigenschaften und verbesserter Nukleation herzustellen.

5.3.4 Strukturelle Eigenschaften

Die Schichten der Arbeitspunktserie wurden mittels XRD auf ihre strukturellen Eigenschaften hin untersucht. In $\theta/2\theta$ -Scans erweist sich die Beugung an der (001)-Ebene als stärkste Beugung mit dem (002)-Peak bei ca. $34,4^\circ$. Die relative Intensität des Peaks der zweitstärksten Beugung an den (101)-Ebenen liegt bei weniger als 1 % und steigt nur für Arbeitspunkte nahe dem oxidischen Modus über 17 % auf 30 % bei den Arbeitspunkten mit PEM = 20 % bzw. PEM = 10 % an. Die weitere Auswertung beschränkt sich daher auf die Position und Breite des (002)-Peaks. Abb. 5.16 zeigt diese beiden (002)-Peakparameter als Funktion der PEM-Intensität. Die Variationen der Peakposition lassen keinen Trend erkennen und liegen fast alle innerhalb der abgeschätzten Fehlergrenzen. Daraus folgt für die Dehnung ein maximaler Unterschied von 0,1 % und eine Spannungsdifferenz von $\Delta\sigma < 180$ MPa. Die Halbwertsbreite ist im metallischen und im Übergangsbereich konstant ($\approx 0,18^\circ$) und steigt zum oxidischen Modus auf $0,27^\circ$ an. Dies entspricht einer Reduktion der Kristallitgröße in Wachstumsrichtung von 45 nm um ca. 30 %.

Im vorigen Abschnitt wurden unterschiedliche Abhängigkeiten der Beweglichkeit von der Schichtdicke für verschiedene Arbeitspunkte beobachtet. Als Ursache wurde eine unterschiedliche Nukleation vermutet. Daher wurde die Struktur der ZnO:Al-Schichten mittels XRD über-

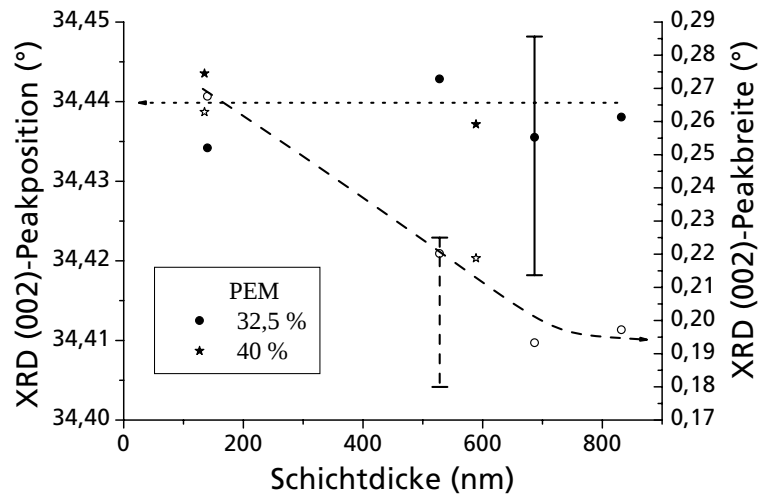


Abbildung 5.17: Schichtdickenabhängigkeit der strukturellen Eigenschaften. Der Graph zeigt die Peakposition (geschlossene Symbole) und die Halbwertsbreite (offene Symbole) des XRD-(002)-Peaks als Funktion der Schichtdicke für die unterschiedlichen Arbeitspunkte: PEM = 32,5 % (Kreise) und PEM = 40 % (Sterne). Die eingezeichneten Linien sind Führungslinien. Die Balken beschreiben den abgeschätzten Messfehler exemplarisch für die beiden Messgrößen.

prüft. Abb. 5.17 zeigt die Peakposition (geschlossene Symbole) und die Halbwertsbreite (offene Symbole) des XRD-(002)-Peaks als Funktion der Schichtdicke für zwei Dickenserien aus Abb. 5.15 an verschiedenen Arbeitspunkten. Die Variationen der Peakposition mit der Schichtdicke oder dem Arbeitspunkt liegen mit nur $0,01^\circ$ innerhalb der Fehlergrenzen des Messverfahrens. Die Halbwertsbreite nimmt mit der Schichtdicke ab. Damit erreicht die Kristallitgröße bei einer Schichtdicke von 130 nm in Wachstumsrichtung 31–33 nm und steigt auf ca. 45 nm bei dickeren ZnO:Al-Schichten ($d > 600$ nm) an. Es gibt eine klare Korrelation der Schichtdicke auf die Größe der Kristallite, aber keinen Einfluss auf die Verspannungen der ZnO:Al-Schichten. Weder bei dicken, noch bei dünnen ZnO:Al-Schichten ist ein Einfluss des Arbeitspunktes auf die strukturellen Eigenschaften zu beobachten.

5.3.5 Ätzverhalten

Das Ätzverhalten dreier Arbeitspunktserien, die bei verschiedenen Entladungsleistungen mit entsprechend unterschiedlich hoher Depositionsrate gesputtert wurden (siehe hierzu Abschn. 4.2), ist in Abb. 5.18 durch die Ätzraten als Funktion der PEM-Intensität repräsentiert. Die Ätzrate ist nahe 15 nm/s im oxidischen Modus (PEM = 20 %) und sinkt für PEM > 30 % auf ein Plateau,

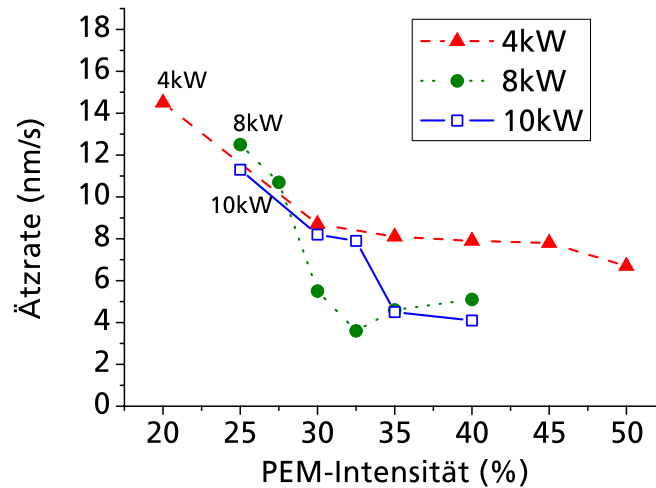


Abbildung 5.18: Ätzraten der ZnO:Al-Schichten in 0,5 %iger Salzsäure als Funktion der PEM-Intensität. Die drei Arbeitspunktserien wurden bei unterschiedlicher Entladungsleistung hergestellt. Die Datenpunkte für jeweils eine feste Entladungsleistung sind durch Führungslinien verbunden.

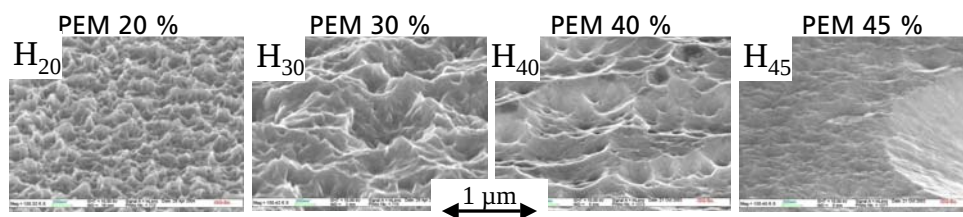


Abbildung 5.19: REM-Oberflächen-Aufnahmen geätzter ZnO:Al-Schichten. Die Schichten wurden an unterschiedlichen Arbeitspunkten bei sonst gleichen Bedingungen hergestellt und anschließend in Salzsäure geätzt. Der Index der Schichtnamen bezeichnet den Arbeitspunkt durch die PEM-Intensität. Die Arbeitspunkte der Schichten werden von links nach rechts zunehmend metallischer.

dessen Höhe von den übrigen Depositionsparametern beeinflusst wird. Der Wert des Plateaus der Ätzraten nahe dem metallischen Modus liegt bei 7-8 nm/s für die Entladungsleistung von 4 kW oder um 4 nm/s für die höheren Leistungen.

Die Variation des Arbeitspunktes beim Sputtern führt im anschließenden Ätzschritt mit Salzsäure (HCl) zu unterschiedlichen Oberflächenstrukturen, die mittels REM untersucht wurden. Die REM-Oberflächenaufnahmen sind in Abb. 5.19 mit von links nach rechts ansteigender PEM-Intensität dargestellt. Die oxidische Schicht (H₂₀) zeigt eine unregelmäßig körnige Oberfläche, während die Schicht mit der höchsten PEM-Intensität (H₄₅) vereinzelt große Krater auf der ansonsten fast glatten Oberfläche entwickelt. Der Übergang erfolgt langsam von der kraterförmigen

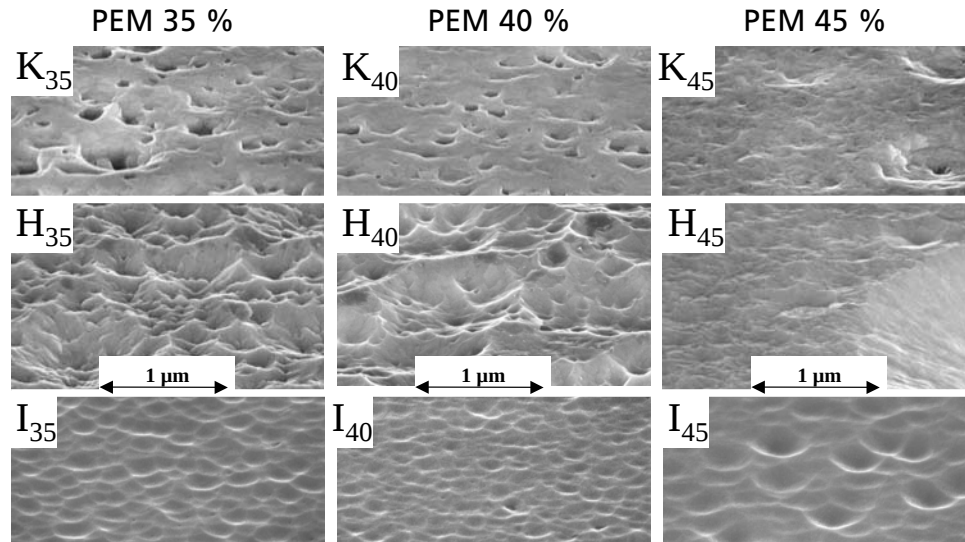


Abbildung 5.20: REM-Oberflächen-Aufnahmen geätzter ZnO:Al-Schichten. Die Schichten wurden an unterschiedlichen Arbeitspunkten bei sonst gleichen Bedingungen hergestellt. Die Arbeitspunkte der Schichten werden von links nach rechts zunehmend metallischer von PEM = 35 % über 40 % zu 45 %. Nach der Deposition wurden die ZnO:Al-Schichten in unterschiedlichen Ätzmedien geätzt: Kalilauge (oben), HCl (Mitte, siehe auch Abb. 5.19) und mittels Ionenstrahl-Ätzen (unten). Die Schichtnamen spezifizieren den verwendeten Ätzprozess bzw. die bei der Schichtherstellung eingestellte PEM-Intensität.

Struktur im metallischen über kleiner werdende Krater, die zunehmend von den körnigen Mustern überlagert werden, zu der vollständig granularen Oberflächenmorphologie im oxidischen Modus. Die Dichte der Punkte für den Ätzangriff und die damit einher gehende Veränderung der Strukturgröße variieren mit dem Arbeitspunkt über mehr als eine Größenordnung.

Um ein tieferes Verständnis der Ursache des unterschiedlichen Ätzverhaltens zu erarbeiten, wurde das Verhalten der ZnO:Al-Schichten, die in HCl hauptsächlich kraterförmige Ätzstrukturen mit unterschiedlicher Größe hervorbringen, in unterschiedlichen Ätzprozessen verglichen. Die Schichten wurden entweder nasschemisch in Kalilauge (KOH) oder mit einem Ionenstrahl in einer Vakuumkammer geätzt (siehe Abschn. 3.1.4). Die nach den drei verschiedenen Ätzschritten resultierenden Oberflächen wurden mittels REM abgebildet (Abb. 5.20). Die zugehörigen Arbeitspunkte sind durch ihre PEM-Intensität angegeben. Die Schichten wurden entweder mit Kalilauge ($K_{35,40,45}$), HCl ($H_{35,40,45}$) oder mit der Ionenquelle ($I_{35,40,45}$) behandelt. Die Schichtbezeichnung setzt sich aus dem Anfangsbuchstaben des verwendeten Ätzprozesses, HCl, KOH oder Ionenstrahl und der bei der Herstellung eingestellten PEM-Intensität zusammen. Die in Kalilauge geätzten Schichten (oben) wurden nur an wenigen Stellen angegriffen und zeigen tiefe

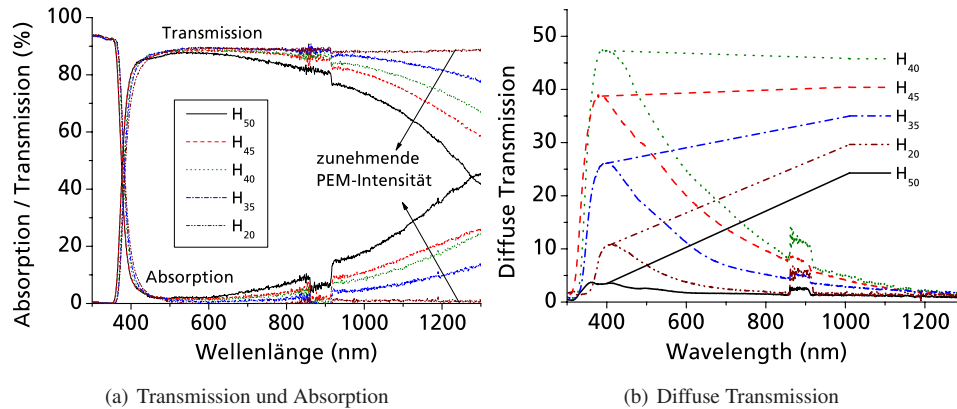


Abbildung 5.21: Arbeitspunktabhängigkeit der optischen Eigenschaften in HCl geätzter ZnO:Al-Schichten. Die Arbeitspunkte variieren von PEM = 20 % im oxidischen bis PEM = 45 % im metallischen Modus.

Ätzgruben, deren Wände im Inneren steil verlaufen und zum Rand hin abflachen. Die Umgebung der Ätzgruben scheint nur wenig angegriffen, obwohl die Schichtdicke jeweils um mehr als 250 nm abgetragen wurde. Die in Salzsäure (Mitte) geätzten ZnO:Al-Schichten wurden zum Teil bereits im vorangegangenen Abschnitt in Abb. 5.19 vorgestellt und entwickeln während des Ätzens Krater mit unterschiedlicher Größe und Dichte. Der Ionenstrahl trägt Material von der Schicht ab und hinterlässt weiche Dellen an der Oberfläche. Allen Ätzverfahren ist die Zunahme der Angriffspunktdichte und die im gleichen Maße abnehmende Strukturgröße vom metallischen in Richtung des oxidischen Modus gemeinsam. Außerdem ist die Dichte der Angriffspunkte sehr ähnlich für Schichten, die am gleichen Arbeitspunkt deponiert jedoch unterschiedlichen Ätzmedien ausgesetzt wurden.

5.3.6 Optische Eigenschaften der geätzten ZnO:Al-Schichten

Bisher wurden die optischen Eigenschaften mit Hilfe der totalen Transmission ungeätzter ZnO:Al-Schichten beschrieben. An dieser Stelle sollen die optischen Eigenschaften der aufgerauten ZnO:Al-Schichten exemplarisch vorgestellt werden. Dazu wurde neben der Transmission auch die Absorption sowie das Lichtstreuvermögen bestimmt. Abb. 5.21(a) zeigt die totale Transmission und die Absorption als Funktion der Wellenlänge λ für rau geätzte ZnO:Al-Schichten, die bei unterschiedlichen Arbeitspunkten gesputtert wurden. Die Transmission der entsprechenden ungeätzten Schichten ist bereits aus Abb. 5.14 bekannt. Die Schichten zeigen das typische TCO-Verhalten mit einer Absorptionskante an der Grenze zwischen dem ultravioletten und sicht-

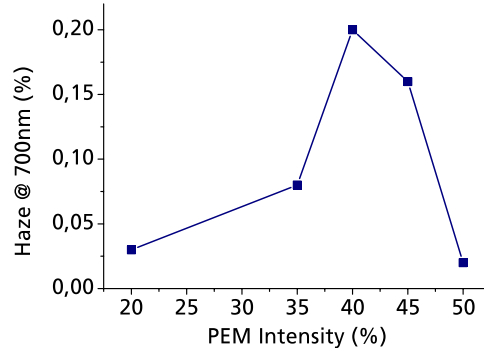


Abbildung 5.22: Lichtstreuvermögen als Haze bei 700 nm für die in HCl geätzten ZnO:Al-Schichten der Arbeitspunktserie. Die Datenpunkte sind geradlinig verbunden.

baren Spektralbereich, der hohen Transparenz im sichtbaren und der Absorption der freien Ladungsträger im roten und infraroten Spektralbereich. Dieser Absorptionsmechanismus nimmt mit steigender PEM-Intensität zu, so dass die Transmission bei $\lambda = 1100$ nm von ca. 90 % im oxidischen auf 75 % im metallischen Modus reduziert wird. Die Burstein-Moss-Verschiebung kann bei diesen Messungen nicht beobachtet werden, da die Absorptionskante bei $\lambda \approx 400$ nm in diesem Fall nicht durch die ZnO:Al-Schichten bestimmt, sondern durch die indexanpassende Flüssigkeit (siehe Abschn. 3.2.3) vorgegeben wird. Die Schichtdickeninterferenzen im sichtbaren Spektralbereich sind aufgrund der Indexanpassung und der durch die Oberflächenrauigkeit zerstörten Kohärenz der Vorder- und Rückseitenreflexion unterdrückt.

Mit bloßem Auge betrachtet erscheinen die geätzten ZnO:Al-Schichten unterschiedlich stark milchig. Die unterschiedlichen, geätzten Oberflächenmorphologien der Arbeitspunktserie wurden daher quantitativ auf ihre Lichtstreuereigenschaften hin untersucht. Abb. 5.21(b) zeigt die diffuse Transmission T_{diff} der ZnO:Al-Schichten für die gleiche Arbeitspunktserie. T_{diff} steigt an der ZnO:Al-Bandkante um 350 nm bis auf ein Maximum bei ungefähr 400 nm steil an und fällt für langwelliges Licht näherungsweise exponentiell ab. Das relative Verhalten ist für alle Schichten der Arbeitspunktserie gleich, doch die Absolutwerte sind abhängig vom gewählten Arbeitspunkt. T_{diff} skaliert für Wellenlängen oberhalb des Maximums ungefähr mit dem Wert des Maximums, das heißt, dass der Wert bei einer bestimmten Wellenlänge zum Vergleich der Lichtstreuung der ZnO:Al-Schichten herangezogen werden kann. Zum Vergleich der Lichtstreuung unterschiedlich transparenter Schichten wird T_{diff} in Relation zur totalen Transmission T_{tot} gesetzt. Abb. 5.22 zeigt den Haze $H = T_{\text{diff}} / T_{\text{tot}}$ bei $\lambda = 700$ nm als Funktion der PEM-Intensität. Die für diese Auftragung gewählte Wellenlänge liegt im für Lighttrapping relevanten Bereich sowohl für amorphe als auch für mikrokristalline Siliziumsolarzellen. Der Haze liegt im oxidischen

Modus bei etwa 3 % und steigt im Übergangsbereich auf ein Maximum von ca. 20 % an. Zum metallischen Modus fällt H wieder steil ab.

5.3.7 Diskussion

Die elektrischen Eigenschaften werden durch den Arbeitspunkt wesentlich beeinflusst. Der Arbeitspunkt legt die Menge des vorhandenen Sauerstoffs fest. Je mehr Sauerstoff in die Schichten eingebaut wird, desto weniger freie Ladungsträger werden durch intrinsische oder extrinsische Dotierung erzeugt. Ein Überangebot an Sauerstoff oxidiert alle Zink- und Aluminiumatome vollständig, so dass ihre Elektronen fest gebunden sind und nicht zum Stromtransport beitragen. Neben dem Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration wird auch die Beweglichkeit verändert. Die Absenkung der Beweglichkeit für oxidische Arbeitspunkte ist strukturell bedingt. Die Kristallgröße und die Textur der Schichten nimmt ab. Zusätzlich wird bei einem hohen Sauerstoffangebot Aluminiumoxid gebildet, welches sich vermutlich an den Korngrenzen anlagert [Fenske et al. (1999)]. Durch beide Effekte wird die Streuung der Ladungsträger an den Korngrenzen verstärkt. Im Übergangsbereich kann nahezu stöchiometrisches Zinkoxid mit kompakter Struktur und großen Kristalliten gebildet werden. Das Aluminium wird als Donator in die ZnO:Al-Schichten eingebaut und nicht an den Korngrenzen ausgeschieden, so dass die Korngrenzen nur einen geringen Einfluss auf den Transport der Elektronen haben. Für Arbeitspunkte nahe dem metallischen Modus steigt die Anzahl ionisierter Störstellen durch extrinsische oder intrinsische Dotierung an, und die Beweglichkeit nimmt ab.

Die optischen Eigenschaften werden hauptsächlich durch die variierende Ladungsträgerkonzentration beeinflusst. Die Ladungsträgerkonzentration steigt mit der PEM-Intensität an und bestimmt die Burstein-Moss-Verschiebung sowie die Absorption im langwelligen Spektralbereich. Ein interessanter Effekt ist die mit dem Arbeitspunkt variierende Amplitude der Schichtdickeninterferenzen (siehe Abb. 5.14). Sie wird durch die Höhe der Reflexionen an der Vorder- und Rückseite der ZnO:Al-Schicht und den Grad der Kohärenz der beiden reflektierten Strahlen bestimmt. Eine Veränderung des Brechungsindex des ZnO:Al führt zu anderen Reflexionskoeffizienten an den Grenzflächen. Zudem kann eine mikroskopisch raue Oberfläche nach der Effektivmedium-Approximation wie eine Brechungsindexanpassung wirken [Ferreira et al. (2003)]. Durch beide Effekte wird sowohl die Amplitude der Schichtdickeninterferenzen als auch die Gesamtreflexion verändert. Aus Simulationen der optischen Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten [Ruske (2004)] wird deutlich, dass eine Veränderung sowohl der Oberflächenrauigkeit der ungeätzten Schichten als auch des Brechungsindex des ZnO:Al für die Amplitudenvariation der Schichtdickeninterferenzen verantwortlich ist. Die Rauigkeit der ZnO:Al-Schichten muss noch gemessen werden, um diese Aussage experimentell zu bestätigen.

Aufgrund der verschiedenen Oberflächenstrukturen der geätzten ZnO:Al-Schichten ist das auftreffende Licht unterschiedlich starker Streuung unterworfen. Die Schichten mit hoher Angriffspunktdichte und gleichzeitig regelmäßigen, großen Kratern können das Licht zu einem hohen Anteil streuen. Zu wenige oder zu kleine Strukturen führen nur zu geringer Intensität des gestreuten Lichts. Daher wird bei fein-granularen Oberflächen oder Oberflächen mit nur vereinzelten großen Kratern eine schwache Lichtstreuung beobachtet. Der Zusammenhang zwischen der Lichtstreuung der ZnO:Al-Schichten und den Solarzeleigenschaften wird bei den Ergebnissen zu den Solarzellen in Kap. 7 erneut aufgegriffen.

Die Schichtdickenabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften kann mit den Ergebnissen aus Abschn. 4.4 plausibel erklärt werden. Dort wurde dem Aluminium ein wachstumsfördernder Effekt zugeschrieben. Unter Depositionsbedingungen nahe dem metallischen Modus wird verstärkt Aluminium in die ZnO:Al-Schichten eingebaut. Dieses fördert das Kristallwachstum und die (002)-Textur der Schichten vermutlich bereits in der Nukleationszone, so dass eine hohe Beweglichkeit der Ladungsträger bereits für geringe Schichtdicken erzielt werden kann. Für eher oxidische Schichten fehlt der positive Effekt des Aluminiums, so dass dickere Schichten erforderlich sind, um nach und nach eine hochwertige Kristallstruktur zu wachsen. Die Schichtdickenabhängigkeit der strukturellen Eigenschaften konnte in den Röntgenbeugungsexperimenten in einer Zunahme der Kristallitgröße mit der Schichtdicke beobachtet werden. Der unterschiedliche Einfluss der Schichtdicke für die verschiedenen Arbeitspunkte wurde jedoch weder in den Verspannungen noch bei der Kristallitgröße senkrecht zum Substrat detektiert. Möglicherweise ist die XRD-Messung nicht sensitiv genug für die Veränderungen, die den Stromtransport parallel zum Substrat beeinflussen. Eine Veränderung der Kristallstruktur in der Substratebene, die den lateralen Stromtransport bestimmt, muss nicht zwangsläufig mit einer Veränderung der Kristallitgröße senkrecht zum Substrat korrelieren.

Der Aluminiumgehalt steigt mit der Schichtdicke an (siehe Abb. 4.12), so dass mehr Ladungsträger, aber auch mehr ionisierte Störstellen vorhanden sind. Im Aluminiumgehalt (siehe Abb. 4.12) wurde ebenso wie bei der Ladungsträgerkonzentration bis zu Schichtdicken von fast einem Mikrometer keine Sättigung beobachtet. Für Arbeitspunkte nahe dem metallischen Modus kann die Aluminiumanreicherung mit der Dauer der Beschichtung und der schon von Beginn des Wachstums an hohe Aluminiumgehalt den Transport durch Streuung der Elektronen an ionisierten Dotieratomen behindern. Daher ist für dicke Schichten nicht allein die Kristallstruktur sondern auch die Streuung an den ionisierten Störstellen für den Elektronentransport ausschlaggebend. Die höchste Beweglichkeit wird demnach für ZnO:Al-Schichten erreicht, die bei fest vorgegebener Schichtdicke einen Kompromiss zwischen der verbesserten kristallinen Qualität nahe dem metallischen Modus und der niedrigen Dotierkonzentration nahe dem oxidischen Modus darstellen.

Eine ähnliche Schichtdickenabhängigkeit wurde von Agashe et al. (2004) für nicht-reaktiv RF-gesputterte ZnO:Al-Schichten mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt beobachtet. Für Schichten mit geringem Aluminiumgehalt wurden deutlich dickere Schichten benötigt, um eine Sättigung der Elektronenbeweglichkeit zu erreichen. Weitere Untersuchungen sind zur Verifizierung des Einflusses der Aluminiumkonzentration auf die Mikrostruktur und damit auf die Beweglichkeit notwendig.

Mittels Röntgenuntersuchungen konnte nur ein geringer Einfluss des Arbeitspunktes auf die Schichtstruktur aufgedeckt werden. Nur für Arbeitspunkte nahe des oxidischen Modus zeigt sich eine deutliche Abnahme der Kristallitgröße und der strengen Textur. In Koinzidenz erfolgt der Anstieg der Ätzrate bei oxidischen Sputterbedingungen. Dies kann analog zu den strukturellen Änderungen mit dem Depositionsdruck durch eine zunehmende Porosität erklärt werden, bei der die Säure einzelne Kristallitsäulen unabhängig von der Umgebung angreifen kann. Die granulare Oberflächenstruktur der geätzten Schicht mit PEM-Intensität = 20 % stützt diesen Erklärungsansatz.

Die mit dem Arbeitspunkt variierende Dichte der Angriffspunkte offenbart Unterschiede in den ZnO:Al-Schichten auch für Arbeitspunkte mit hohen PEM-Intensitäten. Mit steigender PEM-Intensität werden die Schichten zunehmend kompakter und bieten für die Ätzmedien weniger Angriffspunkte. Für teil-reaktiv RF gesputterte ZnO:Al-Schichten kann die Dichte der Angriffspunkte ebenfalls über eine Variation der Sauerstoffzufuhr beeinflusst werden [Kluth et al. (2004a)]. Die nahezu identische Angriffspunktdichte für die verschiedenen Ätzmedien lässt vermuten, dass die Angriffspunkte der verschiedenen Ätzmedien die gleiche mikroskopische Ursache besitzen. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um die Ursache für die Entstehung von bevorzugten Angriffspunkten zu identifizieren.

5.4 Zusammenfassende Diskussion

5.4.1 Zusammenfassung

Der reaktive MF-Sputterprozess zur Herstellung von ZnO:Al-Schichten wurde systematisch untersucht. Dazu wurden die Sputterbedingungen variiert und neben den elektrischen und optischen Eigenschaften speziell auch die Mikrostruktur und das Ätzverhalten in verschiedenen Ätzmedien charakterisiert. Ziel der Arbeit war das Verständnis der Zusammenhänge beim reaktiven Sputtern und die Kontrolle der Schichteigenschaften durch eine geeignete Wahl der Sputterparameter.

Die Untersuchungen an statischen Depositionen zeigen eine starke Abhängigkeit der elektrischen und strukturellen Eigenschaften und des Ätzverhaltens von der Position vor dem Kathodensystem. Der niedrigste spezifische Widerstand von $2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ wurde an statisch abge-

schiedenen ZnO:Al-Schichten an der Position zwischen den Targets beobachtet. Die Sputtergräben zeichnen sich im Vergleich zu den benachbarten Positionen durch einen deutlich höheren spezifischen Widerstand, stärkere Druckspannungen und eine der Säure gegenüber resistenter Schichtstruktur aus. Die Größe der meist kraterförmigen Ätzstrukturen nimmt von der Mitte zum Rand des Kathodensystems zu, während die Dichte der Angriffspunkte deutlich abnimmt. Moderate Veränderungen der Depositionsbedingungen führen nicht zu maßgeblich anderen Variationen der Schichteigenschaften.

Dynamisch gesputterte ZnO:Al-Schichten mit hoher Leitfähigkeit und Transparenz können über einen weiten Depositionsdruckbereich abgeschieden werden. Niedrige Drücke um 1 Pa und hohe Substrattemperaturen sind in der Regel vorteilhaft für die elektrischen und optischen Eigenschaften. Die beobachteten Druckspannungen von weniger als 0,5 GPa bei niedrigem Depositionsdruck fallen im Vergleich zu anderen Veröffentlichungen zu gesputterten ZnO:Al-Schichten sehr gering aus. Bei Erhöhung des Depositionsdruckes kann ein struktureller Übergang zu einer eher porösen Schichtstruktur mit reduzierter Textur beobachtet werden. Während eines Ätzschrittes in Salzsäure entwickeln die ZnO:Al-Schichten unterschiedliche Oberflächenstrukturen, anhand derer sie innerhalb des Parameterraumes aus Druck und Temperatur in drei Gruppen eingeteilt wurden: Im unteren Druckbereich entstehen vereinzelte, große Krater, die von meist flachen Bereichen umgeben sind (Gruppe C). Im mittleren Druckbereich entwickeln sich regelmäßig verteilte Krater mit geringem Durchmesser und sehr steilen Flanken (Gruppe B). Bei den porösen Schichten aus dem oberen Druckbereich (Gruppe A) werden die einzelnen Kristallsäulen unabhängig voneinander angegriffen, so dass aus den Köpfen der Kristallsäulen eine granulare Oberfläche gebildet wird.

Die Optimierung des Arbeitspunktes ist für die elektrischen Eigenschaften wichtig. Im Übergangsbereich können ZnO:Al-Schichten mit der höchsten Beweglichkeit von $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gesputtert werden, wohingegen der niedrigste Widerstand mit einem Arbeitspunkt weiter im metallischen Modus erzielt wird. Die Ladungsträgerkonzentration steigt linear mit der PEM-Intensität an und bestimmt maßgeblich die optische Bandlücke sowie die Transparenz im NIR. Neu ist die Erkenntnis, dass der während des reaktiven Sputterns gewählte Arbeitspunkt zusätzlich die Oberflächenmorphologie, die sich in einem an die Deposition anschließenden Ätzschritt entwickelt, stark beeinflusst. Die Dichte der Angriffspunkte steigt an, wenn der Arbeitspunkt während des Sputterprozesses in Richtung des oxidischen Modus verschoben wird. Röntgenbeugungsexperimente konnten nur im oxidischen Modus eine strukturelle Veränderung sichtbar machen, während das Ätzverhalten über das gesamte Spektrum der Arbeitspunkte variiert.

5.4.2 Statische Deposition

Die Variation der Schichteigenschaften der statischen Depositionen werden im Wesentlichen auf den unterschiedlichen Ionenbeschuss sowie die Menge und Anregungsform des Sauerstoffs an verschiedenen Positionen vor dem Kathodensystem zurückgeführt. Außer diesen Einflüssen können die Schichteigenschaften durch andere positionsabhängige Bedingungen mitbestimmt werden. Im Folgenden wird erläutert, dass die Variationen der Schichteigenschaften insbesondere beim Ätzverhalten zum Teil Analogien zu anderen Probenserien mit unterschiedlichen Depositionsdrücken (Substrattemperaturen) oder Arbeitspunkten zeigen.

Während des Ätzschrittes können sich für alle Parameterserien je nach Prozessbedingungen flache Oberflächen mit vereinzelt Kratern, höhere Kraterdichten oder granulare Oberflächenstrukturen entwickeln. Nach dem Ätzverhalten lassen sich die Positionen aus Abb. 5.4 in die Gruppen B und C der Temperatur- und Druckvariation aus Abschn. 5.2.5 einordnen. Die in Abschn. 5.1.5 beschriebenen granularen Ätzstrukturen entsprechen der Gruppe A. Die Druckerhöhung entspricht physikalisch einer erhöhten Stoßwahrscheinlichkeit der Teilchen im Plasma. Am Statikabdruck wird der Weg der Teilchen durch das Plasma zwischen den Targets und den verschiedenen Positionen geometrisch verändert. Teilchen, die zwischen den Kathoden auf das Substrat treffen, erleiden demnach mehr Stöße als die Teilchen, die sich senkrecht zum Substrat bewegen und nur den direkten Target-Substrat-Abstand zurücklegen. Außerdem treffen die Teilchen in der Mitte des Kathodensystems bereits ohne die Streuung an Plasmateilchen unter flachen Winkeln auf das Substrat auf, so dass sich der Abschattungseffekt, den das Thorntonmodell für hohen Depositionsdruck beschreibt, verstärkt. Als Folge dieses Effektes verändert sich das Schichtwachstum an den verschiedenen Positionen analog zu einer Variation des Depositionsdruckes, wie es bereits von Thornton (1986b) beschrieben wurde.

Die an statischen Beschichtungen beobachtete Abnahme der Angriffspunktdichte für das Ätzmedium, insbesondere der Statikabdrücke, die in Abschn. 5.1.5 beschrieben wurden, ist den Ergebnissen der Arbeitspunktvariation vergleichbar. In beiden Fällen sinkt die Angriffspunktdichte mit dem entsprechenden Parameter, der Entfernung zur Mitte des Kathodensystems für statische Depositionen bzw. der steigenden PEM-Intensität. Der Sauerstoff wird von der Mitte des Kathodensystems eingelassen, wodurch am Rand des Kathodensystems eine Sauerstoffverarmung auftreten kann [van Zon und Rijpers (1989)]. Der Mitte der Doppelkathode kann demnach ein oxidischerer Arbeitspunkt als dem Rand des Kathodensystems zugeordnet werden.

Das unterschiedliche Ätzverhalten der Statikabdrücke kann nach den Erläuterungen der vorigen Abschnitte durch Effekte erklärt werden, die einer Druck- oder Arbeitspunktvariation entsprechen. Nach den Ergebnissen aus Abschn. 5.2 und 5.3 würde bei beiden Erklärungsansätzen ein erhöhter Widerstand zwischen den Targets erwartet. Denn dort liegt ein höherer Sauerstoff-

partialdruck vor und zusätzlich entspricht diese Position einem höheren Sputterdruck. Meist werden bei den statisch abgeschiedenen Schichten aber gerade in der Mitte des Kathodensystems besonders gute elektrische Eigenschaften beobachtet. Dies stellt jedoch keinen Widerspruch dar, da sowohl für die Variation des Arbeitspunktes als auch des Depositionsdruckes gute elektrische Eigenschaften in einem weiten Parameterbereich möglich sind. Die Schichteigenschaften werden bei der statischen Deposition zusätzlich durch den unterschiedlichen Ionenbeschuss oder Sauerstoffaktivierung beeinflusst.

Zur Vermeidung einer negativen Beeinflussung der dynamisch gesputterten ZnO:Al-Schichten durch die deutlich verschiedenen Schichteigenschaften der statischen Deposition sollte eine Homogenisierung des Statikabdruckes erfolgen. Eine Veränderung der Sauerstoffzufuhr, z.B. eine Verschiebung in die Substratebene oder zum Rand des Kathodensystems anstelle des ausschließlich aus der Mitte zwischen den Kathoden einströmenden Sauerstoffs, kann die unterschiedliche Reaktivgasverteilung angleichen. Die geometrische Wegverlängerung lässt sich jedoch aufgrund der Größe der Kathoden nicht oder nur mit großem Konstruktionsaufwand beseitigen. Der Ionenbeschuss des Substrates könnte durch ein äußeres Potential abgeschwächt oder auch verstärkt werden. In der Literatur sind solche Depositionsbedingungen zur Herstellung anderer Schichtsysteme bekannt [Milde et al. (2000)] und könnten auf das reaktive Sputtern von ZnO:Al-Schichten übertragen werden.

Zum besseren Verständnis der Vorgänge im Plasma und der daraus resultierenden Schichteigenschaften wird das Plasma zur Zeit in Zusammenarbeit mit dem Institut für Niedertemperatur-Plasmaphysik, Greifswald charakterisiert. Weiterhin werden Experimente zu einem homogenen Sauerstoffangebot durchgeführt.

Nach den Ergebnissen der Versuche mit unterschiedlich vielen Pendelschritten während der dynamischen Deposition sollten für die hier verwendete Kathodenumgebung mindestens vier Pendelschritte verwendet werden, um das Ätzverhalten nicht durch die Variationen der Schichteigenschaften des Statikabdruckes negativ zu beeinflussen.

5.4.3 Verspannungen in den ZnO:Al-Schichten

In der Literatur werden Druckspannungen von mehreren Gigapascal für gesputtertes Zinkoxid angegeben (siehe z.B. Kappertz et al. (2002), Meng und dos Santos (1994)), während die für die reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten beobachteten Spannungsunterschiede maximal 660 MPa betragen. Die tatsächlichen Spannungen lassen sich aber nicht berechnen, da der Gitterparameter der relaxierten Phase nicht bekannt ist. Die Referenzwerte für reines Zinkoxid liegen bei $2\theta \approx 34,4^\circ$ für den (002)-Röntgenreflex und 5,207–5,210 Å für den Gitterparameter in Richtung der c-Achse [JCPDS (1997), Pearton et al. (2005)]. Nach Windischmann (1992) treten beim

Sputtern hauptsächlich Druckspannungen auf. Die entspannte Phase sollte demnach den geringsten Gitterparameter entsprechend dem (002)-Peak mit dem größten Winkel aufweisen. In der Druckserie und auch bei den statischen Depositionen liegt der größte Winkel bei etwa $34,5^\circ$. Durch die Abkühlung des Substrates nach der Deposition wird die ZnO:Al-Schicht je nach Prozesstemperatur um ca. 0,1 % entlang der c-Achse gestaucht. Die Peakverschiebung vom Referenzwert ($34,4^\circ$) auf den Winkel der wahrscheinlich am wenigsten verspannten Phase ($34,5^\circ$) entspricht jedoch einer Stauchung um 0,3 %. Demnach hat die entspannte Phase der ZnO:Al-Schichten vermutlich einen um mindestens 0,2 % kleineren Gitterparameter als die intrinsische Referenz.

Ein Grund für den veränderten Gitterparameter ist die Dotierung des ZnO mit Aluminium. Das Aluminiumion ist deutlich kleiner als das zu ersetzende Zinkion [Joos und Eucken (1955)], so dass sich Bindungslängen der Al-O- und der Zn-O-Bindungen von 1,7 Å bzw. 2,0 Å ergeben [van Bokhoven et al. (1999), Hellwege (1982)]. Daraus folgt eine Kontraktion des Wurtzitgitters beim Einbau des Aluminiums. Die Veränderung des Gitterparameters mit steigendem Aluminiumgehalt von 5,217 Å auf 5,195 Å konnte mittels XRD direkt beobachtet werden (siehe Abb. 4.17). Szyszka und Jäger (1997) beobachteten ebenfalls eine Verschiebung der Röntgenpeaks von Zinkoxid in Abhängigkeit vom Dotierstoff. Eine weitere Erklärung für den gestauchten Gitterparameter können auch Zugspannungen sein, die hauptsächlich bei weichen Depositionsverfahren mit ausschließlich niederenergetischen Teilchen beobachtet werden. Da die abgeschätzten Druckspannungen in den hier vorgestellten ZnO:Al-Schichten sehr gering sind, dürfen die Zugspannungen vielleicht auch für den Sputterprozess nicht vollständig vernachlässigt werden.

Der tatsächliche Wert des relaxierten Gitterparameters muss experimentell nachgeprüft werden. Zu diesem Zweck sind Messung der durch die Schicht entstehenden Substratverbiegung [Pedersen (2003)] in Vorbereitung.

Kapitel 6

Ätzverhalten von Zinkoxid

In der Literatur findet man zahlreiche Studien zum Ätzverhalten von Zinkoxid. Es wurden unterschiedlich hergestellte ZnO:Al-Schichten auf ihre Oberflächenmorphologien hin untersucht, die sich in verschiedenen Ätzprozessen entwickeln. Diese und die Ergebnisse des letzten Kapitels sollen im Folgenden zusammenfassend gegenübergestellt werden. Desweiteren wird das Ätzverhalten von Einkristallen einbezogen und erste Erklärungsansätze für das unterschiedlichen Ätzverhalten der ZnO:Al-Schichten gegeben.

6.1 Ätzverhalten von polykristallinen ZnO:Al-Schichten

Die Veröffentlichungen zum Ätzverhalten gesputterter ZnO:Al-Schichten beschäftigen sich vielfach mit der Aufrauung der ZnO:Al-Oberfläche zur Erzeugung von lichtstreuenden Substraten für die Anwendung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen. Es werden mannigfaltige Oberflächenmorphologien für verschieden hergestellte und mit Ätzprozessen nachbehandelte ZnO:Al-Schichten beschrieben. Für das Ätzen in Salzsäure wird Folgendes berichtet:

- Je nach Substrattemperatur und Depositionsdruck wurden für nicht-reaktiv RF-gesputterte und geätzte ZnO:Al-Schichten Kraterstrukturen mit unterschiedlicher Größe und Regelmäßigkeit oder feingranulare Oberflächen beobachtet [Kluth et al. (2003)].
- Ähnliche Effekte zeigten sich in dieser Arbeit für reaktiv gesputterte ZnO:Al-Schichten nach dem Ätzen (siehe Abb. 5.12).
- Ein weiterer Einflussparameter ist das Sauerstoffangebot im Plasma, durch das die Dichte der Angriffspunkte für verschiedene Ätzmedien variiert werden kann. Dies gilt sowohl für voll-reaktives (siehe Abb. 5.19) als auch für teil-reaktives Sputtern von keramischen Targets [Kluth et al. (2004a)].

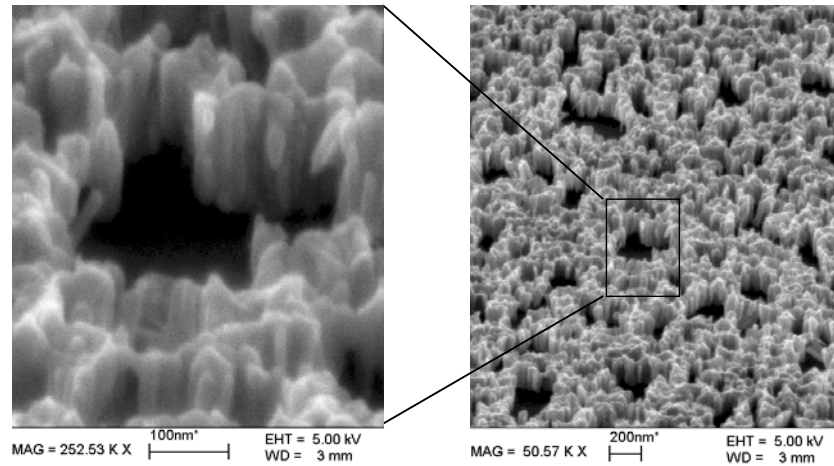


Abbildung 6.1: REM-Oberflächenaufnahmen einer in Kalilauge (KOH) geätzten ZnO:Al-Schicht in verschiedenen Vergrößerungen [Hüpkens (2001)].

- Außerdem zeigt sich ein starker Einfluss der Kathodengeometrie auf das Ätzverhalten statisch abgeschiedener ZnO:Al-Schichten (siehe Abb. 5.4).
- Bei einem dynamischen Sputterprozess wird ein Mehrschichtsystem hergestellt, das in einem Ätzschritt zu plateauartigen Stufen führen kann (siehe Abb. 5.5 und Müller et al. (2003)).
- Scharfkantige oder spitze Strukturen wurden sowohl in dieser Arbeit (siehe Abb. 5.10) als auch von Müller et al. (2003) gefunden.

Weitere Oberflächenmorphologien lassen sich durch andere Ätzprozesse mittels eines hochenergetischen Ionenstrahls oder in Lauge herstellen:

- Mittels Ionenstrahl werden weiche Dellen erzeugt, deren Dichte und Größe sich über die Herstellungsparameter der ZnO:Al-Schicht steuern lassen (siehe Abb. 5.20).
- In gleicher Weise kann man die Dichte der tiefen Ätzgruben durch den Angriff von Kalilauge beeinflussen (siehe Abb. 5.20).
- Ein weiteres Beispiel für den Ätzangriff von Kalilauge gibt Hüpkens (2001) anhand einer RF-gesputterten ZnO:Al-Schicht vom Typ (b) des Modells von Kluth et al. (2003). Abbildung 6.1 zeigt elektronenmikroskopische Oberflächenaufnahmen dieser Schicht nach

einem Ätzschritt in Kalilauge. In der Abbildung heben sich die einzelnen Kristallitsäulen voneinander ab. Durch einen selektiven Ätzangriff werden einzelne Gruppen von Kristallitsäulen entfernt, während andere Säulen nur langsam abgetragen werden. Dadurch entstehen bis zum Substrat reichende Löcher, deren senkrecht zum Substrat verlaufende Seitenwände durch die benachbarten Kristallitsäulen gebildet werden. Die Kristallite in der Umgebung von entfernten Kristallitsäulen werden zusätzlich von der Seite angegriffen, so dass sich die entstandenen Löcher mit der Ätzdauer lateral ausdehnen.

Die beste, zur Zeit bekannte Oberflächenstruktur für die Anwendung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen ist die in Abb. 2.13 gezeigte, regelmäßige Kraterstruktur der Schicht RF_3 .

Alle hier beschriebenen ZnO:Al -Schichten besitzen eine kolumnare Struktur und eine starke Textur mit der c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche. Die meisten Schichten besitzen zusätzlich eine kompakte Schichtstruktur, die vergleichbar mit der Zone 2 des modifizierten Thornton-Modells ist [Kluth et al. (2003)]. Das unterschiedliche Ätzverhalten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, kompakten Schichten konnte nicht auf strukturelle Eigenschaften, die mittels XRD bestimmt wurden, zurückgeführt werden. Das bedeutet, dass sich ZnO:Al -Schichten mit nahezu identischen elektrischen, optischen und strukturellen Eigenschaften in einem Ätzschritt deutlich unterschiedlich verhalten können.

Ein vollständiges, mikroskopisches Verständnis des Ätzverhaltens konnte bislang nicht erarbeitet werden. Es ist nicht klar, welche Eigenschaft der ZnO:Al -Schichten für das unterschiedliche Ätzverhalten oder für den bevorzugten Ätzangriff an bestimmten Positionen verantwortlich ist. Um die Komplexität des Ätzverhaltens der ZnO:Al -Schichten besser verstehen zu können, wird das Ätzverhalten am einfachsten Beispiel, den ZnO -Einkristallen, betrachtet.

6.2 Ätzverhalten von ZnO-Einkristallen

Das Ätzverhalten von Zinkoxid wurde bereits vor mehreren Jahrzehnten an Einkristallen untersucht [Mariano und Hanneman (1963), Heiland und Kunstmann (1969)]. Die REM-Aufnahmen der Einkristall-Oberflächen in Abb. 6.2 wurden von Müller (2004) nach einem Ätzschritt in Salzsäure (oben) oder Natronlauge (unten) angefertigt. Die Bilder zeigen die Zink-terminierte (001)-Oberfläche (links) und die Sauerstoff-terminierte ($00\bar{1}$)-Oberfläche (rechts). Diese beiden gegenüberliegenden, polaren Oberflächen entwickeln in den Ätzmedien deutlich unterschiedliche Morphologien. Auf der Zink-terminierten (001)-Oberfläche erfolgt der Angriff der Salzsäure fast ausschließlich an den Positionen von Kristalldefekten, an denen sich hexagonale Krater mit einem festem Öffnungswinkel bilden. Die Seitenflächen der Krater entsprechen den un-

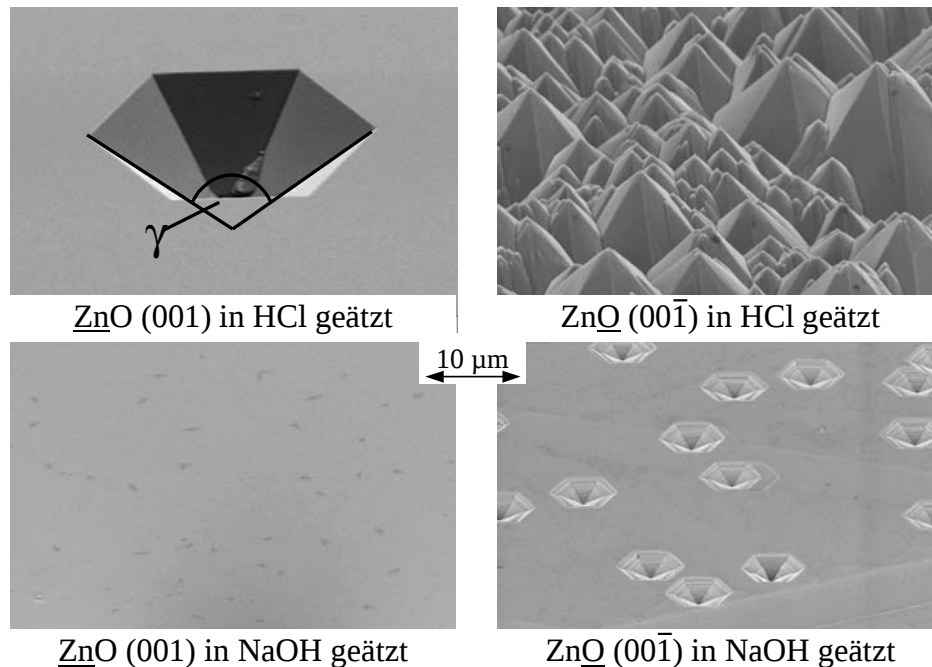


Abbildung 6.2: REM-Oberflächenaufnahmen von geätzten ZnO-Einkristallen nach Müller (2004). Die Kristalle wurden in Salzsäure oder Natronlauge geätzt. Die Bilder zeigen die beiden polaren Oberflächen, die Zink-terminierte (001)- und die Sauerstoff-terminierte (00 $\bar{1}$)-Oberfläche, nach dem jeweiligen Ätzschritt. Das unterstrichene Element bei der Bezeichnung ZnO benennt die Terminierung der Oberfläche. Der in dem Krater eingezeichnete Winkel γ zwischen zwei gegenüberliegenden Kanten der Seitenflächen beträgt ca. 130 °.

polaren (101)-Ebenen des Wurtzitgitters, von denen zwei gegenüberliegende Flächen in einem Winkel von 123 ° zueinander stehen. Der Winkel γ zwischen zwei gegenüberliegenden Kanten der Seitenflächen (siehe Abb. 6.2) beträgt ca. 130 °. Beide Winkel wurden mittels Raster-Kraft-Mikroskopie an den geätzten Kristallen bestimmt. Auf der Sauerstoff-terminierten Seite des Kristalls, der (00 $\bar{1}$)-Oberfläche, erfolgt der Säureangriff auf der gesamten Fläche. Dabei bilden sich hexagonale Pyramiden.

Auf der Zink-terminierten (001)-Seite wird nach einem Ätzangriff durch Natronlauge keine charakteristische Morphologie beobachtet. Auf der (00 $\bar{1}$)-Seite entstehen hexagonale Krater.

Das unterschiedliche Ätzverhalten beruht auf den mikroskopischen Ätzmechanismen, die nach einem Modell von Mariano und Hanneman (1963) (siehe Abschn. 2.5) erläutert werden. Nach diesem Modell werden die jeweils kraterbildenden Kristallflächen, (001) für Säuren bzw. (00 $\bar{1}$) für Laugen, bevorzugt an Positionen von Kristalldefekten geätzt, während bei der ent-

sprechend anderen Terminierung ein schneller Ätzangriff auf der gesamten Oberfläche erfolgt. Dieses Modell beschreibt das Ätzverhalten unabhängig von der Art der verwendeten Säure oder Lauge. Daher ist das Ätzverhalten der Einkristalle in Natronlauge mit dem Verhalten polykristalliner ZnO:Al-Schichten in Kalilauge vergleichbar.

6.3 Diskussion

Im Folgenden werden die Parallelen und Unterschiede des Ätzverhaltens von ZnO-Einkristallen und polykristallinen ZnO:Al-Schichten gegenübergestellt:

ZnO-Einkristall	Polykristalline ZnO:Al-Schichten
• Ausschließlich hexagonale Krater oder Pyramiden • Streng hexagonale Krater in HCl auf der (001)-Oberfläche • Feste Öffnungswinkel der Krater von 123° bzw. 130° • Selektiver Ätzangriff auf unterschiedlich terminierten Oberflächen durch Säuren und Laugen • Kraterentstehung an Kristalldefekten • Je nach Terminierung erfolgt ein entweder flächiger oder durch Defekte lokal begrenzter Ätzangriff durch Säuren bzw. Laugen	• Vielfältige Oberflächenstrukturen möglich • Auf kompakten Schichten Krater ohne strenge Symmetrie in HCl, Oberflächen-Terminierung unbekannt • Variierende Öffnungswinkel, zwischen 120° und 135° [Kluth et al. (2003)] • Selektiver Ätzangriff durch Kalilauge auf einzelne Kristallitsäulen, Oberflächen-Terminierung unbekannt • Ursache für Kraterentstehung unbekannt, Korngrenzen sind nicht alleinige Ursache • Identische Dichte der Angriffspunkte für HCl, KOH und sogar für das Ionenstrahlätzen (siehe Abb. 5.20)

Durch die polykristalline Struktur der ZnO:Al-Schichten wird die strenge Symmetrie der sich beim Ätzen entwickelnden Morphologien aufgehoben. Dennoch werden auch auf polykristallinen ZnO:Al-Schichten nach dem Ätzen in HCl teilweise Krater beobachtet, die zwar keine strenge hexagonale Symmetrie, wohl aber zum Teil eine sechs-eckige Form und bis auf kleine Abweichungen den gleichen Öffnungswinkel wie die Krater auf den Einkristallen besitzen. Die Öffnungswinkel der Krater in nicht-reaktiv RF-gesputterten ZnO:Al-Schichten werden von

Kluth et al. (2003) mit 120-135 ° angegeben. Die Entstehung der Kraterform bei den ZnO:Al-Schichten beruht wahrscheinlich ebenso wie beim Einkristall auf der spezifischen periodischen Anordnung der Atome im Wurtzitgitter. Aufgrund der starken Vorzugsorientierung mit der c-Achse parallel zur Oberflächennormalen aber der um die c-Achse beliebig gedrehten Kristallitsäulen der polykristallinen Schichten können die Seitenwände nicht aus einer festen Kristallebene bestehen sondern werden aus vielen Facetten der Kristallitoberflächen gebildet. Ein experimenteller Befund, ob die Oberflächen der Kristallitsäulen in den Seitenwänden der Krater von den gleichen Kristallflächen wie in Einkristallen gebildet werden, fehlt bisher.

Ebenso ist noch unklar, inwieweit die Oberflächenterminierung der Kristallitsäulen das Ätzverhalten der ZnO:Al-Schichten bestimmt. Es gibt verschiedene Argumente, die für oder gegen einen maßgeblichen Einfluss der Oberflächenterminierung sprechen:

Für den Einfluss der Terminierung:

- Ähnliche Kraterbildung auf ZnO:Al-Schichten und Zn-terminierter Einkristallfläche
- Stark selektiver Ätzangriff der Kalilauge auf einzelne Kristallitsäulen

Gegen den Einfluss der Terminierung:

- Angriffspunktdichte für die gleiche ZnO:Al-Schicht unabhängig vom Ätzmedium
- Dichte der Angriffspunkte variiert mit den Herstellungsparametern der ZnO:Al-Schichten für alle Ätzmedien auf die gleiche Weise

Die experimentelle Bestimmung der Terminierung ist für die Klärung ihres Einflusses auf das Ätzverhalten der ZnO:Al-Schichten erforderlich. Neben der Terminierung können zusätzliche, strukturelle Eigenschaften das Ätzverhalten und insbesondere die Entstehung der Angriffspunkte beeinflussen. Bei Einkristallen bilden Defekte die bevorzugten Angriffspunkte für das Ätzmedium. Bei polykristallinen ZnO:Al-Schichten sind die stärksten Störungen der Gitterperiodizität die Korngrenzen zwischen den Kristallitsäulen. Diese bilden nur bei einer porösen Schichtstruktur die Angriffspunkte für die Ätzmedien, während bei kompakten ZnO:Al-Schichten Ätzstrukturen über viele Korngrenzen hinweg gebildet werden. Welche Eigenschaft einen Angriffspunkt in den polykristallinen ZnO:Al-Schichten auszeichnet, muss in weiteren Experimenten geklärt werden.

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Ätzverhalten von ZnO-Einkristallen und polykristallinen ZnO:Al-Schichten in verschiedenen Ätzmedien gegenübergestellt. Die Dichte der Angriffspunkte wird

von den Materialeigenschaften der ZnO:Al-Schichten bestimmt und ist unabhängig vom gewählten Ätzmedium. Die Unterschiede in den Materialeigenschaften, die zu dem verschiedenen Ätzverhalten führen, sind mit anderen, bisher eingesetzten Charakterisierungsmethoden nicht sichtbar. Die Form der in Salzsäure auf der Oberfläche der polykristallinen ZnO:Al-Schichten entstehenden Krater steht vermutlich in direktem Zusammenhang zu den streng hexagonalen Kratern bei geätzten Einkristallen. Es wurden verschiedene Argumente für und gegen die Beeinflussung des Ätzverhaltens durch die Oberflächenterminierung der ZnO:Al-Schichten angegeben. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um einerseits die Oberflächenterminierung zu bestimmen und andererseits die besondere Struktur der Angriffspunkte zu identifizieren

Kapitel 7

Solarzellen

Parallel zu den Untersuchungen der Materialeigenschaften der reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten wurden diese geätzt und als Licht streuende Frontkontakte in Silizium-Dünnschichtsolarzellen eingesetzt. Der erste Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Solarzelle als Charakterisierungs-Werkzeug für die ZnO:Al-Schichten. Dabei werden die Einflüsse der ZnO:Al-Schichteigenschaften, insbesondere der entstehenden Ätzstrukturen, auf die Solarzellen diskutiert. Abschn. 7.2 beschreibt das Vorgehen zur Optimierung der ZnO:Al-Schichten für die Anwendung als TCO-Frontkontakt für Silizium-Dünnschichtsolarzellen. Im letzten Teil werden die besten Solarzellen auf MF-gesputterten und nasschemisch geätzten ZnO:Al-Schichten vorgestellt. Dazu wird zuerst auf die verschiedenen Solarzellentypen, a-Si:H-, $\mu\text{c-Si:H}$ - und a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemsolarzellen eingegangen. Danach werden erste Solarmodule auf der Substratfläche $10 \times 10 \text{ cm}^2$ präsentiert. Das Kapitel schließt mit einer Diskussion der Solarzellenergebnisse ab.

7.1 Solarzellen als Charakterisierungswerkzeug

Die Transparenz der ZnO:Al-Schichten wirkt sich unmittelbar auf die Stromausbeute in den Solarzellen aus. Nur das vom ZnO:Al-beschichteten Glas transmittierte Licht kann in der Solarzelle in elektrische Energie umgewandelt werden. Insbesondere im langwelligeren NIR variiert die Transmission der ZnO:Al-Schichten stark. Beispielsweise steigt die mittlere Transmission im Bereich 800–1100 nm von weniger als 60 % auf ca. 80 % bei Verringerung des Aluminiumgehaltes. Für die Anwendung der ZnO:Al-Schichten in a-Si:H-Solarzellen ist dies von geringer Bedeutung, da a-Si:H das infrarote Licht aufgrund der großen Bandlücke nicht absorbieren kann. Für $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen ist es notwendig, ZnO:Al-Schichten einzusetzen, die auch im NIR hoch transparent sind. Aus diesem Grund wurden $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen nur auf

Gruppe	η (%)	FF (%)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)
A	6,7	71,2	865	10,9
B	9,2	70,3	875	15,0
C	8,6	70,5	910	13,4

Tabelle 7.1: Gemittelte Kenngrößen von a-Si:H-Solarzellen auf ZnO:Al-Schichten der Klassifizierung aus Abschn. 5.2.5.

solchen ZnO:Al-Schichten abgeschieden, die aufgrund ihres geringen Aluminiumgehaltes eine hohe Transmission bis in den nahen Infrarot-Bereich aufweisen. Dies war insbesondere dann der Fall, wenn die ZnO:Al-Schichten von Targets mit 1,2 at% oder weniger Aluminium gesputtert wurden.

Neben den elektrischen und optischen Eigenschaften wird die Effizienz der Solarzellen durch die Oberflächenmorphologien der ZnO:Al-Frontkontakte beeinflusst. Im kurzwelligen Spektralbereich wirkt die raue Oberfläche im wesentlichen als Indexanpassung [Beneking et al. (1999)] und vermindert damit die Reflexion an der ZnO:Al/Silizium-Grenzfläche. Das langwellige Licht wird an der rauen Oberfläche in die Siliziumschichten gestreut und dort im Idealfall zwischen Frontkontakt und Rückreflektor wie in einem Lichtwellenleiter gefangen. Die Effektivität dieses Lighttrappings hängt sehr stark von der Oberflächenstruktur der ZnO:Al-Schichten ab und beeinflusst wesentlich die Stromausbeute im langwelligen Spektralbereich. Ein effektives Lighttrapping führt zu einem mehrmaligen Durchgang des langwelligen Lichtes durch die Silizium-Absorberschicht und auch durch die TCO-Schicht. Eine Absorption im ZnO:Al wird dadurch zusätzlich verstärkt.

7.1.1 Solarzellen auf ZnO:Al-Schichten der Gruppen A–C

Die ZnO:Al-Schichten der Substrattemperatur- und Depositionsdruckserien konnten in verschiedene Schichttypen eingeteilt werden. Auch die verschiedenen Positionen der statischen Depositionen lassen sich den verschiedenen Gruppen zuordnen. Für nähere Informationen zu den Schichteigenschaften der verschiedenen Gruppen sei auf Abb. 5.12 (S. 109) verwiesen. Da die entsprechenden ZnO:Al-Schichten von Targets mit 2,4 at% Aluminium gesputtert wurden und sie einen hohen Anteil des infraroten Spektralbereichs absorbieren, wurden sie ausschließlich in a-Si:H-Solarzellen eingesetzt.

Die Eigenschaften der a-Si:H-Solarzellen werden hauptsächlich durch die verschiedenen Oberflächenstrukturen und das daraus resultierende Lighttrapping bestimmt. Die über eine repräsentative Auswahl aus den Gruppen gemittelten Kenngrößen der Solarzellen sind in Tab. 7.1

aufgelistet. Die Kurzschlussstromdichte J_{SC} variiert mit den beobachteten Lichtstreuungseigenschaften. Die Schichten vom Typ A erzeugten nur schwache Lichtstreuung und führen zu einer geringen Stromgeneration ($J_{SC} = 10,9 \text{ mA/cm}^2$). Ein besseres Lighttrapping wird in den Solarzellen auf Schichten des Typs C mit einer Kurzschlussstromdichte $J_{SC} = 13,4 \text{ mA/cm}^2$ erzielt. Die höchste Kurzschlussstromdichte von $J_{SC} = 15,0 \text{ mA/cm}^2$ wird durch die von den Schichten des Typs B hervorgerufene Lichtstreuung erreicht. Die Kurzschlussstromdichte kann innerhalb dieser Serie um fast 40 % gesteigert werden. Der Füllfaktor variiert nur um weniger als 1 %. Die Leerlaufspannung erreicht auf Schichten vom Typ C den höchsten mittleren Wert von 910 mV. Die Solarzellen auf den ZnO:Al-Schichten A und B zeigen unter gleichen Abscheidebedingungen der Siliziumschichten ein deutlich niedrigeres V_{OC} . Eine mögliche Ursache ist die geometrische Vergrößerung der Grenzfläche zwischen ZnO:Al und Silizium. Diese führt zu einem Anstieg des Dunkelstromes und einer Absenkung der Leerlaufspannung [Green (1995)].

Der Wirkungsgrad ist für die Solarzellen auf den ZnO:Al-Schichten der Gruppe B vergleichsweise hoch. Eine Kombination der guten Lichtstreuungseigenschaften der rauen Schicht B und der guten Kontakteigenschaften der flachen Kraterstruktur der Gruppe C könnte den Wirkungsgrad weiter steigern. Durch die ausschließliche Variation des Depositionsdruckes oder der Substrattemperatur bei der Herstellung der ZnO:Al-Schichten konnten solche Eigenschaften nicht beobachtet werden.

7.1.2 Solarzellen auf ZnO:Al-Schichten der Arbeitspunktserie

Die in Abschn. 5.3.5 vorgestellten ZnO:Al-Schichten der Arbeitspunktserie zeigten ein sehr unterschiedliches Ätzverhalten. Die Oberflächen entwickelten während des Ätzens in Salzsäure meist kraterförmige Strukturen mit unterschiedlicher Größe und Dichte der Krater. Das Lichtstreuverhalten und die Absorption wurden detailliert an geätzten Schichten untersucht. Aufgrund des geringeren Aluminiumgehaltes ($C_{Al \text{ Target}} = 1,2 \text{ at\%}$) und der daraus folgenden höheren Transparenz im NIR konnten auf diese Schichten $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen abgeschieden, deren Kenngrößen mit einigen Eigenschaften der ZnO:Al-Frontkontakte in Abb. 7.1 als Funktion der PEM-Intensität dargestellt sind. In den bis auf die TCO-Schicht identischen Solarzellen wurden nur solche ZnO:Al-Schichten als Frontkontakte eingesetzt, die nach dem Ätzen einen Flächenwiderstand von weniger als 30Ω aufwiesen. Für nahe dem oxidischen Modus gesputterte Frontkontakte zeigen Wirkungsgrad η und Leerlaufspannung V_{OC} der Solarzellen einen starken Abfall (Abb. 7.1(a)). Für steigende PEM-Intensitäten sättigt der Verlauf von V_{OC} bei ca. 515 mV. Im Übergangsbereich (PEM = 40 %) befindet sich für den Wirkungsgrad ein Maximum bei einem Wert von $\eta = 8,1 \text{ %}$, der zum metallischen Modus wieder absinkt.

Der Füllfaktor FF (Abb. 7.1(b)) steigt ähnlich wie V_{OC} mit der PEM-Intensität der ZnO:Al-

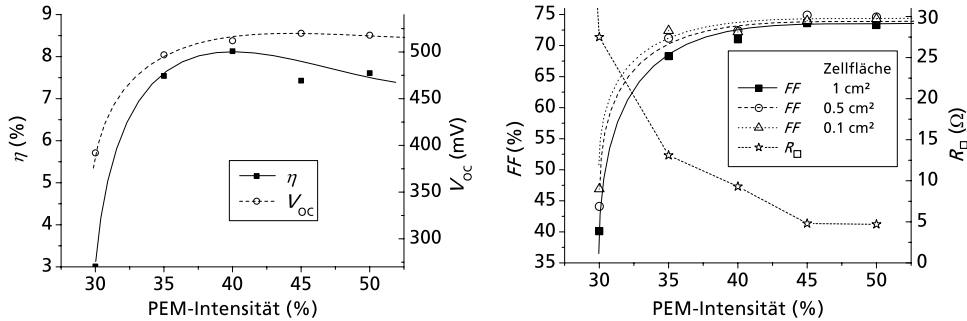
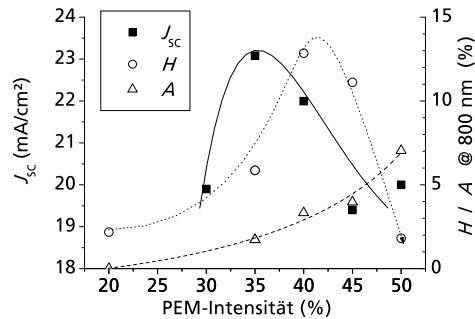
(a) Wirkungsgrad η und Leerlaufspannung V_{OC} .(b) Füllfaktor FF und Flächenwiderstand $R_{\square}$ des geätzten ZnO:Al-Frontkontaktes.(c) Kurzschlussstromdichte J_{sc} und Haze H bzw. Absorption A des ZnO:Al-Frontkontaktes bei $\lambda = 800 \text{ nm}$.

Abbildung 7.1: Kenngrößen von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen und Schichteigenschaften der ZnO:Al-Frontkontakte der Arbeitspunktserie der ZnO:Al-Deposition. Die Größen sind als Funktion der PEM-Intensität aufgetragen. Die eingezeichneten Linien sollen dem Leser zur besseren Orientierung dienen.

Herstellungsbedingungen an und sättigt bei fast 75 %. Der Flächenwiderstand $R_{\square}$ der ZnO:Al-Schichten nach dem Ätzen steigt zum oxidischen Modus hin bis ungefähr 30 Ω an. Signifikante elektrische Verluste im Frontkontakt treten jedoch bereits ab ca. 10 Ω auf. Um den Abfall des Füllfaktors vom Einfluss des Widerstandes der Kontaktschicht zu separieren, wurde der Füllfaktor nicht nur an Solarzellen der üblichen Größe von $1 \times 1 \text{ cm}^2$, sondern auch an kleineren Solarzellen bestimmt. Der geringere zu transportierenden Strom führt zu einem kleineren Spannungsabfall in der ZnO:Al-Schicht, so dass der Widerstand keinen limitierenden Faktor mehr für den Füllfaktor darstellt. Jedoch zeigen auch die kleineren Solarzellen, die nur ein Zehntel des Stromes generieren, den deutlichen Abfall des Füllfaktors bei kleinen PEM-Intensitäten. Auf den Einfluss des TCO-Serienwiderstandes kann nur der kleine Unterschied zurückgeführt wer-

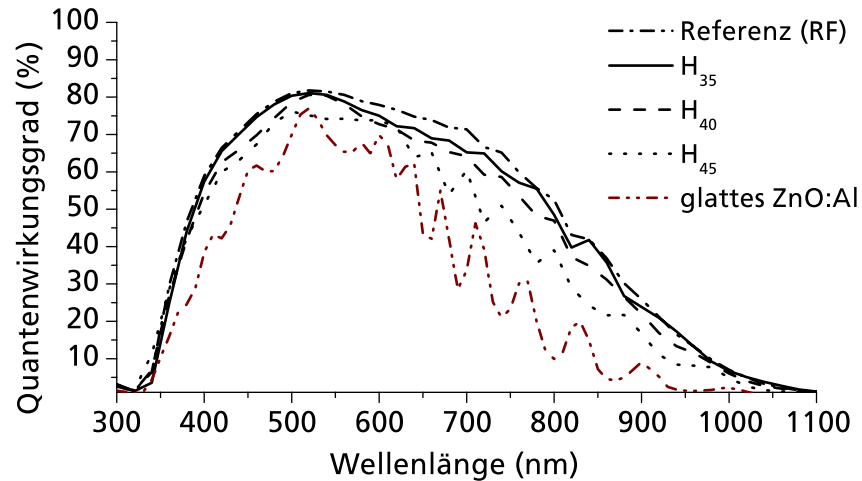


Abbildung 7.2: Spektrale Quantenwirkungsgrade von $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf ZnO:Al-Schichten der Arbeitspunktserie sowie auf einer glatten bzw. optimal geätzten RF-gesputterten Referenz-ZnO:Al-Schicht (siehe Abschn. 2.3.2). Die Schichtbezeichnungen wurden bereits in Abschn. 5.3.5 beschrieben.

den, der an jedem Arbeitspunkt zwischen den Messwerten der verschieden großen Solarzellen zu beobachten ist.

Abb. 7.1(c) zeigt die Kurzschlussstromdichte J_{SC} und die optischen Eigenschaften Haze H und Absorption A der geätzten Frontkontakte für Licht der Wellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$. Für die Kurzschlussstromdichte beobachtet man ein Maximum im Übergangsbereich ($\text{PEM} = 35 \%$). Sowohl für Arbeitspunkte weiter zum oxidischen als auch zum metallischen Modus nimmt die Stromgeneration in den Solarzellen deutlich ab. Die gestreute Lichtintensität (Haze bei 800 nm) ist für ZnO:Al-Schichten aus dem Übergangsbereich am höchsten ($\text{PEM} = 40 \%$) und fällt zum metallischen Modus steil und zum oxidischen Modus mit einem langen Ausläufer ab. Die Absorption des roten und infraroten Spektrums verschwindet für oxidische ZnO:Al-Schichten und steigt bei Annäherung an den metallischen Modus aufgrund der zunehmenden Ladungsträgerkonzentration an. Die Maxima von J_{SC} und Haze liegen beide bei Arbeitspunkten im Übergangsbereich, treten jedoch nicht für einen identischen Arbeitspunkt auf.

Die spektralen Quantenwirkungsgrade (QE) einiger ausgewählter Solarzellen auf den reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten der Arbeitspunktserie und auf einer glatten bzw. optimal geätzten, nicht-reaktiv RF-gesputterten ZnO:Al-Schicht (siehe Abschn. 2.3.2) sind in Abb. 7.2 aufgetragen. Der typische Verlauf des starken Anstiegs im kurzwelligen und des etwas flacheren Abfalls im langwelligen Spektralbereich ist bei allen Solarzellen ähnlich. Es treten kleine Unterschiede im Anstieg der QE auf, die auf eine variierende Antireflex-Wirkung der rauen Oberfläche

und in geringem Maß auf die unterschiedliche Bandkante durch die Burstein-Moss-Verschiebung der ZnO:Al-Schichten zurückzuführen sind. Die Interferenzmuster beruhen auf internen Reflexionen, bei denen ein Teil des Lichtes wieder aus der Solarzelle ausgekoppelt wird. Im roten und infraroten Wellenlängenbereich wird die schwache Lichtabsorption des Siliziums durch das Lighttrapping wesentlich verstärkt. In diesem Bereich gelten die QE -Kurven als ein direktes Maß für die Effizienz des Lighttrappings. Die Höhe der QE nimmt ausgehend vom Übergangsbereich (H_{35} PEM = 35 %) in Richtung der metallischen ZnO:Al-Abscheidung ab. Dies entspricht dem beobachteten Abfall der Kurzschlussstromdichte von 23 mA/cm^2 auf 20 mA/cm^2 . Im Vergleich zu der glatten ZnO:Al-Schicht führen alle durch Ätzen erzeugte Oberflächenmorphologien der ZnO:Al-Schichten zu einer deutlichen Anhebung der QE im gesamten Spektralbereich. Die optimierte Referenzschicht bewirkt einen noch einmal leicht höheren Quantenwirkungsgrad. Dies wirkt sich in einer gegenüber den Solarzellen auf reaktiv MF-gesputterten ZnO:Al-Schichten erhöhten Stromdichte von $23,3 \text{ mA/cm}^2$ aus. Damit wird ein Potenzial zur weiteren Optimierung der reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten deutlich.

7.2 Optimierung der ZnO:Al-Schichten für die Solarzellen

TCO-Frontkontakte für Silizium-Dünnschichtsolarzellen müssen drei entscheidende Eigenschaften vereinen:

1. hohe Leitfähigkeit für verlustarmen Stromtransport,
2. hohe Transparenz im VIS und NIR für geringe Absorptionsverluste im TCO und
3. optimierte Oberflächenstrukturen für optimale Lichteinkopplung und effizientes Lighttrapping.

Für eine gleichzeitig hohe Transparenz bis in den infraroten Spektralbereich ist eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit im TCO zwingend notwendig. Eine notwendige Voraussetzung für hohe Beweglichkeiten ist eine geringe Dotierkonzentration. Für die reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten wird dies nur mit einer Aluminiumkonzentration $C_{Al} \lesssim 1,5 \text{ at\%}$ im Target erzielt. Gleichzeitig muss als weitere Bedingung eine Erhöhung der Substrattemperatur auf $T_S \approx 300 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgen, damit hohe Beweglichkeiten auch tatsächlich erzielt werden.

Für eine optimale Umsetzung des Lichtes in elektrischen Strom muss das Licht an der TCO-Silizium-Grenzfläche in geeigneter Weise gestreut werden, um ein effektives Lighttrapping in den Solarzellen hervorzurufen. Die wichtigsten Einflussgrößen zur Steuerung der Oberflächenstruktur sind die Herstellungsparameter Druck, Temperatur und das Sauerstoffangebot, sowie

Zelltyp	R_{Dep} (nm·m/min)	η (%)	FF (%)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)
a-Si:H	51	9,7	70,5	895	15,4
a-Si:H	110	9,9	70,0	895	15,8
a-Si:H (RF)	6*	9,7	71,0	871	15,7
$\mu\text{c-Si:H}$	38	8,0	71,1	510	22,0
$\mu\text{c-Si:H}$	95	8,2	71,0	515	22,4
$\mu\text{c-Si:H}$	109	8,0	68,6	520	22,4
$\mu\text{c-Si:H}$ (RF)	6*	9,0	73,2	529	23,3

Tabelle 7.2: Kenngrößen der besten Solarzellen auf reaktiv MF-gesputterten ZnO:Al-Schichten. Die angegebenen Depositionsraten R_{Dep} beziehen sich auf die ZnO:Al-Frontkontakte und wurden durch unterschiedliche Entladungsleistungen bzw. Sputterprozesse erzielt.

* Die Depositionsrate der RF-gesputterten Schichten gilt für eine Einzelkathode. Im Vergleich zu den Depositionsraten der MF-Prozesse vom Doppelkathodensystem muss daher ein Faktor von zwei für die dynamische Depositionsrate berücksichtigt werden.

die Bedingungen des Ätzprozesses. Die Substrattemperatur ist im Wesentlichen durch die elektrische Optimierung der ZnO:Al-Schichten vorgegeben. Der Sputterdruck muss aus dem Bereich C (siehe Abschn. 5.2.5) mit typischen Werten von 0,1–2 Pa gewählt werden, so dass kompakte ZnO:Al-Schichten wachsen können. Das Sauerstoffangebot wird beim reaktiven Sputtern über den Arbeitspunkt gesteuert, welcher aufgrund der Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften auf einen Bereich zwischen dem instabilen Übergang und dem metallischen Modus beschränkt ist. Durch die Variation des Arbeitspunktes in diesem Bereich kann die Dichte der Angriffspunkte und damit die Größe der sich in einem Ätzschritt in HCl entwickelnden Krater eingestellt werden. Optimierte Arbeitspunkte liegen im Übergangsbereich des reaktiven Sputterprozesses und fallen in der Regel nicht mit dem niedrigsten spezifischen Widerstand oder der höchsten Beweglichkeit zusammen. Als letzter wichtiger Parameter muss die Ätzdauer so eingestellt werden, dass sich alle Angriffspunkte zu ausreichend großen Kratern ausbilden können. Die optimale Strukturgröße liegt im Bereich der Wellenlänge des zu streuenden Lichtes. Für die verbleibende Schicht ist eine ausreichende Leitfähigkeit notwendig, so dass die Dicke der Ausgangsschicht ca. 700 nm betragen sollte.

7.3 Beste Solarzellen auf MF-gesputterten ZnO:Al-Schichten

Nach einer Optimierung der ZnO:Al-Schichten nach den Richtlinien im vorigen Abschnitt wurden Silizium-Dünnschichtsolarzellen auf den aufgerauten Schichten präpariert. In diesem Abschnitt sollen die besten Solarzellen auf reaktiv MF-gesputterten ZnO:Al-Schichten vorgestellt

werden. Die Kenngrößen der Solarzellen sind zusammen mit den dynamischen Depositionsraten der ZnO:Al-Frontkontakte in Tab. 7.2 eingetragen. Die Kenngrößen wurden jeweils über die drei besten, $1 \times 1 \text{ cm}^2$ großen Solarzellen gemittelt. Der Zusatz (RF) gibt an, dass die Solarzelle auf eine hochwertige RF-gesputterte Referenzschicht (siehe Abschn. 2.3.2) abgeschieden wurde, die im Institut für Photovoltaik (IPV, FZ-Jülich) als Standardfrontkontakt für die Solarzellenentwicklung dient. Für a-Si:H-Solarzellen werden Wirkungsgrade von nahezu 10 % erzielt. Die Kenngrößen der a-Si:H-Solarzellen auf den besten reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten zeigen sehr ähnliche Werte wie die Referenzsolarzelle. $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf MF-ZnO:Al-Schichten erreichen mit 8,0–8,2 % nicht ganz den Wirkungsgrad der Referenzsolarzelle.

Die Herstellungsbedingungen der ZnO:Al-Schichten führten zu stark unterschiedlichen Depositionsraten. Die Referenzschicht wurde mit einem nicht-reaktiven RF-Prozess bei einer Rate von $6 \text{ nm}\cdot\text{m}/\text{min}$ gesputtert. Die deutlich höheren Depositionsraten der MF-gesputterten ZnO:Al-Schichten ($R_{\text{Dep}} > 35 \text{ nm}\cdot\text{m}/\text{min}$) konnten durch eine Erhöhung der Entladungsleistung (siehe Abschn. 4.2) noch einmal gesteigert werden, so dass die ZnO:Al-Schichten mit einer fast zehnmal höheren statischen Rate auf das Substrat aufwachsen als bei dem hier verwendeten nicht-reaktiven RF-Sputterprozess. Wie aus Tab. 7.2 ersehen werden kann, führen die hohen Depositionsraten der ZnO:Al-Schichten nicht zu Einbußen im Wirkungsgrad der darauf abgeschiedenen Solarzellen. Qualitativ hochwertige ZnO:Al-Schichten für die Anwendung als Frontkontakte in Silizium-Dünnschichtsolarzellen können mit dem reaktiven MF-Sputterprozess bei Depositionsraten oberhalb von $100 \text{ nm}\cdot\text{m}/\text{min}$ hergestellt werden.

7.4 Solarmodule auf MF-gesputterten ZnO:Al-Schichten

Nach der erfolgreichen Präparation qualitativ hochwertiger Solarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium wurden erste Solarmodule auf einer Substratgröße von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ realisiert. Die Strom-Spannungs-Charakteristik zweier Module und deren Kenngrößen sind in Abb. 7.3 dargestellt. Das $\mu\text{c-Si:H}$ -Modul in der pin-Struktur (Abb. 7.3(a)) besteht aus 16 Zellstreifen. Als Substrat diente für dieses Modul ein 3 mm dickes, kommerzielles Floatglas (SGG Diamant [Saint Gobain Glass (2005)]), das sich aufgrund seines geringen Eisengehaltes gut für Photovoltaikanwendungen eignet. Das Modul konvertiert das Sonnenlicht mit einem Aperturwirkungsgrad von 7,5 % in elektrische Energie. Das Tandem-Solarmodul aus einer doppelten pin-Struktur mit einer a-Si:H- und einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Absorberschicht wurde wegen des günstigeren Verhältnisses von Spannung und Strom in acht Zellstreifen aufgeteilt. Dieses Modul erreicht einen Aperturwirkungsgrad von 9,7 %. Die angegebenen Wirkungsgrade beziehen sich auf die Aperturfläche von 64 cm^2 und wurden direkt nach der Herstellung gemessen. Nach län-

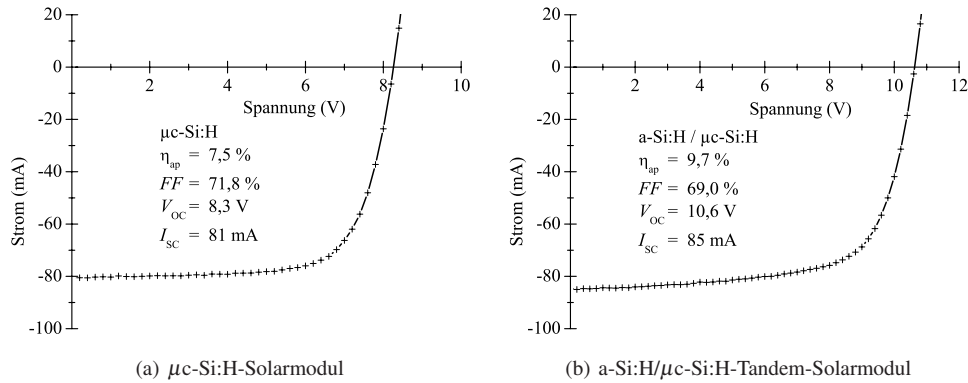


Abbildung 7.3: Strom-Spannungskennlinien und Kenngrößen von Solarmodulen auf reaktiv MF-gesputteten ZnO:Al-Schichten. Die Substratgröße betrug $10 \times 10 \text{ cm}^2$ mit einer Aperturfläche von 64 cm^2 .

gerer Lichteinwirkung ist mit einer relativen Degradation von weniger als 5 % für das $\mu\text{c-Si:H}$ - bzw. 10 % für das Tandem-Solar modul zu rechnen [Rech et al. (2003)].

7.5 Diskussion

Die Eigenschaften der TCO-Frontkontakte haben maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften der Solarzellen. Das wesentliche Qualitätsmerkmal ist die Oberflächenstruktur der ZnO:Al-Schichten und das damit erzeugte Lighttrapping. Ein hoher Flächenwiderstand von bis zu 30Ω hat verglichen mit dem Einfluss der Oberflächenstruktur nur geringe Auswirkungen auf den Füllfaktor. Der Einfluss der unterschiedlichen Absorption der ZnO:Al-Schichten auf die Kurzschlussstromdichte konnte nicht aus den Ergebnissen separiert werden, da die Stromgeneration hauptsächlich durch das unterschiedliche Lighttrapping beeinflusst wird.

Durch den Einsatz der ZnO:Al-Schichten mit verschiedenen Oberflächenstrukturen variierte die Kurzschlussstromdichte zwischen 11 mA/cm^2 und 15 mA/cm^2 für a-Si:H-Solarzellen. Für weiter optimierte ZnO:Al-Schichten mit geringerer Infrarot-Absorption und verbesserter Oberflächenmorphologie wurde für $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen eine Schwankungsbreite der Kurzschlussstromdichte von $20\text{--}23 \text{ mA/cm}^2$ beobachtet. Für beide Solarzellentypen führen regelmäßig verteilte Krater zu der stärksten Lichtstreuung. Die Stromgeneration ist jedoch nicht direkt mit dem Haze korreliert. Eine Vorhersage der Stromausbeute der Solarzellen aus den Lichtstreuungseigenschaften ist aus verschiedenen Gründen schwierig. Neben der Intensität des gestreuten Lichtes müssen die Winkelverteilung der Streuung [Kluth et al. (2004b), Lechner et al. (2004)] sowie die Absorption von TCO-Frontkontakt, dotierten Siliziumschichten und Rückseitenreflek-

tor mit berücksichtigt werden [Lechner et al. (2000), Springer et al. (2005)]. Weiterhin wurden die optischen Eigenschaften für den Übergang des Lichts von ZnO:Al zur Luft im Fernfeld gemessen. Für die Solarzellen ist aber insbesondere das Nahfeld der gestreuten Strahlung sowie der Übergang des Lichts in Silizium entscheidend.

Für die scharfkantigen oder feinkörnigen Strukturen entstehen vermutlich nicht optimale Kontakteigenschaften durch schlechtes Aufwachsen der Siliziumschichten, so dass die in der Absorberschicht generierten Ladungsträgerpaare nicht vollständig zu den Kontakten abgeführt werden können. Zusätzlich wird an Grenzflächen mit einer großen Oberfläche der Dunkelstrom der Solarzelle erhöht, wodurch die Leerlaufspannung abfällt. Die besten Strukturen sind daher regelmäßige, flache Krater, die jeweils unmittelbar aneinander grenzen, ohne von glatten Bereichen getrennt zu sein.

Zur Erzielung der höchsten Wirkungsgrade sind ZnO:Al-Schichten mit optimierten Oberflächen und gleichzeitig hoher Leitfähigkeit und Transparenz bis ins NIR erforderlich. Letztere Eigenschaften können mittels reaktivem MF-Sputtern von Targets mit einem geringen Aluminiumgehalt $C_{Al} < 1,5 \text{ at\%}$ und einer hohen Substrattemperatur erzielt werden. Um durch einen an die Deposition anschließenden Ätzschritt eine optimierte Oberflächenstruktur zu erhalten, ist die Wahl eines niedrigen Depositionsdruckes und eines Arbeitspunktes im Übergangsbereich der Hysterese notwendig.

Hohe Depositionsraten von bis zu $110 \text{ nm}\cdot\text{m/min}$ für optimierte ZnO:Al-Schichten sind ohne Qualitätseinbußen möglich. Die Solarzellen auf reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten erzielen unabhängig von der Depositionsrate ähnlich hohe Wirkungsgrade. Der von Löffel et al. (1997) vorgestellte Ansatz der Sputterdeposition von ZnO:Al und das anschließende nasschemische Ätzen für die Anwendung als Frontkontakt in Silizium-Dünnschichtsolarzellen konnte von einem Labor-Sputterprozess mit RF-Anregung auf einen industriellen Hochraten-Sputterprozess übertragen werden. Bereits frühere Veröffentlichungen haben dies für Solarzellen [Müller et al. (2001)] und Solarmodule [Müller et al. (2003)] auf der Basis des amorphen Siliziums gezeigt. Die in dieser Arbeit hergestellten ZnO:Al-Schichten wurden gezielt auf hohe Transparenz bis ins NIR optimiert, so dass sie sich insbesondere für die Anwendung in Solarzellen mit Absorberschichten geringerer Bandlücke wie z.B. Solarzellen aus mikrokristallinem Silizium eignen.

Die Solarzellen auf den reaktiv MF-gesputterten ZnO:Al-Schichten erzielen Wirkungsgrade von 9,9 % für eine a-Si:H-Solarzelle und 8,2 % für eine $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle. Ein erstes Tandem-Solarmodul erzielte einen Wirkungsgrad von fast 10 %. Der Vergleich mit den jeweils identisch präparierten Solarzellen auf den RF-gesputterten und geätzten Standard-ZnO:Al-Schichten offenbart ein weiteres Optimierungspotenzial für die reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten. Welches Verbesserungspotenzial durch ein innovatives Zelldesign noch darüber hinaus besteht, wird derzeit experimentell und theoretisch evaluiert. Die Herausforderungen der Aufskalierung des

Sputterns und Ätzens von ZnO:Al-Schichten auf großflächigem Floatglas für kommerzielle Produkte werden zur Zeit in einem vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Vertragsnummer: 0329923A) geförderten Projekt zusammen mit den Projektpartnern RWTH-Aachen, Fraunhofer IST, Sentech Instruments, Saint-Gobain-Glass, Applied Films und RWE Schott Solar bearbeitet [Müller et al. (2003)].

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der materialwissenschaftlichen Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses von metallischen Zn:Al-Targets. Ziel war die Herstellung von hoch leitfähigen und hoch transparenten ZnO:Al-Schichten mit optimierter Oberflächenmorphologie im Hinblick auf deren Anwendung als Frontkontakte in Dünnschichtsolarzellen auf der Basis des amorphen (a-Si:H) und mikrokristallinen (μ c-Si:H) Siliziums. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf dem Zusammenhang zwischen den Schichteigenschaften, dem Ätzverhalten und den Abscheidebedingungen. Eine weitere Zielsetzung bestand in der Vertiefung des Verständnisses zum Ätzverhalten der ZnO:Al-Schichten durch systematische Studien.

Zur Herstellung der ZnO:Al-Schichten wurde das reaktive Mittelfrequenz (MF)-Sputtern von einem Doppelkathodensystem mit metallischen Zn:Al-Targets in einer Inline-Anlage verwendet. Eine Kontrolle des reaktiven Prozesses mittels Plasmaemissionsmonitor eröffnete den vollständigen Zugang zum instabilen Übergangsbereich.

In einem ersten Schritt wurde die Abhängigkeit der Depositionsrate und der Aluminiumkonzentration von den Prozessbedingungen und der Einfluss dieser beiden Größen auf die Schichteigenschaften untersucht. Vier Prozessparametern steuern im Wesentlichen die Depositionsrate der ZnO:Al-Schichten. Während die Entladungsleistung und der Sputterdruck den Zinkfluss auf die Substratoberfläche beeinflussen, bestimmen die Substrattemperatur und der Arbeitspunkt, wie viel Zink wieder von der Schichtoberfläche abdampft und so nicht zum Wachstum einer ZnO:Al-Schicht auf dem Substrat beiträgt. Unter günstigen Bedingungen konnten dynamische Depositionsraten von 115 nm·m/min bei einer Substrattemperatur $T_S = 300\text{ °C}$ erzielt werden. Dies entspricht einer statischen Depositionsrate von 440 nm/min. Der absolute Aluminiumgehalt der ZnO:Al-Schichten wurde hauptsächlich durch das Aluminiumangebot aus dem Target vorgegeben. Der Volumenanteil bzw. der relative Anteil gegenüber Zink wird zusätzlich durch das Abdampfverhalten des Zinks beeinflusst. Vom Substrat abdampfendes Zink führt zu einer An-

reicherung des Dotierstoffes in den ZnO:Al-Schichten gegenüber den verwendeten Targets. Der Aluminiumgehalt in den ZnO:Al-Schichten wurde durch die Wahl der Targets und der Depositionsbedingungen zwischen 0,5 at% und 8 at% variiert. Für einen Aluminiumgehalt C_{Al} zwischen 3 at% und 4 at% wurde die beste Leitfähigkeit erzielt, während die höchsten Beweglichkeiten bis zu $42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $C_{\text{Al}} \approx 2 \text{ at\%}$ beobachtet wurden. Die Reduktion der Aluminiumkonzentration in den ZnO:Al-Schichten führte zu einer Erweiterung des transparenten Wellenlängenbereiches ins nahe Infrarot. Aufgrund des geringeren Ionenradius des Aluminiums im Vergleich zum Zink wurde in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt eine Kontraktion des Kristallgitters beobachtet. Zur Erzielung hoher Beweglichkeiten in ZnO:Al-Schichten ist neben einem geringen Aluminiumgehalt zusätzlich eine hohe Substrattemperatur erforderlich. Eine kritische Beanspruchung der Sputteranlage durch die hohe Substrattemperatur konnte nicht festgestellt werden. Eine Beschränkung der Substrattemperatur auf $T_S < 150 \text{ }^\circ\text{C}$ [Szyszka et al. (2003)] ist nach den vorliegenden Ergebnissen nicht notwendig. Für die Entwicklung von ZnO:Al-Frontkontakten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen mit mikrokristalliner Absorberschicht sind hohe Substrattemperaturen bei der Herstellung der ZnO:Al-Schichten sogar unvermeidbar, um hohe Wirkungsgrade zu erzielen.

Die Charakterisierung statischer Depositionen zeigte eine starke Abhängigkeit der elektrischen und strukturellen Eigenschaften, sowie des Ätzverhaltens von der Position vor dem Kathodensystem. Der niedrigste spezifische Widerstand von $2 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ wurde an statisch abgeschiedenen ZnO:Al-Schichten an der Position zwischen den Targets beobachtet. Die Sputtergräben zeichnen sich im Vergleich zu den benachbarten Positionen durch einen deutlich höheren spezifischen Widerstand, stärkere Druckspannungen und eine der Säure gegenüber resistenter Schichtstruktur aus. Die Größe der meist kraterförmigen Ätzstrukturen nimmt von der Mitte zum Rand des Kathodensystems zu, während die Dichte der Angriffspunkte der Ätzmedien deutlich abnimmt. Die Variationen der Eigenschaften statisch abgeschiedener Schichten werden im Wesentlichen durch den unterschiedlichen Ionenbeschuss und die Reaktivgasverteilung vorgegeben. Bei dynamischem Sputtern bildet sich daraus ein Mehrschichtsystem, bei dessen Optimierung die Schichteigenschaften des Statikabdruckes berücksichtigt werden müssen.

Dynamisch gesputterte ZnO:Al-Schichten mit hoher Leitfähigkeit und hoher Transparenz können über einen weiten Druckbereich abgeschieden werden. Eine hohe Substrattemperatur wirkt sich meist günstig auf die elektrischen und optischen Eigenschaften aus. Bei Erhöhung des Depositionsdruckes über etwa 4 Pa kann ein struktureller Übergang zu einer eher porösen Schichtstruktur mit reduzierter kristallographischer Textur beobachtet werden. Während eines Ätzschrittes in Salzsäure entwickeln die ZnO:Al-Schichten verschiedene Oberflächenstrukturen, anhand derer sie innerhalb des Parameterraumes aus Druck und Temperatur in drei Gruppen eingeteilt werden können: Im unteren Druckbereich ($p_{\text{Dep}} \lesssim 1 \text{ Pa}$) entstehen vereinzelte, große

Krater, die von meist flachen Bereichen umgeben sind. Bei mittlerem Druck entwickeln sich in einem engen Bereich je nach Substrattemperatur zwischen 1 Pa und 4 Pa regelmäßig verteilte Krater mit geringer lateralen Ausdehnung und sehr steilen Flanken. Bei den porösen Schichten aus dem oberen Druckbereich (Depositionsdruck $\gtrsim 4$ Pa) werden die einzelnen Kristallitsäulen unabhängig voneinander angegriffen, so dass aus den Köpfen der Kristallitsäulen eine granulare Oberfläche gebildet wird. Diese Einteilung zeigt Analogien zum modifizierten Thorntonmodell von Kluth et al. (2003), doch werden die Details der Schichteigenschaften von anderen Depositionsbedingungen wie Arbeitspunkt, Anregungsform (RF, DC, MF) oder auch der Bewegung des Substrates während der Deposition bestimmt.

Zur Optimierung der elektrischen Eigenschaften ist neben dem Aluminiumgehalt und der Substrattemperatur auch der Arbeitspunkt beim reaktiven Sputterprozess wichtig. Im Übergangsbereich der Hysterese können ZnO:Al-Schichten mit der höchsten Beweglichkeit ($\mu = 42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) hergestellt werden, wogegen der niedrigste Widerstand ($\rho < 3 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$) weiter im metallischen Modus erzielt wird. Die Ladungsträgerkonzentration steigt linear mit der PEM-Intensität beim Übergang vom oxidischen zum metallischen Modus an und bestimmt maßgeblich die optische Bandlücke sowie die Transparenz im NIR. Neu und für die Solarzellen entscheidend ist die Erkenntnis, dass der während des reaktiven Sputterns gewählte Arbeitspunkt zusätzlich die Oberflächenmorphologie, die sich in einem an die Deposition anschließenden Ätzschritt entwickelt, stark beeinflusst. Die Dichte der Angriffspunkte steigt an, wenn der Arbeitspunkt bei der Herstellung in Richtung des oxidischen Modus verschoben wird. Röntgenbeugungsexperimente konnten nur im oxidischen Modus eine strukturelle Veränderung sichtbar detektieren, während das Ätzverhalten über das gesamte Spektrum der Arbeitspunkte kontinuierlich variiert.

Die für die reaktiv MF-gesputterten ZnO:Al-Schichten beobachteten mechanischen Druckspannungen von weniger als 0,7 GPa fallen im Vergleich zu anderen Veröffentlichungen zu gesputterten ZnO:Al-Schichten sehr gering aus. Die Größe des Gitterparameters der relaxierten Phase konnte aufgrund der bisherigen Ergebnisse nur abgeschätzt werden und ist vermutlich um ca. 0,2 % kleiner als der Literaturwert von $5,210 \text{ } \text{\AA}$. Eine experimentelle Bestimmung der relaxierten Phase befindet sich zur Zeit in Vorbereitung. Als Ursache für diese Gitterkontraktion gilt die Dotierung mit Aluminium, dessen Ion kleiner als das zu ersetzende Zinkion ist.

Das wichtigste Ergebnis einer Diskussion zum Ätzverhalten von Zinkoxid war, dass die Dichte der Angriffspunkte für polykristalline ZnO:Al-Schichten nur von den Materialeigenschaften, nicht aber von dem verwendeten Ätzmedium bestimmt wird. Feine Unterschiede in den Materialeigenschaften, die zu signifikant verschiedenen Ätzverhalten führen, konnten nur durch das Ätzen der ZnO:Al-Schichten nachgewiesen werden. Die in dieser Arbeit eingesetzten Charakterisierungsverfahren konnten keine eindeutige Korrelation der im Ätzschritt entwickelten Oberflä-

chenstrukturen mit anderen Schichteigenschaften aufdecken. Die Form der in Salzsäure auf der Oberfläche der polykristallinen ZnO:Al-Schichten entstehenden Krater steht vermutlich in direktem Zusammenhang zu den streng hexagonalen Kratern bei geätzten Einkristallen. Es wurden verschiedene Argumente für und gegen die Beeinflussung des Ätzverhaltens durch die Oberflächenterminierung der ZnO:Al-Schichten angegeben. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um einerseits die Oberflächenterminierung zu bestimmen und andererseits die besondere Struktur der Angriffspunkte zu identifizieren

Die wesentlichen Steuergrößen für das Ätzverhalten der ZnO:Al-Schichten sind die Herstellungsparameter Druck, Temperatur und, wie in dieser Arbeit erstmals gezeigt wurde, der Arbeitspunkt. Durch eine geeignete Wahl dieser Parameter lassen sich unter weiteren notwendigen Voraussetzungen ZnO:Al-Schichten präparieren, die in Salzsäure regelmäßig verteilte Krater mit einer geeigneten Größe entwickeln.

Der Einsatz der ZnO:Al-Schichten als Frontkontakte in Silizium-Dünnschichtsolarzellen zeigte einen wesentlichen Einfluss der Oberflächenmorphologie auf die Eigenschaften der Solarzellen. Den größten Effekt zeigte die unterschiedliche Lichtstreuung der rauen Oberflächen, die durch Lighttrapping die Stromgeneration in den Solarzellen erhöhen. Feinkörnige oder scharfkantige Oberflächen führen dagegen zu einer deutlichen Verschlechterung der elektrischen Funktion der Solarzellen und spiegeln sich in einem reduzierten Füllfaktor und/oder abnehmender Leerlaufspannung wider. Die Entwicklung von ZnO:Al-Schichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen beinhaltet die Optimierung der elektrischen und optischen, sowie der strukturellen Eigenschaften, die das Ätzverhalten und damit die Oberflächenmorphologie maßgeblich bestimmen. Es wurde ein Verfahren entwickelt, mit der optimierte ZnO:Al-Frontkontakte für die Anwendung in diesem Solarzellentyp mit einem reaktiven MF-Sputterprozess und anschließendem nasschemischen Ätzen hergestellt werden können.

Auf diese Weise optimierte ZnO:Al-Schichten erzielten einen Wirkungsgrad von 9,9 % in Solarzellen mit a-Si:H- bzw. 8,2 % mit μ c-Si:H-Absorberschichten. Die entsprechenden ZnO:Al-Frontkontakte wurden mit einer sehr hohen, dynamischen Depositionsrate von 110 nm·m/min bzw. 95 nm·m/min gesputtert. Ein erstes Solarmodul in der amorph/mikrokristallinen Tandemstruktur auf reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten erreichte einen Aperturwirkungsgrad von 9,7 % bei einer Aperturfläche von 64 cm².

Die Herausforderungen der Aufskalierung des Ansatzes, ZnO:Al-Schichten zu sputtern und anschließend rau zu ätzen, werden zur Zeit in einem vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Vertragsnummer: 0329923A) geförderten Projekt bearbeitet. Die technologische Umsetzung bei den Projektpartnern Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik, Applied Films GmbH & Co. KG und RWE SCHOTT Solar GmbH erfordert weitere materialwissenschaftliche Untersuchungen:

- zum Verständnis des Ätzverhaltens,
- zum Zusammenhang zwischen Materialeigenschaften und Ätzstrukturen und
- zur Kontrolle der Schichteigenschaften durch die Depositionsbedingungen.

Dazu haben das IPV (FZJ) und das I. Physikalische Institut der RWTH-Aachen weitere gemeinsame Forschungsarbeiten geplant.

Literaturverzeichnis

- AGASHE, C., KLUTH, O., HÜPKES, J., ZASTROW, U., RECH, B. und WUTTIG, M., 2004. Efforts to improve carrier mobility in radio frequency sputtered aluminum doped zinc oxide films. *Journal of Applied Physics* **95**(4), 1911–1917.
- AGASHE, C., KLUTH, O., SCHÖPE, G., SIEKMANN, H., HÜPKES, J. und RECH, B., 2003. Optimization of the Electrical Properties of Magnetron Sputtered Aluminum-doped Zinc Oxide Films for Opto-electronic Applications. *Thin Solid Films* **442**, 167–172.
- ANDERSON, C., 2004. Real time determination of film thickness homogeneity profiles of single silver layer products produced by an industrial magnetron line. In *Proceedings of the 5th International Conference on Coatings on Glass*. S. 435–441.
- ANNA SELVAN, J. A., 1998. ZnO for thin film solar cells. Dissertation, Université de Neuchâtel, Switzerland.
- ANNA SELVAN, J. A., KEPPNER, H. und SHAH, A., 1996. The growth of surface textured aluminum doped ZnO films for a-Si solar cells by RF magnetron sputtering at low temperature. In *MRS Spring Meeting Proceedings*, Bd. 426. Materials Research Society Symposium, S. J 9.4.
- AYLWARD, A. G. H. und FINDLAY, T. J. V., 1971. *SI Chemical Data*. 2. Aufl. (John Wiley & Sons).
- BACHARI, E. M., BAUD, G., BEN AMOR, S. und JACQUET, M., 1999. Structural and optical properties of sputtered ZnO films. *Thin Solid Films* **348**, 165–172.
- BÄDEKER, H., 1907. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. *Ann. Phys.* **22**, 749.
- BENEKING, C., RECH, B., WIEDER, S., KLUTH, O., WAGNER, H., FRAMMELSBERGER, W., GEYER, R., LECHNER, P., RÜBEL, H. und SCHADE, H., 1999. Recent developments of silicon thin film solar cells on glass substrates. *Thin Solid Films* **351**, 243–246.

- VAN DEN BERG, R., CALWER, H., MARKLSTORFER, P., MECKES, R., SCHULZE, F. W., UFERT, K.-D. und VOGT, H., 1993. 7 % stable efficiency large area a-Si:H solar modules by module design improvement. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **31**(2), 253–261.
- BERG, S., BLOHM, H.-O., LARSSON, T. und NENDER, C., 1987. Modeling of reactive sputtering of compound materials. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **5**(2), 202–207.
- BOEHMER, E., 1995. Analyse der TCO/p-Grenzfläche von Solarzellen aus amorphem Silizium mittels Photoelektronen-Spektroskopie. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen.
- VAN BOKHOVEN, J. A., SAMBE, H., RAMAKER, D. E. und KONINGSBERGER, D. C., 1999. Al K-Edge Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) Study on the Coordination Structure of Aluminum in Minerals and Y Zeolites. *Journal of Physical Chemistry B*(103), 7557–7564.
- DE BOSCHER, W. und LIEVENS, H., 1999. Advances in magnetron sputter sources. *Thin Solid Films* **351**(1), 15–20.
- BRETT, M. J. und PARSONS, R. R., 1986. Optical properties of nonstoichiometric zinc oxide films deposited by bias sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **4**(3), 423–427.
- BURSTEIN, E., 1954. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. *Phys. Rev.* **93**, 632–233.
- CARIUS, R., 2002. Structural and optical properties of microcrystalline silicon for solar cell applications. *Photovoltaic and Photoactive Materials - Properties, Technology and Applications*, 93–108.
- CEBULLA, R., WENDT, R. und ELLMER, K., 1998. Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationship between plasma parameters and structural and electrical film properties. *Journal of Applied Physics* **83**(2), 1087–1095.
- CHAPMAN, B., 1980. *Glow Discharge Processes* (John Wiley and Sons).
- CHOPRA, K. L., MAJOR, S. und PANDYA, D. K., 1983. Transparent conductors - a status review. *Thin Solid Films* **102**, 1–46.
- CORNING, 2001. *Product information: Corning 1737*. Abris, www.abrisa.com.

- DAVIS, C. A., 1993. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. *Thin Solid Films* **226**, 30–34.
- DRÜSEDAU, T. P., LÖHMANN, M. und GARKE, B., 1998. Decay length of the pressure dependent deposition rate for magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **16**, 2728–2732.
- EHRHART, P., 1996. *Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie*, Kap. C3 (Forschungszentrum Jülich GmbH), S. 1–20.
- ELLMER, K., 2001. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit. *Journal of Physics D: Applied Physics* **34**(21), 3097–3108.
- ELLMER, K., 2004. Temperaturabhängige Hall-Effektmessungen an ZnO:Al-Schichten. Private Mitteilung.
- FAÏ, S., DUBAIL, S., KROLL, U., MEIER, J., ZIEGLER, Y. und SHAH, A., 2000. Light Trapping Enhancement for Thin-Film Silicon Solar Cells by Roughness Improvement of the ZnO Front TCO. In *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow*. S. 361–364.
- FAÏ, S., FEITKNECHT, L., SCHLÜCHTER, R., KROLL, U., VALLAT-SAUVAIN, E. und SHAH, A., 2004. Rough ZnO-Layers by LP-CVD Process and their Effect in Improving Performance of Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells. In *Technical Digest of the 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference*. S. 459–460.
- FENSKE, F., FUHS, W., NEBAUER, E., SCHÖPKE, A., SELLE, B. und SIEBER, I., 1999. Transparent conductive ZnO:Al films by reactive co-sputtering from separate metallic Zn and Al targets. *Thin Solid Films* **343-344**, 130–133.
- FERREIRA, G. M., CHEN, C., FERLAUTO, A. S., ROVIRA, P. I., AN, I., WRONSKI, C. R. und COLLINS, C. W., 2003. Microstructure and optical functions of transparent conductors and their impact on collection in amorphous silicon solar cells. In *MRS Spring Meeting Proceedings*, herausgegeben von Abelson, J. R., Ganguly, G., Matsumura, H., Robertson, J. und Schiff, E. A., Bd. 762. Materials Research Society Symposium, S. A14.5.
- FREEMAN, A. J., POEPELMEIER, K. R., MASON, T. O., CHANG, R. P. H. und MARKS, T. J., 2000. Film strategies for new transparent conducting oxides. *MRS-Bulletin: Transparent Conducting Oxides* **25**(8), 45–51.

- GLÄSER, H. J., 2000. *Large Area Glass Coating*, Bd. 1 (von Ardenne Anlagentechnik).
- GOETZBERGER, A., HEBLING, C. und SCHOCK, H.-W., 2002. Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Materials Science and Engineering* **R**(40), 1–46.
- GORDON, R. G., 2000. Criteria for choosing Transparent Conductors. *MRS-Bulletin: Transparent Conducting Oxides* **25**(8), 52–57.
- GREEN, M. A., 1995. *Silicon Solar Cells - Advanced Principles & Practice* (Centre for Photovoltaic Devices and Systems, Sydney).
- GROENEN, R., LOEFFLER, J., SOMMELING, P., LINDEN, J., HAMERS, E., SCHROPP, R. und VAN DE SANDEN, M., 2001. Surface textured ZnO films for thin film solar cell applications by expanding thermal plasma CVD. *Thin Solid Films* **392**, 226–230.
- GUO, X.-L., TABATA, H. und KAWAI, T., 2002. p-type conduction in transparent semiconductor ZnO thin films induced by electron cyclotron resonance N₂O plasma. *Optical Materials* **19**, 229–233.
- HARTNAGEL, H. L., DAWAR, A. L., JAIN, A. K. und JAGADISH, C., 1995. *Semiconducting Transparent Thin Films* (Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia).
- HEILAND, G. und KUNSTMANN, P., 1969. Polar Surfaces of Zinc Oxide Crystals. *Surface Science* **13**, 72–84.
- HEISTER, U., KREMPEL-HESSE, J., SZCZYRBOWSKI, J., TESCHNER, G., BRUCH, J. und BRÄUER, G., 1999. TwinMagTMII: attempts to improve an excellent sputter tool. *Thin Solid Films* **351**(1), 27–31.
- HELLWEGE, K.-H., 1982. *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships*, Bd. 17 b von *Semiconductors* (Springer-Verlag).
- HIRSCHWALD, W., 1981. *Current Topics in Material Science*, Bd. 7, Kap. 3 (North-Holland Publishing Company), S. 148–482.
- HONG, R. J., JIANG, X., SZYSZKA, B., SITTINGER, V., XU, S. H., WERNER, W. und HEIDE, G., 2003. Comparison of the ZnO:Al films deposited in static and dynamic modes by reactive mid-frequency magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth* **253**, 117–128.
- HOUBEN, L., 1999. Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium: Merkmale und Mikrostruktur und deren Deutung im Sinne von Wachstumsvorgängen. Dissertation, Universität Düsseldorf.

- HÜPKES, J., 2001. Herstellung und Charakterisierung von nanostrukturierten Zinkoxid- und Siliziumschichten für Dünnschichtsolarzellen. Physik-diplom, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen.
- HÜPKES, J., RECH, B., CALNAN, S., KLUTH, O., ZASTROW, U., SIEKMANN, H. und WUTTIG, M., 2004a. Material Study on Reactively Sputtered Zinc Oxide for Thin Film Silicon Solar Cells. In *Proceedings of the 5th International Conference on Coatings on Glass*. Saarbrücken, Germany, S. 895–903.
- HÜPKES, J., RECH, B., CALNAN, S., KLUTH, O., ZASTROW, U., SIEKMANN, H. und WUTTIG, M., 2006. Material Study on Reactively Sputtered Zinc Oxide for Thin Film Silicon Solar Cells. *Thin Solid Films* **502**(1-2), 286–291.
- HÜPKES, J., RECH, B., KLUTH, O., MÜLLER, J., SIEKMANN, H., AGASHE, C., BOCHEM, H.-P. und WUTTIG, M., 2003. Material Aspects of Reactively MF-Sputtered Zinc Oxide for TCO Application in Silicon Thin Film Solar Cells. In *MRS Spring Meeting Proceedings*, herausgegeben von Abelson, J. R., Ganguly, G., Matsumura, H., Robertson, J. und Schiff, E. A., Bd. 762. Materials Research Society Symposium, S. A7.11.
- HÜPKES, J., RECH, B., KLUTH, O., REPMANN, T., SEHRBROCK, B., MÜLLER, J., DRESE, R. und WUTTIG, M., 2004b. Surface Textured MF-Sputtered ZnO Films for Microcrystalline Silicon Based Thin-Film Solar Cells. In *Technical Digest of the 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, Bd. I. Chulakorn University, Bangkok, Thailand, S. 379–380.
- HÜPKES, J., RECH, B., SEHRBROCK, B., OLIVER, K., MÜLLER, J., BOCHEM, H.-P. und WUTTIG, M., 2004c. Development of Surface-Textured Zinc Oxide For Thin Film Solar Cells by High Rate Sputtering. In *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris*, Bd. II. S. 1415–1418.
- IBACH, H. und LÜTH, H., 2003. *Solid State Physics*, Bd. 3 (Springer-Verlag).
- IGASAKI, Y. und KANMA, H., 2001. Argon gas pressure dependence of the properties of transparent conducting ZnO:Al films deposited on glass substrates. *Applied Surface Science* **179-170**, 508–511.
- JCPDS, 1997. Card 80-0075. Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
- JEONG, W.-J. und PARK, G.-C., 2001. Electrical and optical properties of ZnO thin films as a function of deposition parameters. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **65**, 37–45.

- JIN, Z.-C., HAMBERG, I. und GRANQVIST, C. G., 1988. Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films. *Journal of Applied Physics* **64**(10), 5117–5131.
- JOOS, G. und EUCKEN, A., 1955. *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen*, Bd. I,4 (Springer-Verlag).
- KAPPERTZ, O., DRESE, R., NGARUIYA, J. M. und WUTTIG, M., 2005. Reactive sputter deposition of zinc oxide: Employing resputtering effects to tailor film properties. *Thin Solid Films*, acceptet with minor revisions.
- KAPPERTZ, O., DRESE, R. und WUTTIG, M., 2002. Correlation between structure, stress and deposition parameters in direct current sputtered zinc oxide films. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **20**, 2084–2095.
- KELLER, J. H. und SIMMONS, R. G., 1979. Sputtering Process Model of Deposition Rate. J. Res. Dev. 1, IBM.
- KERTES, A. S., 1986. *Solubility Data Series*, Bd. 23 (Pergamon Press).
- KLUTH, O., 1996. Präparation und Charakterisierung von texturierten Metalloxid-Schichten für Dünnschichtsolarzellen. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen.
- KLUTH, O., 2001. Texturierte Zinkoxidschichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen.
- KLUTH, O., LÖFFL, A., WIEDER, S., BENEKING, C., APPENZELLER, W., HOUBEN, L., RECH, B., WAGNER, H., HOFFMANN, S., WASER, R., SELVAN, J. A. A. und KEPPNER, H., 1997. Texture Etched Al-Doped ZnO: A New Material for Enhanced Light Trapping in Thin Film Solar Cells. In *Proceedings of the 26th IEEE PVSC, Anaheim*. S. 715–722.
- KLUTH, O., RECH, B., HOUBEN, L., WIEDER, S., SCHÖPE, G., BENEKING, C. und WAGNER, H., 1999. Texture Etched ZnO:Al Coated Glass Substrate for Silicon Based Thin Film Solar Cells. *Thin Solid Films* **351**, 247–253.
- KLUTH, O., SCHÖPE, G., HÜPKES, J., AGASHE, C., MÜLLER, J. und RECH, B., 2003. Modified Thornton Model for Magnetron Sputtered Zinc Oxide: Film Structure and Etching Behaviour. *Thin Solid Films* **442**, 80–85.

- KLUTH, O., SCHÖPE, G., RECH, B., MENNER, R., OERTEL, M., ORGASSA, K. und SCHOCK, H. W., 2004a. Comparative material study on RF and DC magnetron sputtered ZnO:Al films. In *Proceedings of the 5th International Conference on Coatings on Glass*. Saarbrücken, Germany, S. 947–955.
- KLUTH, O., ZAHREN, C., STIEBIG, H., RECH, B. und SCHADE, H., 2004b. Surface Morphologies Of Rough Transparent Conductive Oxide Films Applied In Silicon Thin Film Solar Cells. In *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris*, Bd. II. S. 1587–1590.
- KUBASCHEWSKI, O. und ALCOCK, C. B., 1979. *Metallurgical Thermo-Chemistry*. 5. Aufl. (Pergamon Press).
- LATZ, R., SCHANZ, M., SCHERER, M. und SZCZYRBOWSKI, J., 1991. Verfahren und Vorrichtung zum reaktiven Beschichten eines Substrates. Europäische Patentanmeldung, eingereicht am 4.03.1991, 91116294.9, Veröffentlichungsnummer: 0502242A2.
- LECHNER, P., GEYER, R. und SCHADE, H., 2004. Optical TCO Properties and Quantum Efficiencies in Thin-Film Solicon Solar Cells. In *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris*, Bd. II. S. 1591–1594.
- LECHNER, P., GEYER, R., SCHADE, H., RECH, B. und MÜLLER, J., 2000. Detailed accounting for qunatum efficiency and optical losses in a-Si:H based solar cells. In *Conference Record of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. S. 861–864.
- LÖFFL, A., 1997. Präparation hochleitfähiger, transparenter Zinkoxidschichten mit kontrollierter Texturierung für Dünnschichtsolarzellen. Diplomarbeit, Fachhochschule München.
- LÖFFL, A., WIEDER, S., RECH, B., KLUTH, O., BENEKING, C. und WAGNER, H., 1997. Al-Doped ZnO Films For Thin-Film Solar Cells With Very Low Sheet Resistance and Controlled Texture. In *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona*, Bd. II. S. 2089–2092.
- LÖFFLER, J., B. VAN MOL, A. M., GROB, F. J., RATH, J. K. und SCHROPP, R. E. I., 2004. Comparison of APCVD Deposited SnO₂:F-Layers on Glass as TCO Superstrates for Amorphous and Microcrystalline Silicon PIN Solar Cells. In *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris*, Bd. II. S. 1493–1496.
- LOPP, A., TRUBE, J., GEISLER, M., RUSKE, M. und CLAUS, H., 2002. Erosion calculation for sputtering cathodes. In *SID Symposium Digest(2002)*, Bd. 33. S. 309–311.

- LÜTH, H., 1995. *Surfaces and Interfaces of Solid Materials* (Springer Verlag).
- MANIFACIER, J. C., FILLARD, J. P. und BIND, J. M., 1981. Deposition of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ layers on glass substrates using a spraying method. *Thin Solid Films* **77**, 67–80.
- MARIANO, A. N. und HANNEMAN, R. E., 1963. Crystallographic Polarity of ZnO Crystals. *Journal of Applied Physics* **34**(2), 384–388.
- MAY, C., MENNER, R., STRÜMPFEL, J., OERTEL, M. und SPECHER, B., 2003. Deposition of TCO films by reactive magnetron sputtering from metallic Zn:Al alloy targets. *Surface and Coatings Technology* **169-170**, 512–516.
- MCKELVEY, H. E., 1982. Magnetron Cathode Sputtering Apparatus. US Patent 4,356,073.
- MEIER, J., VALLAT-SAUVAIN, E., DUBAIL, S., KROLL, U., DUBAIL, J., GOLAY, S., FEIT-KNECHT, L., TORRES, P., FAY, S., FISCHER, D. und SHAH, A., 2001. Microcrystalline/micromorph silicon thin-film solar cells prepared by VHF-GD technique. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **66**, 73–84.
- MEISSNER, D., 1993. *Solarzellen* (Friedr. Vieweg und Sohn Verlagsgesellschaft mbH).
- MENG, L.-J. und DOS SANTOS, M. P., 1994. Direct current reactive magnetron sputtered zinc oxide thin films - the effect of the sputtering pressure. *Thin Solid Films* **250**, 26–32.
- MESSIER, R., GIRI, A. P. und ROY, R. A., 1984. Revised structure zone model for thin film physical structure. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **2**(2), 500–503.
- METZDORF, J., 1987. Calibration of Solar Cells: The Differential Spectral Responsivity Method. *Applied Optics* **26**(9), 1701–1708.
- MEYER, J. und PIETSCH, E. H. E., 1956. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Bd. 32. 8. Aufl. (Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstrasse).
- MILDE, F., DIMER, M., HECHT, C., SCHULZE, D. und GANTENBEIN, P., 2000. Large-area production of solar absorbent multilayers by MF-pulsed plasma technology. *Vacuum* **59**(2-3), 825–835.
- MINAMI, T., 2000. New n-type transparent conducting oxides. *MRS-Bulletin: Transparent Conducting Oxides* **25**(8), 38–44.

- MINAMI, T., MIYATA, T., YAMAMOTO, T. und TODA, H., 2000. Origin of electrical property distribution on the surface of ZnO:Al films prepared by magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **18**, 1584–1589.
- MINAMI, T., NANTO, H., SATO, H. und TAKATA, S., 1988. Effect of applied external magnetic field on the relationship between the arrangement of the substrate and the resistivity of aluminum-doped ZnO thin films prepared by r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **164**, 275–279.
- MINAMI, T., NANTO, H. und TAKATA, S., 1984. Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics* **23**(5), L280–L282.
- MINAMI, T., SATO, H., NANTO, H. und TAKATA, S., 1985. Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics* **24**(10), L781–L784.
- MINAMI, T., SATO, H., NANTO, H. und TAKATA, S., 1989. Heat treatment in hydrogen gas and plasma for TCO films such as ZnO, SnO₂ and indium tin oxide. *Thin Solid Films* **176**(2), 277–282.
- MINEGISHI, K., KOIWAI, Y., KIKUCHI, Y., YANO, K., KASUGA, M. und SHIMIZU, A., 1997. Growth of p-type Zinc Oxide films by chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics* **2**(11 A), L1453.
- MÜLLER, J., 2004. Ätzen von ZnO-Einkristallen in Salzsäure und Natronlauge. Private Mitteilung.
- MÜLLER, J., RECH, B., SPRINGER, J. und VANECEK, M., 2004. TCO and light trapping in silicon thin film solar cells. *Solar Energy* **77**, 917–930.
- MÜLLER, J., SCHÖPE, G., KLUTH, O., RECH, B., RUSKE, M., TRUBE, J., SZYSZKA, B., JIANG, X. und BRÄUER, G., 2001. Upscaling of texture-etched zinc oxide substrates for silicon thin film solar cells. *Thin Solid Films* **392**, 327–333.
- MÜLLER, J., SCHÖPE, G., KLUTH, O., RECH, B., SITTINGER, V., SZYSZKA, B., GEYER, R., LECHNER, P., SCHADE, H., RUSKE, M., DITTMAR, G. und BOCHEM, H.-P., 2003. State-of-the-art mid-frequency sputtered ZnO films for thin film silicon solar cells and modules. *Thin Solid Films* **442**(1-2), 158–162.

- MOSS, T. S., 1954. The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide. *Proc. Phys. Rev.* **B 67**, 775–782.
- MOTT, N. F., 1974. *Metal-Insulator Transitions* (Taylor & Francis Ltd).
- MOVCHAN, B. und DEMCHISHIN, A., 1969. Study on the structure and properties of thick vacuum condensates of Ni, Ti, W, Al₂O₃ and ZrO₂. *Fiz. Metal. Metalloved* **28**, 653–660.
- MRS-BULLETIN, Hg., 2000. *MRS-Bulletin: Transparent Conducting Oxides*, Bd. 25, 8. Materials Research Society.
- NGARUIYA, J. M., 2004. Fundamental Processes in Growth of reactive DC Magnetron Sputtered Thin Films. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen.
- NGARUIYA, J. M., KAPPERTZ, O., MOHAMED, S. H. und WUTTIG, M., 2004. Structure formation upon reactive direct current magnetron sputtering of transition metal oxide films. *Applied Physics Letters* **85**(5), 748–750.
- NUNES, P., FORTUNATO, E., TONELLO, P., FERNANDES, F. B., VILARINHO, P. und MARTINS, R., 2002. Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films. *Vacuum* **64**, 281–285.
- VAN DER PAUW, L., 1958. A Method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. Research Report 1, Phillips.
- PEARTON, S. J., NORTON, D. P., IP, K., HEO, Y. W. und STEINER, T., 2005. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Material Science* **50**, 293–340.
- PEDERSEN, T. P. L., 2003. MECHANICAL STRESSES UPON PHASE TRANSITIONS. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen.
- PFLUG, A., SZYSZKA, B. und NIEMANN, J., 2003. Simulation of reactive sputtering kinetics in real in-line processing chambers. *Thin Solid Films* **442**, 21–26.
- PUCHERT, M. K., TIMBRELL, P. Y. und LAMB, R. N., 1996. Postdeposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **14**, 2220–2230.
- PULKER, H., 1984. *Coatings on Glass* (Elsevier, Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo).

- RAUSCHENBACH, B. und GERLACH, J. W., 2000. Texture Development in Titanium Nitride Films Grown by Low-Energy Ion Assisted Deposition. *Crystal Research and Technology* **35**(6-7), 675–688.
- RECH, B., HÜPKES, J., MÜLER, J. und KLUTH, O., 2005. Transparente und leitfähige Oxidschicht, Herstellung sowie Verwendung derselben in einer Dünnschichtsolarzelle. Deutsches Patent DE102004003760A1.
- RECH, B., MÜLLER, J., REPMANN, T., KLUTH, O., ROSCHEK, T., HÜPKES, J., STIEBIG, H. und APPENZELLER, W., 2003. Amorphous and Microcrystalline Silicon Based Solar Cells and Modules on Textured Zinc Oxide Coated Glass Substrates. In *MRS Spring Meeting Proceedings*, herausgegeben von Abelson, J. R., Ganguly, G., Matsumura, H., Robertson, J. und Schiff, E. A., Bd. 762. Materials Research Society Symposium, S. A3.1.
- RECH, B., WIEDER, S., BENEKING, C., LÖFFL, A., KLUTH, O., REETZ, W. und WAGNER, H., 1997. Texture etched ZnO:Al films as front contact and back reflector in amorphous silicon p-i-n and n-i-p solar cells. In *Proceedings of the 26th IEEE PVSC, Anaheim*. S. 619.
- REPMANN, T., 2003. Stapelsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen.
- RETTICH, T. und WIEDEMUTH, P., 1997. High power generators for medium frequency sputtering applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* **218**, 50–53.
- ROTH, A., WEBB, J. und WILLIAMS, D., 1982. Band-gap narrowing in heavily defect-doped ZnO. *Phys. Rev. B* **25**, 7836–7839.
- RUSKE, F., 2004. Simulation der optischen Eigenschaften von ZnO:Al-Schichten. Private Mitteilung.
- RUSKE, F., PFLUG, A., SITTINGER, V., WERNER, W. und SZYSZKA, B., 2004. Process stabilisation for large area reactive MF-sputtering of Al-doped ZnO. In *Proceedings of the 5th International Conference on Coatings on Glass*. S. 125–128.
- SAINT GOBAIN GLASS, 2005. SGG DIAMANT Produkt-Information. www.saint-gobain-glass.com/de/b01.asp?product_id=342.
- SATO, H., MINAMI, T., TAKATA, S., MOURI, T., und OGAWA, N., 1992. Highly conductive and transparent ZnO:Al thin films prepared on high-temperature substrates by d.c. magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **220**, 327–332.

- SATO, H., MINAMI, T., TAMURA, Y., TAKATA, S., MOURI, T. und OGAWA, N., 1994. Aluminium content dependency of milky transparent conducting ZnO:Al films with textured surface prepared by d.c. magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **246**, 86–91.
- SCHERRER, P., 1918. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **2**, 98–100.
- SCHMIDT, M., 1967. *Anorganische Chemie*. 1 (B.I.-Wissenschaftsverlag).
- SCHOCK, H. W., 1996. Thin Film Photovoltaics. *Applied Surface Science* **92**, 606–616.
- SERNELIUS, B., 1987. Dynamical conductivity in the infrared from impurity scattering in a polar semiconductor. *Physical Review B* **36**(2), 1080–1089.
- SERNELIUS, B. E., BERGGREN, K. F., JIN, Z. C., HAMBERG, I. und GRANQVIST, C. G., 1988. Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping. *Phys. Rev. B* **37**(17), 10244–10248.
- SIEBER, I., WANDERKA, N., URBAN, I., DÖRFEL, I., SCHIERHORN, E., FENSKE, F. und FUHS, W., 1998. Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO Films with different Al-doping levels. *Thin Solid Films* **330**, 108–113.
- SONG, D., WIDENBORG, P., CHIN, W. und ABERLE, A. G., 2002. Investigation of lateral parameter variations of Al-doped zinc oxide films prepared on glass substrates by rf magnetron sputtering. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **73**, 1–20.
- SPRINGER, J., RECH, B., REETZ, W., MÜLLER, J. und VANECEK, M., 2005. Light trapping and optical losses in microcrystalline silicon pin solar cells deposited on surface-textured glass/ZnO substrates. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **85**, 1–11.
- STAEBLER, D. L. und WRONSKI, C. R., 1977. Reversible Conductivity Changes in discharge-produced amorphous Si. *Applied Physics Letters* **31**(4), 292–294.
- STRÜMPFEL, J., BEISTER, G., SCHULZE, D., KAMMER, M. und REHN, S., 1997. Reactive dual magnetron sputtering of oxides for large area production of optical multilayers. 40th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, New Orleans, USA.
- SZCZYRBOWSKI, J., TESCHNER, G. und BRUCH, J., 1997. Vorrichtung zum Aufbringen dünner Schichten auf ein Substrat. Europäische Patentanmeldung, Anmeldenummer: 96119943.7.

- SZYSZKA, B., 1999a. Reaktives Magnetronspütern von transparenten und leitfähigen Oxidschichten. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen.
- SZYSZKA, B., 1999b. Transparent and conductive aluminum doped zinc oxide films prepared by mid-frequency reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **351**, 164–169.
- SZYSZKA, B. und JÄGER, S., 1997. Optical and electrical properties of doped zinc oxide films prepared by ac reactive magnetron sputtering. *Journal of Non-Crystalline Solids* **218**, 74–80.
- SZYSZKA, B., SITTINGER, V., JIANG, X., HONG, R. J., WERNER, W., PFLUG, A., RUSKE, M. und LOPP, A., 2003. Transparent and conductive ZnO:Al films deposited by large area reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **442**, 179–183.
- THORNTON, J. A., 1974. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology* **11**(4), 666.
- THORNTON, J. A., 1986a. In-line sputtering system for depositing CuInSe₂/CdS heterojunctions. *Journal of Solar Energy Engineering* **108**(4), 259–266.
- THORNTON, J. A., 1986b. The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology* **A**(4), 3059–3065.
- TOMINAGA, K., KURODA, K. und TODA, O., 1988. Radiation effect due to energetic oxygen atoms on conductive Al-doped ZnO films. *Journal of Applied Physics* **27**, 1176.
- TSUJI, T. und MITSUJI, H., 2000. Influence of oxygen partial pressure ion transparency and conductivity of TF sputtered Al-doped ZnO thin films. *Applied Surface Science* **157**, 47–51.
- TU, K. N. und ROSENBERG, R., 1991. *Analytical Techniques for thin films*, Bd. 27 (Academic Press inc.).
- VETTERL, O., FINGER, F., CARIUS, R., HAPKE, P., HOUBEN, L., KLUTH, O., LAMBERTZ, A., MÜCK, A., RECH, B. und WAGNER, H., 2000. Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **62**, 97–108.
- VOSSEN, J. L., 1976. Transparent conducting films. *Journal of Vacuum Science and Technology* **13**(1), 116.
- WEBB, J. B., 1986. Conductivity imaging of the erosion pattern for ZnO prepared by planar r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **136**, 135–139.

- WINDISCHMANN, H., 1992. Intrinsic stress in sputterdeposited thin films 17 (6), p 547-596 (1992). *Crit. Rev. Sol. State and Mat. Sci.* **17**(6), 547–596.
- WINDOW, B. und MÜLLER, K.-H., 1989. Strain, ion bombardment and energetic neutrals in magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **171**, 183–196.
- WITTCHEN, T., HOLSTENDORF, H.-C., HÜNERHOFF, D., MIN, Z. J. und METZDORF, J., 1988. Solar Cell Calibration: Simplified DSR Apparatus. In *Proceedings of the 20th IEEE PVSEC*, Bd. I. Las Vegas, S. 1251–1557.
- YAMAMOTO, K., NAKAJIMA, A., YOSHIMI, M., SAWADA, T., FUKUDA, S., SUEZAKI, T., ICHIKAWA, M., KOI, Y., GOTO, M., MEGURO, T., MATSUDA, T., KONDO, M., SASAKI, T. und TAWADA, Y., 2004. A high efficiency thin film silicon solar cell and module. *Solar Energy* **77**(6), 939–949.
- YOUNG, D. L., COUTTS, T. J., LI, X., KEANE, J., KAYDANOV, V. I. und GILMORE, A. S., 2000. Density-of-States Effective Mass and Scattering Parameter Measurements on Transparent Conducting Oxides Using Second-Order Transport Phenomena. In *MRS Spring Meeting Proceedings*, Bd. 623. Materials Research Society Symposium, S. U6.4.
- VAN ZON, J. B. A. D. und RIJPERS, J. C. N., 1989. Experimental and calculated radial pressure gradients in reactive sputter processes. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **7**(2), 144–150.

Danksagung

Ich danke allen, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders möchte ich mich bedanken bei:

- Herrn Prof. Dr. Matthias Wuttig für die Betreuung und Begutachtung der Arbeit, sein großes Interesse an der Thematik, viele hilfreiche Anregungen und Diskussionen sowie für die Möglichkeit, XRD-Messungen an seinem Institut durchführen zu dürfen,
- Herrn Prof. Dr. Thomas Michely für sein Interesse an der Arbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens,
- Herrn Dr. Beyer, dem kommissarischen Institutsleiter, für die Möglichkeit, die Experimente am IPV durchzuführen,
- Herrn Dr. Bernd Rech für die intensive und motivierende Vor-Ort-Betreuung im IPV, sein unermüdliches Engagement, seine stetige Diskussionsbereitschaft und die vielen konstruktiven Anregungen,
- den Herren Dr. Oliver Kluth, Dr. Joachim Müller und Florian Ruske sowie Frau Dr. Chitra Agashe für viele interessante und fruchtbare Diskussionen und für die Durchsicht der Arbeit,
- Hilde Siekmann und Wolfgang Appenzeller für die technische Unterstützung und die Betreuung der Depositionsanlagen, ohne die die Experimente nicht möglich gewesen wären,
- Sonya Calnan und Gunnar Schöpe für die Unterstützung bei den Experimenten durch die Übernahme von Depositionen und Messungen,
- Dr. Tobias Repmann, Joachim Kirchhoff und Brigitte Sehrbrock für die Präparation der Solarzellen und -module,
- Dr. Helmut Stiebig für die Hilfestellung bei der optischen Charakterisierung der ZnO:Al-Schichten,
- Franz Birmans, Wilfried Reetz und Christoph Zahren für die Hilfe bei der Charakterisierung der Solarzellen,

- Uwe Zastrow und Hans-Peter Bochem für die chemische bzw. mikroskopische Analyse der ZnO:Al-Schichten und zahlreiche Diskussionen zu den Ergebnissen,
- Robert Drese und Dr. Oliver Kappertz für die Hilfestellung bei der Durchführung und Interpretation der XRD-Messungen,
- Michael Berginski, Dr. Christoph Ross, Thilo Kilper, Christian Haase und Thorsten Dylla für die sorgfältige Durchsicht meines Manuskripts,
- Andrea Mülheims für ihre Hilfe bei allen organisatorischen Angelegenheiten,
- Torsten Bronger für viele, kleine Tipps rund um Latex,
- allen Kolleginnen und Kollegen im IPV, an der RWTH, im IST und bei allen anderen Projektpartnern, die mir durch Rat und Tat zur Seite standen und dadurch ein angenehmes und erfolgreiches Arbeitsumfeld boten
- und nicht zuletzt meiner Freundin Renate und unseren Kindern, Melanie und Florian, die ganz besonders in den letzten Monaten des Zusammenschreibens oft zurückstecken mussten, um mir Ruhe und Konzentration zu verschaffen.

1. **Fusion Theory**
Proceedings of the Seventh European Fusion Theory Conference
edited by A. Rogister (1998); X, 306 pages
ISBN: 3-89336-219-3
2. **Radioactive Waste Products 1997**
Proceedings of the 3rd International Seminar on Radioactive Waste Products
held in Würzburg (Germany) from 23 to 26 June 1997
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke et al. (1998), XXIV, 506 pages
ISBN: 3-89336-225-8
3. **Energieforschung 1998**
Vorlesungsmanuskripte des 4. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 20. bis 26. September 1998 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1998),
500 Seiten
ISBN: 3-89336-226-6
4. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Abstracts of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998), 184 pages
ISBN: 3-89336-227-4
5. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Proceedings of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998),
Part I XXIV, 646, X pages; Part II XXIV, 567, X pages; Part III XXIV, 623, X
pages
ISBN: 3-89336-228-2
6. **Schule und Energie**
1. Seminar Energiesparen, Solarenergie, Windenergie. Jülich, 03. und
04.06.1998
herausgegeben von P. Mann, W. Welz, D. Brandt, B. Holz (1998), 112 Seiten
ISBN: 3-89336-231-2
7. **Energieforschung**
Vorlesungsmanuskripte des 3. Ferienkurses „Energieforschung“
vom 22. bis 30. September 1997 im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1997),
505 Seiten
ISBN: 3-89336-211-8

8. **Liberalisierung des Energiemarktes**
Vortragsmanuskripte des 5. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 27. September bis 1. Oktober 1999 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, A. Kraft, K. Kugeler u. a. (1999), 350 Seiten
ISBN: 3-89336-248-7
9. **Models and Criteria for Prediction of Deflagration-to-Detonation Transition (DDT) in Hydrogen-Air-Steam-Systems under Severe Accident Conditions**
edited by R. Klein, W. Rehm (2000), 178 pages
ISBN: 3-89336-258-4
10. **High Temperature Materials Chemistry**
Abstracts of the 10th International IUPAC Conference, April 10 - 14 2000, Jülich
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), 292 pages
ISBN: 3-89336-259-2
11. **Investigation of the Effectiveness of Innovative Passive Safety Systems for Boiling Water Reactors**
edited by E. F. Hicken, K. Verfondern (2000), X, 287 pages
ISBN: 3-89336-263-0
12. **Zukunft unserer Energieversorgung**
Vortragsmanuskripte des 6. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 18. September bis 22. September 2000 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, S. Vögele, K. Kugeler u. a. (2000),
IV, 298 Seiten
ISBN: 3-89336-268-1
13. **Implementing Agreement 026**
For a programme of research, development and demonstration on advances fuel
cells
Fuel Cell Systems for Transportation
Annex X. Final Report 1997 - 1999
edited by B. Höhle; compiled by P. Biedermann (2000), 206 pages
ISBN: 3-89336-275-4
14. **Vorgespannte Guß-Druckbehälter (VGD) als berstsichere Druckbehälter für innovative Anwendungen in der Kerntechnik**
Prestressed Cast Iron Pressure Vessels as Burst-Proof Pressure Vessels for
Innovative Nuclear Applications
von W. Fröhling, D. Bounin, W. Steinwarz u. a. (2000) XIII, 223 Seiten
ISBN: 3-89336-276-2

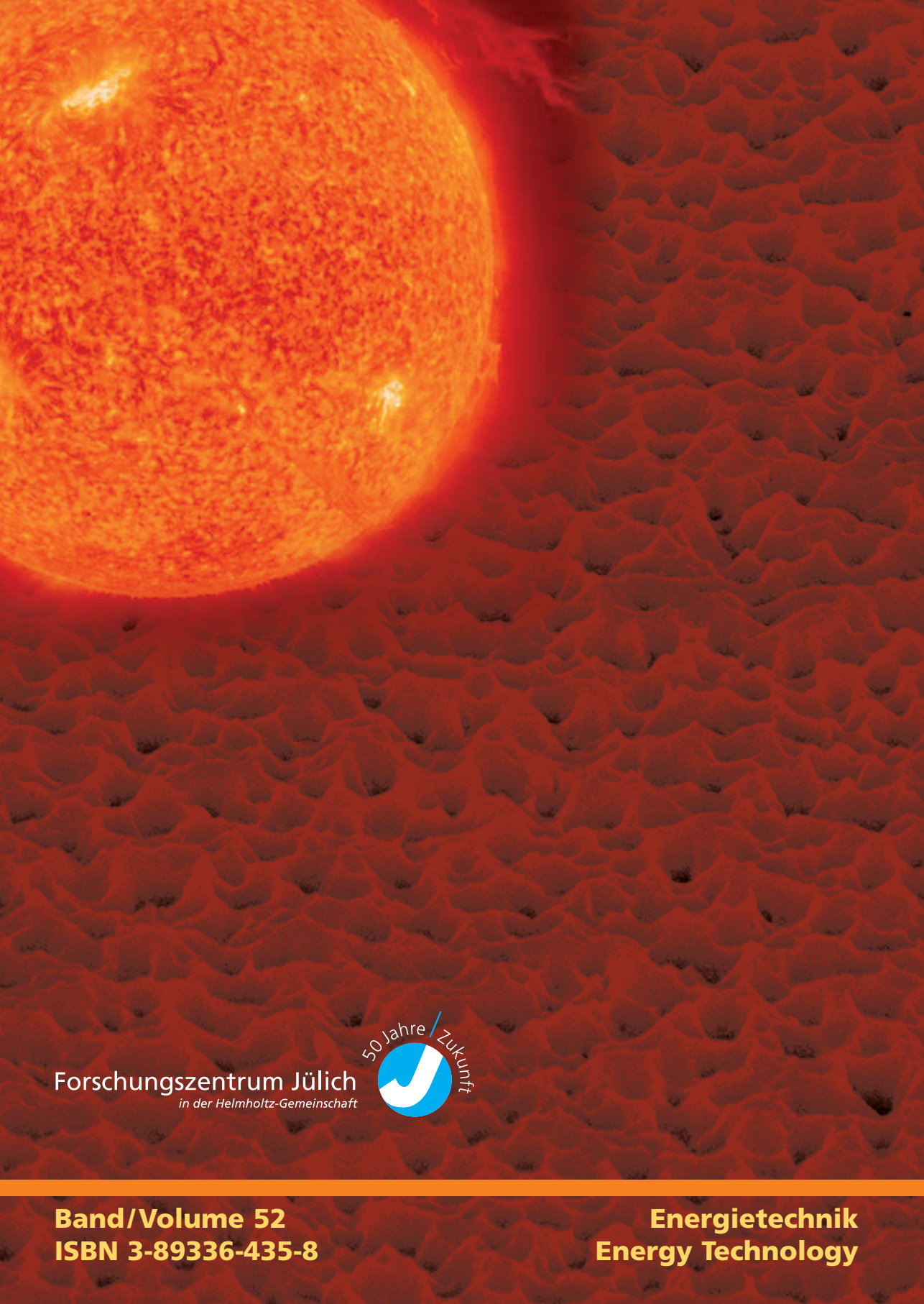
15. **High Temperature Materials Chemistry**
Proceedings of the 10th International IUPAC Conference
held from 10 to 14 April 2000 at the Forschungszentrum Jülich, Germany
Part I and II
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), xvi, 778, VII pages
ISBN: 3-89336-259-2
16. **Technische Auslegungskriterien und Kostendeterminanten von SOFC- und PEMFC-Systemen in ausgewählten Wohn- und Hotelobjekten**
von S. König (2001), XII, 194 Seiten
ISBN: 3-89336-284-3
17. **Systemvergleich: Einsatz von Brennstoffzellen in Straßenfahrzeugen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2001), 185 Seiten
ISBN: 3-89336-285-1
18. **Energie und Mobilität**
Vorlesungsmanuskripte des 7. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 24. September bis 28. September 2001 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, J. Linßen, W. Pfaffenberger u. a. (2001),
205 Seiten
ISBN: 3-89336-291-6
19. **Brennstoffzellensysteme für mobile Anwendungen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2002)
PDF-Datei auf CD
ISBN: 3-89336-310-6
20. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Abstracts of the 7th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
c. 200 pages
ISBN: 3-89336-311-4
21. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Proceedings of the 7th Liège Conference
Part I, II and III
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
XXIV, 1814, XII pages
ISBN: 3-89336-312-2
22. **Erneuerbare Energien: Ein Weg zu einer Nachhaltigen Entwicklung?**
Vorlesungsmanuskripte des 8. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 23. bis 27. September 2002 in der Jakob-Kaiser-Stiftung, Königswinter
herausgegeben von J.-Fr. Hake, R. Eich, W. Pfaffenberger u. a. (2002),
IV, 230 Seiten
ISBN: 3-89336-313-0

23. **Einsparpotenziale bei der Energieversorgung von Wohngebäuden durch Informationstechnologien**
von A. Kraft (2002), XII, 213 Seiten
ISBN: 3-89336-315-7
24. **Energieforschung in Deutschland**
Aktueller Entwicklungsstand und Potentiale ausgewählter nichtnuklearer Energietechniken
herausgegeben von M. Sachse, S. Semke u. a. (2002), II, 158 Seiten,
zahlreiche farb. Abb.
ISBN: 3-89336-317-3
25. **Lebensdaueranalysen von Kraftwerken der deutschen Elektrizitätswirtschaft**
von A. Nollen (2003), ca. 190 Seiten
ISBN: 3-89336-322-X
26. **Technical Session: Fuel Cell Systems of the World Renewable Energy Congress VII**
Proceedings
edited by D. Stolten and B. Emonts (2003), VI, 248 pages
ISBN: 3-89336-332-7
27. **Radioactive Waste Products 2002 (RADWAP 2002)**
Proceedings
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke and K. Kühn (2003), VI, 420 pages
ISBN: 3-89336-335-1
28. **Methanol als Energieträger**
von B. Höhle, T. Grube, P. Biedermann u. a. (2003), XI, 109 Seiten
ISBN: 3-89336-338-6
29. **Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Actinoiden(III)-Abtrennung**
von S. A. H. Nabet (2004), VI, 198 Seiten
ISBN: 389336-351-3
30. **Benchmarking-Methodik für Komponenten in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen**
von Matthias Gebert (2004), 194 Seiten
ISBN: 3-89336-355-6
31. **Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)**
von Andreas Mai (2004), 100 Seiten
ISBN: 3-89336-356-4

32. **Energy Systems Analysis for Political Decision-Making**
edited by J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, R. Eich (2004), 180 pages
ISBN: 3-89336-365-3
33. **Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen**
von R. Vaßen (2004), 141 Seiten
ISBN: 3-89336-367-X
34. **Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von MCrAlY-Schichten im Wärmedämmschichtsystem**
von P. Majerus (2004), 157 Seiten
ISBN: 3-89336-372-6
35. **Einfluss der Oberflächenstrukturierung auf die optischen Eigenschaften der Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von a-Si:H und μ c-Si:H**
von N. Senoussaoui (2004), 120 Seiten
ISBN: 3-89336-378-5
36. **Entwicklung und Untersuchung von Katalysatorelementen für innovative Wasserstoff-Rekombinatoren**
von I.M. Tragsdorf (2005), 119 Seiten
ISBN: 3-89336-384-X
37. **Bruchmechanische Untersuchungen an Werkstoffen für Dampfkraftwerke mit Frischdampftemperaturen von 500 bis 650°C**
von L. Mikulová (2005), 149 Seiten
ISBN: 3-89336-391-2
38. **Untersuchungen der Strukturstabilität von Ni-(Fe)-Basislegierungen für Rotorwellen in Dampfturbinen mit Arbeitstemperaturen über 700 °C**
von T. Seliga (2005), 106 Seiten
ISBN: 3-89336-392-0
39. **IWV-3 Report 2005. Zukunft als Herausforderung**
(2005), 115 Seiten
ISBN: 3-89336-393-9
40. **Integrierter Photodetektor zur Längenmessung**
von E. Bunte (2005), XI, 110 Seiten
ISBN: 3-89336-397-1
41. **Microcrystalline Silicon Films and Solar Cells Investigated by Photoluminescence Spectroscopy**
by T. Merdzhanova (2005), X, 137 pages
ISBN: 3-89336-401-3

42. **IWV-3 Report 2005. Future as a challenge**
(2005), 115 pages
ISBN: 3-89336-405-6
43. **Electron Spin Resonance and Transient Photocurrent Measurements on Microcrystalline Silicon**
by T. Dylla (2005), X, 138 pages
ISBN: 3-89336-410-2
44. **Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC)**
von M. Finkenrath (2005), IV, 155 Seiten
ISBN: 3-89336-414-5
45. **The structure of magnetic field in the TEXTOR-DED**
by K.H. Finken, S.S. Abdullaev, M. Jakubowski, M. Lehnen, A. Nicolai, K.H. Spatschek (2005), 113 pages
ISBN: 3-89336-418-8
46. **Entwicklung und Modellierung eines Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstapels der 5 kW Klasse**
von T. Wüster (2005), 211 Seiten
ISBN: 3-89336-422-6
47. **Die Normal-Wasserstoffelektrode als Bezugselektrode in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle**
von M. Stähler (2006), VI, 96 Seiten
ISBN: 3-89336-428-5
48. **Stabilitäts- und Strukturmodifikationen in Katalysatordispersionen der Direktmethanolbrennstoffzelle**
von C. Schlumbohm (2006), II, 211 Seiten
ISBN: 3-89336-429-3
49. **Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen**
von Z. Porš (2006), XX, 182, XII Seiten
ISBN: 3-89336-432-2
50. **Spektroskopische Untersuchung der poloidalen Plasmarotation unter dem Einfluß statischer und dynamischer Ergodisierung am Tokamak TEXTOR**
von C. Busch (2006), IV, 81 Seiten
ISBN: 3-89336-433-1
51. **Entwicklung und Optimierung von Direktmethanol-Brennstoffzellstapeln**
von M. J. Müller (2006), 167 Seiten
ISBN: 3-89336-434-X

52. **Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid-Schichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von J. Hüpkes (2006), XIV, 170 Seiten
ISBN: 3-89336-435-8



Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Band/Volume 52
ISBN 3-89336-435-8

Energietechnik
Energy Technology